



Lino Martins de Holanda Júnior

# Ressonância de Spin Eletrônico (ESR) em compostos intermetálicos

Campinas

2014





UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE FÍSICA GLEB WATAGHIN

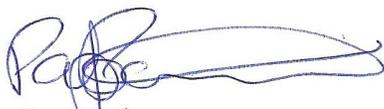
Lino Martins de Holanda Júnior

# Ressonância de Spin Eletrônico (ESR) em compostos intermetálicos

Tese apresentada ao Instituto de Física “Gleb Wataghin”  
da Universidade Estadual de Campinas como parte dos  
requisitos exigidos para obtenção do título de Doutor em  
Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Pascoal José Giglio Pagliuso

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO  
FINAL DA TESE DE DOUTORADO DEFENDIDA  
PELO ALUNO LINO MARTINS DE HOLANDA JÚNIOR,  
E ORIENTADO PELO PELO PROF. DR PASCOAL  
JOSÉ GIGLIO PAGLIUSO



Orientador

Campinas

2014

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas  
Biblioteca do Instituto de Física Gleb Wataghin  
Lucimeire de Oliveira Silva da Rocha - CRB 8/9174

H689r Holanda Junior, Lino Martins, 1984-  
Ressonância de spin eletrônico (ESR) em compostos intermetálicos / Lino Martins de Holanda Junior. – Campinas, SP : [s.n.], 2014.

Orientador: Pascoal José Giglio Pagliuso.  
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física Gleb Wataghin.

1. Ressonância de spin eletrônico. 2. Férmions pesados. I. Pagliuso, Pascoal José Giglio, 1971-. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física Gleb Wataghin. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

**Título em outro idioma:** Electron spin resonance (ESR) in intermetallic compounds

**Palavras-chave em inglês:**

Electron spin resonance

Heavy fermions

**Área de concentração:** Física

**Titulação:** Doutor em Ciências

**Banca examinadora:**

Pascoal José Giglio Pagliuso [Orientador]

Mucio Amado Continentino

Elisa Maria Baggio Saitovitch

Marcelo Knobel

Alex Antonelli

**Data de defesa:** 04-04-2014

**Programa de Pós-Graduação:** Física



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE LINO MARTINS DE HOLANDA JÚNIOR – RA: 077654 APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 04 / 04 / 2014.

**COMISSÃO JULGADORA:**

---

Prof. Dr. Pascoal José Giglio Pagliuso  
Orientador do Candidato - DEQ/IFGW/UNICAMP

---

Prof. Dr. Mucio Amado Continentino - CBPF

---

Profa. Dra. Elisa Maria Baggio Saitovitch - CBPF

---

Prof. Dr. Marcelo Knobel - DFMC/IFGW/UNICAMP

---

Prof. Dr. Alex Antonelli - DFMC/IFGW/UNICAMP



# Resumo

Nesta Tese de Doutorado desenvolvemos estudos de Ressonância de Spin Eletrônico (ESR) em compostos intermetálicos, incluindo os férmions pesados  $\alpha - YbAlB_4$ ,  $\beta - YbAlB_4$  e  $\alpha - YbAl_xFe_{1-x}B_4$ , os metais  $\beta - LuAlB_4$  e  $AlB_2$  e o isolante Kondo, FeSi. Nossas medidas foram feitas em um espectrômetro modelo ELEXSYS-CW Bruker usando uma cavidade ressonante do tipo  $TE_{102}$  para a faixa de frequência em banda X ( $\nu \sim 9.4GHz$ ).

A técnica de Ressonância de Spin Eletrônico aplicada aos compostos Férmions pesados foi sempre um desafio devido à presença de fortes correlações eletrônicas que tendem a alargar as linhas de ESR. Porém, nos últimos anos essa técnica ganhou renovado interesse após a descoberta do sinal de ESR na rede Kondo  $YbRh_2Si_2$ . Após esse trabalho, ESR voltou a ser considerada uma técnica importante para explorar os elétrons  $4f$  e suas interações microscópicas em compostos de terras raras, uma vez que ela sonda diretamente o íon no sítio da rede.

A motivação desse trabalho é, portanto, usar a técnica de ESR para entender a dinâmica dos elétrons  $4f$  pesados em uma rede de Kondo, para os novos compostos férmions pesados  $\alpha - YbAlB_4$ ,  $\beta - YbAlB_4$  e  $\alpha - YbAl_xFe_{1-x}B_4$ . Neste trabalho buscou-se utilizar a técnica de ESR nesses compostos para alcançar o entendimento microscópico dos critérios que permitem a observação de um sinal de ESR em férmions pesados. Além do mais, quando o sinal é observado, a sonda de ESR é propícia para acompanhar a evolução dos elétrons  $4f$  em altas temperaturas para quase-partículas pesadas em baixas temperaturas. Nossas observações nos permitiram propor um cenário qualitativo baseado na existência de um modo ressonante acoplado entre íons Kondo e os elétrons de condução. Nós discutimos as características físicas gerais para que compostos férmions pesados sejam candidatos a apresentarem tal sinal de ESR.

Ainda neste trabalho, estudamos os compostos intermetálicos  $AlB_2$  e FeSi com propriedades estruturais ou eletrônicas similares as dos compostos  $\alpha - YbAlB_4$ ,  $\beta - YbAlB_4$  e  $\alpha - YbAl_xFe_{1-x}B_4$  em busca de uma generalização mais abrangente do cenário proposto neste trabalho.



# Abstract

In this work, we have performed an Electron Spin Resonance (ESR) study in intermetallic compounds including the heavy fermions  $\alpha$ -YbAlB<sub>4</sub>,  $\beta$ -YbAlB<sub>4</sub> and  $\alpha$ -YbAl<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>B<sub>4</sub>, the Fermi liquid metals  $\alpha$ -LuAlB<sub>4</sub>, AlB<sub>2</sub> and the Kondo insulator, FeSi. Our measurements were made on a spectrometer Bruker CW-model ELEXSYS using a resonant cavity TE<sub>102</sub> in X Band ( $\nu \sim 9.4$ GHz). The Electron Spin Resonance technique applied to heavy fermions compounds was little explored due to difficulty in finding ESR signal of Kondo ions due to the large coupling between the resonating spins and conduction electrons. However, in recent years this technique has become focus of great attention especially after the discovery of the ESR signal in a Kondo lattice YbRh<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. In this context, ESR was brought to the scene as one of the main techniques to bring insights to this problem since it could probe directly the  $f$  electrons of Kondo ions and their interaction with the conduction electrons. The motivation of this work is to use the ESR technique to investigate new heavy fermions compounds and to understand when these systems can present an ESR signal. In these cases ESR can help to understand more deeply how localized  $f$  electrons at high-T evolve to itinerant heavy quasiparticles in a low-T metallic state. Our observations for  $\alpha$ -YbAlB<sub>4</sub>,  $\beta$ -YbAlB<sub>4</sub> and  $\alpha$ -YbAl<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>B<sub>4</sub>, allowed us to make some qualitative speculations about this phenomenon and within this scenario, we propose some general characteristics for heavy fermions compounds to become candidates to present ESR signal. In this work we have also measured  $\beta$ -LuAlB<sub>4</sub>, AlB<sub>2</sub> and the Kondo insulator, FeSi, in an attempt to generalize the ESR results found for  $\alpha$ -YbAlB<sub>4</sub>,  $\beta$ -YbAlB<sub>4</sub> and  $\alpha$ -YbAl<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>B<sub>4</sub> to a more broad family of compounds.



# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução Geral</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Ressonância de Spin Eletrônico em Metais.</b>	<b>4</b>
2.1	Introdução à Técnica de ESR . . . . .	4
2.2	Equações de Bloch-Hasegawa . . . . .	6
2.3	Relaxação Korringa . . . . .	10
2.4	Deslocamento do valor $g$ . . . . .	12
2.5	Intensidade do espectro de ESR . . . . .	19
2.6	Teoria de Dyson . . . . .	20
<b>3</b>	<b>Os Íons de Terras Raras</b>	<b>25</b>
3.1	Os Íons livres . . . . .	26
3.1.1	A função de onda radial . . . . .	27
3.1.2	A interação Coulombiana . . . . .	29
3.1.3	A interação Spin-Órbita . . . . .	31
3.1.4	A Interação Hiperfina . . . . .	33
3.2	Íons livres em um campo magnético . . . . .	35
3.2.1	A susceptibilidade magnética das terras raras . . . . .	36
3.3	Férmions pesados . . . . .	37
3.3.1	Rede Kondo . . . . .	40
3.3.2	Modelo de Doniach . . . . .	41

<b>4</b>	<b>Descrição das Amostras</b>	<b>44</b>
4.1	A amostra $\text{YbAlB}_4$ . . . . .	44
4.1.1	$\beta$ - $\text{YbAlB}_4$ . . . . .	44
4.1.2	$\alpha$ - $\text{YbAlB}_4$ . . . . .	49
4.2	A amostra $\alpha\text{-YbAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{B}_4$ . . . . .	52
4.3	A amostra $\text{AlB}_2$ . . . . .	53
4.4	A amostra $\text{FeSi}$ . . . . .	56
<b>5</b>	<b>Resultados</b>	<b>60</b>
5.1	$\text{YbAlB}_4$ . . . . .	60
5.1.1	Crescimento dos monocristais de $\alpha, \beta\text{-YbAlB}_4$ . . . . .	60
5.1.2	$\beta\text{-YbAlB}_4$ . . . . .	61
5.1.3	$\alpha\text{-YbAlB}_4$ . . . . .	68
5.1.4	$\alpha\text{-YbAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{B}_4$ . . . . .	70
5.1.5	Conclusões . . . . .	75
5.2	$\text{AlB}_2$ . . . . .	77
5.2.1	Crescimento dos monocristais . . . . .	77
5.2.2	Resultados de Ressonância de Spin Eletrônico . . . . .	77
5.2.3	Resultados de Estrutura de Bandas . . . . .	80
5.2.4	Conclusões . . . . .	82
5.3	$\text{FeSi}$ . . . . .	83
5.3.1	Crescimento dos monocristais de $\text{FeSi}$ . . . . .	83
5.3.2	Resultados de Ressonância de Spin Eletrônico em $\text{FeSi}$ . . . . .	84
5.3.3	Conclusões . . . . .	87
<b>6</b>	<b>Conclusões Gerais</b>	<b>89</b>
<b>A</b>	<b>Propriedades Magnéticas da Matéria</b>	<b>96</b>
A.1	Origem do magnetismo na matéria . . . . .	96
A.2	Algumas propriedades dos materiais magnéticos . . . . .	98

A.2.1	Paramagnetismo . . . . .	99
A.2.2	Diamagnetismo . . . . .	104
A.2.3	Ferromagnetismo . . . . .	106
A.2.4	Antiferromagnetismo . . . . .	108
<b>B</b>	<b>Cálculo do número de spins em uma amostra</b>	<b>111</b>
<b>C</b>	<b>Ajuste das curvas de ESR</b>	<b>113</b>
<b>D</b>	<b>Artigos decorrentes do tema desta Tese</b>	<b>114</b>
<b>E</b>	<b>Artigos publicados em colaboração durante o período de Doutorado</b>	<b>115</b>



# Agradecimentos

Dedico esta tese de Doutorado à minha família, a qual sempre me apoiou durante esse árduo período distante de todos. Aos meus pais, Lino Martins e Nádia Bezerra, por me acompanharem em minha jornada durante tantos anos e dedicarem apoio total e incondicional à minha escolha profissional. Minha irmã Aline Holanda e minha sobrinha/filha Heloize Holanda pelo carinho e companheirismo. Meus tios Juvenal e Marineide, tia Socorro Bezerra e todos os outros que de uma maneira ou outra me acompanharam, mesmo que de longe, nesta caminhada.

Aos amigos de trabalho, Guilherme, Thales, Camilão, Priscila, Cris, Mário, José Vargas, Fanny e Surrender tenho uma enorme gratidão, pois sempre estavam ao meu lado em todos os momentos, sejam eles bons ou difíceis, nos seminários de grupo, nas viagens de congresso etc. Dentre muitos amigos de GPOMS preciso destacar em especial Eduardo Bittar e Leandro Félix (Melão), esses sim foram mais que companheiros, quase irmãos por muito tempo, muitas histórias a serem contadas dentro e fora do laboratório. Sem todos esses companheiros, tenho certeza que minha jornada teria sido muito mais difícil, por isso agradeço a todos pelas experiências vividas e muito aprendizado nesses anos todos.

Não poderia deixar de mencionar aqueles que tornaram a “vida social” em Barão Geraldo um pouco menos deprimente, como Emanuel Borges, Zenner Silva, Domingos Lopes, Olimpio de Sá, Lucas Inácio, Tiago, Samir, Lenilson, Marcelo Zimmer e Julio Guedes. Ao pessoal da república: George Loula, Leverson Lamonier, Marcos Alborquete, Alan Meneses, Julio Tedesco, Karl Marx e Yuri. As meninas Rachel Rosa, Louis Garcez, Bartira Cortez.

Por fim, e claro, não menos importante, agradeço enormemente ao meu orientador e ao meu co-orientador, Pascoal Pagliuso e Carlos Rettori, respectivamente, os quais possibilitaram que tudo isso fosse possível. Agradeço de coração ao Pascoal pela paciência, simplicidade, honestidade e claro, pelas inúmeras discussões sobre Física, as quais tenho certeza que foram de fundamental importância no desenvolvimento de minha formação. As explicações do Pascoal sobre coisas complicadas, faziam com que elas se tornassem

tão fáceis que até hoje as lembro com clareza. Só tenho a agradecer por ter conhecido essa dupla e me orgulho de ter feito parte desse grupo, de ter tido a oportunidade de discutir ciência com o professor Rettori que, mesmo sem entender muita coisa sabia que era importante aquilo que ele falava. As noites que ele ficava até tarde ao lado do EPR pra ver uma linha de ressonância Kondo, fazendo apostas comigo que aquilo aconteceria, não tem preço. Ver a empolgação nos olhos dele ao observar uma linha dessas é para poucos e, como sempre, eu não entendi nada a primeira vista, só pensava: “o que será que tem de tão especial aí que ele tá vendo?”. Enfim, posso dizer, com certeza, que esses dois estão na lista das pessoas mais incríveis que conheci durante minha vida, por isso, fica aqui minha eterna gratidão.

*Lino M. de Holanda Jr*

# Lista de Figuras

2.1	Condição de Ressonância . . . . .	5
2.2	Curva típica de ESR mostrando largura da linha, campo de ressonância e os parâmetros A e B. . . . .	6
2.3	Precessão do momento magnético quando submetido simultaneamente a um campo magnético estático e outro variável. . . . .	8
2.4	Diferentes possibilidades de relaxação mostrando os caminhos da magnetização entre os sistemas de spins localizados, elétrons de condução e rede cristalina. . . . .	9
2.5	Transferência de momento linear na interação entre um momento localizado e um elétron de condução. . . . .	15
2.6	Fator de redução, $K(\alpha)$ , em função de $\alpha$ para três potenciais de interação [8]. . . . .	18
2.7	Espectros de ESR para $T_R = T_D$ , $T_R = 4T_D$ e $T_R = 100T_D$ . . . . .	23
2.8	Forma de linha Lorentziana característica de materiais isolantes ou aqueles em que $d < \delta$ . . . . .	24
3.1	Energia dos elétrons 4f em função do número atômico calculada por Coulson e Sharma usando o método de Thomas-Fermi [14]. Aqui, podemos observar que para $Z \geq 60$ a energia dos elétrons 4f (círculos fechados) é menor que seu potencial de ionização (círculos abertos), evidenciando o início da série dos lantanídeos em $Z=60$ [13]. . . . .	27

3.2	Densidade de cargas radial calculada pelo método de Hartree-Fock para elétrons 4f, 5s, 5p e 6s do $Gd^{3+}$ [13]. . . . .	29
3.3	Comparação das funções de onda 4f simuladas usando os parâmetros do $Yb^{3+}$ para o método da função tipo Hidrogênio, linha tracejada, e para o método de HF, linha sólida [13]. . . . .	29
3.4	Funções de onda dos elétrons 4f para a série dos lantanídeos. Há uma contração na função de onda com o aumento do número atômico $Z$ . . .	30
3.5	a) Representação esquemática da interação Kondo. b) Gráfico mostrando o comportamento da interação RKKY em função da distância entre os sítios, $r$ . . . . .	42
3.6	Diagrama de Doniach mostrando a competição entre as interações Kondo e RKKY [20, 21]. . . . .	43
4.1	Estrutura cristalina das fases $(\alpha, \beta)$ - $YbAlB_4$ as quais são formadas por arranjos de hexágonos retos e distorcidos de átomos de Yb, respectivamente. As células unitárias de ambas as fases são ortorrômbricas formadas por planos de B intercalados por uma camada de Al/Yb [29]. . . . .	45
4.2	Dependência com a temperatura da resistividade no plano $ab$ de três amostras do composto $\beta$ - $YbAlB_4$ abaixo de 100mK. As amostras A e B apresentam supercondutividade enquanto que a amostra C, de má qualidade, não apresenta SC [24]. . . . .	45
4.3	Diagrama de fase do composto $\beta$ - $YbAlB_4$ mostrando o comportamento NFL (em amarelo) assim como a região de cruzamento (em vermelho) para um comportamento FL (em azul) calculado através da resistividade no plano $ab$ , $\Delta\rho = \rho(T) - \rho(0) \propto T^\alpha$ [22]. . . . .	46

4.4	Os gráficos a) e b) mostram os comportamentos da susceptibilidade magnética e da parte magnética do calor específico, respectivamente, em função da temperatura para vários campos magnéticos aplicados. Pode-se perceber a passagem de um comportamento NFL para FL sistematicamente com o aumento do campo magnético aplicado [22]. . . . .	47
4.5	Estrutura mostrando a simetria heptagonal dos íons de $\text{Yb}^{3+}$ . . . . .	48
4.6	Curvas teóricas (linhas) para os dados experimentais (círculos) de $\chi_c(T)$ e $\chi_{ab}(T)$ no intervalo de 5 - 300K [27]. . . . .	48
4.7	Dependência com a temperatura da resistividade no plano $ab$ e no eixo $c$ da amostra $\alpha$ - $\text{YbAlB}_4$ [31]. . . . .	49
4.8	Dependência com a temperatura da parte magnética do calor específico da amostra $\alpha$ - $\text{YbAlB}_4$ para vários valores de campo magnético aplicado. Também para comparação foi adicionado os compostos $\beta$ - $\text{YbAlB}_4$ e $\alpha$ - $\text{LuAlB}_4$ , ambos a campo zero [31]. . . . .	51
4.9	Parte magnética da entropia, $S_m$ , obtida a partir da integral da curva de $C_m/T$ mostrando o ponto onde a amostra $\alpha$ - $\text{YbAlB}_4$ cruza o valor $R\ln 2$ [31]. . . . .	51
4.10	Dependência com a temperatura da susceptibilidade magnética d.c. medida com o campo aplicado no plano $ab$ e ao longo do eixo $c$ de ambos $\alpha$ e $\beta$ - $\text{YbAlB}_4$ [31]. . . . .	52
4.11	Dependência com a temperatura da susceptibilidade no plano $ab$ e do eixo $c$ para $\alpha$ - $\text{YbAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{B}_4$ ( $x=0$ em azul e $x=0.07$ em laranja) medidas em um campo de 10 mT. As medidas no composto de referência $\alpha$ - $\text{LuAl}_{0.79}\text{Fe}_{0.21}\text{B}_4$ em campo de 1T são mostradas nos triângulos abertos [32]. . . . .	53
4.12	Dependência com a temperatura do composto $\text{MgB}_2$ mostrando a transição supercondutora em $T_c=39\text{K}$ [33]. . . . .	54
4.13	Estrutura cristalina de $\text{AlB}_2$ [35] . . . . .	55

4.14	Curva de $\rho(T)$ para a amostra $AlB_2$ mostrando um comportamento metálico típico [36]. . . . .	56
4.15	Diagrama de fase para $FeSi_{1-x}Ge_x$ . Os círculos e os losangos sólidos representam os “gaps” de $\chi(T)$ e $\rho(T)$ , respectivamente. O triângulos sólidos são as temperaturas de Curie [37]. . . . .	57
4.16	$\chi(T)$ para $x = 0, 0.1$ e $0.21$ medida em um campo magnético de $0.1T$ . A inclinação das curvas no ‘inset’ da esquerda é a energia de ativação térmica para $\chi(T)$ . O ‘inset’ da direita representa o momento efetivo para $x \geq 0.25$ [37]. . . . .	58
5.1	Espectro de banda X para o pó fino de $\beta-(Yb,Lu)AlB_4$ em várias temperaturas. As linhas sólidas são ajustes para o espectro usando uma forma de linha Dysoniana. No espectro em $T=4.2K$ de $\beta-YbAlB_4$ em (b) claramente vemos linhas hiperfinas associadas com o isótopo $^{171}Yb$ ( $I=1/2$ ). Naturalmente os isótopos de itérbio apresentam uma abundância de $\sim 70\%$ de $^{170}Yb$ ( $I=0$ ), $\sim 14\%$ de $^{171}Yb$ ( $I=1/2$ ) e $\sim 16\%$ de $^{173}Yb$ ( $I=5/2$ ). As linhas hiperfinas do isótopo $^{173}Yb$ ( $I=5/2$ ) são mais que 2 vezes menos intensas que as de $^{171}Yb$ ( $I=1/2$ ) e obviamente não são observadas no espectro de $T=4.2K$ em (b). . . . .	63
5.2	Dependência com a temperatura de (a) Valor $g$ , (b) $\Delta H$ e (c) Intensidade de ESR para o pó fino de $\beta-(Yb,Lu)AlB_4$ . Os triângulos abertos em (c) são dados para $YbRh_2Si_2$ introduzidos como referência. . . . .	64
5.3	Variação angular do valor $g$ para cristais orientados de $\beta-(Yb,Lu)AlB_4$ em diferentes temperaturas. . . . .	65
5.4	ESR em $Ag:Dy$ mostrando os espectros de CESR ( $g=2.44$ ) e de LM do $Dy^{3+}$ ( $g=7.66$ ) [41]. . . . .	67
5.5	Espectros em banda X para monocristais da amostra $\alpha-YbAlB_4$ em várias temperaturas. O sinal torna-se não observável abaixo de $\sim 40K$ . . . . .	69

5.6	Parâmetros de ESR em função da temperatura dos compostos $\alpha$ -YbAlB <sub>4</sub> e $\beta$ -YbAlB <sub>4</sub> . Em (a) o valor $g$ da fase $\alpha$ apresenta um comportamento aproximadamente independente de T em todo o intervalo estudado. (b) A largura da linha aumenta drasticamente em baixa T e abaixo de $\sim 40$ K o sinal torna-se não observável. (c) A intensidade integrada de ESR normalizada é independente de T em todo o intervalo. . . . .	70
5.7	Variação angular do valor $g$ de $\alpha$ -YbAlB <sub>4</sub> . . . . .	71
5.8	Espectros em banda X do composto $\alpha$ -YbAl <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> B <sub>4</sub> em temperatura ambiente. As dopagens estudadas aqui foram $x = 0.05, 0.2$ e $0.5$ . Uma pequena linha atribuída à cavidade é observada do lado de altos campos do pico central de absorção. Também é apresentado o espectro para $x=0$ , ou seja, sem dopagem. . . . .	72
5.9	Largura de linha, $\Delta H$ , em função da temperatura para as 3 concentrações estudadas, mostrando uma tendência ao comportamento apresentado em $\beta$ -YbAlB <sub>4</sub> com a concentração de ferro na rede cristalina. Aqui, além da amostra pura também foi adicionado ao gráfico os dados da fase $\beta$ para comparação. . . . .	73
5.10	Valor $g$ de $\alpha$ -YbAl <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> B <sub>4</sub> para $x=0, 0.05, 0.2$ e $0.5$ . A dopagem com Fe claramente induz um aumento no valor $g$ de baixas $T$ em direção ao valor $g$ da amostra $\beta$ -YbAlB <sub>4</sub> . . . . .	74
5.11	Intensidade integrada do espectro de ESR. Aqui um comportamento independente de T para todas as concentrações está em bom acordo com os dados obtidos para $\beta$ -YbAlB <sub>4</sub> , mostrando uma tendência da amostra $\alpha$ -YbAlB <sub>4</sub> ao comportamento de $\beta$ -YbAlB <sub>4</sub> com a dopagem de ferro. . . . .	74
5.12	Diagrama de fase do tipo Doniach mostrando as possibilidades de aparecimento de um sinal de KQSR. O parâmetro $\Delta$ pode ser campo magnético, dopagem etc. . . . .	76

5.13	Espectro de ESR em banda X para monocristais do composto $\text{AlB}_2$ com $H//ab$ em 296K e 4.2K. As linhas sólidas são ajustes com formas de linha Dysoniana. . . . .	78
5.14	Dependência com T dos parâmetros (a) valor $g$ , (b) largura de linha, $\Delta H$ , e (c) Intensidade de CESR. A resistividade elétrica no plano $ab$ , $\rho_{ab}$ , com uma dependência $T^2$ também foi adicionada no gráfico (b). Uma lei do tipo Curie é mostrada no gráfico (c) da intensidade de CESR normalizada para enfatizar o comportamento independente de T de $I_{CESR}(T)/I_{CESR}(296K)$ . . . . .	79
5.15	Variação angular do valor $g$ em (a) e da largura da linha, $\Delta H$ , em (b) para nossos monocristais de $\text{AlB}_2$ . . . . .	80
5.16	Esquerda ( $\text{AlB}_2$ ): (a) Relação de dispersão (b) Densidade de estados projetada no sítio e (c) Superfície de Fermi. A superfície de Fermi está representada pela linha pontilhada. As bandas de condução cruzando $E_F$ na relação de dispersão estão marcadas em vermelho, azul e verde. Direita (Grafite): Estrutura Eletrônica calculada para o grafite. (a) Relação de dispersão, (b) Densidade de estados projetada no sítio e (c) Superfície de Fermi. $E_F$ é representada pela linha pontilhada. . . . .	81
5.17	Espectros em banda X da amostra FeSi mostrando uma forma de linha com caráter Dysoniana em altas T e uma mudança no caráter da forma de linha para Lorentziana em baixas T. Os espectros de 290K, 190K e 100K foram ampliados em 10 vezes para uma melhor visualização. . . .	84
5.18	O valor $g$ em função da temperatura é apresentado aqui mostrando uma tendência de aumento, porém, dentro da margem de erro, para o valor $g$ do $\text{Fe}^{3+}$ em isolantes. . . . .	85

5.19	(a) Largura de linha, $\Delta H$ , em função de T. O comportamento não linear de $\Delta H$ é entendido como uma variação na densidade de estados no nível de Fermi, $\eta(\epsilon_F)$ , devido a abertura de um <i>gap</i> e, conseqüentemente, a diminuição do número de elétrons contribuindo para a ressonância desse material. (b) A intensidade integrada segue uma lei de Curie, supostamente devido à presença de impurezas e/ou defeitos. . . . .	86
5.20	A razão A/B indica uma transição metal-isolante no composto. Essa razão varia de aproximadamente 1.15 em baixas temperaturas (caráter isolante) para aproximadamente 1.7 em altas T (caráter metálico). . . .	87
A.1	Descrição clássica de um spin girando em torno de um campo magnético.	99
A.2	Representação esquemática de uma rede antiferromagnética formada por duas sub-redes A e B orientadas antiparalelamente uma à outra. . . .	109
B.1	Espectro de ESR identificando a altura pico a pico, $h_{pp}$ , e a largura da linha pico a pico, $\Delta H_{pp}$ , de uma linha típica. . . . .	112



# Capítulo 1

## Introdução Geral

Um importante problema em física da matéria condensada estudado recentemente envolve o entendimento microscópico de como os elétrons  $f$  em altas temperaturas evoluem para quase-partículas pesadas itinerantes em um estado metálico em baixas temperaturas. O mecanismo fundamental desta evolução tem suas raízes na física dos elétrons pesados e depende do acoplamento Kondo[1] entre os elétrons localizados  $f$  e os elétrons de condução do material.

Para compreender o comportamento dos elétrons  $f$  nesses materiais, Ressonância de Spin Eletrônico poderia ser uma técnica fundamental desde que ela pode sondar diretamente os elétrons  $f$  dos íons Kondo e suas interações com os elétrons de condução. Porém, durante muitos anos foi extensamente aceito que as linhas de ESR de íons como  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Ce}^{3+}$  seriam drasticamente alargadas em baixas temperaturas de tal maneira que sua observação ficaria impossibilitada[2]. No entanto, nos últimos anos a observação de ESR em alguns tipos de compostos férmions pesados (Do inglês: Heavy Fermion (HF)) ( $\text{YbCuAl}$ [3] e  $\text{YbRh}_2\text{Si}_2$ [4]) possibilitou a discussão sobre a origem desse sinal e alguns modelos teóricos foram propostos para tal fim. Atualmente, o intrigante sinal de  $\beta$  -  $\text{YbAlB}_4$  observado aqui desafia qualquer entendimento prévio sobre a dinâmica dos elétrons  $4f$  que acreditávamos até agora. Em contraste, o sinal observado no composto  $\alpha$ - $\text{YbAlB}_4$ , o qual é um polimorfo isoestrutural de  $\beta$ - $\text{YbAlB}_4$ , apresentou um comportamento bastante distinto e relativamente fácil de compreender quando comparado

com  $\beta$ -YbAlB<sub>4</sub>. Como referência, usamos os compostos  $\alpha$ -LuAlB<sub>4</sub> e  $\beta$ -LuAlB<sub>4</sub>, os quais apresentam a mesma estrutura cristalina que  $\alpha$ -YbAlB<sub>4</sub> e  $\beta$ -YbAlB<sub>4</sub>, respectivamente, porém com a substituição do átomo de terra rara magnético (Yb) por outro átomo de terra rara não magnético (Lu). Essa referência é de fundamental importância para comparação do comportamento destes compostos com e sem magnetismo.

Nesse sentido, o objetivo deste trabalho de Doutorado é investigar a origem do sinal de ESR em materiais HF e tentar construir um modelo, pelo menos qualitativo, para explicar como é possível a observação da Ressonância nesses compostos, no entanto, a complexidade dos compostos estudados aqui é um desafio a mais no completo entendimento da física de ESR em HF. Portanto, a busca por materiais mais simples que compartilhem algumas características com os apresentados acima veio como uma necessidade imposta pela própria natureza dos compostos HF.

Ressonância de Spin Eletrônico de Elétrons de Condução (CESR) vem sendo utilizada desde os anos 50 em metais alcalinos simples com estrutura *bcc*, Na, Li e K etc, em compostos intercalados de grafite (Do inglês: Graphite Intercalated Compounds - GIC) e em metais *fcc* simples Au, Cu e Al. Somente no início do século experimentos de CESR em compostos mais complexos como MgB<sub>2</sub> e  $\beta$ -YbAlB<sub>2</sub> foram reportados. Uma explicação para tal fato pode estar associada à complexidade da superfície de Fermi desses compostos a qual pode dar surgimento a uma grande distribuição de valor  $g$  assim como um forte acoplamento spin-órbita dos elétrons de condução, resultando em um alargamento da linha de CESR. A combinação desses dois fatores resulta em um sinal além do limite observável dos espectrômetros usuais. Com base nessas observações, um composto simples como, por exemplo, AlB<sub>2</sub>, poderia ser um bom candidato a apresentar sinal de CESR desde que esse composto apresenta elementos leves com uma grande temperatura de Debye e um fraco acoplamento spin-órbita. Assim, observações feitas nesses compostos utilizando a técnica de ESR poderiam dar uma nova luz no entendimento das propriedades físicas dos sistemas diboretos e um passo na direção de novos materiais complexos combinando a arquitetura dos compostos metálicos com as particularidades dos elementos constituintes onde o CESR poderia ser observado. Dessa

maneira podemos pensar em características completamente gerais que sejam comuns a todos os sistemas boretos.

Além de  $\text{AlB}_2$ , o composto  $\text{FeSi}$  é ideal para tal comparação já que sua simplicidade e características comuns aos compostos HF à base de terras raras são fatos marcantes nesse composto<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup>Composto fortemente correlacionado que apresenta comportamento de Isolante Kondo (IK)

# Capítulo 2

## Ressonância de Spin Eletrônico em Metais.

### 2.1 Introdução à Técnica de ESR

Para entendermos a física envolvida na técnica de Ressonância de Spin Eletrônico, precisamos saber que tipo de interação magnética o spin está sujeito e quais os mecanismos de transferência de magnetização envolvendo este spin e o ambiente em torno dele. Partimos então da definição de momento magnético,  $\vec{\mu}_S$ , e de sua interação com um campo magnético externo,  $H$ , suposto por conveniência na direção  $z$ . O hamiltoniano dessa interação[2] é representado por

$$\mathbf{H} = -\vec{\mu}_S \cdot H\hat{z} = g\mu_B H S_z \quad (2.1)$$

onde  $g$  é o fator  $g$  eletrônico e  $\mu_B$  é o magneton de Bohr. Os autoestados associados à componente  $z$  do spin eletrônico são  $|+\rangle$  e  $|-\rangle$  com autovalores  $m_s = +\frac{1}{2}$  e  $m_s = -\frac{1}{2}$  e, portanto, a diferença entre esses dois estados de energia é

$$\Delta E = \mathbf{H}|+\rangle - \mathbf{H}|-\rangle = g\mu_B H S_z|+\rangle - g\mu_B H S_z|-\rangle = \frac{+1}{2}g\mu_B H - \frac{-1}{2}g\mu_B H \quad (2.2)$$

$$\Delta E = g\mu_B H \quad (2.3)$$

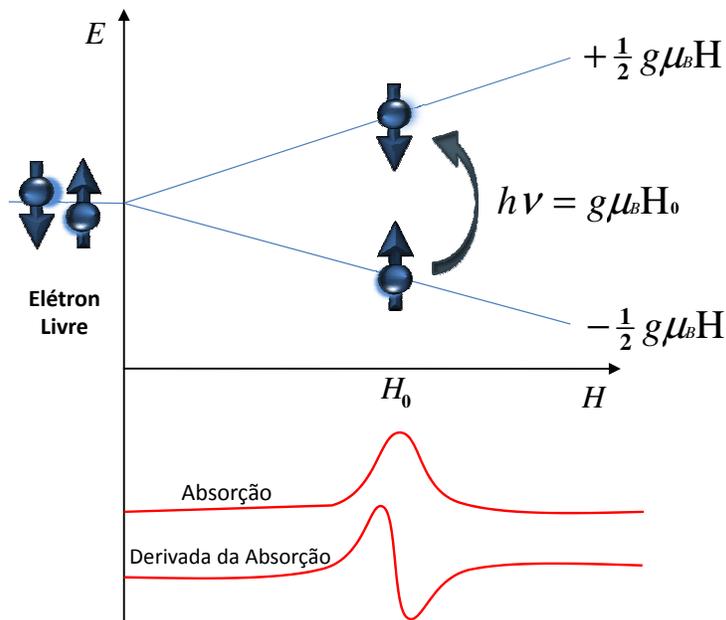


Figura 2.1: Condição de Ressonância

Para induzir transições entre estes dois estados de spin deve ser aplicado ao sistema um campo magnético oscilante de frequência  $\nu$  cuja componente magnética seja perpendicular ao campo externo. Em experimentos de ESR usualmente o campo oscilante possui uma frequência na faixa de microondas ( $\sim$  GHz). Portanto, a condição de ressonância em experimentos de ESR será quando a energia do fóton,  $h\nu$ , de microonda corresponder exatamente à separação de energia,  $\Delta E = g\mu_B H_0$ , entre os dois estados  $|+\rangle$  e  $|-\rangle$ . Essa condição ocorre em um campo  $H_0$  conhecido como campo de ressonância e determina a posição do pico do espectro de absorção da microonda, porém por motivos experimentais os espectrômetros de ESR geralmente dão a derivada da absorção, ver figura. Assim, a condição de ressonância fica

$$h\nu = g\mu_B H_0 \quad (2.4)$$

A condição para que tais transições ocorram é tal que deve obedecer a regra de seleção  $\Delta m_s = \pm 1$ . Após determinarmos a posição do espectro, descritos pelo campo de ressonância ou equivalentemente pelo valor  $g$  eletrônico, precisamos conhecer outros aspectos presentes em tal espectro para uma análise detalhada dos resultados. São eles:

largura de linha,  $\Delta H$ , intensidade integrada, I, e forma da linha.<sup>1</sup> Iremos descrever essas

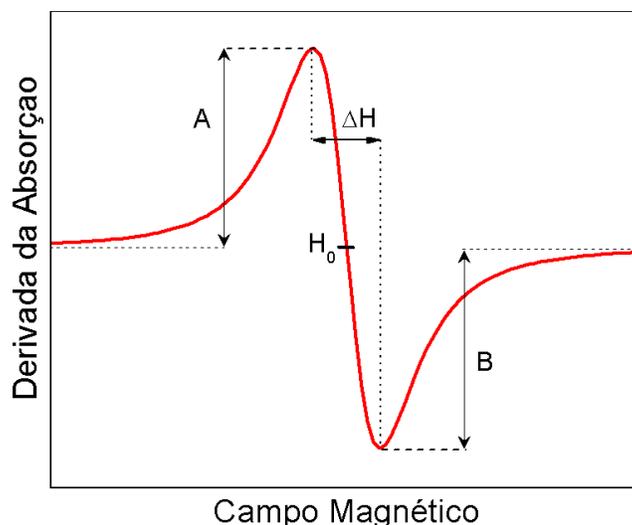


Figura 2.2: Curva típica de ESR mostrando largura da linha, campo de ressonância e os parâmetros A e B.

quantidades de forma quantitativa sempre que possível, para isso começaremos estudando interações entre spins e campos magnéticos através das leis do eletromagnetismo clássico.

## 2.2 Equações de Bloch-Hasegawa

Primeiramente, sabemos que um momento magnético,  $\vec{\mu}$ , na presença de um campo magnético está sujeito a um torque dado por

$$\vec{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{H} \quad (2.5)$$

que tenderá a alinhá-lo ao campo. Esse torque será igual à variação de seu momento angular que, por outro lado, é proporcional ao momento magnético, onde a constante

<sup>1</sup>A forma da linha do espectro de ESR será caracterizada pelos parâmetros A e B.

de proporcionalidade é conhecida como fator giromagnético,  $\gamma$ , então:

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma\vec{\mu} \times \vec{H} \quad (2.6)$$

Considerando que a magnetização dos elétrons de condução não responde rápido o suficiente de maneira a seguir o campo de microondas, temos a chamada condição adiabática e podemos garantir que o momento magnético será proporcional à magnetização do material,  $\vec{M}$ . Nessas condições, ficamos com

$$\frac{d\vec{M}_s}{dt} = \gamma\vec{M}_s \times \vec{H} \quad (2.7)$$

Na aproximação de campo molecular, o campo magnético,  $\vec{H}$ , sentido por um spin localizado em um sítio qualquer da rede cristalina é dado pela soma do campo externo aplicado,  $\vec{H}_0$ , e do campo molecular devido à polarização dos elétrons de condução,  $\vec{M}_e$ , o qual é expresso por  $\vec{M}_e = \chi_e\vec{H}_0$ , logo:

$$\frac{d\vec{M}_s}{dt} = \gamma\vec{M}_s \times (\vec{H}_0 + \lambda\vec{M}_e) = \gamma(1 + \lambda\chi_e)\vec{M}_s \times \vec{H}_0 \quad (2.8)$$

Essa equação descreve o movimento das magnetizações dos spins da rede cristalina no estado estacionário. Precisamos agora introduzir os termos referentes à relaxação, para isso, é necessário a aplicação de um campo de microondas de tal maneira que a componente magnética desse campo,  $\vec{H}_1$ , seja perpendicular ao campo aplicado,  $\vec{H}_0$ . Em tal situação, a magnetização irá girar em torno do campo efetivo,  $H_{eff} = \vec{H}_0 + \vec{H}_1$ , como mostrado na figura abaixo.

Na condição de ressonância, o torque devido a componente magnética do campo de microondas fará com que os momentos magnéticos caiam para o plano xy e precessionem, em fase, em torno da componente  $\vec{H}_1$ . Assim, a magnetização do eixo z será nula enquanto  $\omega = \omega_0$ , porém ao sair desta condição os momentos magnéticos voltarão à condição de equilíbrio com tempos característicos  $T_1$  e  $T_2$ , onde  $T_1$  é o tempo necessário para que a magnetização do eixo z alcance 63% do seu valor de saturação e  $T_2$  é o tempo necessário para que o sistema de spins perca sua coerência de fase. O decaimento das componentes no plano xy e da componente z da magnetização serão, portanto, exponenciais e deverão ser proporcionais à diferença,  $\delta\vec{M}$ , de  $\vec{M}$  com relação ao seu valor de

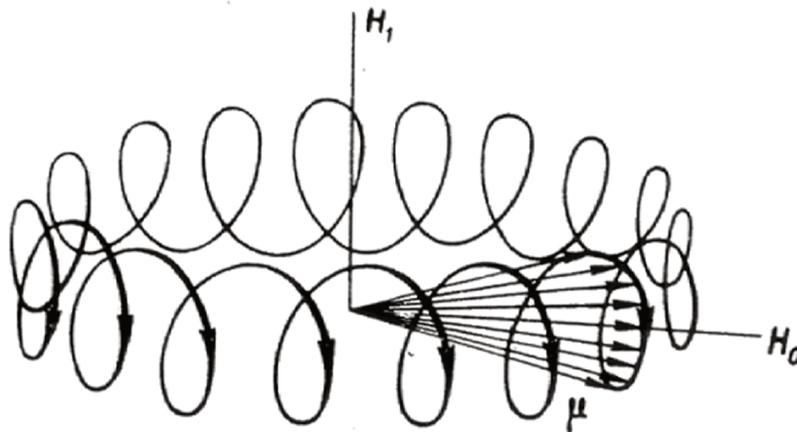


Figura 2.3: Precessão do momento magnético quando submetido simultaneamente a um campo magnético estático e outro variável.

equilíbrio  $\vec{M}_0$ . As equações que descrevem esse comportamento foram feitas fenomenologicamente por Bloch e Hasegawa e envolvem também outros mecanismos de relaxação. São eles:

1. Entre o momento local e o elétron de condução,  $T_{se}$ .
2. Entre o elétron de condução e a rede,  $T_{eL}$ .
3. Entre o momento local e a rede,  $T_{sL}$ .
4. Entre o elétron de condução e o momento local,  $T_{es}$ .

Aqui, estarei interessado no caso 1 onde o spin do momento local, ao receber certa quantidade de energia do campo de microondas, irá transferi-la para o elétron de condução. Esse processo é caracterizado por um tempo de relaxação  $T_{se}$ , o qual muitas vezes é denotado por  $T_1$ . Tal mecanismo de relaxação é conhecido como relaxação Korringa e tem importante implicação na largura da linha do espectro de ESR. A magnetização transferida do spin local para o elétron de condução poderá ainda ser perdida para a rede, porém o tempo necessário para que esse processo ocorra é muito grande comparado com o tempo do primeiro processo, logo determinar o tempo de transferência do

spin para o elétron de condução é suficiente para resolvermos o problema da relaxação Korringa com muito boa aproximação. Os processos onde a magnetização é transferida diretamente do momento local para a rede, quando ocorrem, geralmente são com tempos de relaxação muito grandes comparados com o processo Korringa e com isso não contribuem significativamente para a largura da linha de ESR. Também é possível que ocorra transferência de magnetização do elétron de condução de volta para o momento local. Isso é possível quando temos altas concentrações de íons magnéticos no composto e os dois sistemas de spins têm valores  $g$  muito próximos. Esse processo é chamado de *bottleneck* e é de fundamental importância no estudo dos íons de terras raras como impurezas em que a largura da linha é dependente da concentração dessas impurezas. Uma forma ilustrativa de visualizar esses processos de relaxação é apresentado na figura abaixo. As taxas de relaxação são inversamente proporcionais aos tempos de relaxação característicos de cada processo. No caso da relaxação Korringa, a largura da linha será proporcional a  $1/T_{se}$ .

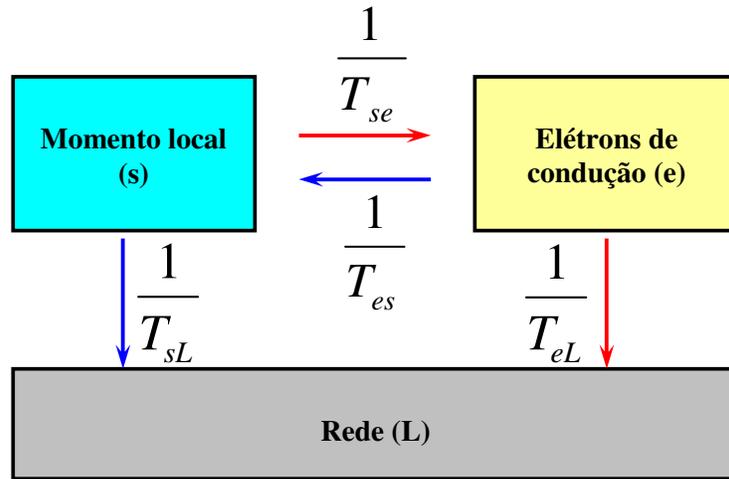


Figura 2.4: Diferentes possibilidades de relaxação mostrando os caminhos da magnetização entre os sistemas de spins localizados, elétrons de condução e rede cristalina.

Assim, a equação fenomenológica de Bloch e Hasegawa que descreve a dinâmica de um íon [5], envolvendo todos os processos de relaxação possíveis para o íon, é

$$\frac{d\vec{M}_s}{dt} = \gamma \vec{M}_s \times (\vec{H}_{eff} + \lambda \vec{M}_e) - \left( \frac{1}{T_{se}} + \frac{1}{T_{sL}} \right) \delta \vec{M}_s + \frac{g_s}{g_e} \frac{1}{T_{es}} \delta \vec{M}_e \quad (2.9)$$

onde  $\delta\vec{M}_s$  e  $\delta\vec{M}_e$  são as diferenças entre as magnetizações instantânea e de equilíbrio dos sistemas de spin e de elétrons de condução, respectivamente.

$$\delta\vec{M}_s = \vec{M}_s - \chi_s^0(\vec{H}_{eff} + \lambda\vec{M}_e + \alpha\vec{M}_s) \quad (2.10)$$

$$\delta\vec{M}_e = \vec{M}_e - \chi_e^0(\vec{H}_{eff} + \lambda\vec{M}_s + \lambda_e\vec{M}_e) \quad (2.11)$$

Os parâmetros  $\lambda$ ,  $\alpha$  e  $\lambda_e$  são os parâmetros de troca envolvendo os dois sistemas de spins, na aproximação de campo molecular.  $\chi_s^0$  e  $\chi_e^0$  são as susceptibilidades magnéticas dos spins localizados e dos elétrons de condução, respectivamente.

### 2.3 Relaxação Korringa

Focaremos nossa atenção em um tipo específico de relaxação, a qual será utilizada freqüentemente nas análises dos compostos estudados nessa tese, a relaxação Korringa. Como mencionado acima, essa relaxação relaciona a transferência de magnetização do momento local para a rede passando pelos elétrons de condução, isso ocorre obedecendo a regra de seleção para transferência de momento angular tal que  $\Delta m = \pm 1$ . Para descrever tal processo, analisaremos a equação de Bloch-Hasegawa, onde os termos envolvendo as relaxações do spin para a rede e do elétron de condução para o spin são desconsideradas. Com isso ficamos com uma equação mais simples envolvendo apenas um tempo de relaxação, ou seja:

$$\frac{d\vec{M}_s}{dt} = \gamma\vec{M}_s \times (\vec{H}_{eff} + \lambda\vec{M}_e) - \left(\frac{1}{T_{sL}}\right)\delta\vec{M}_s \quad (2.12)$$

Para resolver essa equação vamos usar um limite no qual ocorre freqüentemente em sistemas estudados, onde a magnetização dos elétrons de condução segue o campo interno instantâneo muito rapidamente de maneira que em um ciclo da microonda, não dê tempo de o spin relaxar. Esse limite é o chamado limite isotérmico. A análise da componente transversal da magnetização é suficiente para determinar a largura da linha de ESR no processo de relaxação Korringa e, assim, focaremos a atenção na solução dessa componente. Substituiremos, portanto, a parte transversal de  $\delta\vec{M}_s$ ,

descrita por  $\delta M_s^t$ , na equação 2.12 e usando o resultado da teoria de campo molecular para a temperatura de Curie,  $\theta$ , em função do parâmetro de campo molecular e das susceptibilidades dos dois sistemas de spins envolvidos, temos:

$$M_e^t = \chi_e^0(H_1 + \lambda M_s^t) \quad (2.13)$$

$$\frac{dM_s^t}{dt} = \gamma(1 + \lambda\chi_e^0)[\vec{M}_s \times \vec{H}_{eff}]^t - \frac{1}{T_{se}} \left(1 - \frac{\theta}{T}\right) [M_s^t - \chi_s H_1] \quad (2.14)$$

Olhando a equação 2.14 vemos que ela tem a mesma estrutura da equação 2.12, porém, agora pensada como tendo uma taxa de relaxação efetiva dada por

$$1/T_{eff} = 1/T_{se}(1 - \theta/T) \quad (2.15)$$

Logo, para resolver nosso problema precisamos encontrar a expressão para o taxa de relaxação  $1/T_{se}$ . Para tal, usamos a regra de ouro de Fermi para calcular a probabilidade de transição ente dois estados de spin  $|i\rangle$  e  $|f\rangle$  com energias  $E_i$  e  $E_f$ , respectivamente.

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | H_{int.} | i \rangle|^2 \times \delta(E_f - E_i) \quad (2.16)$$

O hamiltoniano da interação será do tipo Heisenberg envolvendo o parâmetro de troca  $J$  e os dois operadores de spin, um representando os momentos locais,  $\vec{S}$ , e o outro representando os elétrons de condução,  $\vec{\sigma}_{\vec{q}}$ .

$$H_{int} = -\frac{J}{N} \sum_{\vec{q}} \vec{S} \cdot \vec{\sigma}_{\vec{q}} \quad (2.17)$$

Substituindo esse hamiltoniano na equação 2.16 temos a expressão para a probabilidade de transição entre os estados inicial e final. A taxa de relaxação  $1/T_{se}$  será dada pela probabilidade de que um spin localizado perca sua magnetização para um elétron de condução e passe do estado inicial  $\vec{k}$  para o estado final  $\vec{k}'$ , ou seja:

$$W_{(\pm) \rightarrow (\mp)} = \frac{2\pi}{\hbar} \left\{ -\frac{J}{N} e^{i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{R}} [(S \mp m_s)(S \pm m_s + 1)]^{1/2} \right\}^2 \times \delta(E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}'}) \quad (2.18)$$

Então temos que somar a equação acima sobre todos esses estados  $\vec{k}$  ocupados e  $\vec{k}'$  desocupados levando em consideração que esses elétrons que participam do processo de transferência de momento estão próximos do nível de Fermi. Com isso ficamos com

$$\frac{1}{T_{se}} = W_{(+)\rightarrow(-)} + W_{(-)\rightarrow(+)} = \frac{4\pi}{\hbar} J^2 \eta^2 (\epsilon_F) k_B T \quad (2.19)$$

$$\left(\frac{1}{T}\right)_{eff} = \left(1 - \frac{\theta}{T}\right) \frac{1}{T_{se}} = \frac{4\pi}{\hbar} J^2 \eta^2(\epsilon_F) k_B (T - \theta) \quad (2.20)$$

Substituindo na equação da taxa efetiva encontrada anteriormente e tendo em vista que essa taxa efetiva é proporcional a largura da linha do espectro de ESR, vemos que há uma proporcionalidade da largura da linha com a temperatura. Essa é a principal característica de processos de relaxação onde o momento local relaxa via elétron de condução para a rede, ou seja, a relaxação Korringa.

$$\Delta H = a + bT \quad (2.21)$$

onde  $a = -\frac{4\pi}{\hbar} J^2 \eta^2(\epsilon_F) k_B \theta$  é a largura de linha residual e  $b = \frac{4\pi}{\hbar} J^2 \eta^2(\epsilon_F) k_B$  é a taxa de relaxação Korringa dada em unidade de  $s^{-1}$ . A taxa de relaxação Korringa escrita em unidade de campo magnético por unidade de temperatura, ou seja, em Gauss/Kelvin, fica:

$$b = \frac{\pi k_B}{g \mu_B} J^2 \eta^2(\epsilon_F) \quad (2.22)$$

Essa linearidade da largura da linha de ESR com a temperatura é observada em alguns de nossos compostos, os quais seguem muito bem a teoria descrita aqui. Comportamentos nos quais fogem a esse padrão são observados em compostos onde efeitos de campo cristalino são importantes e/ou quando interações magnéticas de longo alcance, como por exemplo, a interação RKKY, passam a ser significativas. Esses dois tipos de não linearidade da largura de linha com a temperatura não serão abordados aqui.

## 2.4 Deslocamento do valor $g$

Quando um spin está em um ambiente metálico, ele interage com esse ambiente metálico no qual está imerso tal que a interação no sítio do spin pode gerar um campo local instantâneo que somado ao campo externo aplicado pode alterar a posição da frequência natural de ressonância,  $\omega_0$ , do íon na ausência de interações magnéticas, como por exemplo, em um material isolante [5].

$$\omega_{met} = \omega_0 + \Delta\omega \quad (2.23)$$

Nesse tipo de interação, há possibilidade de transferência de momento desde 0 até  $2k_F$ , onde  $\vec{k}_F$  é o vetor momento linear do elétron no nível de Fermi. Quando há transferência de certa quantidade de momento, a contribuição, em média, para o campo interno no sítio do spin  $e$ , conseqüentemente, para o deslocamento de  $g$  é nula, pois para cada interação em que há transferência de momento, sempre existirá outra cuja transferência é oposta, portanto em média o campo adicional gerado pelas interações no sítio do spin é zero. Com isso concluímos que somente interações que não transferem momento,  $J(0)$ , são capazes de criar um campo interno local no sítio do spin que deslocará a posição do campo de ressonância. Para esse caso temos que, na aproximação de campo molecular, o campo sentido pelo íon é

$$H_s = H_0 + \lambda M_e = H_0 + \lambda \chi_e (H_0 + \lambda M_s) \quad (2.24)$$

onde  $M_s$  e  $M_e$  são as magnetizações do íon e do elétron de condução, respectivamente. Considerando que a interação não seja muito forte, podemos desprezar termos quadráticos em  $\lambda$  e usar os valores do parâmetro de campo molecular  $\lambda = 2J(0)/g_e g_s \mu_B^2$  e da susceptibilidade de spin dos elétrons de condução  $\chi_e = \eta(\epsilon_F)(g_e \mu_B)^2/2$  para encontrarmos o campo magnético no sítio do spin

$$H_s = H_0 \left(1 + \frac{g_e}{g_s} J(0) \eta(\epsilon_F)\right) \quad (2.25)$$

A diferença de energia magnética entre dois estados de spin na presença de um campo magnético  $H_s$  é dada por

$$\Delta E = g_s \mu_B H_s \quad (2.26)$$

onde  $\mu_B$  é o magneton de Bohr. Essa energia pode ser pensada como se o íon tivesse um fator  $g$  efetivo,  $g_{eff}$ , na presença do campo aplicado  $H_0$ , ou seja:

$$\Delta E = g_{eff} \mu_B H_0 \quad (2.27)$$

Substituindo  $H_s$  na equação 2.26 e igualando a 2.27 ficamos com

$$\Delta E = g_s \mu_B H_0 \left(1 + \frac{g_e}{g_s} J(0) \eta(\epsilon_F)\right) = g_{eff} \mu_B H_0 \quad (2.28)$$

Agora, se definirmos o deslocamento do valor  $g$  como sendo a diferença entre o valor  $g$  efetivo e o valor  $g$  do spin quando situado em um ambiente metálico, temos que

$$\Delta g = g_{eff} - g_s = g_e J(0) \eta(\epsilon_F) \quad (2.29)$$

Essa expressão relaciona o deslocamento de  $g$  quando o íon é posto em um ambiente metálico com a energia de interação,  $J(0)$ , entre o spin local e o spin do elétron de condução e a densidade de estados no nível de Fermi,  $\eta(\epsilon_F)$ . O fator  $g_e$  que aparece nessa expressão é o fator  $g$  do elétron livre que podemos considerar com muita boa aproximação como sendo igual a 2. Muitas vezes é instrutivo usar a densidade de estados por spin, logo temos que dividir a equação de  $\Delta g$  por 2, então escrevemos simplesmente

$$\Delta g = J(0) \eta(\epsilon_F) \quad \text{Por spin} \quad (2.30)$$

onde o produto  $J(0) \eta(\epsilon_F)$  é o mesmo que aparece na equação 2.22. Com isso, podemos reescrever a taxa de relaxação Kórringa em função do deslocamento de  $g$  na ausência de transferência de momento,  $q = |\vec{k}' - \vec{k}| = 0$ .

$$b = \frac{\pi k_B}{g \mu_B} (\Delta g)^2 \quad (2.31)$$

Assim, se essa simples relação é verificada, podemos afirmar que a interação entre o spin localizado e o elétron de condução ocorre sem transferência de momento  $\vec{q}$ . Porém, isso nem sempre é observado, as interações desse tipo geralmente ocorrem de tal maneira que o momento final é diferente do inicial (figura 2.5). Como foi mencionado anteriormente, em interações onde há transferência de momento, o campo local no sítio do íon, em média, será nulo e o deslocamento de  $g$  não mais é observado para tais interações. Porém, mesmo em tais interações a taxa de relaxação Kórringa não é nula, ela é menor que a apresentada na teoria acima e será expressa agora por uma média do parâmetro de interação sobre a superfície de Fermi, ou seja:

$$b = \frac{\pi k_B}{g \mu_B} \langle J^2(q) \rangle_F \eta^2(\epsilon_F) \quad (2.32)$$

A relação apresentada pela equação 2.31 só se aplica para as interações em que não há transferência de momento,  $J(0)$ .

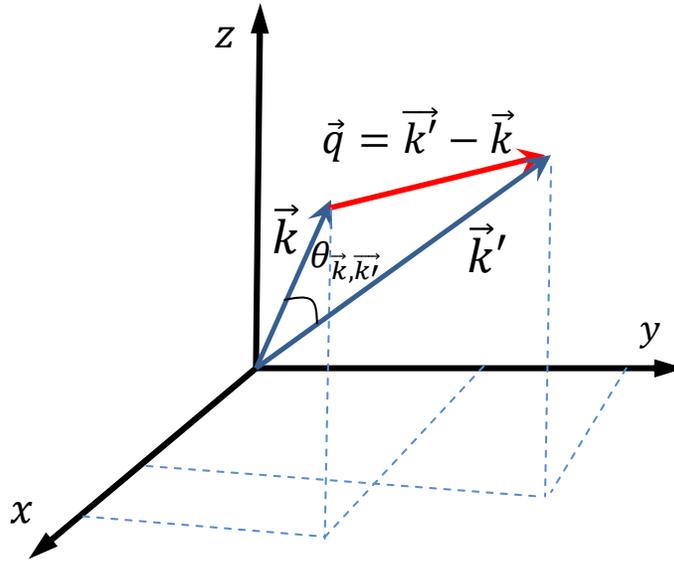


Figura 2.5: Transferência de momento linear na interação entre um momento localizado e um elétron de condução.

Além disso, existem alguns efeitos que ocorrem quando fazemos ESR em metais que não são descritos pelas teorias simples apresentadas até aqui. São eles: Efeitos de Bottleneck, interações elétron-elétron e contribuições de elétrons de condução provenientes de mais de uma banda de energia. Esses três efeitos, apesar de não teorizados adequadamente, podem ser identificados facilmente, quando ocorrem em experimentos de ESR, observando o comportamento de parâmetros como largura de linha e valor  $g$ .

Quando efeitos de bottleneck estão presentes, a taxa de relaxação Kórringa,  $b$ , é fortemente dependente da concentração do íon ressonante. Assim para determinarmos a presença de tal efeito, introduzimos uma pequena porcentagem do íon na estrutura cristalina e então medimos a largura da linha em função da temperatura e, conseqüentemente, a taxa Kórringa  $b = \Delta H / \Delta T$ . Ao aumentarmos a concentração do íon, a taxa  $b$  deverá permanecer inalterada a menos que efeitos de bottleneck estejam presentes.

Muitas vezes a taxa de relaxação observada experimentalmente é menor que a estimada pela teoria apresentada acima,  $b_{exp} < b_{teo}$ . Isso pode ser explicado levando em conta transferência de momento na interação, uma vez que a média de  $J^2(q)$  sobre a

superfície de Fermi é menor que  $J^2(0)$ . Assim, podemos concluir que o valor de  $b$  tirado da equação 2.32 é menor que aquele obtido em 2.31 e temos que a condição de  $q \neq 0$  é verificada, apesar de não conhecermos seu valor real.

Outra importante contribuição para a taxa de relaxação é devido às interações com os elétrons de condução provenientes de várias bandas. Observa-se em tal caso um valor muito menor que o experimental,  $b_{teo} \ll b_{exp}$ , o que nos faz descartar a aplicabilidade da equação 2.31. O fato é que como temos contribuições adicionais para a taxa de relaxação que não foram contabilizadas pela equação 2.31, precisamos adicionar as contribuições de cada interação com elétrons de diferentes bandas individualmente. Essas contribuições para o deslocamento de  $g$  podem ser positivas ou negativas dependendo do tipo de interação existente entre o spin local e o elétron de condução. Interações positivas, geralmente com elétrons de condução ‘s’ ou ‘d’, são chamadas tipo atômicas e interações negativas, geralmente com elétrons de condução ‘p’ ou ‘f’, são chamadas tipo covalentes [6]. Apesar do deslocamento de  $g$  poder ser negativo em alguns casos, a contribuição proveniente dessas interações para a taxa de relaxação são quadráticas e, conseqüentemente, a taxa de relaxação observada é sempre maior que a calculada. Com muito boa aproximação, podemos supor que as interações envolvendo múltiplas bandas não têm dependência com a transferência de momento,  $\vec{q}$ , e então escrevemos a equação para a taxa de relaxação como uma soma das taxas individuais devido às interações do spin com os elétrons de condução provenientes das bandas ‘s’, ‘p’, ‘d’, ‘f’ etc. Essa aproximação não é tão ruim quanto parece, pois se houver dependência com  $\vec{q}$ , o valor de  $b$  devido à tais interações é muito pequeno, logo na presença de múltiplas bandas podemos desprezá-lo, assim

$$\Delta g = (\Delta g)_s + (\Delta g)_p + (\Delta g)_d + (\Delta g)_f + \dots \quad (2.33)$$

$$\Delta g = J_s(0)\eta(\epsilon_{Fs}) - J_p(0)\eta(\epsilon_{Fp}) + J_d(0)\eta(\epsilon_{Fd}) - J_f(0)\eta(\epsilon_{Ff}) + \dots \quad (2.34)$$

A taxa Korringa será, portanto:

$$b = \frac{\pi k_B}{g\mu_B} J_s^2(0)\eta^2(\epsilon_{Fs}) + \frac{\pi k_B}{g\mu_B} J_p^2(0)\eta^2(\epsilon_{Fp}) + \frac{\pi k_B}{g\mu_B} J_d^2(0)\eta^2(\epsilon_{Fd}) + \frac{\pi k_B}{g\mu_B} J_f^2(0)\eta^2(\epsilon_{Ff}) + \dots \quad (2.35)$$

onde  $J_s(0)$ ,  $J_p(0)$ ,  $J_d(0)$  e  $J_f(0)$  são os parâmetros de troca entre o momento local e os elétrons de condução tipo ‘s’, ‘p’, ‘d’ e ‘f’, respectivamente.  $\eta(\epsilon_{Fs})$ ,  $\eta(\epsilon_{Fp})$ ,  $\eta(\epsilon_{Fd})$  e  $\eta(\epsilon_{Ff})$  são as densidades de estado no nível de Fermi para cada respectiva banda.

Na prática, mesmo com interação de uma única banda, o deslocamento do valor  $g$  pode ser apreciavelmente maior que o predito. Essa disparidade é atribuída a interação elétron-elétron repulsiva, cujo efeito é aumentar a susceptibilidade de um gás de elétrons relativo a seu valor de partícula independente. A taxa de relaxação spin-rede também é aumentada pela interação elétron-elétron, no entanto a magnitude desse aumento é menor que o quadrado do deslocamento de  $g$ . As expressões para  $\Delta g$  e  $b$  podem ser escritas de maneira simples se os efeitos da interação eletrônica de troca forem representados por um potencial efetivo  $V(\vec{q})$  em que sua magnitude dependa somente do momento transferido,  $\vec{q}$ , entre os elétrons na interação [7]. Tal função não pode dá uma descrição exata do potencial de correlação de troca, mas essa aproximação descreve razoavelmente bem sistemas metálicos [8]. Se a susceptibilidade do sistema de elétrons interagentes,  $\chi$ , pode ser representada através do fator de Stoner,  $(1 - \alpha)^{-1}$ , onde  $\alpha$  está relacionado com o potencial de interação efetivo,  $V(\vec{q})$ , e com a densidade de estados no nível de Fermi,  $\eta(\epsilon_F)$ , de acordo com

$$\alpha = V(0)\eta(\epsilon_F) \quad (2.36)$$

podemos escrever

$$\Delta g = \frac{J(0)\eta(\epsilon_F)}{1 - \alpha} \quad (2.37)$$

Para escrevermos a taxa de relaxação,  $b$ , precisamos adicionar ainda o fator de redução devido à polarização de caroço,  $K(\alpha)$ , o qual segundo Moriya [9] é dado por

$$K(\alpha) = \frac{(1 - \alpha)^2}{2} \int_0^2 \eta [1 - \alpha \bar{V}(\eta)F(\eta)]^{-2} d\eta \quad (2.38)$$

Onde a aproximação de superfície de Fermi esférica é necessária para obtermos a função de Lindhard usual,  $F(\eta)$ .

$$F(\eta) = \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{4 - \eta^2}{4\eta} \ln \left| \frac{2 + \eta}{2 - \eta} \right| \right) \quad (2.39)$$

$\bar{V}(\eta)$  é o potencial de interação normalizado,  $\bar{V}(\eta) = V(\eta)/V(0)$ , e  $\eta = q/k_F$ . O gráfico do fator de redução,  $K(\alpha)$ , em função de  $\alpha$  é apresentado na figura 2.6.

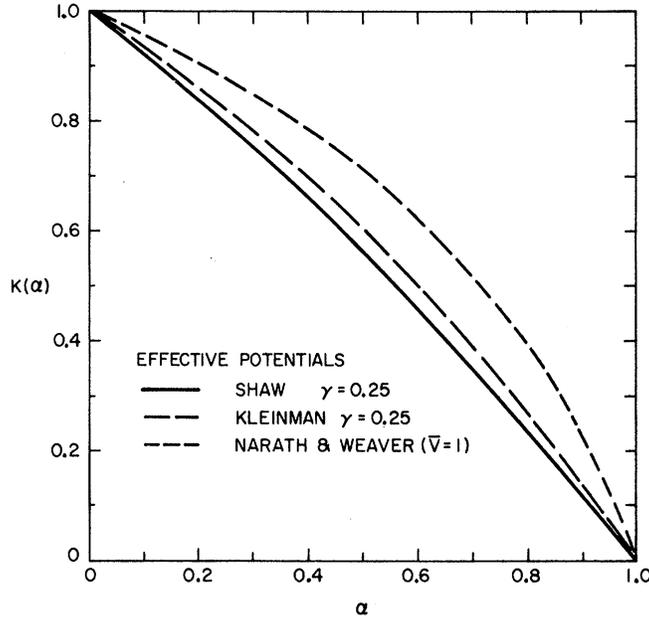


Figura 2.6: Fator de redução,  $K(\alpha)$ , em função de  $\alpha$  para três potenciais de interação [8].

Com isso, a taxa de relaxação Korringa na presença de interação elétron-elétron fica:

$$b = \left( \frac{\pi k_B}{g\mu_B} \right) \left( \frac{J\eta(E_F)}{1-\alpha} \right)^2 K(\alpha) \quad (2.40)$$

Podemos resolver o problema, na presença de interações, partindo de medidas de susceptibilidade magnética e comparando-as com o valor previsto pela teoria de gás de elétrons não interagentes, uma vez que podemos escrever  $\chi$  como:

$$\chi = \frac{\chi_0}{1-\alpha} = \frac{2\mu_B^2\eta(\epsilon_F)}{1-\alpha} \quad (2.41)$$

onde  $\chi_0$  é a susceptibilidade magnética na ausência de interação. Assim, do modelo de gás de elétrons livres, podemos estimar o valor do coeficiente de calor específico eletrônico a partir de uma medida de calor específico em função da temperatura,  $C/T = \gamma + \beta T$ , onde  $\gamma = (2/3)\pi^2 k_B^2 \eta(E_F)$  é o coeficiente linear da reta  $C/T$  em função de  $T$ . Com isso estimamos a densidade de estados no nível de Fermi, a qual pode ser usada, em comparação com dados de susceptibilidade, para tirar o valor de  $\alpha$  e, conseqüentemente, o fator de redução  $K(\alpha)$  através do gráfico da figura 2.6.

## 2.5 Intensidade do espectro de ESR

Ao serem excitados por uma perturbação, os elétrons sofrem transições para um estado de spin com maior energia. A probabilidade de ocorrência das transições e, conseqüentemente, a intensidade do sinal observado depende da densidade de energia de micro-onda dentro da cavidade. Assim, a intensidade do espectro de ESR será proporcional à susceptibilidade magnética do material [10]. Com isso, veremos como os elétrons localizados e os elétrons de condução contribuem para a intensidade do espectro de ESR.

### Paramagnetismo de Pauli

A susceptibilidade de Pauli é a contribuição devido aos elétrons de condução do material. Sua contribuição para a susceptibilidade magnética (ver apêndice A) é dada por

$$\chi = \frac{3\mu_B^2}{2k_B T_F} \quad (2.42)$$

Assim, vemos que em um metal normal, a intensidade do espectro de ESR dos elétrons de condução deve ser constante em todo intervalo de temperatura. Veremos que é exatamente esse comportamento encontrado em alguns dos materiais estudados aqui.

### Paramagnetismo de Curie

A susceptibilidade de Curie é a contribuição devido aos elétrons localizados na rede, por exemplo os elétrons  $4f$  dos íons de terras raras. Sua contribuição para a susceptibilidade magnética (ver apêndice A) é dada por

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (2.43)$$

onde  $C$  é a constante de Curie. Assim, temos que a intensidade integrada do espectro de ESR para elétrons localizados segue uma lei de Curie do tipo inverso de  $T$ .

Dessa maneira pode-se identificar o tipo de spin que está contribuindo para a ressonância através da análise da intensidade do espectro de ESR. Esse tratamento é muito

comum na física de Ressonância de Spin Eletrônico e será muitas vezes empregado nessa tese.

## 2.6 Teoria de Dyson

Uma teoria de ressonância de elétrons de condução foi desenvolvida por Dyson [11] em 1955 para explicar resultados experimentais obtidos por George Feher e A. F. Kip [12], onde a difusão dentro e fora de uma pequena camada de metal, chamada “skin depth”, teria um papel decisivo na forma e intensidade do espectro de ESR. Para elaborar tal teoria Dyson fez uso de algumas suposições que facilitaram os cálculos e estavam em ótimo acordo com os resultados experimentais, são elas:

1. Os elétrons difundem-se no metal como partículas livres;
2. Os elétrons que carregam a magnetização estão no topo do nível de Fermi dos c-e e movem-se com  $\vec{v}$  constante;
3. O spin do c-e é uma variável independente e, portanto, não é afetado pelas colisões;
4. A magnetização devido aos elétrons está sempre longe da saturação;
5. Haverá dispersão da microonda dentro do “skin depth”.

Para quantificar o modelo supomos um pedaço do metal de volume  $V$  colocado dentro de uma cavidade ressonante onde existe um campo magnético oscilante dado por:

$$\vec{H}_1(\vec{r})e^{-i\omega t} + cc \quad (2.44)$$

onde  $cc$  é o complexo conjugado do primeiro termo,  $\omega$  é a frequência fixa do campo oscilante e  $\vec{H}_1$  é uma função vetorial complexa da posição  $\vec{r}$ . Devido à presença do campo 2.44 será criada uma magnetização  $\vec{M}_1$  com a mesma dependência temporal e que oscilará com a mesma frequência  $\omega$ .

$$\vec{M}(\vec{r})e^{-i\omega t} + cc \quad (2.45)$$

A magnetização  $\vec{M}$  terá um comportamento ressonante e se tornará grande na condição de ressonância (Eq. 2.4). Nessa condição a energia de transição entre dois estados de spin na presença do campo magnético  $H$ ,  $g\mu_B H$ , se iguala à energia do campo de radiofrequência,  $h\nu$ . Esse problema é mais difícil do que parece, uma vez que a magnetização é transportada pelos elétrons de condução enquanto esses difundem no metal. Assim,  $\vec{M}$  em um dado ponto e tempo depende de  $\vec{H}_1$  na vizinhança do ponto e em tempos anteriores. Por outro lado, a penetração de microonda dentro do metal está limitada pelo “skin-depth” dado por

$$\delta = (c^2/2\pi\omega\sigma)^{1/2} \quad (2.46)$$

onde  $\sigma$  é a condutividade do metal. Com isso poderíamos suspeitar que a relação entre o tamanho da amostra e o “skin-depth”,  $d/\delta$ , assim como a relação entre o tempo de difusão (tempo necessário para o elétron de condução cruzar o “skin-depth”) e o tempo de relaxação,  $T_D/T_R$ , estariam diretamente relacionados à forma da linha. O que Dyson observou foi que a largura da linha observada permanece proporcional ao inverso do tempo de relaxação,  $T_R$ .

Em experimentos de ESR o que se observa é a energia da radiofrequência absorvida pelo metal por unidade de tempo e por unidade de área. Essa quantidade é simplesmente a parte real da componente normal do Vetor de Poynting

$$\vec{S} = \frac{1}{\mu_0}(\vec{E} \times \vec{H}) \quad (2.47)$$

tomado imediatamente fora da superfície. Assim, definiremos uma grandeza útil na determinação dessa quantidade: a impedância de superfície,  $Z$ .

$$Z = \left(\frac{4\pi}{c}\right) \left[ \hat{n} \cdot (\vec{E}_0 \times \vec{H}_{10}^*) \right] / \left| \vec{H}_{10} \right|^2 \quad (2.48)$$

onde  $\vec{E}_0$  e  $\vec{H}_{10}$  são os campos elétrico e magnético imediatamente fora da superfície. Esta quantidade é característica da superfície metálica e depende da direção de polarização do campo de radiofrequência,  $\vec{H}_1$ . Com o auxílio destas definições, calcula-se então a potência absorvida pela superfície metálica, a qual é dada em termos da parte real da

impedância de superfície, ou seja:

$$P = \left(\frac{c}{4\pi}\right)^2 \left|\vec{H}_{10}\right|^2 (\Re e Z) \quad (2.49)$$

Para realizar o cálculo da equação acima, faremos algumas considerações a fim de simplificar as contas e particularizar para os casos de interesse. Primeiramente consideremos que a amostra estudada é grande comparada com  $\delta$  o qual, segundo Dyson, é conseguido com amostras cuja espessura seja maior ou igual a 40 vezes o tamanho do “skin-depth” ( $d \geq 40\delta$ ). Para tal, ele considerou a superfície metálica ocupando o espaço do semi-plano  $z > 0$  e o campo  $\vec{H}_1$  como sendo uma função de  $z$  apenas. Com essas aproximações, a expressão obtida por Dyson para a potência de microonda absorvida pela amostra metálica foi

$$P(\omega) = \frac{1}{4}\delta\omega \left|\vec{H}_{10}\right|^2 \left[(1/2\pi) - \chi\omega_0 f(T_D T_R)^{1/2} \xi(1+x^2)^{-1/2}\right] \quad (2.50)$$

onde  $T_D$  é o tempo de difusão,  $\chi$  é a susceptibilidade magnética do metal e  $f$ ,  $x$  e  $\xi$  são dados abaixo.

$$f = \text{sen}^2\phi, \quad x = (\omega - \omega_0)T_R \quad e \quad \xi = (\text{sgn}x)[(1+x^2)^{1/2} - 1]^{1/2} \quad (2.51)$$

onde  $\phi$  é o ângulo entre as polarizações de  $H_1$  e  $H$ .

A forma da linha observada será, portanto, a derivada dessa potência absorvida e dependerá, entre outras coisas, da relação entre o tempo de relaxação,  $T_R$ , e o tempo de difusão,  $T_D$ . Na figura 2.7 temos três simulações de espectros de ESR para três valores distintos de  $T_R$  com relação à  $T_D$ .

Quando tratamos de spins localizados, o tempo de difusão será muito grande comparado com o tempo de relaxação e, assim, o spin perderá a magnetização muito rapidamente para a rede. Nesses casos a relação entre o tempo de difusão e o tempo de relaxação não será importante e a linha terá uma forma não usual dada pela função  $\xi(1+x^2)^{-1/2}$ , a qual será assimétrica com relação ao centro, uma vez que  $\xi$  é função de  $\omega - \omega_0$ . O valor da razão A/B para esse caso é 2.55 e essa forma de linha recebe o nome de Dysoniana.

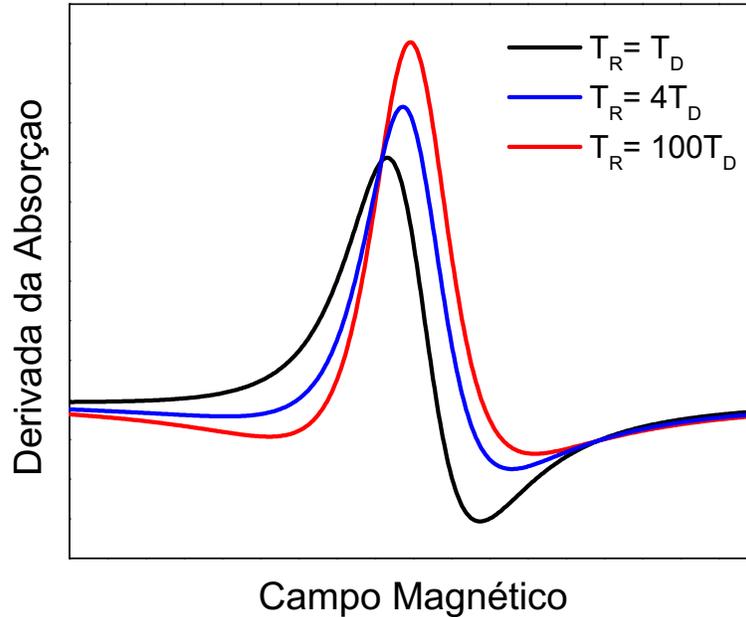


Figura 2.7: Espectros de ESR para  $T_R = T_D$ ,  $T_R = 4T_D$  e  $T_R = 100T_D$ .

Casos em que o tempo de relaxação é igual ao tempo de difusão (Linha preta), os elétrons de condução cruzam o “skin-depth” aproximadamente ao mesmo tempo em que perdem sua magnetização para a rede, enquanto que nos casos em que o tempo de relaxação é muito grande comparado com o tempo de difusão (Linha vermelha), os elétrons não têm tempo de transferir sua magnetização para a rede antes de relaxar dentro do “skin-depth”, isso aumenta o efeito da dispersão e como resultado vemos uma distorção no espectro.

Algumas vezes, porém, é possível que a amostra metálica tenha uma espessura da ordem ou menor que  $\delta$ . Nesse caso, a microonda atravessa completamente a amostra e o espectro observado terá uma forma bem característica onde se observa uma simetria com relação ao campo de ressonância (Fig. 2.8). A expressão da potência absorvida calculada por Dyson para esse caso foi

$$P(\omega) = \frac{VH_1^2}{4}\omega_0\chi_0T_R \left( \frac{\omega}{1 + (\omega - \omega_0)^2T_R^2} \right) \quad (2.52)$$

a qual é completamente independente da dispersão. Essa linha é conhecida como Lorentziana e apresenta um espectro de absorção pura, sem dispersão de microonda dentro

do “skin-depth”.

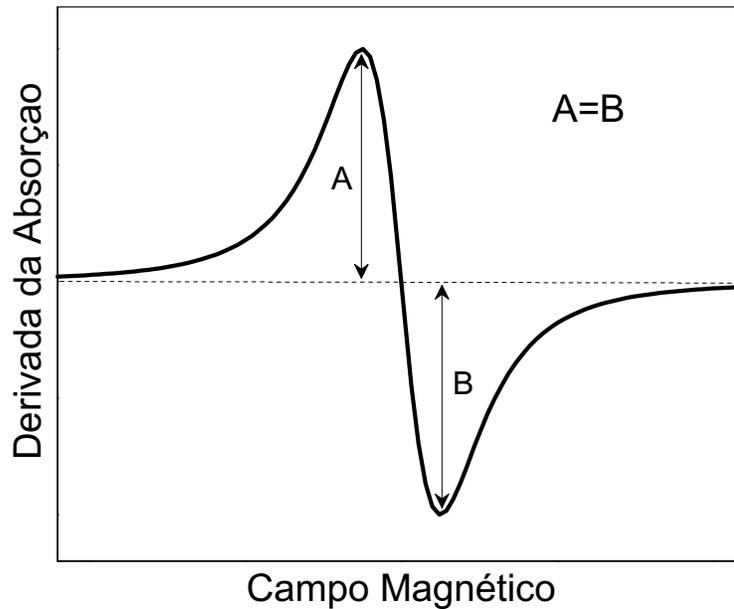


Figura 2.8: Forma de linha Lorentziana característica de materiais isolantes ou aqueles em que  $d < \delta$ .

Se observarmos a expressão 2.46 para o cálculo de  $\delta$ , vemos que também é possível ter essa forma de linha se a condutividade elétrica da amostra,  $\sigma$ , tiver um valor muito pequeno, ou seja, se a amostra for isolante.

## Capítulo 3

# Os Íons de Terras Raras

Os Íons de terras raras formam uma família de elementos com suas camadas eletrônicas  $4f^n$  incompletas. Quando diluídos em diversos materiais e observados por diferentes técnicas experimentais tais como Ressonância de Spin Eletrônico (ESR), Susceptibilidade Magnética, Calor Específico, Resistividade, Difração de Nêutrons etc, dão lugar a uma grande variedade de fenômenos como consequência do forte Acoplamento Spin-Órbita (SOC) e a ação menos intensa do Potencial de Campo Elétrico Cristalino do material hospedeiro. A combinação destas interações dá origem a estados fundamentais característicos e diferentes para cada um desses íons. A família dos elementos de transição das terras raras é, em geral, subdividida em dois grupos. Aqueles com uma forte componente orbital ( $L \neq 0$ ) no seu estado fundamental (estado não-S) como  $Ce^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$  e  $Yb^{3+}$  e aqueles onde em primeira aproximação não apresentam componente orbital ( $L = 0$ ; estados-S) como  $Eu^{2+}$  e  $Gd^{3+}$ . É bem conhecido que o comportamento destes dois grupos de terras raras perante as mesmas situações apresentam características distintas, o que permite estudar os mesmos fenômenos e propriedades físicas desde pontos de vista diferentes.

Nesse capítulo estaremos interessados na compreensão dos íons de terras raras, onde focaremos nossa atenção sobre esses íons em sólidos. Os níveis de energia podem ser investigados experimentalmente por técnicas espectroscópicas, sendo que uma das mais importantes no estudo de tais íons paramagnéticos em cristais é a técnica de Res-

sonância de Spin Eletrônico (ESR). Em tais experimentos as interações dos íons com a rede é de fundamental importância e como estes efeitos são razoavelmente bem entendidos para as terras raras, exploraremos com mais cuidado nas próximas seções. As propriedades nucleares serão consideradas quando tratarmos interações hiperfinas dos estados eletrônicos em conexão com ESR.

### 3.1 Os Íons livres

As teorias dos íons de terras raras em sólidos apresentam duas simplificações em comparação com a maioria dos outros íons. A primeira é que quando esses íons estão dispostos em sólidos eles usualmente são triplamente ionizados, conseqüentemente seus elétrons estão na configuração de camada fechada do Xenônio, exceto pelos elétrons 4f. Assim, estes elétrons, os quais determinam os estados eletrônicos de interesse, estão blindados pelas camadas fechadas  $5s^25p^6$  e, como conseqüência, as perturbações e seus efeitos sobre esses elétrons são muito pequenos. A segunda característica é que o SOC para os elétrons 4f, a qual acopla o momento angular L ao momento de spin S resultando em um momento angular total J, é maior que as outras interações e, como resultado, J é considerado um bom número quântico em quase todas as circunstâncias e, dessa forma, os níveis de energias mais baixas são usualmente determinados por um único valor de J. O efeito de outras interações como o campo hiperfino ou campo cristalino é levantar a degenerescência  $2J+1$  do nível e, com isso, esse desdobramento poderá agora ser tratado por teoria de perturbação. Em contraste, nos elementos de transição 3d os elétrons da camada de valência não são blindados e, portanto, podem fazer parte de ligações químicas. Também se observa nestes elementos que o campo cristalino é mais intenso que o SOC, o que torna J não mais um bom número quântico e nos força a explorar a quantização de L e S [13].

Como poderíamos esperar, as teorias simples dos íons de terras raras não dão um completo acordo com o experimento e, assim, algumas pequenas correções precisam ser feitas, nas quais algumas delas são devido ao efeito de blindagem dos elétrons 4f.

### 3.1.1 A função de onda radial

Como mencionado acima, a configuração dos íons de terras raras tem como base a estrutura do Xenônio, com elétrons preenchendo, pelo menos parcialmente, a camada 4f e com outros dois ou três elétrons mais externos ( $6s^2$  ou  $5d6s^2$ ). O início da série dos lantanídeos, marcado pelo preenchimento dos orbitais 4f, claramente mostra que a carga nuclear torna-se suficientemente grande para manter os elétrons em tais orbitais. Isso ocorre porque a energia desses elétrons cai abaixo de seu potencial de ionização. Tal fenômeno acontece em  $Z=60$ , o que está em razoável acordo com o início da série dos lantanídeos. O gráfico abaixo mostra as energias dos elétrons 4f como uma função do número atômico  $Z$  na região correspondente à série dos lantanídeos.

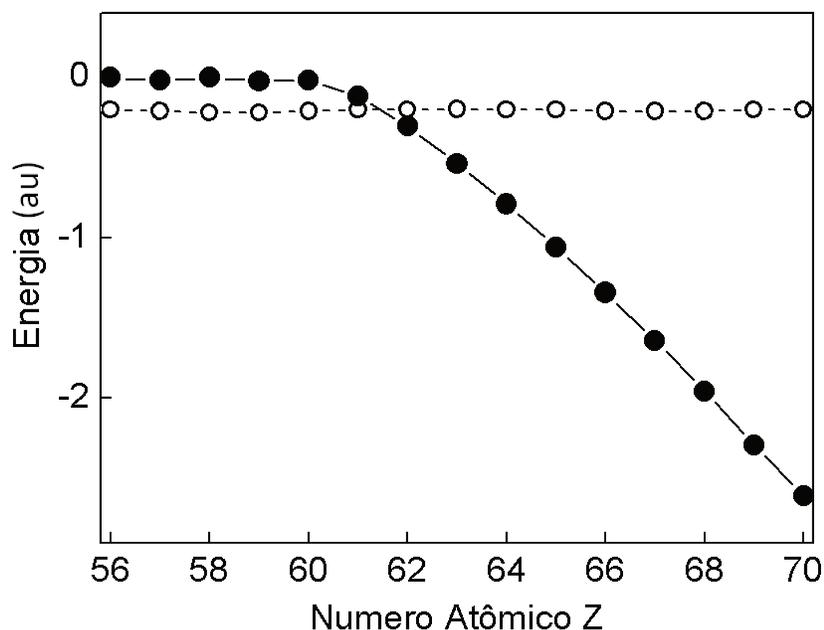


Figura 3.1: Energia dos elétrons 4f em função do número atômico calculada por Coulson e Sharma usando o método de Thomas-Fermi [14]. Aqui, podemos observar que para  $Z \geq 60$  a energia dos elétrons 4f (círculos fechados) é menor que seu potencial de ionização (círculos abertos), evidenciando o início da série dos lantanídeos em  $Z=60$  [13].

Devido os elétrons 4f estarem tão bem incorporados dentro dos orbitais de caroço, os elétrons de valência são os que estão nos estados  $5d^16s^2$ . Em sais de terras raras, esses elétrons realmente são transferidos para outros íons, porém em metais eles formam a banda de condução. Então, na prática, para íons de terras raras tri-positivos, todos os elétrons estão em camadas fechadas e, portanto, são inativos excetos os elétrons 4f.

Para determinar os níveis de energia teoricamente, a função de onda radial  $R_{4f}(r)$  é requerida. Existem alguns métodos teóricos para a determinação de  $R_{4f}(r)$  dentre os quais destacam-se o método da função tipo Hidrogênio [15] e o método de Hartree-Fock (HF) [16]. A função de onda radial para o primeiro caso tem a forma

$$R_{4f}(r) = (Z - \sigma)^{3/2} r^3 e^{-r/2} (96\sqrt{35})^{-1} \quad (3.1)$$

onde  $\sigma$  é um parâmetro relacionado à blindagem dos elétrons 4f e pode assumir valores tal que  $32 < \sigma < 36$ . No segundo caso uma solução foi obtida por Freeman e Watson [17] na forma de uma função de onda normalizada do tipo

$$R_{4f}(r) = \sum_{i=1}^4 C_i r^3 e^{-Z_i r} \quad (3.2)$$

onde  $C_i$  e  $Z_i$  são tabelados. A figura 3.2 mostra a densidade de cargas radial em função de  $r$  para elétrons 4f, 5s, 5p e 6s, mostrando claramente que os elétrons 4f são bem localizados dentro do íon.

Em adição, a figura 3.3 mostra uma representação das funções de onda radiais para o caso do  $\text{Yb}^{3+}$  calculadas usando as equações 3.1 e 3.2. Vemos claramente que a densidade de cargas no método de HF é maior que no caso da função tipo Hidrogênio para grandes valores de  $r$ .

Além disso, quando o número atômico aumenta, cruzando a série das terras raras, o potencial visto pelos elétrons 4f torna-se mais profundo e seus orbitais mostram uma sistemática contração no raio. Este efeito, mostrado na figura 3.4, é conhecido como contração lantanídica.

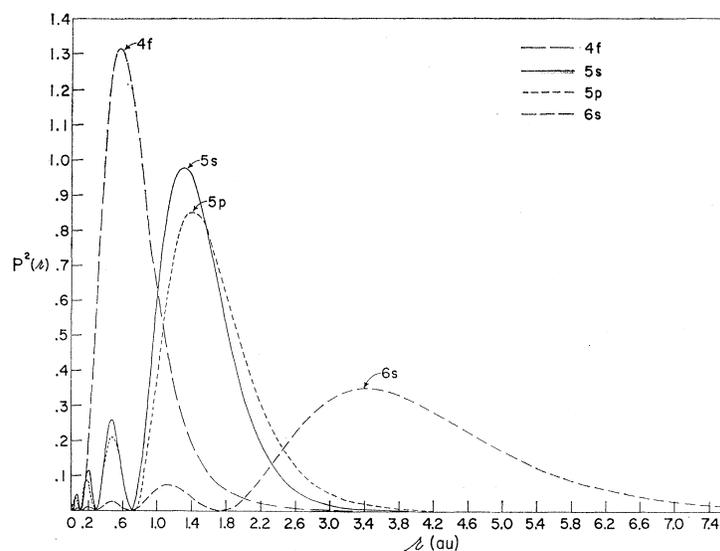


Figura 3.2: Densidade de cargas radial calculada pelo método de Hartree-Fock para elétrons 4f, 5s, 5p e 6s do  $\text{Gd}^{3+}$  [13].

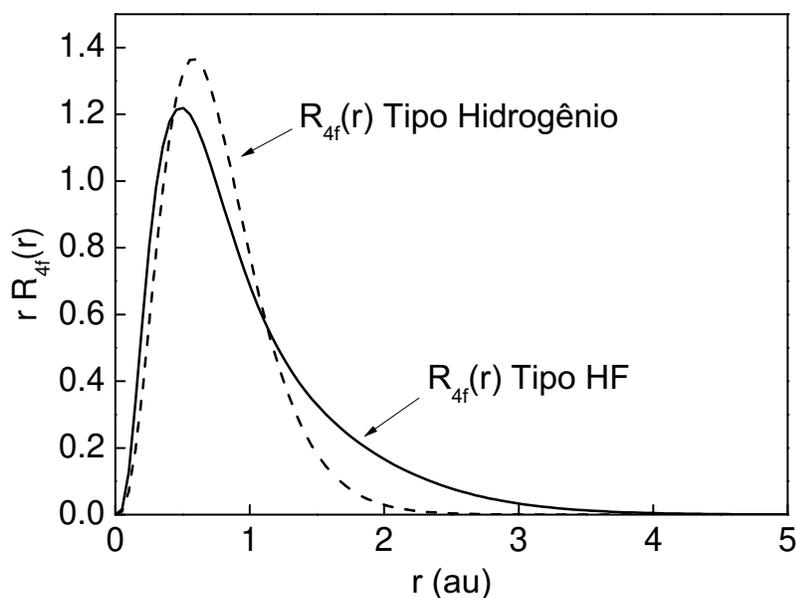


Figura 3.3: Comparação das funções de onda 4f simuladas usando os parâmetros do  $\text{Yb}^{3+}$  para o método da função tipo Hidrogênio, linha tracejada, e para o método de HF, linha sólida [13].

### 3.1.2 A interação Coulombiana

Os níveis de energia dos íons livres são aqueles cujas configurações são  $2(2l_1 + 1) \cdot 2(2l_2 + 1) \cdots 2(2l_n + 1)$  degeneradas. A estrutura detalhada surge do desdobramento

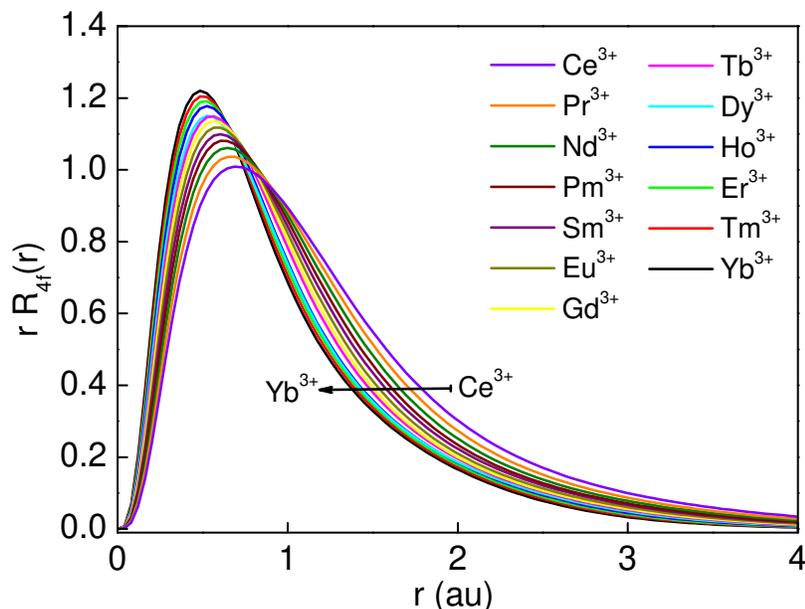


Figura 3.4: Funções de onda dos elétrons 4f para a série dos lantanídeos. Há uma contração na função de onda com o aumento do número atômico  $Z$ .

destes níveis por interações entre os elétrons e também dos elétrons com o núcleo. Para um íon de terra rara livre as três interações dominantes são, em ordem de magnitude

1. Repulsão Coulombiana entre os elétrons
2. Interação Spin-Órbita
3. Interação Hiperfina

A interação Coulombiana é a maior das três consideradas acima, ela desdobra cada nível em subníveis que são especificados por valores do momento angular total,  $L$ , e do número quântico de spin,  $S$ . A combinação desses dois números quânticos determina o estado fundamental do íon. Tal estado pode ser determinado pelas regras de Hund, como seguem: (i) A combinação das funções de onda se dá de tal maneira a maximizar  $S$ . Dessa maneira a energia Coulombiana é minimizada devido o princípio da exclusão de Pauli, o qual proíbe spins paralelos estarem no mesmo orbital e, com isso, reduz a repulsão entre os elétrons. (ii) Tal combinação das funções de onda também precisa maximizar  $L$ . Isso também minimiza a energia, uma vez que os elétrons em um mesmo orbital

estariam girando na mesma direção e reduzindo a repulsão coulombiana mais efetivamente. (iii) Por último, o valor de  $J$  é determinado usando  $J = |L - S|$  se a camada está menos da metade preenchida e  $J = |L + S|$  se estiver mais da metade preenchida. Isso é requerido para tentar minimizar a energia da interação Spin-Órbita [18]. Como exemplo podemos determinar o estado fundamental do  $\text{Yb}^{3+}$  cuja configuração eletrônica é  $[\text{Xe}]4f^{13}$ . Para isso, usamos o princípio da exclusão de Pauli, o qual nos dá  $S=1/2$  e  $L=3$  com a camada  $4f$  mais da metade preenchida, logo  $J = |L + S| = |3 + 1/2| = 7/2$ . A função de onda  $\psi_0(L, S, M_L, M_S)$ , a qual tem autovalores  $L$  e  $S$ , pode ser construída tomando combinações lineares adequadas das funções de onda da configuração na qual esses termos vêm. Outras autofunções  $\psi_n(L, S, M_L, M_S)$  podem ser construídas com os mesmos  $L$  e  $S$  de outras configurações e, em geral, a melhor autofunção é a combinação linear de todas tais funções, ou seja:

$$\Psi(L, S, M_L, M_S) = \alpha_0 \psi_0 + \sum_n \alpha_n \psi_n \quad (3.3)$$

Para os íons de terras raras, a separação em energia é muito maior que a interação coulombiana, e conseqüentemente a superposição dos níveis é pequena. Neste caso, teoria de perturbação de segunda ordem é adequada para calcular a superposição e o deslocamento da energia devido a interação.

### 3.1.3 A interação Spin-Órbita

O acoplamento dos momentos angulares individuais  $\mathbf{l}_i$  e  $\mathbf{s}_i$  entre elétrons é um efeito relativístico. Dentro da aproximação de campo central o hamiltoniano para esta interação tem a forma

$$\mathcal{H}_{ls} = \sum_{i=1}^n \xi(r_i) \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i \quad (3.4)$$

onde

$$\xi(r_i) = \frac{\hbar^2}{2m^2 c^2} \frac{1}{r_i} \frac{\partial V(r_i)}{\partial r} \quad (3.5)$$

Como para as terras raras a interação coulombiana,  $V(r_i)$ , é muito mais forte que a interação descrita por 3.4, os momentos individuais  $\mathbf{l}_i$  e  $\mathbf{s}_i$  sempre acoplam para

resultarem em um valor de momento angular orbital total  $\mathbf{L}$  e momento angular de spin total  $\mathbf{S}$ , respectivamente. O efeito da interação Spin-Órbita é então acoplar  $\mathbf{L}$  e  $\mathbf{S}$  de acordo com o esquema de Russell-Saunders [18] para resultar em um valor de momento angular total,  $\mathbf{J}=\mathbf{L}+\mathbf{S}$ , e parcialmente levantar a degenerescência do estado. O multipletto de níveis resultantes, agora cada um deles  $2J+1$  vezes degenerado, é o ponto de partida para muitas considerações teóricas das terras raras.  $L$  e  $S$  são ainda bons números quânticos, uma vez que o desdobramento total do multipletto devido a  $\mathcal{H}_{ls}$  é normalmente muito menor que a energia de separação entre os estados. A função de onda  $\Psi(L, S, J, M_J)$  pode ser construída a partir de  $\Psi(L, S, M_L, M_S)$  de um único estado

$$\Psi(L, S, J, M_J) = \sum_{M'_L, M'_S} C \Psi(L, S, M'_L, M'_S) \quad (3.6)$$

onde  $C$  são os coeficientes de Clebsch-Gordon.

O desdobramento do multipletto pode ser determinado avaliando os elementos da matriz de  $\mathcal{H}_{ls}$  entre as funções de onda de partícula única  $|n, l, m_l, m_s\rangle$ . Para íons com a camada semi-preenchida, como no caso dos 4f, e assumindo que um acoplamento do tipo Russell-Saunders existe entre os momentos individuais, podemos obter elementos de matriz entre as funções de onda  $|L, S, M_L, M_S\rangle$  se o operador

$$\mathcal{H}_{LS} = \zeta(LS)\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \quad (3.7)$$

é empregado para o acoplamento Spin-Órbita. A função  $\zeta(LS)$  descrita abaixo é a constante de acoplamento spin-órbita.

$$\zeta(LS) = \hbar^2 \int_0^\infty r^2 R_{4f}^2(r) \xi(r) dr \quad (3.8)$$

Usando teoria de perturbação de primeira ordem temos que  $\mathcal{H}_{LS}$  desdobra um único termo  $E_T$  em níveis, como segue

$$\begin{aligned} E_J &= E_T + \langle L, S, M_L, M_S | \mathcal{H}_{LS} | L, S, M_L, M_S \rangle \\ &= E_T + \frac{1}{2} \lambda \zeta_{4f}(LS) [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \end{aligned} \quad (3.9)$$

onde  $\lambda = \pm \frac{1}{2}S$  para estados com multiplicidade máxima. Para um dado par L e S, a separação entre dois níveis consecutivos é

$$E_J - E_{J-1} = \lambda \zeta_{4f}(LS)J \quad (3.10)$$

Para íons com a camada 4f menos da metade preenchida, o nível de energia mais baixo tem o menor J possível, ou seja,  $|L - S|$ , tal que  $\lambda > 0$ , enquanto que se a camada está mais da metade preenchida, o nível mais baixo terá o maior J possível, ou seja,  $|L + S|$ , tal que  $\lambda < 0$ .

### 3.1.4 A Interação Hiperfina

Se o núcleo atômico tem um momento magnético de Spin  $\mathbf{I}$ , então associado a ele existe um momento magnético  $\mu_I = g_I \mu_N I$ , onde  $g_I$  é fator giromagnético nuclear e  $\mu_N$  é o magnetón nuclear. Esse núcleo sentirá um campo magnético efetivo,  $H_{eff}$ , como consequência dos momentos angulares orbital e de spin dos elétrons 4f. Essa interação é descrita pelo hamiltoniano

$$\mathcal{H}_N = -\mu_I \cdot H_{eff} \quad (3.11)$$

Para um íon livre no qual há um acoplamento L-S, o campo efetivo precessiona rapidamente em torno do vetor momento angular total,  $\mathbf{J}$ , e com boa aproximação podemos considerar somente a componente do campo paralela a  $\mathbf{J}$ , a qual será uma constante do movimento. Isto faz o hamiltoniano da interação hiperfina reduzir-se a simples forma [2]

$$\mathcal{H}_N = A_J \mathbf{J} \cdot \mathbf{I} \quad (3.12)$$

onde  $A_J$  é a constante de estrutura hiperfina dada por

$$A_J = \begin{cases} \frac{2g_I \mu_B \mu_N}{J(J+1)} L(L+1) \langle r^{-3} \rangle; & \text{para um elétron não-S} \\ \frac{16\pi}{3} g_I \mu_N \mu_B |\psi(0)|^2; & \text{para um elétron S} \end{cases}$$

em que  $\langle r^{-3} \rangle$  é a média de  $r^{-3}$  entre funções de onda radial e  $|\psi(0)|^2$  é a densidade eletrônica na posição do núcleo. Para mais que um elétron (Não-S) e admitindo um

acoplamento do tipo Russell-Saunders, a constante hiperfina pode ser expressa da seguinte maneira

$$A_J = 2g_I\mu_N\mu_B \langle r^{-3} \rangle \langle J||N||J \rangle \quad (3.13)$$

onde os números  $\langle J||N||J \rangle$ , calculados por Elliott e Stevens [19], são dados na tabela abaixo

Íon	$\langle J  N  J \rangle$	Íon	$\langle J  N  J \rangle$
$Ce^{3+}$	$\frac{2^3 \cdot 37}{3^2 \cdot 5^2}$	$Dy^{3+}$	$\frac{2^5}{3^2 \cdot 5}$
$Pr^{3+}$	$\frac{2^3 \cdot 37}{3^2 \cdot 5^2}$	$Ho^{3+}$	$\frac{23}{2 \cdot 3 \cdot 5}$
$Nd^{3+}$	$\frac{2^2 \cdot 7 \cdot 17}{3 \cdot 11^2}$	$Er^{3+}$	$\frac{2^4 \cdot 11}{3^2 \cdot 5^2}$
$Pm^{3+}$	$\frac{2^5 \cdot 7}{3 \cdot 5 \cdot 11}$	$Tm^{3+}$	$\frac{7}{3^2}$
$Sm^{3+}$	$\frac{2^3 \cdot 61}{3^2 \cdot 5 \cdot 7}$	$Yb^{3+}$	$\frac{2^4}{3 \cdot 7}$
$Tb^{3+}$	$\frac{7^2}{2 \cdot 3^2 \cdot 5}$	-	-

Tabela 3.1: Números  $\langle J||N||J \rangle$  para os elementos da série dos lantanídeos calculados por Elliott e Stevens [19]

Nos estados fundamentais dos íons de terras raras (com exceção do íon cuja camada é metade preenchida,  $^8S_{7/2}$ ) a estrutura hiperfina é devido principalmente a contribuição orbital L. Para um íon cuja camada está metade preenchida a magnetização de spin tem simetria esférica e o momento orbital é zero. Portanto, esperaríamos que a constante hiperfina fosse nula. No entanto, na prática um valor finito é observado e isto é atribuído principalmente a efeitos de polarização de caroço, o qual produz uma densidade de spin não nula na posição do núcleo. Esse efeito introduz ao hamiltoniano um termo de contato,  $A_c$ , o qual é representado por uma expressão similar a 3.12

$$A_c = \frac{4}{3}g_N\mu_B\mu_N\chi(\mathbf{S} \cdot \mathbf{I}) \quad (3.14)$$

Aqui  $\chi$  é uma quantidade característica da densidade de spins desemparelhados no núcleo.

$$\chi = \frac{4\pi}{S} \left\langle \sum_k \delta(\mathbf{r}_k) s_{kz} \right\rangle_{S_Z=S} \quad (3.15)$$

Por exemplo, um íon de estado S (como  $\text{Gd}^{3+}$  ou  $\text{Eu}^{2+}$ ) que não apresenta elétrons desemparelhados, esperaríamos não observar contribuição orbital para o campo hiperfino. No entanto, observa-se tal campo da ordem de  $3 \times 10^5 \text{G}$  para  $\text{Gd}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{2+}$ . Esses campos são explicados supondo que as densidades  $\rho_+$  e  $\rho_-$  dos elétrons S com spins “up” e “down” respectivamente, não se cancelam no núcleo devido à polarização de caroço, ou seja, a interação de troca entre os elétrons-S e a rede de spins,  $\mathbf{S}$ , dos elétrons  $4f$  de um único íon favorece o alinhamento dos spins dos elétrons-S no sentido oposto à  $\mathbf{S}$ .

## 3.2 Íons livres em um campo magnético

Se ignorarmos a estrutura hiperfina, os níveis básicos de um íon de terra rara livre são aqueles do multipletto  $E_J$ . Ao aplicarmos um campo magnético, por conveniência na direção  $z$ , esse campo levantará os  $2J+1$  níveis degenerados. Como os íons de terras raras possuem a camada  $4f$  semi-preenchida, eles possuem um momento magnético permanente  $\vec{\mu} = -\mu_B(\mathbf{L}+2\mathbf{S})$  o qual irá interagir com  $H_z$ . O hamiltoniano dessa interação é

$$\mathcal{H}_H = -\vec{\mu} \cdot \mathbf{H} = \mu_B H_z (L_z + 2S_z) \quad (3.16)$$

O desdobramento Zeeman é muito menor que a separação de energia do multipletto (exceto para  $\text{Sm}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{2+}$ ), assim teoria de perturbação de primeira ordem é necessária para realizar tal cálculo, onde os elementos de matriz podem ser encontrados simplesmente como

$$\langle J, M_J | L + 2S | J, M'_J \rangle = g_J \langle J, M_J | J | J, M'_J \rangle \quad (3.17)$$

onde  $g_J$  é o fator de Landé. Assim, a diferença em energia entre dois níveis consecutivos do multipletto,  $\Delta E = E_{J, M'_J} - E_{J, M_J}$ , pode ser encontrada como

$$\Delta E = \langle J, M_J | \mathcal{H} | J, M'_J \rangle = g_J \mu_B H_z \langle J, M_J | J_z | J, M'_J \rangle \quad (3.18)$$

$$\Delta E = g_J \mu_B M_J H_z = E^{(1)} H_z \quad (3.19)$$

Essa diferença será a quantidade de energia necessária para que ocorram transições eletrônicas entre os dois estados. Como exemplo, verificamos essas transições ao rea-

lizamos medidas de Ressonância de Spin Eletrônico, quando a energia da microonda incidente na amostra é igual à diferença  $\Delta E$ .

### 3.2.1 A susceptibilidade magnética das terras raras

De posse dos níveis de energia calculados acima, podemos encontrar a susceptibilidade magnética a partir da função de partição canônica,  $Z$ , como segue

$$\chi = -\frac{N \sum_i \frac{\partial E_i}{\partial H} e^{-E_i/k_B T}}{H \sum_i e^{-E_i/k_B T}} \quad (3.20)$$

Exceto para  $\text{Sm}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{2+}$ , o primeiro estado excitado das terras raras é muito maior que  $k_B T$  em temperatura ambiente e, portanto, não são populados. Realizando a soma sobre  $M_J$  no estado fundamental, obtemos para a susceptibilidade

$$\chi = \frac{N g_J^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3k_B T} \quad (3.21)$$

que é a famosa lei de Curie para materiais paramagnéticos e está em muito bom acordo com os resultados experimentais da maioria das terras raras em sais.

No entanto, nos íons de  $\text{Sm}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{2+}$  a separação dos níveis é comparada com  $k_B T$  e, portanto, não somente o estado fundamental contribuirá para a susceptibilidade  $\chi$ , contribuições de segunda ordem em  $E_{J,M_J}$  serão importantes. Assim, se expandirmos o fator de Boltzmann para  $\mu H \ll K_B T$  na ausência de ordenamento magnético, a susceptibilidade fica

$$\chi = -N \frac{\sum_{J,M_J} \left\{ 2E^{(2)} - \frac{[E^{(1)}]^2}{k_B T} \right\}}{\sum_{J,M_J} e^{-E_J/k_B T}} e^{-E_J/k_B T} \quad (3.22)$$

Aqui, chama-se atenção, após o somatório sobre  $M_J$ , para o termo independente da temperatura, o chamado termo de Van Vleck, o qual pode ser escrito como

$$\frac{2N}{(2J+1)} \sum_{M_J} E^{(2)} = \frac{2N}{(2J+1)} \sum_{M_J} \left\{ \frac{|\langle J | \mathcal{H}_H | J+1 \rangle|^2}{E_J - E_{J+1}} - \frac{|\langle J | \mathcal{H}_H | J-1 \rangle|^2}{E_J - E_{J-1}} \right\} \quad (3.23)$$

Se definirmos  $F(J) = J^{-1}[(S+L+1)^2 - J^2][J^2 - (S-L)^2]$ , ficamos com

$$\frac{2N}{(2J+1)} \sum_{M_J} E^{(2)} = \frac{N \mu_B^2}{6(2J+1)} \left\{ \frac{F(J+1)}{E_J - E_{J+1}} - \frac{F(J)}{E_J - E_{J-1}} \right\} = N\alpha \quad (3.24)$$

Finalmente, precisamos somar sobre todos os valores possíveis de  $J$  tendo em vista que cada estado caracterizado por um  $J$  qualquer é  $2J+1$  degenerado. Somando os dois termos obtemos o resultado para a susceptibilidade magnética dos íons  $\text{Sm}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{2+}$ , a qual concorda muito bem com os resultados experimentais.

$$\chi = \frac{N \sum_J [g_J^2 \mu_B^2 J(J+1)/k_B T - \alpha] (2J+1) e^{-E_J/k_B T}}{\sum_J (2J+1) e^{-E_J/k_B T}} \quad (3.25)$$

### 3.3 Férmions pesados

O termo férmion pesado foi usado por Steglich em 1976 para descrever excitações eletrônicas em uma nova classe de compostos intermetálicos contendo terras raras em que a densidade eletrônica era mil vezes maior que a do cobre. Essa nova classe de materiais é um típico exemplo em que os efeitos de fortes correlações eletrônicas são essenciais para a determinação das propriedades físicas do material, as quais se manifestam mais pronunciadamente no calor específico e na susceptibilidade de spin. O coeficiente de calor específico eletrônico,  $\gamma_{el} = C/T$ , e a susceptibilidade de Pauli,  $\chi_{Pauli}$ , são grandes quando comparados com os valores observados nos metais comuns, porém, a razão de Wilson entre essas duas quantidades permanece da ordem da unidade. Então é possível quantificar esse efeito através da teoria de líquido de Fermi de Landau simplesmente olhando o sistema de duas maneiras possíveis: possuindo uma grande densidade de estados ou uma massa efetiva dos portadores muito elevada, a qual é, na maioria dos casos, da ordem de duas ou três vezes maior que a massa do elétron.

Sistemas formando férmions pesados podem ser divididos em duas classes com características distintas [1], são elas:

- Formada por elétrons de condução de orbitais atômicos ‘s’, ‘p’ ou ‘d’ e movem-se através da rede formando bandas largas.
- Formada por elétrons dos orbitais mais internos ‘f’.

Na segunda classe a hibridização com os elétrons de condução é fraca devido ao fato de os elétrons ‘f’ manterem suas características essencialmente iônicas mesmo na rede

periódica. Assim a interação elétron-elétron entre os elétrons ‘f’ no mesmo íon é a maior escala de energia do sistema seguida pelo acoplamento segundo as regras de Hund.

Em termos gerais, existem duas situações qualitativamente diferentes. No primeiro caso, uma configuração iônica, mais conhecida como configuração  $f^n$ , tem mais baixa energia que as outras (por exemplo  $f^{n\pm 1}$ ) e, portanto, deve ser tratada como perturbação. O segundo caso apresenta as configurações  $f^n$  e  $f^{n-1}$  quase degeneradas, devido à hibridização, dentro da escala de energia da largura do nível  $f$  ressonante. O primeiro caso é conhecido como regime Kondo e o segundo é chamado de regime de valência mista. No regime de valência mista as transições entre duas configurações diferentes ocorrem mais rápido que no efeito Kondo resultando em uma maior energia cinética dos elétrons  $f$ . Por outro lado, os férmions pesados são formados no regime Kondo, onde a mobilidade dos elétrons  $f$  é reduzida. Nesse processo, um íon magnético livre com uma susceptibilidade magnética de Curie em altas temperaturas, está tão fortemente correlacionado com os elétrons vizinhos que seu spin é compensado, dentro de um estado singleto pelos spins do mar de condução e finalmente forma um centro espalhador sem spin em baixas temperaturas e baixos campos magnéticos. No efeito Kondo, esse processo de compensamento do spin é contínuo e tem lugar uma vez que o campo magnético, ou a temperatura cai abaixo de uma escala de energia característica denominada temperatura Kondo,  $T_K$ . Em temperaturas mais altas que a escala mencionada acima, os férmions pesados comportam-se quase como spins localizados independentes, porém quando a temperatura cai abaixo dessa escala, os spins localizados acoplam-se com os elétrons de condução e, após cruzar uma região de comportamento anômalo, os férmions pesados são formados apresentando vários tipos diferentes de estados fundamentais.

Assim, as interações antiferromagnéticas entre spins localizados e os elétrons de condução dão origem ao fenômeno do efeito Kondo, no qual em baixas energias compensam o spin do elétron localizado, tornando-o assim, uma partícula sem spin. O modelo de Anderson descreve uma impureza magnética em um metal não magnético e tem como caso particular o modelo Kondo, onde a impureza apresenta uma valência

inteira e um momento magnético diferente de zero. O hamiltoniano que descreve essa interação é descrito por

$$H = H_c + H_K = \sum_{\vec{k}\sigma} \epsilon_k c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\sigma} + J\vec{\sigma}(0) \cdot \vec{S}_f \quad (3.26)$$

Aqui temos uma soma explícita sobre os índices de spins dos elétrons,  $\sigma$ , no termo de interação. O primeiro termo descreve os elétrons de condução, com os  $c_{\vec{k}\sigma}$  sendo os operadores aniquilação (com momentum  $\vec{k}$  e spin  $\sigma$ ) e o segundo, descreve a interação induzida por flutuações virtuais de carga (interação dos elétrons de condução com os momentos locais), onde  $\vec{S}$  representa o spin da impureza magnética com

$$[S^a, S^b] = i\epsilon^{abc} S^c \quad (3.27)$$

e  $\vec{\sigma}(0)$  o operador densidade de spin dado por

$$\vec{\sigma}(0) = \frac{1}{N} \sum_{k,k'} c_{k,\alpha}^\dagger \vec{\sigma}_{\alpha,\beta} c_{k',\beta} \quad (3.28)$$

com  $N$  sendo o número de sítios da rede.

O sinal da interação (antiferromagnética) de troca,  $J_{fs}$ , no hamiltoniano Kondo é a origem da física do compensamento do spin no efeito Kondo. A constante de acoplamento é dada por

$$J_{fs} = 2V^2[1/|\epsilon_f| + 1/(\epsilon_f + U)] > 0 \quad (3.29)$$

onde  $V$  são os elementos da matriz de hibridização e  $U$  é a interação de Coulomb associada a dois elétrons num mesmo orbital.

Portanto, o efeito Kondo de impureza única descreve o processo no qual um íon magnético livre está tão fortemente correlacionado com os elétrons vizinhos que ele torna-se compensado dentro de um estado singleto pelos spins do mar de condução. Tal compensamento dos momentos magnéticos atua como um forte potencial espalhador para os elétrons, resultando em um aumento na resistividade produzida pelos íons magnéticos isolados.

Para generalizarmos o modelo de impureza única (descrito através do modelo de Anderson) para uma rede Kondo, é importante notar que para uma rede de impurezas tipo Kondo, a dependência  $\log(T)$  da resistividade domina até certa temperatura conhecida como temperatura de coerência na qual a contribuição magnética passa por um máximo e começa a diminuir até apresentar um comportamento tipo líquido de Fermi em baixas temperaturas.

### 3.3.1 Rede Kondo

Até agora consideramos o modelo de Anderson para descrever as propriedades de uma única impureza num ambiente metálico. Agora descreveremos as propriedades de materiais nos quais os íons das impurezas estão dispostos em uma rede cristalina, generalizando o modelo de impureza única de Anderson para obter o modelo de Anderson periódico.

$$H = \sum_{\vec{k}\sigma} \epsilon_k c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\sigma} + \epsilon_f \sum_{i\sigma} f_{i\sigma}^\dagger f_{i\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow}^f n_{i\downarrow}^f + V \sum_{i\sigma} (f_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} + H.c.) \quad (3.30)$$

onde  $\sigma = \uparrow, \downarrow$  é o índice de spin,  $n_{i\sigma}^f = f_{i\sigma}^\dagger f_{i\sigma}$  e, novamente,  $V$  representa os elementos da matriz de hibridização e  $U$  a interação de Coulomb. O primeiro termo representa o processo de salto dos elétrons de condução com  $\epsilon_f$  sendo a energia atômica do nível  $f$ .

Quando consideramos um único orbital  $f$  em um único sítio, o hamiltoniano 3.30 reduz-se ao modelo de Anderson para uma única impureza. No regime Kondo, cada orbital  $f$  é ocupado por um único elétron, *up* ou *down*, enquanto sítios vazios e duplamente ocupados entram somente no problema de estados virtuais. Portanto, a física de baixas energias do modelo de Anderson periódico deve ser descrita por um modelo efetivo no qual os graus de liberdade dos elétrons  $f$  são representados por spins localizados. Esse tipo do modelo efetivo é obtido por teoria de perturbação de segunda ordem com respeito a  $V$ .

$$H = \sum_{\vec{k}\sigma} \epsilon_k c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\sigma} + J_{fs} \sum_i \vec{S}_i \cdot \vec{s}_i \quad (3.31)$$

onde a constante de acoplamento,  $J_{fs}$ , é descrita em termos dos parâmetros de Anderson via equação 3.29.

Um líquido de Fermi em baixas temperaturas pode também sobreviver no limite de grandes valores de  $U$ , o qual é o caso da rede Kondo. Isso exige que os momentos locais sejam compensados pela generalização do efeito Kondo para a rede. O líquido de Fermi resultante, formado abaixo de uma temperatura de coerência,  $T_{coh}$ , terá um volume de Fermi contendo ambos elétrons de condução e momentos locais. O compensamento dos momentos locais exigido pelo comportamento líquido de Fermi da rede Kondo, disputa com as interações entre momentos locais, tais interações podem ser devido à interação de troca entre os orbitais  $f$ , mas são também geradas devido à polarização dos elétrons de condução. Esta interação indireta, conhecida como interação de Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida ou simplesmente interação RKKY é dada em mais baixa ordem em  $J_{fs}$  por

$$H_{RKKY} = \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (3.32)$$

com

$$J_{ij} = \eta_0 J_{fs}^2 F(k_F R_{ij}) \quad (3.33)$$

onde  $F(x) = (x \cos x - \text{sen} x)/x^4$ ,  $R_{ij}$  é a distância entre os sítios  $i, j$  da rede e  $\eta_0$  é a densidade de estados da banda de condução para  $J_{fs} = 0$ . Essa competição entre as interações do tipo Kondo e do tipo RKKY em uma rede de íons Kondo é descrita através do modelo de Doniach.

### 3.3.2 Modelo de Doniach

Doniach propôs então que um metal tipo férmion pesado é uma rede de Kondo densa, no qual todos os momentos localizados individuais da rede sofrem o efeito Kondo. Nessa teoria, cada íon é magneticamente compensado pelo mar de condução. A competição entre o acoplamento Kondo e a interação RKKY determinará o estado fundamental do material. Essa competição pode ser visualizada em um diagrama de fase representando o comportamento de uma rede de Kondo, conhecido como diagrama de Doniach (Fig.

3.6). Em sistemas densos, a interação RKKY tipicamente dá o surgimento do estado magneticamente ordenado com uma temperatura de Néel,  $T_N$ , da ordem de  $J_{fs}^2 \eta$ . Os materiais férmions pesados escapam desse fato em alguns casos. Doniach argumentou que existem duas escalas de energia importantes na rede de Kondo, a temperatura de um único íon Kondo,  $T_K$ , e a temperatura de interação entre íons localizados,  $T_{RKKY}$ , as quais são dadas por

$$T_K \sim D \exp(-1/2J_{fs}\eta) \quad (3.34)$$

$$T_{RKKY} \sim J_{fs}^2 \eta \quad (3.35)$$

Assim, quando  $J_{fs}\eta$  é pequeno (menor que um valor crítico,  $J_{fs}\eta_c$ ),  $T_{RKKY}$  é a maior

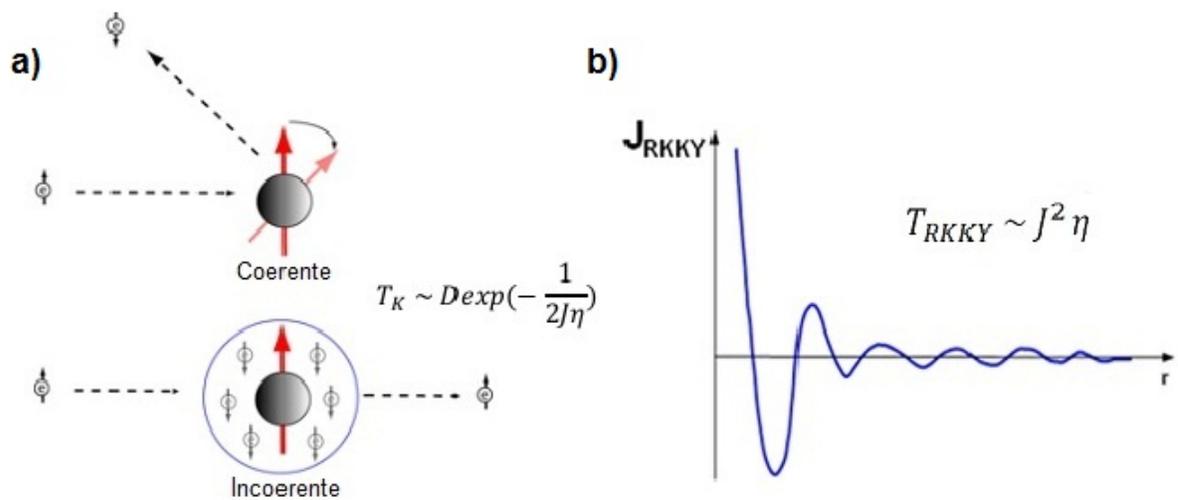


Figura 3.5: a) Representação esquemática da interação Kondo. b) Gráfico mostrando o comportamento da interação RKKY em função da distância entre os sítios,  $r$ .

escala e um estado antiferromagnético é formado, porém quando  $J_{fs}\eta$  é grande (maior que o valor crítico,  $J_{fs}\eta_c$ ) a temperatura Kondo é a maior escala e, portanto, um estado fundamental tipo rede de Kondo torna-se estável. Neste estado paramagnético, cada sítio espalha elétrons com uma mudança na fase de  $\sim \pi/2$ . O teorema de Bloch então assegura que o espalhamento elástico em cada sítio atua coerentemente formando uma banda renormalizada de largura  $\sim T_K$ . A interface entre o efeito Kondo e a interação RKKY depende da força da constante de acoplamento,  $J_{fs}$ , da densidade de estados dos elétrons de condução,  $\eta$ , e da dimensionalidade em questão.

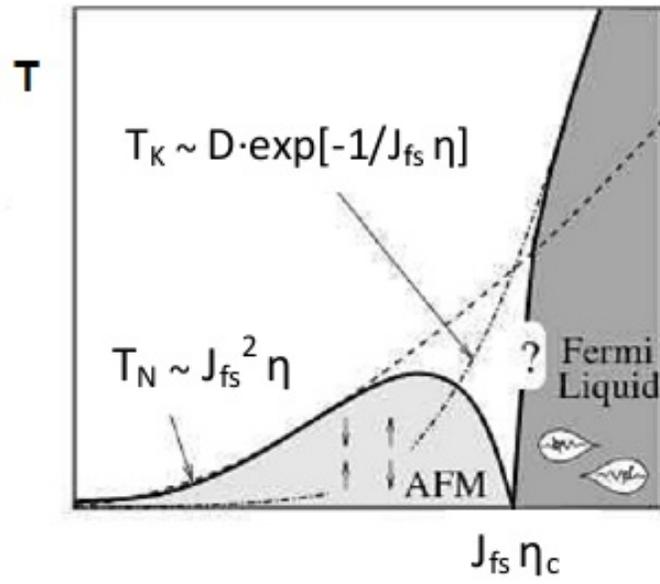


Figura 3.6: Diagrama de Doniach mostrando a competição entre as interações Kondo e RKKY [20, 21].

# Capítulo 4

## Descrição das Amostras

### 4.1 A amostra $\text{YbAlB}_4$

$\text{YbAlB}_4$  é um sistema com duas fases iso-estequiométricas com estruturas distintas, uma centro-simétrica ( $\beta$  -  $\text{YbAlB}_4$ ) e outra não centro-simétrica ( $\alpha$  -  $\text{YbAlB}_4$ ) no qual os planos de boro são distorcidos com relação a fase  $\beta$ . As duas fases apresentam efeitos de fortes correlações eletrônicas, evidenciando um comportamento tipo férmion pesado em baixas temperaturas com coeficientes de calor específico eletrônico de aproximadamente  $130 \text{ mJ/mol}\cdot\text{K}^2$  para a fase  $\alpha$  e  $300 \text{ mJ/mol}\cdot\text{K}^2$  para a fase  $\beta$  [22, 23].

#### 4.1.1 $\beta$ - $\text{YbAlB}_4$

A fase  $\beta$  desse composto foi o primeiro composto férmion pesado à base de itérbio a apresentar supercondutividade (SC) com  $T_c=80\text{mK}$ , como pode ser visto no gráfico da figura 4.2 (A amostra C é de baixa qualidade,  $\text{RRR} \sim 70$ , e não apresenta supercondutividade até  $T \sim 30\text{mK}$ ) [24]. Também exibe um comportamento não-líquido de Fermi (NFL), em contraste com a maioria dos compostos férmions pesados que apresentam predominantemente comportamento de líquido de Fermi (FL), cuja dependência da resistividade com a temperatura segue  $T^{3/2}$  e a susceptibilidade diverge com  $T^{-1/2}$ . É um raro exemplo de metal puro que tem um ponto crítico quântico (QCP) sem sintonização externa, ou seja, sem aplicação de campo magnético ou qualquer outro parâmetro.

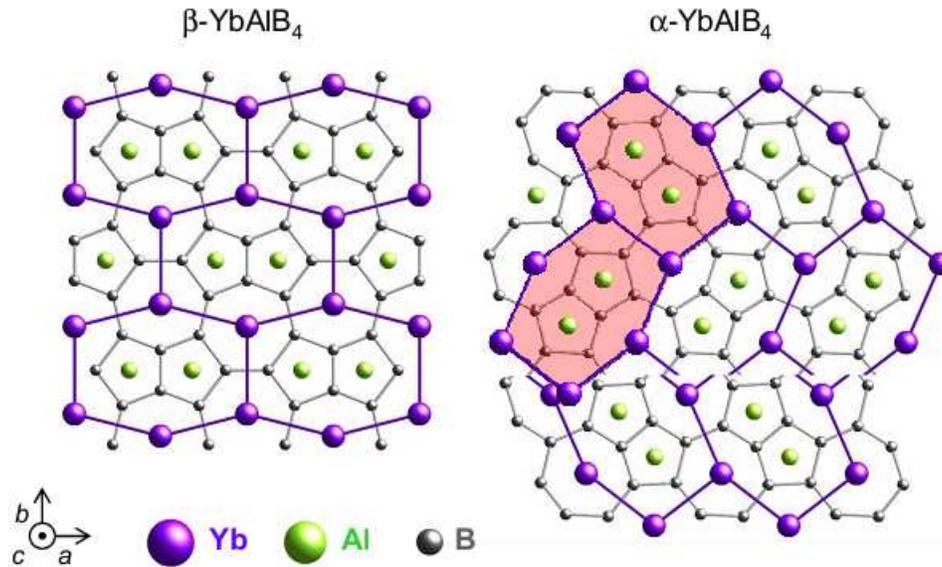


Figura 4.1: Estrutura cristalina das fases ( $\alpha$ ,  $\beta$ ) -  $\text{YbAlB}_4$  as quais são formadas por arranjos de hexágonos retos e distorcidos de átomos de Yb, respectivamente. As células unitárias de ambas as fases são ortorrômbicas formadas por planos de B intercalados por uma camada de Al/Yb [29].

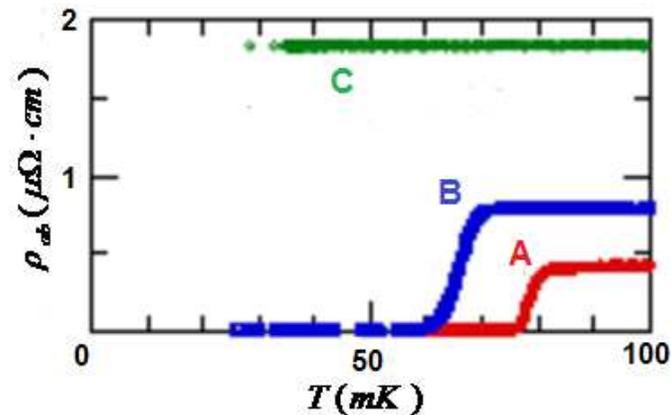


Figura 4.2: Dependência com a temperatura da resistividade no plano  $ab$  de três amostras do composto  $\beta$  -  $\text{YbAlB}_4$  abaixo de 100mK. As amostras A e B apresentam supercondutividade enquanto que a amostra C, de má qualidade, não apresenta SC [24].

Um campo magnético externo rapidamente induz um cruzamento para a região FL, ou seja, a resistividade seguindo uma lei  $T^2$  e ambas a susceptibilidade magnética,

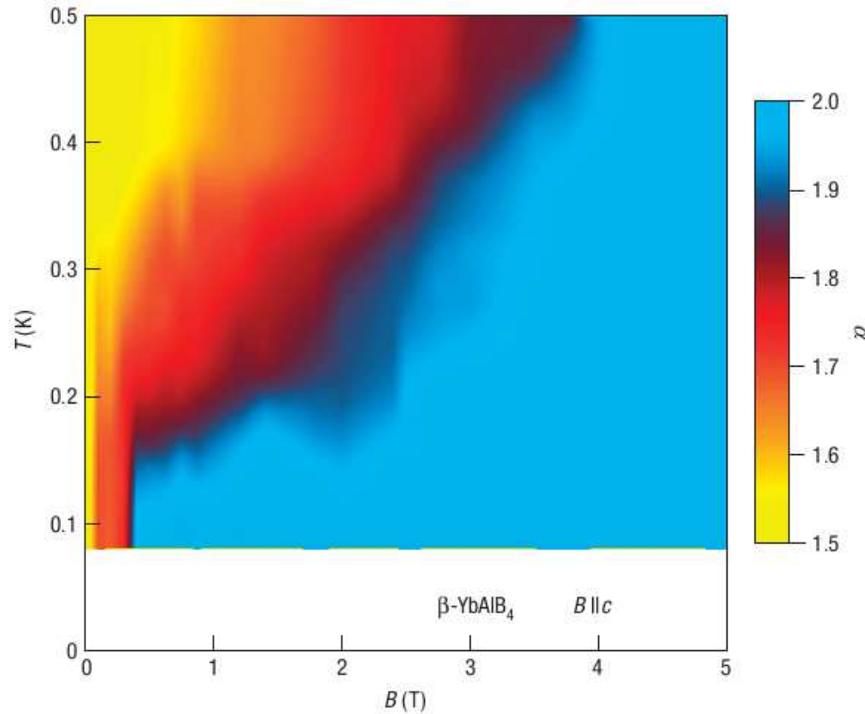


Figura 4.3: Diagrama de fase do composto  $\beta$ -YbAlB<sub>4</sub> mostrando o comportamento NFL (em amarelo) assim como a região de cruzamento (em vermelho) para um comportamento FL (em azul) calculado através da resistividade no plano ab,  $\Delta\rho = \rho(T) - \rho(0) \propto T^\alpha$  [22].

$\chi(T)$ , e a parte magnética do calor específico,  $C_M/T$ , saturam em baixas temperaturas. Nesse composto, uma simetria não usual heptagonal do sítio do itérbio com átomos de boro em sua vizinhança favorece uma configuração de alto spin  $|J = 7/2, m_J = \pm 5/2\rangle$  no qual os elétrons  $f$  carregam um grande momento angular orbital não compensado. A estrutura cristalina da amostra  $\beta$ -YbAlB<sub>4</sub> é ortorrômbica (grupo espacial Cmmm), cujos parâmetros de rede são:  $a = 0.73080$  nm,  $b = 0.93150$  nm e  $c = 0.34980$  nm. Os átomos de itérbio formam uma rede honeycomb, sanduichada entre camadas de átomos de boro e com os átomos de itérbio situados entre dois anéis heptagonais de boro. Na simulação mostrada da figura 4.5 foi suposto que os átomos de itérbio estão em uma configuração nominal  $4f^{13}$ , ou seja, Yb<sup>3+</sup> com momento angular total  $J=7/2$  [25]. A constante de Curie e a anisotropia de Ising da susceptibilidade magnética tiradas da

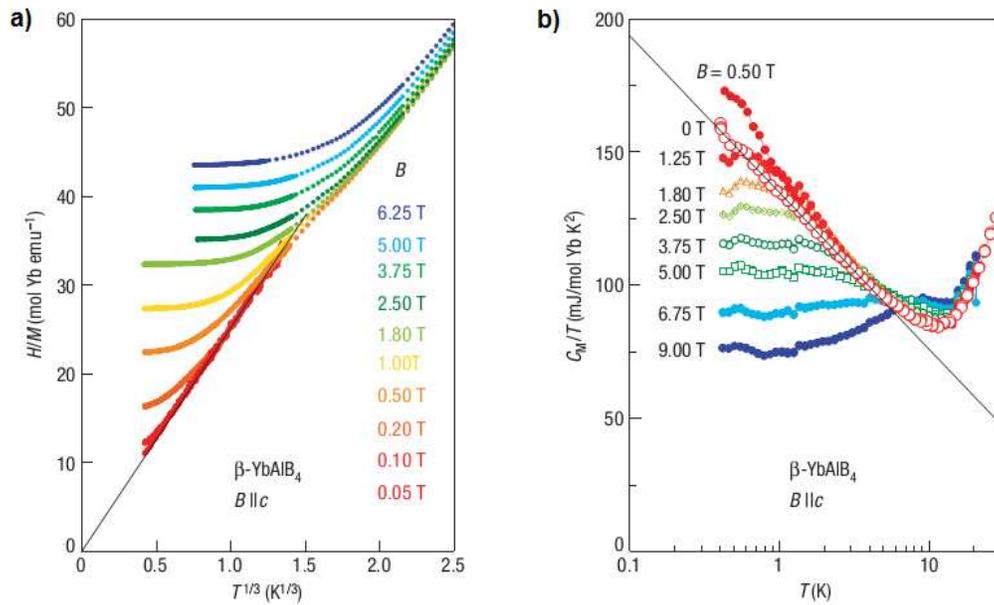


Figura 4.4: Os gráficos a) e b) mostram os comportamentos da susceptibilidade magnética e da parte magnética do calor específico, respectivamente, em função da temperatura para vários campos magnéticos aplicados. Pode-se perceber a passagem de um comportamento NFL para FL sistematicamente com o aumento do campo magnético aplicado [22].

figura 4.6 para  $\beta$ -YbAlB<sub>4</sub> são consistentes com um estado fundamental dubleto para o Yb<sup>3+</sup>,  $|J = 7/2, m_J = \pm 5/2\rangle$  [27]. O estado fundamental de Ising é também consistente com o grande fator  $g$  anisotrópico observado nesse trabalho de Doutorado em medidas de Ressonância de Spin Eletrônico [28].

Todos os férmions pesados intermetálicos que apresentam criticalidade quântica têm valores inteiros ou quase inteiros de valência, o qual estabiliza seus momentos locais. Assim, uma rede de Kondo é caracterizada por uma pequena escala característica de temperatura,  $T_0$ , abaixo da qual os momentos são compensados para formar um líquido de Fermi pesado paramagnético. Vários tipos de ordem, tais como supercondutividade e antiferromagnetismo (AFM), competem com o estado líquido de Fermi pesado levando à criticalidade quântica (por exemplo, o composto YbRh<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>). Em contraste, compostos com valência intermediária apresentam uma escala muito maior de temperatura, abaixo

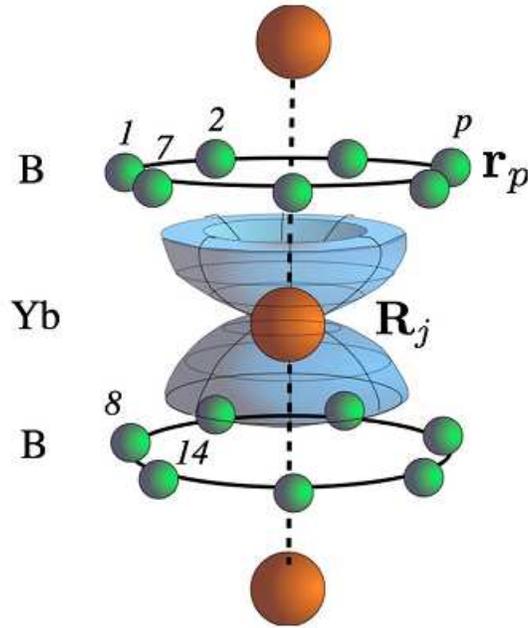


Figura 4.5: Estrutura mostrando a simetria heptagonal dos íons de  $\text{Yb}^{3+}$  (esferas vermelhas) em  $\beta\text{-YbAlB}_4$  entre os planos de boro (esferas verdes). A superfície em azul é a distribuição orbital do estado  $m_j = \pm 5/2$  [25].

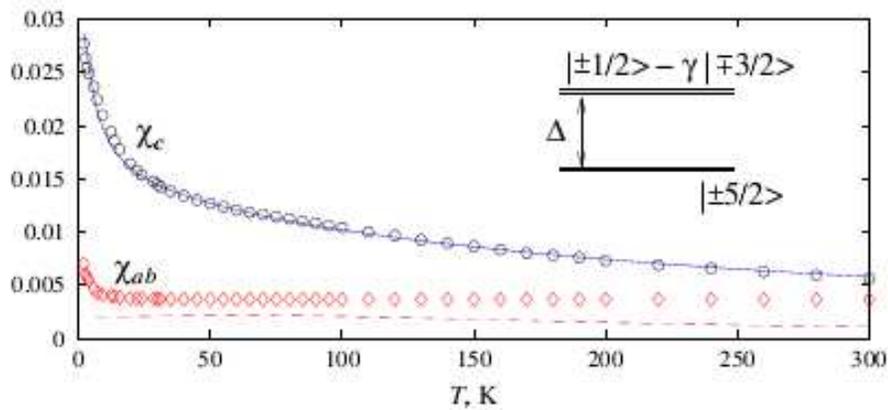


Figura 4.6: Curvas teóricas (linhas) para os dados experimentais (círculos) de  $\chi_c(T)$  e  $\chi_{ab}(T)$  no intervalo de 5 - 300K [27].

da qual tipicamente comportam-se como líquidos de Fermi com massas efetivas das quase-partículas moderadas e sem competição de ordem (por exemplo  $\text{YbAl}_3$  com valor não inteiro,  $\text{Yb}^{+2.71}$ , é caracterizado por  $T_0 \sim 300\text{K}$ ). Nesse sentido, aparece uma intrigante característica em  $\beta\text{-YbAlB}_4$ : apresenta criticalidade quântica mesmo com

uma escala de temperatura da ordem de  $T_0 \sim 250\text{K}$ , obtida do pico de coerência no gráfico da resistividade em função da temperatura, é duas ou três ordens de grandeza maior que os materiais críticos quânticos conhecidos [29] e ainda apresentando natureza de flutuação de valência,  $\text{Yb}^{+2.75}$  [30].

#### 4.1.2 $\alpha$ - $\text{YbAlB}_4$

Para tentar entender a questão de criticalidade quântica no composto  $\beta$ - $\text{YbAlB}_4$ , é útil compará-lo com seu polimorfo  $\alpha$ - $\text{YbAlB}_4$ , o qual tem estrutura cristalina também ortorrômbica (grupo espacial  $\text{Pbam}$ ) com parâmetros de rede  $a = 0.59220$  nm,  $b = 1.14730$  nm e  $c = 0.35060$  nm. Em baixas temperaturas, o coeficiente de calor específico eletrônico é da ordem de  $130$  mJ/mol  $\text{K}^2$ , o que indica que o estado fundamental é um líquido de Fermi pesado em contraste com  $\beta$  -  $\text{YbAlB}_4$ . Ambos os sistemas apresentam comportamento de rede de Kondo com uma escala de temperatura característica de  $T^* \sim 8\text{K}$  em adição a uma escala de flutuações de valência  $\sim 200\text{K}$ . A forte ani-

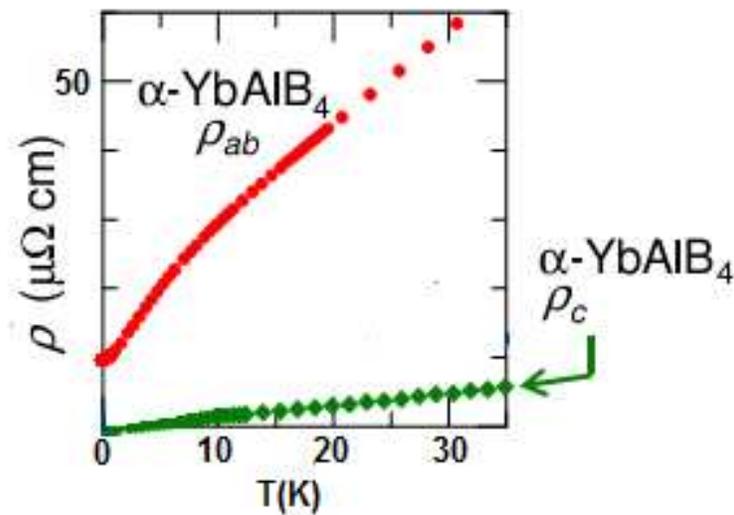


Figura 4.7: Dependência com a temperatura da resistividade no plano  $ab$  e no eixo  $c$  da amostra  $\alpha$  -  $\text{YbAlB}_4$  [31].

sotropia da resistividade sugere que o acoplamento entre os íons  $4f$  e os elétrons de condução é muito mais forte no plano  $ab$  que no eixo  $c$ . Muitos autores consideram essa

forte anisotropia na hibridização a chave para entender o mecanismo de formação dos férmions pesados assim como o comportamento Kondo apresentado em certos materiais com valência intermediária.

Esse composto apresenta um máximo na curva da derivada da magnetização em função da temperatura,  $-dM/dT$ , exatamente em  $T^*$  indicando um cruzamento do comportamento de momento local para um líquido de Fermi caracterizado pela parte magnética do calor específico dividido pela temperatura ser uma constante abaixo de  $T^*$  [29] ao contrário da fase  $\beta$  que tem comportamento divergente tipo  $\ln T$  em baixas temperaturas, indicando criticalidade quântica. Abaixo dessa temperatura os elétrons 4f na fase  $\alpha$  são completamente blindados pelos elétrons de condução enquanto que na fase  $\beta$  eles podem sobreviver até bem mais baixas temperaturas e assim produzir criticalidade quântica. A partir de 8K as duas fases têm comportamentos coincidentes no calor específico e também na susceptibilidade magnética (tipo Curie) indicando a presença de momentos locais em ambas as fases. A diferença entre elas ocorre exatamente abaixo de  $T^*$ . Em altas temperaturas, acima de  $\sim 10K$ ,  $C_M/T$  em  $\alpha$  -  $YbAlB_4$  coincide com o comportamento  $\ln T$  de  $\beta$  -  $YbAlB_4$  (ver fig. 4.8). A partir dessas curvas estima-se a escala de temperatura característica de hibridização do sistema,  $T_0$ , através do ajuste da curva com  $C_M/T = (S_0/T_0)\ln(T_0/T)$  no ponto onde  $S_m$  alcança  $R \cdot \ln(2)$  (a entropia do estado fundamental dubleto). Esse valor para a fase  $\alpha$  foi encontrado com sendo  $T_0 \sim 160 \pm 20K$  (ver fig. 4.9) o qual é consistente com valores estimados para compostos de valência intermediária. O comportamento da susceptibilidade magnética assim como a anisotropia de Ising apresentada na fase  $\beta$  é também seguido na fase  $\alpha$  quando baixamos a temperatura até  $\sim 8K$ . Abaixo dessa temperatura os dois sistemas apresentam comportamentos completamente diferentes, enquanto a fase  $\beta$  continua a divergir devido à criticalidade quântica, a fase  $\alpha$  mostra uma saturação indicando a formação de um líquido de Fermi. Além disso, o comportamento do tipo Curie-Weiss  $\chi = C/(T + \theta_{CW})$  é observado para  $T > 150K$  com  $\theta_{CW} = 110$  e  $108K$  para as fases  $\alpha$  e  $\beta$ , respectivamente. Essas observações sugerem a existência de momentos locais abaixo de  $T_0 \sim 200K$  e permanecendo possivelmente até  $T^* \sim 8K$ .

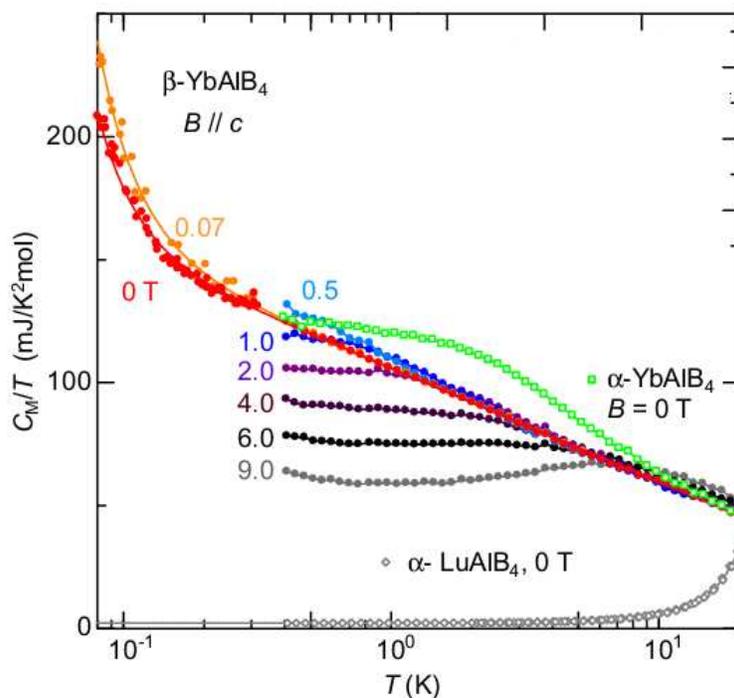


Figura 4.8: Dependência com a temperatura da parte magnética do calor específico da amostra  $\alpha$  -  $\text{YbAlB}_4$  para vários valores de campo magnético aplicado. Também para comparação foi adicionado os compostos  $\beta$  -  $\text{YbAlB}_4$  e  $\alpha$  -  $\text{LuAlB}_4$ , ambos a campo zero [31].

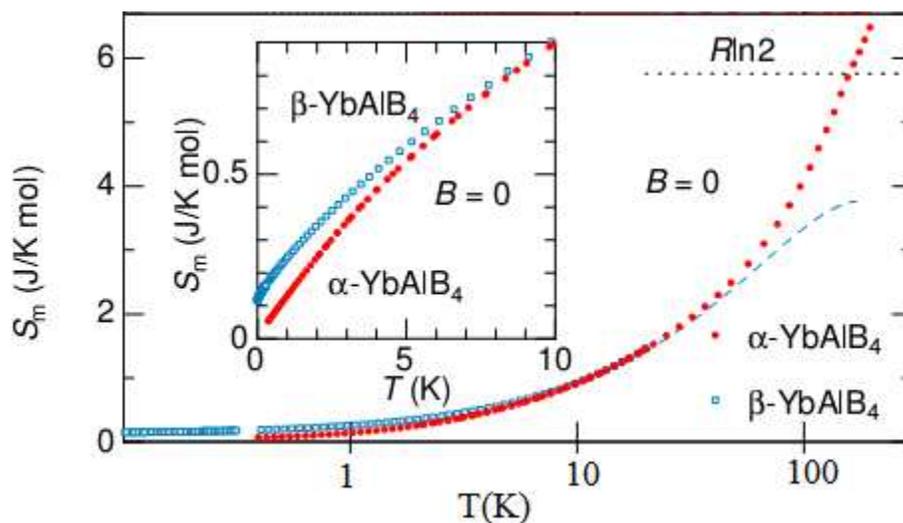


Figura 4.9: Parte magnética da entropia,  $S_m$ , obtida a partir da integral da curva de  $C_m/T$  mostrando o ponto onde a amostra  $\alpha$  -  $\text{YbAlB}_4$  cruza o valor  $R \ln 2$  [31].

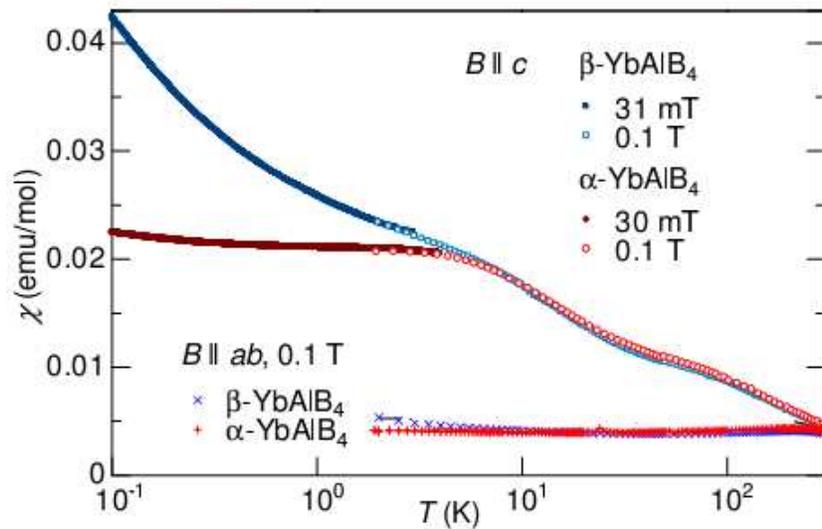


Figura 4.10: Dependência com a temperatura da susceptibilidade magnética d.c. medida com o campo aplicado no plano  $ab$  e ao longo do eixo  $c$  de ambos  $\alpha$  e  $\beta$  -  $\text{YbAlB}_4$  [31].

## 4.2 A amostra $\alpha\text{-YbAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{B}_4$

Também foram feitas medidas em algumas amostras monocristalinas da fase  $\alpha$ , substituindo ferro no sítio do alumínio. Essa substituição não causou nenhuma mudança estrutural no composto, porém induziu uma ordem magnética do tipo AFM com  $T_N$  entre 7K e 9K. As amostras com Fe ainda apresentaram forte anisotropia magnética como podemos ver na figura 4.11, a susceptibilidade magnética no eixo  $c$  é fortemente dependente de  $T$  enquanto que no plano  $ab$  é quase independente de  $T$  [32]. A componente de  $\chi(T)$  no eixo  $c$  começa a estabilizar abaixo de  $T^*=8\text{K}$ , o que indica o início do estado líquido de Fermi. Nesse gráfico também observa-se uma distinção entre as curvas para as seqüências Field Cooling (FC) e Zero-Field Cooling (ZFC) sendo que a anomalia mais acentuada é no plano  $ab$  indicando que nesse plano existe uma componente ferromagnética. No gráfico vemos também que o composto de referência à base de lutécio apresenta diamagnetismo, ou seja, os íons de Fe são não-magnéticos e, portanto, não apresentam interação magnética de longo alcance. Assim, a ordem magnética no composto  $\alpha\text{-YbAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{B}_4$  ocorre entre os momentos magnéticos dos átomos de itérbio.

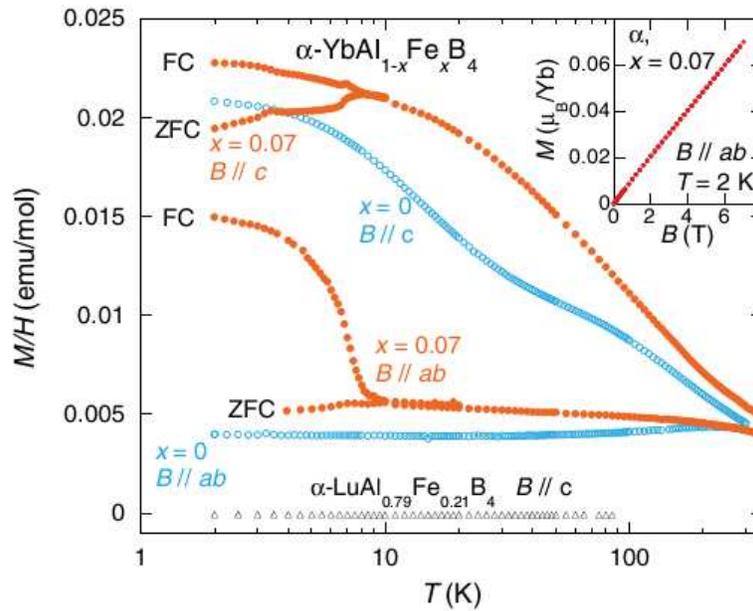


Figura 4.11: Dependência com a temperatura da susceptibilidade no plano  $ab$  e do eixo  $c$  para  $\alpha\text{-YbAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{B}_4$  ( $x=0$  em azul e  $x=0.07$  em laranja) medidas em um campo de 10 mT. As medidas no composto de referência  $\alpha\text{-LuAl}_{0.79}\text{Fe}_{0.21}\text{B}_4$  em campo de 1T são mostradas nos triângulos abertos [32].

Além disso, a forte histerese magnética das curvas FC e ZFC do plano  $ab$  indicam que existe uma componente FM no plano, porém, muito pequena pois não aparece na curva de  $M \times B$  do gráfico do “inset” da figura.

### 4.3 A amostra $\text{AlB}_2$

A família dos compostos diboretos vem sendo intensamente estudada pela comunidade científica após a descoberta de supercondutividade em  $\text{MgB}_2$  com a maior temperatura crítica dentre os compostos que apresentam supercondutividade convencional ou BCS, com  $T_c=39\text{K}$  [33]. Essa temperatura de transição supercondutora é sistematicamente diminuída ao substituir Mg por Al na rede cristalina, de maneira que para um conteúdo de aproximadamente 10% de Al esse material não mais apresenta supercondutividade [34], o que indica que nosso composto  $\text{AlB}_2$  é um metal normal. Assim, é interes-

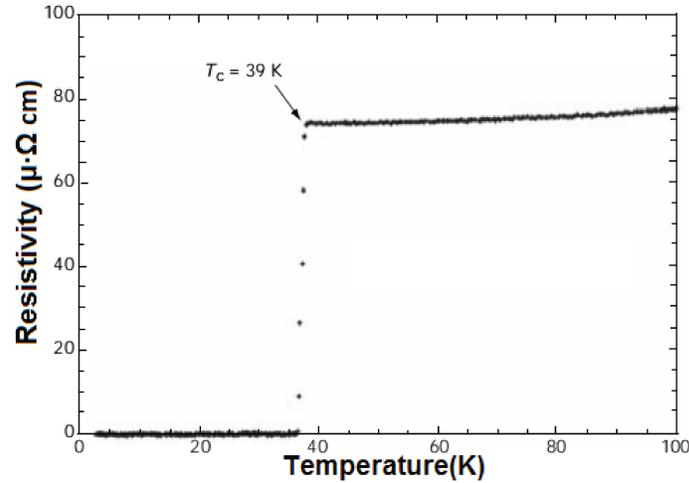
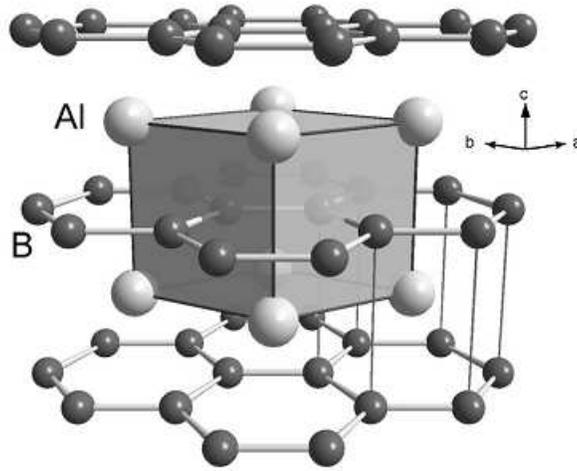


Figura 4.12: Dependência com a temperatura do composto  $\text{MgB}_2$  mostrando a transição supercondutora em  $T_c=39\text{K}$  [33].

sante observarmos com mais detalhes algumas propriedades do composto  $\text{MgB}_2$ . Sua estrutura cristalina é hexagonal com parâmetros de rede  $a=3.08\text{\AA}$  e  $c=3.52\text{\AA}$  e grupo espacial  $P6/mmm$ . Os átomos de boro são arranjados em camadas bidimensionais com uma camada de magnésio entre elas de tal maneira que cada átomo de Mg está localizado no centro de hexágonos formados por boros e doam seus elétrons para os planos de boros similarmente ao grafite. Outra similaridade com o grafite é a estrutura de camadas, ou seja, cada átomo de boro é equidistante de outros três boros.

O composto  $\text{AlB}_2$ , cujos parâmetros de rede são  $a=3.01\text{\AA}$  e  $c=3.24\text{\AA}$ , possui a mesma estrutura cristalina e o mesmo grupo espacial que  $\text{MgB}_2$  com planos rígidos de boro em uma rede honeycomb separada por camadas de alumínio hexagonais de pacote fechado (hcp). Embora o comprimento da ligação B-B no plano  $ab$  seja similar para esses dois compostos, a separação entre os planos de B (eixo  $c$ ) em  $\text{MgB}_2$  é significativamente maior que em  $\text{AlB}_2$  e muito maior que a distância B-B no plano [36]. Enquanto que existe uma transição de fase supercondutora em  $\text{MgB}_2$ , o comportamento metálico em baixas temperaturas da resistividade de  $\text{AlB}_2$  apresenta efeitos de fraca localização. Nessa classe de diboretos, a principal interação é a elétron-fônon. Esse

Figura 4.13: Estrutura cristalina de  $\text{AlB}_2$  [35]

comportamento é descrito, segundo R. Lal *et al.* [36], por

$$\rho(T) = \rho_0 + A \frac{T^5}{\theta_D^4} \int_0^{\theta_D/T} \frac{z^5}{(e^z - 1)(1 - e^{-z})} dz - B \ln T \quad (4.1)$$

O primeiro termo dá a contribuição para a resistividade devido às impurezas presentes no sistema. O segundo surge devido à interação elétron-fônon, onde  $A$  é uma constante independente de ambos  $T$  e  $\theta_D$ . O terceiro termo é devido à fraca localização, onde  $B$  é também uma constante. Enquanto  $A$  fornece informações da interação elétron-fônon, a constante  $B$  fornece informação sobre a fraca localização. Vale salientar que um conjunto de parâmetros,  $\rho_0$ ,  $A$ ,  $\theta_D$  e  $B$ , de uma dada amostra é único, tal que a curvatura em baixas temperaturas depende de  $A/\theta_D^4$  e a parte linear de altas temperaturas depende somente de  $A$ .

Sistema	$\rho_0$ ( $\mu\Omega \text{ cm}$ )	$A$ ( $\mu\Omega \text{ cm}$ )	$\theta_D$ (K)	$B$ ( $\mu\Omega \text{ cm}$ )
$\text{AlB}_2$	26.8	0.8	670	0.02

Tabela 4.1: Conjunto de parâmetros de  $\text{AlB}_2$  tirados do ajuste da curva de  $\rho(T)$  [36].

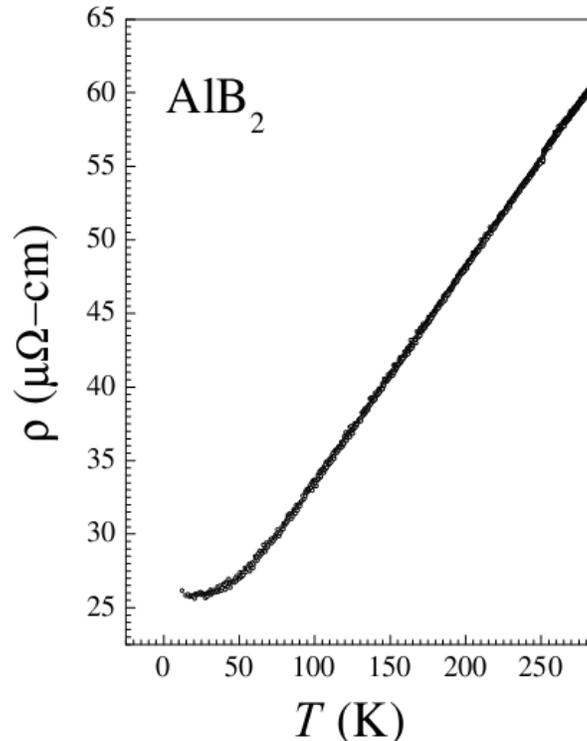


Figura 4.14: Curva de  $\rho(T)$  para a amostra  $\text{AlB}_2$  mostrando um comportamento metálico típico [36].

#### 4.4 A amostra FeSi

FeSi é um semicondutor de elétrons correlacionados que possui um “*gap*” estreito da ordem de 0.05 eV. Este composto possui propriedades físicas semelhantes aos compostos de terras raras, conhecidos como Isolantes Kondo (IK), os quais apresentam um “*gap*” resultante das correlações eletrônicas. Por esse motivo, muitos consideram o FeSi um análogo 3d de um IK. Dentre as interessantes propriedades do FeSi podemos destacar o coeficiente de calor específico eletrônico,  $\gamma$ , de aproximadamente 38 mJ/mol·K<sup>2</sup>, indicando a presença de correlação eletrônica. Além disso, experimentos Mössbauer revelam que não existe nenhuma ordem magnética de longo alcance nesse composto [37]. Por outro lado, medidas de susceptibilidade magnética realizadas em altas temperaturas indicam uma lei de Curie termicamente ativada, representada por

$$\chi(T) = \frac{C}{T} e^{-\Delta_s/k_B T} \quad (4.2)$$

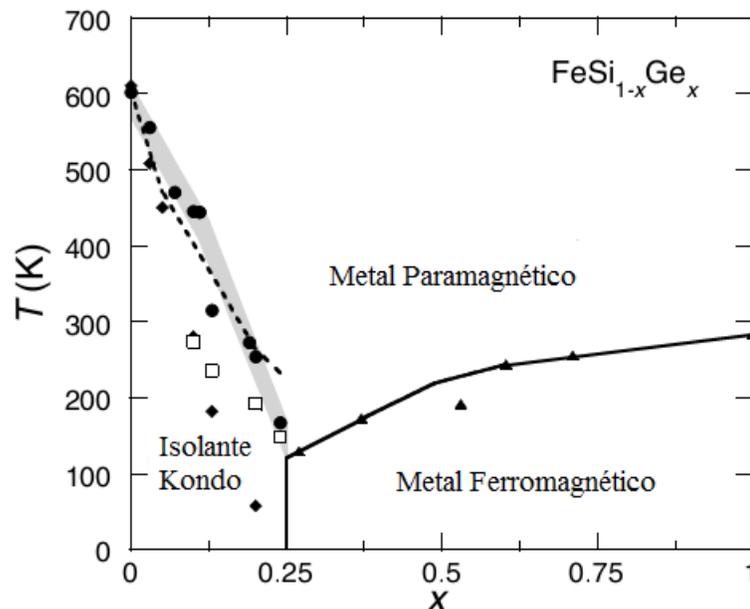


Figura 4.15: Diagrama de fase para  $\text{FeSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ . Os círculos e os losangos sólidos representam os “gaps” de  $\chi(T)$  e  $\rho(T)$ , respectivamente. Os triângulos sólidos são as temperaturas de Curie [37].

onde  $\Delta_s$  é o “gap” de spin. Com a diminuição da temperatura, esse material torna-se isolante como consequência da abertura do “gap” decrescendo assim o número de spins contribuindo para  $\chi(T)$  de Pauli, como pode ser observado no gráfico 4.16 a partir de aproximadamente 200 K. Além disso, o comportamento em baixas temperaturas do tipo Curie indica a presença de impurezas magnéticas ou defeitos. Mais recentemente, a evolução das propriedades físicas do composto FeSi em função da substituição química de Si por Ge, foi estudado em detalhe em monocristais de  $\text{FeSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ . Por causa do seu tamanho maior que o Si, a dopagem com Ge, na verdade, tem o efeito esperado de uma pressão química negativa aplicada nesse composto causando alterações em suas propriedades magnéticas, térmicas e de transporte. Medidas de susceptibilidade magnética, calor específico e resistividade elétrica permitiram a construção do diagrama de fase mostrado na figura 4.15. Neste diagrama de fase, a região de cruzamento entre a fase IK e o metal PM é determinada através do ajuste  $\chi(T)$  em função de  $x$ , a partir da equação 4.2, da qual se extrai o valor do “gap” de spin  $\Delta_s$  (círculos sólidos). De maneira

similar, pode-se ajustar  $\rho(T)$  a partir da equação

$$\rho(T) = \rho_0 e^{-\Delta_t/2k_B T} \quad (4.3)$$

e extrai-se o “*gap*” de transporte  $\Delta_t$  (losangos sólidos). No composto puro, FeSi, o “*gap*” obtido pelos dois experimentos dá o mesmo resultado, ou seja, com o aumento de  $x$ , o “*gap*” de transporte se torna sempre menor que o “*gap*” de spin. Isso se deve ao fato de que a dopagem introduz uma pequena distribuição de valores para o “*gap*”, e em uma medida de transporte os elétrons sempre viajam na direção de menor resistência (direção com menor “*gap*” efetivo) enquanto que uma medida termodinâmica volumétrica revela o valor médio do “*gap*” sobre toda amostra. Desta forma, necessariamente devemos ter  $\Delta_t < \Delta_s$ .

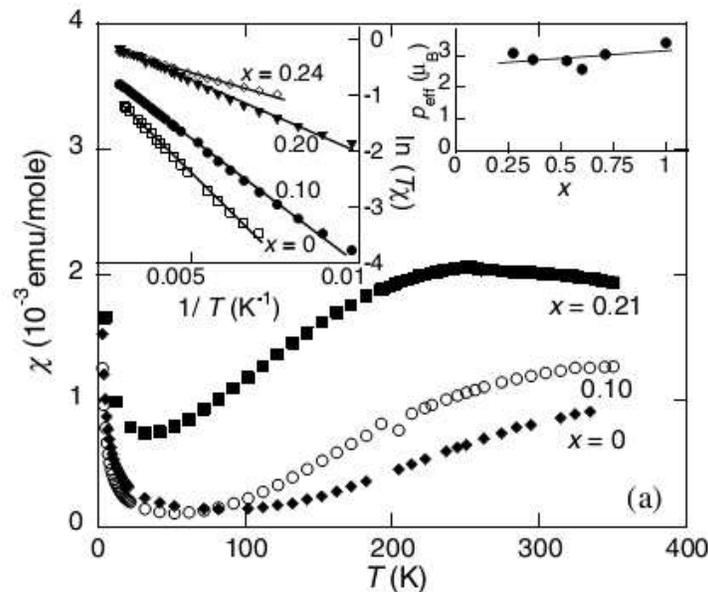


Figura 4.16:  $\chi(T)$  para  $x = 0, 0.1$  e  $0.21$  medida em um campo magnético de  $0.1T$ . A inclinação das curvas no ‘inset’ da esquerda é a energia de ativação térmica para  $\chi(T)$ . O ‘inset’ da direita representa o momento efetivo para  $x \geq 0.25$  [37].

É um fato que com o aumento de  $x$  o sistema evolui para uma fase metálica ferromagnética para  $x_c \gtrsim 0.25$ . Esta evolução pode ser entendida pela diminuição da hibridização dos elétrons  $3d$  do Fe com os elétrons de condução. Essa diminuição da hibridização leva à localização dos elétrons  $3d$  do Fe, suprimindo as interações tipo

Kondo que levam ao comportamento tipo IK, permitindo assim o aparecimento de uma ordem magnética entre os spins localizados do Fe.

Em outro aspecto, os materiais tipo IK como o FeSi, se tornaram foco de atenção pela possibilidade de permitirem a existência de estados metálicos topológicos protegidos na superfície, como manifestação das propriedades topológicas dos seus estados eletrônicos. O IK SmB<sub>6</sub> foi recentemente classificado com isolante topológico 3D por apresentar tais estados de superfície [38, 39]. Esse resultado também renovou o interesse em estudos nos IK em geral.

Pelo exposto acima, nos dedicamos neste trabalho ao estudo de monocristais de FeSi, crescidos pela técnica de fluxo metálico, utilizando-se Sn como fluxo. Os monocristais de FeSi foram estudados pela técnica de ESR, fazendo-se uso da presença de pequenas quantidades de impurezas magnéticas, ativas em ESR, nesses cristais.

# Capítulo 5

## Resultados

### 5.1 YbAlB<sub>4</sub>

#### 5.1.1 Crescimento dos monocristais de $\alpha, \beta$ -YbAlB<sub>4</sub>

Monocristais dessas amostras foram sintetizados através do método de fluxo pelo grupo do Prof. Dr. Satoru Nakatsuji do *Institute for Solid State Physics* (ISSP), Universidade de Tokyo, Japão. Para YbAlB<sub>4</sub> uma razão estequiométrica de 1Yb:4B foi aquecida em fluxo de alumínio sob atmosfera de argônio até 1723K e então esfriada lentamente até 1273K a 5K/h. Em 1273K o forno foi desligado e a mistura foi esfriada até a temperatura ambiente. Após a retirada do excesso de alumínio, o composto foi atacado usando uma solução de NaOH e, após esse procedimento, amostras em forma bem tridimensionais de barras ou placas espessas (fase  $\alpha$ ) e plaquetas finas (fase  $\beta$ ) foram encontradas. A presença dos dois polimorfos é explicada pela extrema dificuldade de separar as duas fases que são termodinamicamente favoráveis por essa rota de síntese. O tamanho típico dos cristais da fase  $\beta$  foram de aproximadamente  $0.5 \times 0.5 \times 0.05 \text{mm}^3$  e suas massas foram inferiores a  $\sim 0.1 \text{mg}$ . A fase  $\alpha$  apresenta cristais com tamanho de aproximadamente  $5 \times 5 \times 2 \text{mm}^3$  e massa de  $\sim 1 \text{mg}$ . Também foram crescidas, pelo método de fluxo (em excesso de Al) [32], amostras da fase  $\alpha$  dopadas com Fe, ou seja,  $\alpha$ -YbAl<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>B<sub>4</sub> e fornecidas pelo prof. Dr. Satoru Nakatsuji para realizarmos

medidas de ESR.

### 5.1.2 $\beta$ -YbAlB<sub>4</sub>

Muitos dos dados de ESR nos compostos  $(\alpha, \beta)$  - YbAlB<sub>4</sub> foram realizados com as amostras em pó para aumentar a relação sinal-ruído, porém no estudo da anisotropia as medidas foram feitas orientando vários cristalitos em um placa plástica plana de maneira que todos os cristais ficassem com o eixo  $c$  perpendicular à superfície da placa. Os espectros de ESR foram feitos em um espectrômetro da Bruker em banda X ( $\nu \sim 9.4$  GHz). A forma das linhas encontradas foram Dysonianas em todo o intervalo de temperatura estudado, indicando que o tamanho das amostras eram maiores que a profundidade de penetração (*skin depth*) da microonda. Aqui também foi feita uma calibração do número de spins ressonando através da amostra padrão, *Strong Pitch*, a qual apresenta aproximadamente  $4.55 \times 10^5$  spin/cm. Também foram realizadas medidas de ESR no composto não magnético isoestrutural LuAlB<sub>4</sub> para comparação.

A figura 5.1(a) apresenta o espectro de ESR de banda-X em temperatura ambiente para um pó fino de  $\beta$ -YbAlB<sub>4</sub> e  $\beta$ -LuAlB<sub>4</sub> e a figura 5.1(b) mostra o espectro de alta e baixa temperatura de  $\beta$ -YbAlB<sub>4</sub> [28]. Os espectros foram ajustados com uma forma de linha Dysoniana como apresentado em vermelho. A observação de ESR em compostos contendo as terras raras Yb e Lu em temperatura ambiente e com larguras de linha de 260 Oe e 800 Oe, respectivamente, é um fato inesperado e de extrema importância para o entendimento da física desses compostos. No espectro de  $\beta$ -YbAlB<sub>4</sub> em T=4.2K claramente vemos a presença de linhas hiperfinas associadas ao isótopo <sup>171</sup>Yb (I=1/2). Usando a posição em campo das linhas hiperfinas, tirada do espectro de baixa temperatura da figura 5.1(b), e a fórmula de Breit-Rabi [40]

$$|A(cm^{-1})| = \frac{2(\nu/c)|H_2 - H_1|}{4H_0 - H_1 - H_2} \quad (5.1)$$

onde  $\nu$  é a frequência da microonda utilizada ( $\sim 9.4$ GHz) e  $c$  é a velocidade da luz.  $H_0$ ,  $H_1$  e  $H_2$  são as posições da linha central e das duas linhas associadas a I=1/2, respectivamente, foi obtido o valor de A=1300 Oe para a constante hiperfina, o qual é

da ordem dos valores típicos encontrados para o  $^{171}\text{Yb}$  em sistemas de baixas simetrias. Com a observação de tais linhas hiperfinas temos um fato experimental conclusivo de que o espectro observado na amostra  $\beta\text{-YbAlB}_4$  adquire características de ESR de momento localizado ( $\text{Yb}^{3+}$ ) em baixas temperaturas. A observação dessas linhas foi confirmada em amostras de diferentes crescimentos e as intensidade e largura da linha foram fortemente dependentes da amostra e, além disso, não foi possível observá-las acima de  $T \approx 10\text{K}$ .

A dependência dos parâmetros de ESR (valor  $g$ ,  $\Delta H$  e Intensidade) com a temperatura para as amostras  $\beta\text{-YbAlB}_4$  e  $\beta\text{-LuAlB}_4$  em pó são apresentados na figura 5.2. No gráfico (a) dessa figura ocorre um interessante e surpreendente resultado para  $T \lesssim 100\text{K}$ , o valor  $g$  aumenta quando baixamos a temperatura até  $T=4.2\text{K}$ , o valor aproximado dos dubletos de Kramer para o  $\text{Yb}^{3+}$  em diferentes simetrias cristalinas ( $g \sim 3.0$ ). Em contraste a esse fato está o comportamento do composto de referência não magnético  $\beta\text{-LuAlB}_4$  que apresenta um valor  $g$  próximo ao de elétrons livres e quase constante em todo o intervalo de temperatura estudado. Outra diferença entre esses compostos é apresentada na figura 5.2(b) para a largura da linha de ESR que, para  $\beta\text{-YbAlB}_4$ , apresenta um comportamento aproximadamente constante em altas temperaturas, porém, abaixo de  $T \approx 70\text{K}$  apresenta um comportamento tipo Korringa com  $b \approx 3 \text{ Oe/K}$ , o qual é da mesma ordem da taxa Korringa apresentada por outros sistemas à base de itérbio, como por exemplo  $\text{YbRh}_2\text{Si}_2$  ( $b \approx 6 \text{ Oe/K}$  para  $\text{H} \perp \text{c}$ ). O aparecimento de um comportamento tipo Korringa de  $\Delta H$  é outra evidência de que os íons  $\text{Yb}^{3+}$  possuem caráter localizado em baixas temperaturas. Em contraste temos  $\Delta H(T)$  para o composto  $\beta\text{-LuAlB}_4$  sendo muito mais larga em temperatura ambiente e com um leve aumento não monotônico com o decréscimo de temperatura até  $T=4.2\text{K}$ . Finalmente, a figura 5.2(c) mostra um resultado extremamente importante e conclusivo: a intensidade integrada de ESR obtida através da dupla integral do espectro é independente da temperatura em todo o intervalo para ambas as amostras. Esse é um comportamento típico de Ressonância de Spin de Elétrons de Condução, uma vez que os elétrons de condução apresentam uma susceptibilidade magnética de

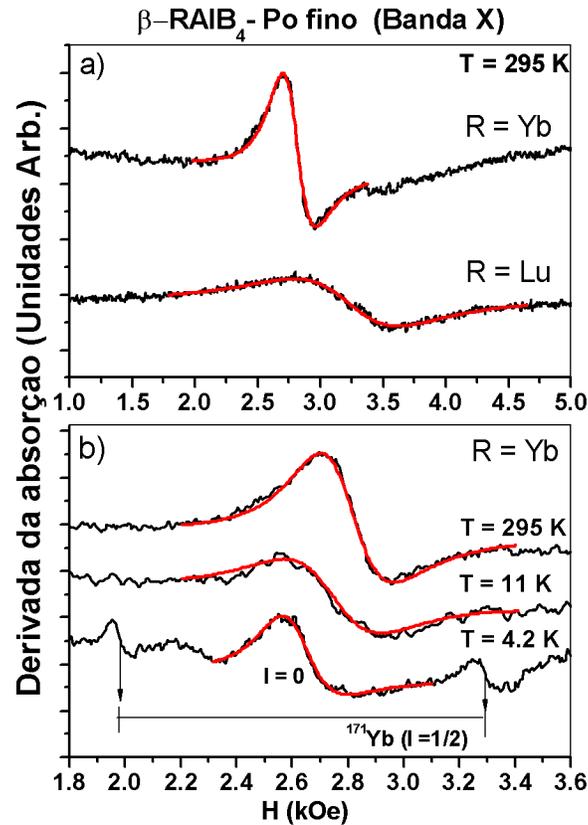


Figura 5.1: Espectro de banda X para o pó fino de  $\beta$ -(Yb,Lu)AlB<sub>4</sub> em várias temperaturas. As linhas sólidas são ajustes para o espectro usando uma forma de linha Dysoniana. No espectro em T=4.2K de  $\beta$ -YbAlB<sub>4</sub> em (b) claramente vemos linhas hiperfinas associadas com o isótopo  $^{171}\text{Yb}$  ( $I=1/2$ ). Naturalmente os isótopos de itérbio apresentam uma abundância de  $\sim 70\%$  de  $^{170}\text{Yb}$  ( $I=0$ ),  $\sim 14\%$  de  $^{171}\text{Yb}$  ( $I=1/2$ ) e  $\sim 16\%$  de  $^{173}\text{Yb}$  ( $I=5/2$ ). As linhas hiperfinas do isótopo  $^{173}\text{Yb}$  ( $I=5/2$ ) são mais que 2 vezes menos intensas que as de  $^{171}\text{Yb}$  ( $I=1/2$ ) e obviamente não são observadas no espectro de T=4.2K em (b).

Pauli independente da temperatura. Esse resultado está em completo contraste com o ESR observado em momentos localizados (tipo Curie) como por exemplo, YbRh<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> apresentado em azul como referência. Portanto, vemos que o sinal de ESR observado no composto férmion pesado supercondutor  $\beta$ -YbAlB<sub>4</sub> apresenta características de um sinal tipo CESR que adquire certas características de momento localizado do Yb<sup>3+</sup> em

baixas temperaturas, como pode ser visto nos dados de valor  $g$  do dubleto de Kramer, comportamento tipo Korringa de  $\Delta H$  e o aparecimento das linhas hiperfinas. Por outro lado, o composto de referência  $\beta$ -LuAlB<sub>4</sub> apresenta um sinal de ESR que comporta-se como CESR em todo o intervalo de temperatura estudado, como visto nos dados de valor  $g$  e intensidade de ESR independentes de T. O comportamento com “dupla

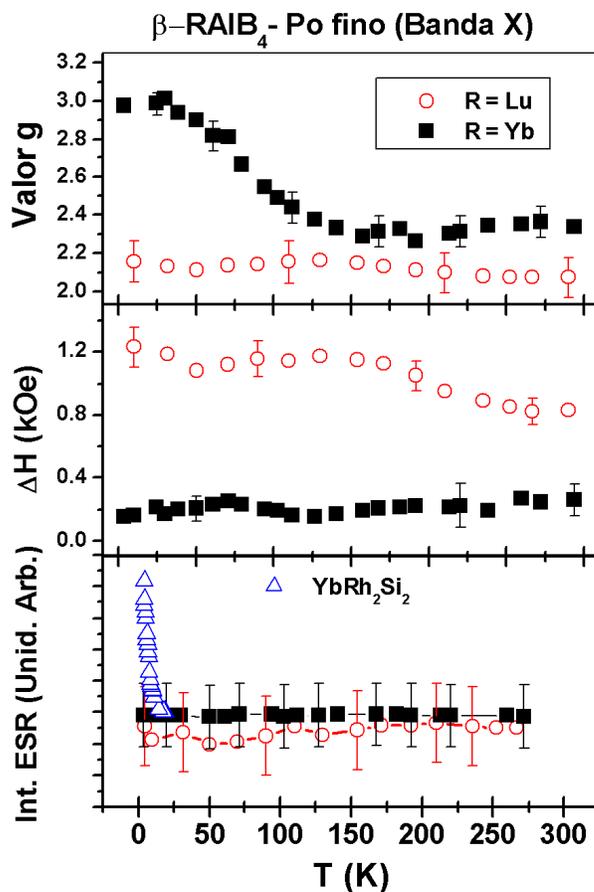


Figura 5.2: Dependência com a temperatura de (a) Valor  $g$ , (b)  $\Delta H$  e (c) Intensidade de ESR para o pó fino de  $\beta$ -(Yb,Lu)AlB<sub>4</sub>. Os triângulos abertos em (c) são dados para YbRh<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> introduzidos como referência.

personalidade” do composto  $\beta$ -YbAlB<sub>4</sub> pode ainda ser verificado ao analisarmos a anisotropia dos cristais com relação à orientação de aplicação do campo magnético, como apresentado na figura 5.3. O valor  $g$  para o composto  $\beta$ -LuAlB<sub>4</sub> é completamente isotrópico em qualquer temperatura como esperado para Ressonância de Elétrons de

Condução, porém  $\beta\text{-YbAlB}_4$  apresenta um valor  $g$  isotrópico em alta temperatura mas torna-se claramente anisotrópico em  $T=4.2\text{K}$ . Tal anisotropia é consistente com o que esperaríamos para o sinal de ESR proveniente do dubleto de Kramer para o momento local do  $\text{Yb}^{3+}$  em simetria ortorrômbica. Uma característica ainda mais esclarecedora é o fato do valor  $g$  ser maior quando aplicamos o campo magnético ao longo do eixo  $c$ , o que é consistente com o maior valor da susceptibilidade magnética nesta orientação. Esse incrível e notável comportamento duplo, observado no mesmo

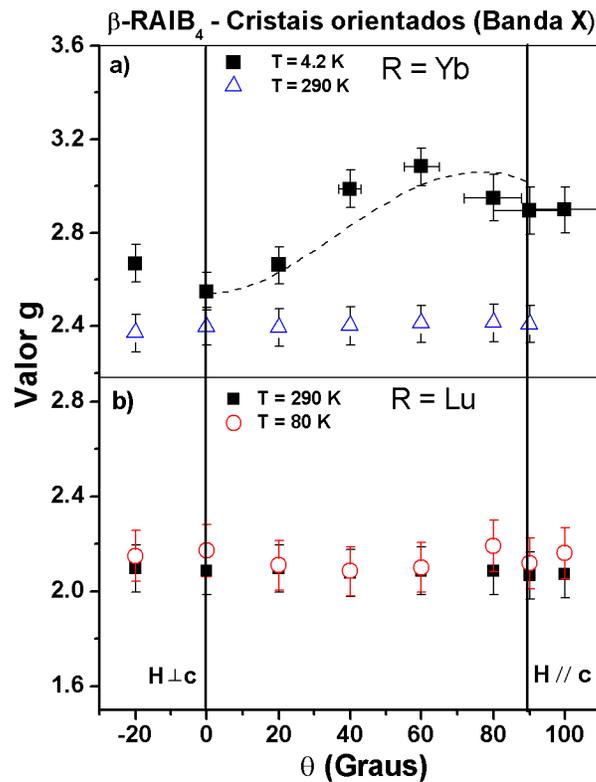


Figura 5.3: Variação angular do valor  $g$  para cristais orientados de  $\beta\text{-(Yb,Lu)AlB}_4$  em diferentes temperaturas.

espectro de ESR do composto  $\beta\text{-YbAlB}_4$ , o qual comporta-se como CESR em alta temperatura e adquire características de momento local do  $\text{Yb}^{3+}$  em baixa temperatura, associado aos resultados encontrados no composto de referência  $\beta\text{-LuAlB}_4$ , nos permite propor um cenário qualitativo que pode explicar a origem do sinal observado em  $\beta\text{-YbAlB}_4$ . Para construir tal cenário precisamos rever um experimento realizado

em 1977 por S. Oseroff *et al.* [41] sobre ESR de transmissão em Ag:Dy (figura 5.4) que permitiu observar simultaneamente os sinais de CESR e de momento local do  $\text{Dy}^{3+}$  em seus estados fundamentais dubletos de Kramer. Nestes experimentos foi mostrado que quando a temperatura decresce, a linha de CESR se desloca para baixos campos, indicando um aumento no valor  $g$  proporcional à susceptibilidade magnética-*dc* dos momentos locais. Além disso, o ESR do momento local apresentou um deslocamento do valor  $g$  independente da temperatura e proporcional à susceptibilidade magnética de Pauli dos elétrons de condução (“*Knight shift*”). Uma observação notável nesses experimentos foi que em  $T=1.5\text{K}$  foi possível observar os dois sinais bem definidos ( $g \approx 7.6$  para  $\text{Dy}^{3+}$  e  $g \approx 2.4$  para os elétrons de condução) e, além disso, eles evoluíram como função da temperatura de acordo com suas características individuais, como por exemplo, a intensidade dos momentos locais decresceram dramaticamente com o aumento de  $T$  enquanto o CESR pôde ser observado (intensidade de ESR constante) em temperaturas muito mais altas. Para íons Kondo sabe-se que o acoplamento entre os elétrons  $4f$  e os elétrons de condução,  $J_{fs}$ , é muito mais forte do que para as terras raras não-Kondo como  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Dy}^{3+}$ . Em alguns compostos esses dois sistemas de spins podem estar fortemente acoplados e, portanto, em um caso especial de férmions pesados, é completamente plausível supor que a resposta desses sistemas (LM e CE) torne-se um único modo ESR fortemente acoplado. A esse modo acoplado atribuímos a origem do nosso sinal e o nomeamos de Ressonância de Spin de Quase-partículas Kondo (do inglês, *Kondo Quasiparticles Spin Resonance – KQSR*). Assim, o KQSR é uma nova e surpreendente resposta de ESR que possui natureza dual, CESR ou ESR de momento local, dependendo da intensidade de  $J_{fs}$ . Para entender as características do sinal observado em  $\beta\text{-YbAlB}_4$  é importante analisar o sinal do composto de referência  $\beta\text{-LuAlB}_4$  que apresenta um CESR padrão. O espalhamento “spin-flip” é normalmente esperado ser pequeno para os elementos Al e B. Como exemplo de compostos contendo esses elementos e que apresentam CESR convencional temos  $\text{MgB}_2$  e  $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$ . No entanto, a observação de CESR em  $\beta\text{-LuAlB}_4$  poderia não ser esperado, em princípio, devido à presença de um átomo pesado, Lu. Porém, nossas observações são claras e

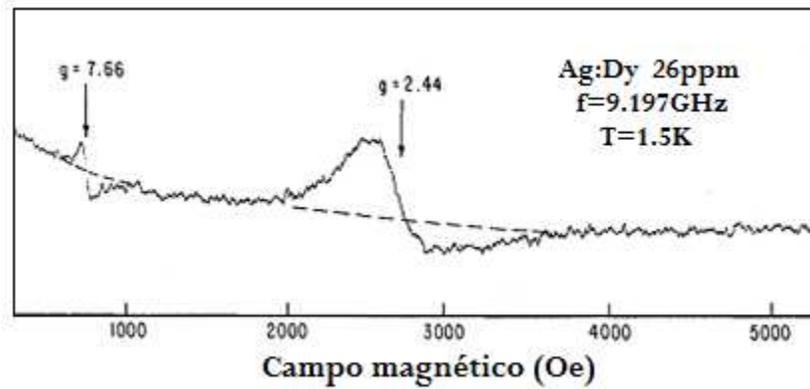


Figura 5.4: ESR em Ag:Dy mostrando os espectros de CEsR ( $g=2.44$ ) e de LM do  $\text{Dy}^{3+}$  ( $g=7.66$ ) [41].

como uma tentativa de explicá-las precisamos olhar a estrutura cristalina e a estrutura de bandas resultante. Os átomos de Lu estão situados entre dois planos formados por heptágonos de B e está cercado por retângulos de Al distorcidos. As camadas bidimensionais de B são similares as encontradas em grafite e  $\text{MgB}_2$ , onde CEsR foi observado [42, 43]. Nesse sentido é completamente plausível que os elétrons de condução das camadas de B sejam somente fracamente espalhados pelos átomos de Lu permitindo a observação de um sinal de ESR com grande  $\Delta H$ . Nesse cenário poderíamos observar sinal de ESR em qualquer composto de terra rara do tipo  $\beta\text{-RAlB}_4$  ( $R=\text{Terra Rara}$ ) e, portanto, não seria nenhuma surpresa sua observação em  $\beta\text{-YbAlB}_4$ , porém, devido ao acoplamento entre os elétrons  $4f$  e os elétrons de condução provenientes dos planos de B, o sinal evolui como função da temperatura de um CEsR em alta temperatura para ESR tipo momento local em baixa temperatura, o qual compartilha natureza de ambos. O fato (supostamente) de que esse sinal é proveniente das quase partículas Kondo e que assume características de  $\text{Yb}^{3+}$  em baixas temperaturas, sugere que o cenário de criticalidade quântica é o que mais apropriadamente descreve o comportamento dos elétrons  $4f$  próximos ao QCP.

De fato, os resultados de ESR apresentados neste trabalho para o  $\beta\text{-YbAlB}_4$  chamaram muito a atenção da comunidade interessada em sistemas de elétrons correlacionados, principalmente dos teóricos trabalhando nesta área. Em particular, destacamos

os trabalhos recentes de A. Ramirez *et al* que propuseram um modelo microscópico para descrever a existência de um sinal de ESR em  $\beta$ -YbAlB<sub>4</sub> baseado em nossos resultados [25, 26]. Esse modelo considera uma resposta coerente de centros Kondo em ressonância em uma rede periódica. A presença das linhas hiperfinas e a intensidade constante do sinal de ESR são atribuídos aos efeitos das funções  $4f$  parcialmente localizadas e sob a influência do Campo Elétrico Cristalino (CEF) da mesma ordem que os efeitos de hibridização.

### 5.1.3 $\alpha$ -YbAlB<sub>4</sub>

Do ponto de vista experimental, para ampliar os argumentos do nosso cenário para outros compostos, nos propusemos em seguida a realizar experimentos de ESR na variante  $\alpha$ -YbAlB<sub>4</sub>. Ao contrário da fase descrita acima, o composto  $\alpha$ -YbAlB<sub>4</sub> não apresenta comportamento NFL e nem supercondutividade. Acredita-se que nesse caso, os elétrons  $4f$  do Yb<sup>3+</sup> estão mais hibridizados e, portanto, o composto se encontra mais distante de um QCP, exibindo portanto propriedades mais próximas de um LF.

Como a fase  $\alpha$ -YbAlB<sub>4</sub> cresce com cristais maiores, os dados de ESR apresentados nessa seção foram feitos em monocristais orientados da fase  $\alpha$  na faixa de frequência de banda X. Nos dados apresentados nas figuras 5.5 e 5.6 o campo magnético foi orientado perpendicularmente ao eixo  $c$  do cristal, ou seja,  $B \perp c$ .

Na figura 5.5 temos os espectros de monocristais do composto  $\alpha$ -YbAlB<sub>4</sub> em banda X para várias temperaturas. A largura da linha aumenta drasticamente em baixas T ( $\Delta H \sim 3.5$  kOe) de maneira que abaixo de  $\sim 40$ K o sinal torna-se não observável dentro do limite do nosso espectrômetro. Todos os espectros claramente apresentam formas de linha Dysoniana com um valor  $g$  aproximadamente constante de 2.2(2).

As figuras 5.6(a) - 5.6(c) representam alguns parâmetros de ESR em função da temperatura da amostra  $\alpha$ -YbAlB<sub>4</sub> e os mesmos parâmetros de ESR da amostra  $\beta$ -YbAlB<sub>4</sub> para comparação. Em 5.6(a) vemos a dependência do valor  $g$  no qual um comportamento independente da temperatura, dentro da precisão do nosso experimento, é observado para  $\alpha$ -YbAlB<sub>4</sub>. Este resultado está em contraste ao apresentado no poli-

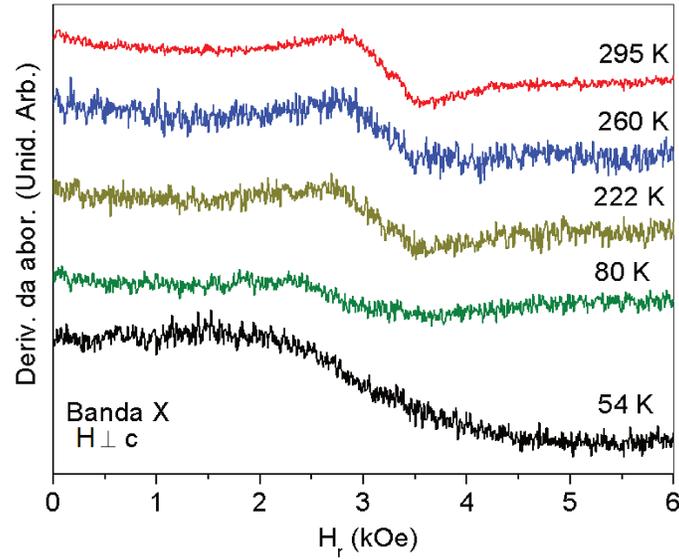


Figura 5.5: Espectros em banda X para monocristais da amostra  $\alpha$ -YbAlB<sub>4</sub> em várias temperaturas. O sinal torna-se não observável abaixo de  $\sim 40$ K.

morfo  $\beta$ -YbAlB<sub>4</sub>, ou seja, é um comportamento típico de ressonância de spin de elétrons de condução (CESR). A figura 5.6(b) apresenta a largura da linha,  $\Delta H(T)$ , do espectro no intervalo estudado. Em baixas  $T$  observa-se um drástico alargamento da linha de ESR evidenciando fortes correlações eletrônicas. Na figura 5.6(c) a intensidade integrada de ESR tirada da dupla integral do espectro é exposta onde um comportamento independente de  $T$  é evidente.

A figura 5.7 mostra a variação angular dos monocristais com relação ao campo magnético aplicado. Como pode ser visto na figura, tanto em alta quanto em baixa temperatura o valor  $g$  é isotrópico. Novamente as características observadas nesse composto são típicas de CESR, portanto, esses dados apontam na direção de um sinal proveniente dos elétrons de condução do material em todo o intervalo de temperatura ( $40\text{K} < T < 295\text{K}$ ), em contraste com as características apresentadas no composto polimorfo isoestrutural  $\beta$ -YbAlB<sub>4</sub>. Assim, a técnica de ESR entra como uma confirmação microscópica, em adição às outras técnicas apresentadas anteriormente, de que a fase  $\alpha$  não apresenta criticalidade quântica.

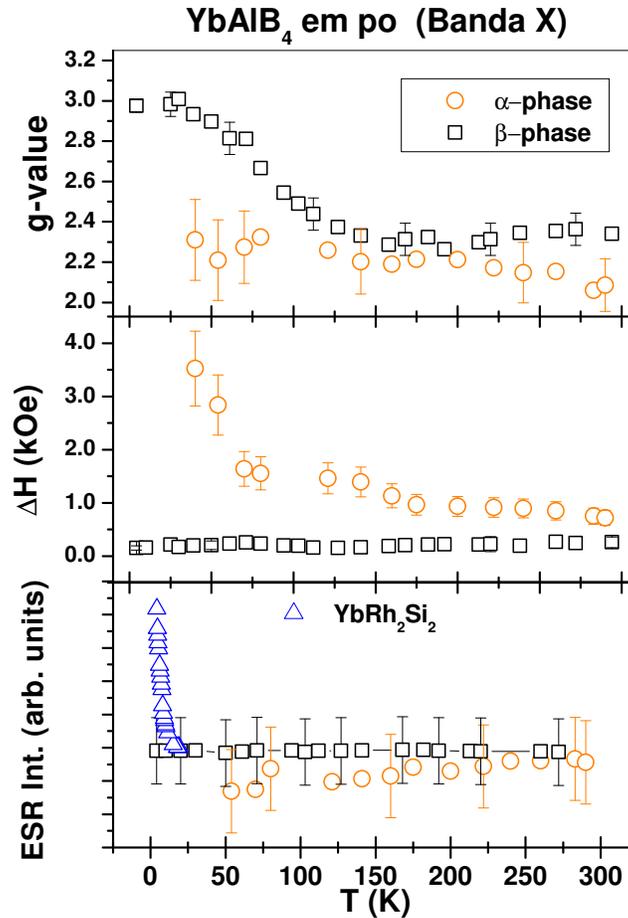


Figura 5.6: Parâmetros de ESR em função da temperatura dos compostos  $\alpha$ -YbAlB<sub>4</sub> e  $\beta$ -YbAlB<sub>4</sub>. Em (a) o valor  $g$  da fase  $\alpha$  apresenta um comportamento aproximadamente independente de  $T$  em todo o intervalo estudado. (b) A largura da linha aumenta drasticamente em baixa  $T$  e abaixo de  $\sim 40$ K o sinal torna-se não observável. (c) A intensidade integrada de ESR normalizada é independente de  $T$  em todo o intervalo.

#### 5.1.4 $\alpha$ -YbAl<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>B<sub>4</sub>

Além das medidas realizadas na amostra pura  $\alpha$ -YbAlB<sub>4</sub>, também foram crescidas amostras substituindo Fe no sítio do Al com o objetivo de induzir ordenamento magnético nesse material. Apesar da substituição não causar mudança estrutural no composto, uma ordem tipo AFM associada aos íons Yb<sup>3+</sup> surge entre 7 e 9 K [32].

As medidas de ESR foram realizadas em monocristais de  $\alpha$ -YbAl<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>B<sub>4</sub> na faixa em frequência de banda X e no intervalo de  $T$  ambiente à temperatura do hélio líquido

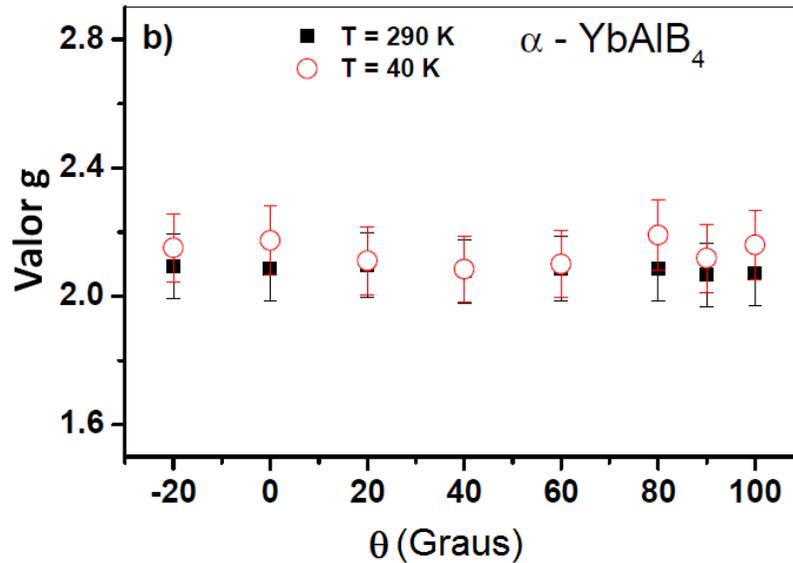


Figura 5.7: Variação angular do valor  $g$  de  $\alpha$ -YbAlB<sub>4</sub>.

(4.2K), ou seja, o intervalo onde aparece a ordem magnética foi analisado. As concentrações nominais de ferro introduzidas na rede cristalina foram 2%, 20% e 50% e os resultados são apresentados abaixo.

A figura 5.8 mostra os espectros em  $T$  ambiente para as 3 amostras com concentrações de ferro descritas acima e a amostra sem dopagem para uma orientação de campo magnético perpendicular ao eixo  $c$  do cristal. Todas as linhas de ESR apresentaram forma Dysoniana, característica de materiais onde o “*skin-depth*” é menor que o tamanho da amostra. Nos espectros vemos o aparecimento de uma pequena imperfeição, do lado de altos campos em torno do pico central (proveniente da cavidade), porém, esse pequeno “sinal extrínseco” não compromete a análise do espectro. A largura da linha em função de  $T$  apresentada na figura 5.9 segue uma tendência não sistemática de alargamento em baixas temperaturas com a introdução de ferro na rede cristalina até uma completa independência com  $T$ . Com exceção da amostra com 5% de ferro, vemos uma tendência ao comportamento da amostra  $\beta$ -YbAlB<sub>4</sub> ( $\Delta H$  independente de  $T$ ) ao aumentarmos a concentração. De alguma maneira ainda não totalmente compreendida, há uma significativa mudança no comportamento da largura de linha da amostra  $\alpha$ -YbAlB<sub>4</sub> quando dopamos com ferro em direção ao comportamento de  $\Delta H$  apresentado

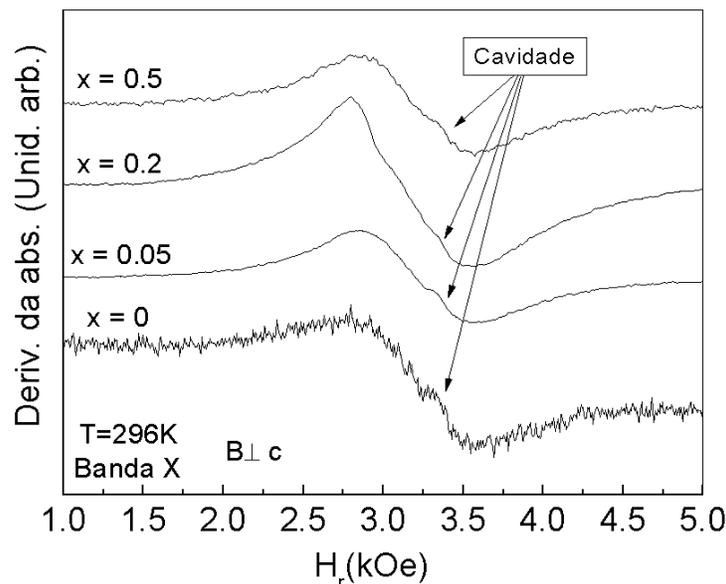


Figura 5.8: Espectros em banda X do composto  $\alpha\text{-YbAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{B}_4$  em temperatura ambiente. As dopagens estudadas aqui foram  $x = 0.05, 0.2$  e  $0.5$ . Uma pequena linha atribuída à cavidade é observada do lado de altos campos do pico central de absorção. Também é apresentado o espectro para  $x=0$ , ou seja, sem dopagem.

no composto crítico quântico  $\beta\text{-YbAlB}_4$ , como apresentado na figura 5.2(b). O valor  $g$  apresentado na figura 5.10 tem um importante e decisivo comportamento em função de  $T$ . A substituição de alumínio por ferro faz com que a posição linha de ESR se desloque para baixos valores de campo magnético, ou seja, o valor  $g$  aumenta em baixas temperaturas e, novamente de maneira análoga ao que ocorre em  $\beta\text{-YbAlB}_4$ , esse valor se aproxima do valor encontrado para o  $\text{Yb}^{3+}$  em sistemas de baixa simetria. Nesse sentido, seria de se esperar que a amostra com 50% de Fe tivesse valores de  $g$  maiores que a amostra com 20% em baixas temperaturas, porém, essa tendência também não é observada para tais concentrações. Assim, é razoável pensarmos que existe um valor crítico da concentração  $x$  tal que ocorre uma mudança no comportamento magnético desse material e, exatamente nessa concentração esse composto teria a máxima semelhança de suas propriedades com o composto crítico quântico  $\beta\text{-YbAlB}_4$ . Apesar da evolução

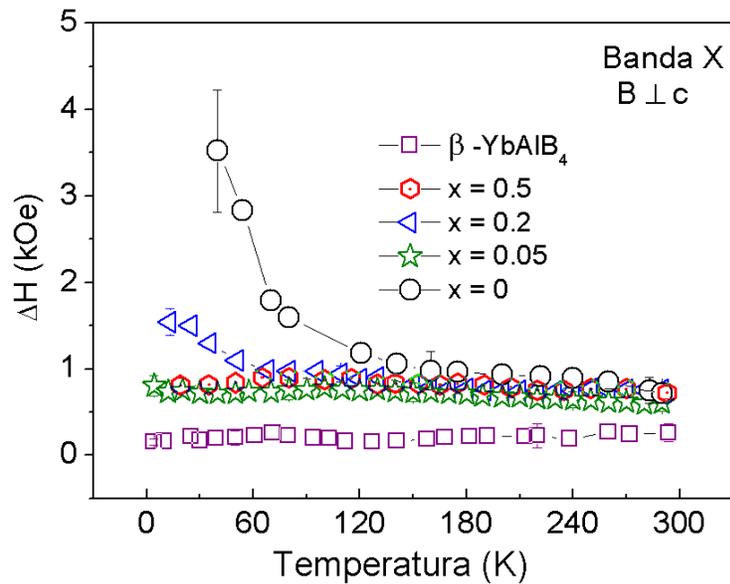


Figura 5.9: Largura de linha,  $\Delta H$ , em função da temperatura para as 3 concentrações estudadas, mostrando uma tendência ao comportamento apresentado em  $\beta$ -YbAlB<sub>4</sub> com a concentração de ferro na rede cristalina. Aqui, além da amostra pura também foi adicionado ao gráfico os dados da fase  $\beta$  para comparação.

qualitativa dos dados de ESR das amostras  $\alpha$ -YbAl<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>B<sub>4</sub> estarem de acordo com o nosso cenário para a manifestação do sinal KQSR para amostras próximas ao QCP, os detalhes da evolução dos dados não são totalmente sistemáticos, o que dificulta uma conclusão mais definitiva.

A figura 5.11 mostra a intensidade integrada de ESR extraída a partir da dupla integral do espectro. O comportamento independente de  $T$  em todo o intervalo estudado mostra uma característica contraditória às apresentadas acima (tendência à localização), porém, ao mesmo tempo apresenta mais uma impressionante semelhança com o composto  $\beta$ -YbAlB<sub>4</sub>. Assim, de alguma maneira a amostra  $\alpha$ -YbAlB<sub>4</sub> dopada com ferro também apresenta duplo comportamento em seus dados de ESR de maneira análoga ao apresentado em  $\beta$ -YbAlB<sub>4</sub>.

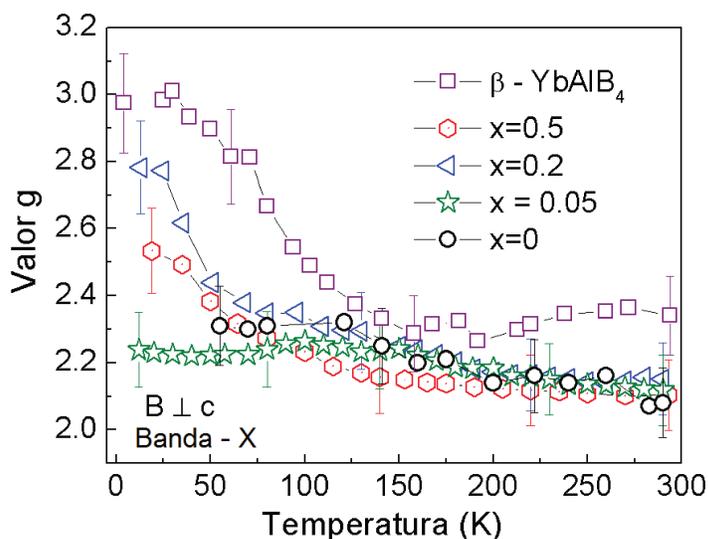


Figura 5.10: Valor  $g$  de  $\alpha$ -YbAl $_{1-x}$ Fe $_x$ B $_4$  para  $x=0, 0.05, 0.2$  e  $0.5$ . A dopagem com Fe claramente induz um aumento no valor  $g$  de baixas  $T$  em direção ao valor  $g$  da amostra  $\beta$ -YbAlB $_4$ .

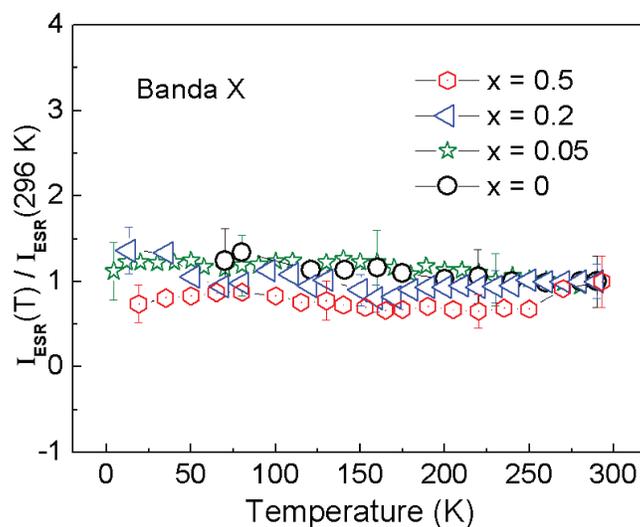


Figura 5.11: Intensidade integrada do espectro de ESR. Aqui um comportamento independente de  $T$  para todas as concentrações está em bom acordo com os dados obtidos para  $\beta$ -YbAlB $_4$ , mostrando uma tendência da amostra  $\alpha$ -YbAlB $_4$  ao comportamento de  $\beta$ -YbAlB $_4$  com a dopagem de ferro.

### 5.1.5 Conclusões

Com base nos dados apresentados para esses três compostos e suas características individuais, podemos construir um cenário qualitativo pra tentar explicar a origem do sinal observado em compostos férmions pesados. Nesse cenário (ver fig. 5.12) um diagrama de fase típico para férmions pesados (tipo Doniach) é apresentado mostrando as duas possibilidade de observação de CESR nessa classe de materiais.

Sistemas com grande escala de energia Kondo ( $T_K$ ) situados na região de líquido de Fermi do diagrama tenderiam a apresentar um sinal de KQSR com características de CESR que poderia ser observado dependendo das propriedades do material, ou seja, materiais leves com fraco acoplamento Spin-Órbita ou com susceptibilidade magnética de Pauli aumentada, como é o caso de  $\alpha$ -YbAlB<sub>4</sub>. Do outro lado, sistemas férmions pesados com pequena escala de energia Kondo ( $T_K$ ) que podem apresentar ordem magnética em baixas temperaturas, como por exemplo, YbRh<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, poderiam apresentar em seu estado paramagnético um sinal de KQSR com características de momento local (do inglês: “*Local Moment*” (LM)) que poderia ser observado dependendo da taxa de relaxação spin-rede dos elétrons  $f$  envolvendo os elétrons de condução (taxa Korringa, “*bottleneck*” ou efeitos dinâmicos), estados excitados de campo cristalino, fônons e correlações magnéticas. Em particular, o forte “*bottleneck*” deve favorecer a observação de um sinal de KQSR tipo LM.

Nesse sentido, é justificável comparar o sinal de ESR de  $\beta$ -YbAlB<sub>4</sub> com o de YbRh<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. Este também apresenta em seu diagrama de fase um QCP, porém, está localizado no lado AFM do diagrama. YbRh<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> apresenta características de um KQSR tipo LM em um regime de extremo “*bottleneck*” [44]. Alguns dados<sup>1</sup> sugerem que esses dois compostos à base de Yb apresentam algumas similaridades, porém, diferem em seus expoentes críticos, ou seja, diferem em suas escalas de temperaturas<sup>2</sup>. Nesse cenário, é razoável pensar no composto  $\beta$ -YbAlB<sub>4</sub> como estando localizado na vizinhança do QCP no lado paramagnético do diagrama de fase (sendo na verdade um supercondutor

<sup>1</sup>Análises de resistividade e calor específico em função do campo magnético

<sup>2</sup> $T_K \approx 25\text{K}$  para YBRh<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> e  $T_K \approx 250\text{K}$  para  $\beta$ -YbAlB<sub>4</sub>

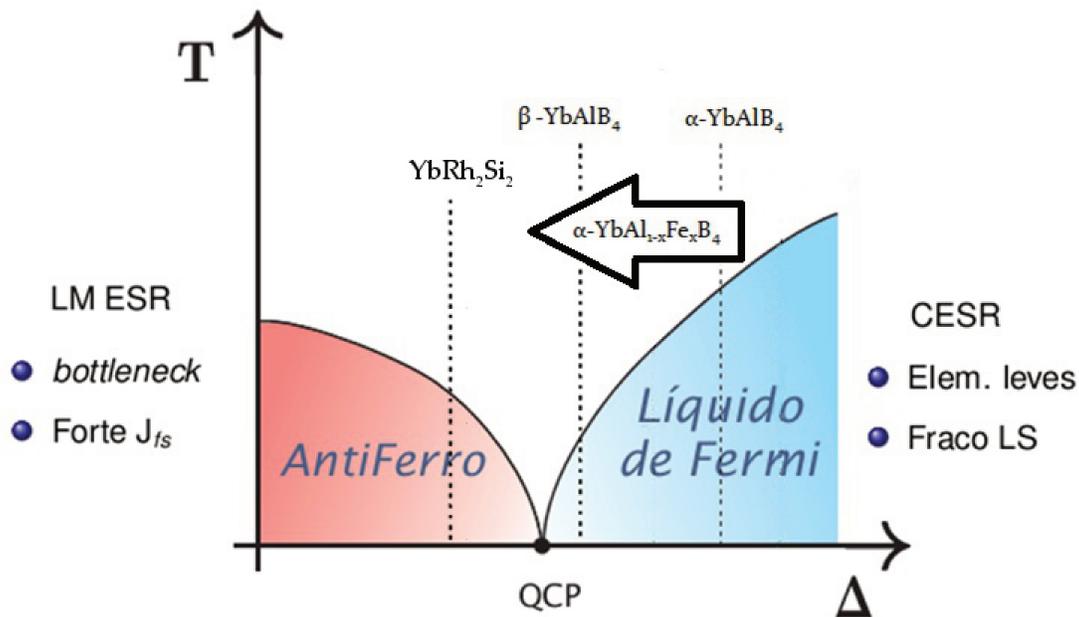


Figura 5.12: Diagrama de fase do tipo Doniach mostrando as possibilidades de aparecimento de um sinal de KQSR. O parâmetro  $\Delta$  pode ser campo magnético, dopagem etc.

férmion pesado) apresentando um sinal cujo comportamento mostra características duais do ponto de vista de ESR. A localização desse composto no lado líquido de Fermi, e não exatamente sobre o QCP, é justificada pelas suas características apresentadas do ponto de vista de ESR, que estariam mais condizentes com um estado fundamental FL (comportamento do tipo CESR) coincidindo com a ocorrência da supercondutividade. Em contraste, indo para longe do QCP, temos  $\alpha$ -YbAlB<sub>4</sub> cujo sinal é unicamente do tipo CESR (ver fig. 5.6). Finalmente, o composto  $\alpha$ -YbAl<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>B<sub>4</sub> apresentou algumas características duais assim como  $\beta$ -YbAlB<sub>4</sub>, porém, do lado AFM do diagrama. Assim, a dopagem com ferro simplesmente induz um deslocamento na posição do composto férmion pesado  $\alpha$ -YbAlB<sub>4</sub> em direção ao lado AFM e o situa na vizinhança do QCP.

Uma interpretação para esse incrível comportamento seria que além da tendência que os compostos férmions pesados têm de apresentarem diferentes sinais de KQSR em diferentes lados do diagrama de fase, quando próximos ao QCP eles capturam carac-

terísticas do outro lado do QCP no diagrama de fase e, assim, apresentam um sinal que contém duplo comportamento.

## 5.2 $\text{AlB}_2$

### 5.2.1 Crescimento dos monocristais

Os monocristais de  $\text{AlB}_2$  também foram crescidos pelo grupo do Prof. Dr. Satoru Nakatsuji do *Institute for Solid State Physics* (ISSP), Universidade de Tokyo, Japão, pelo mesmo método como mencionado acima para  $\alpha, \beta\text{-YbAlB}_4$  porém, com a diferença que esses cristais saíram como subproduto do crescimento de  $\text{LnAlB}_4$  em excesso de alumínio. As amostras apresentaram uma forma de placa com aproximadamente  $0.5 \times 0.2 \times 0.05 \text{ mm}^3$  e massa de  $\sim 0.1 \text{ mg}$ .

### 5.2.2 Resultados de Ressonância de Spin Eletrônico

Aqui apresentaremos os resultados de ESR obtidos no composto binário diborato  $\text{AlB}_2$  [45]. O espectro de ESR na figura 5.13 apresenta uma linha Dysoniana indicando um comportamento metálico. Do ajuste da curva usando a equação para essa forma de linha foi possível obter um valor  $g$  de aproximadamente 1.997 (ver figura 5.14(a)), para a orientação de campo paralelo ao plano  $ab$  do cristal, e independente da temperatura para todo o intervalo estudado (4.2K - 296K). Este resultado chama atenção porque é muito próximo ao valor  $g$  esperado para o elétron livre ( $g_e \sim 2.0023$ ). A figura 5.14(b) apresenta os resultados obtidos para a largura da linha,  $\Delta H$ , em função da temperatura. Nesse gráfico (escala da direita) foi adicionado a resistividade elétrica no plano,  $\rho_{ab}$ , medida em campo magnético zero para nossos monocristais. Nota-se que a largura de linha segue razoavelmente bem a mesma dependência da resistividade para  $T < 100\text{K}$ . A linha vermelha é um ajuste para mostrar que a resistividade segue um comportamento tipo  $T^2$  em baixas temperaturas como é esperado para metais. Observando o valor da razão de Resistividade Residual,  $\text{RRR} = (\rho_{300\text{K}} - \rho_{4.2\text{K}}) / \rho_{4.2\text{K}}$ , de 0.5 entre a

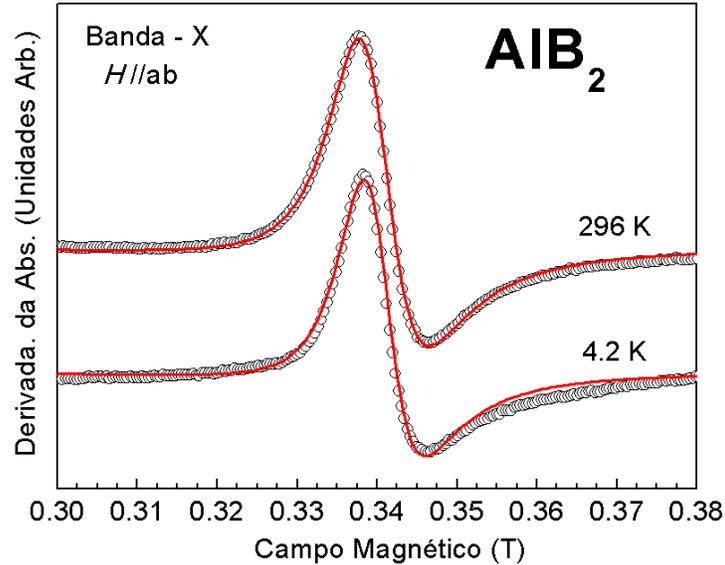


Figura 5.13: Espectro de ESR em banda X para monocristais do composto  $\text{AlB}_2$  com  $\text{H//ab}$  em 296K e 4.2K. As linhas sólidas são ajustes com formas de linha Dysoniana.

temperatura ambiente e 4.2K, nota-se um relativamente alto valor de espalhamento dos elétrons de condução pela impureza em nossos monocristais. No entanto, vale a pena enfatizar que um comportamento semelhante também foi observado para amostras policristalinas [36]. A figura 5.14(c) mostra a intensidade de ESR independente de T calculada da dupla integral do espectro. Desde que a intensidade de CESR é proporcional à susceptibilidade magnética de Pauli,  $I_{CESR} \propto \chi_P$ , se desprezarmos a pequena variação na intensidade devido ao fato de que a profundidade de penetração da microonda varia com a temperatura como consequência da variação na condutividade da amostra, os dados da figura 5.14(c) estão em bom acordo com os dados obtidos na referência [34] para um conteúdo de Al maior que 40% em  $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$ .

A variação angular do valor  $g$  e da largura de linha,  $\Delta H$ , é apresentada na figura 5.15. O valor  $g$  observado é claramente anisotrópico para o campo magnético aplicado,  $\text{H}$ , variando do plano  $\text{ab}$  ( $\theta = 0$ ) até o eixo  $c$  ( $\theta = 90^\circ$ ). Embora não haja nenhuma variação evidente do valor  $g$  dentro do erro experimental, a largura de linha

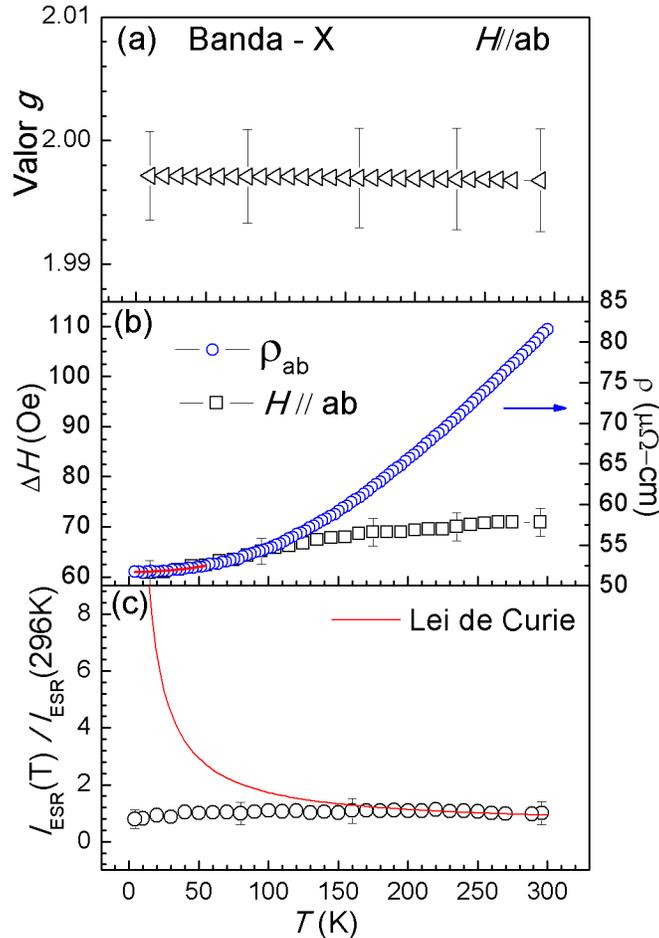


Figura 5.14: Dependência com  $T$  dos parâmetros (a) valor  $g$ , (b) largura de linha,  $\Delta H$ , e (c) Intensidade de CESR. A resistividade elétrica no plano  $ab$ ,  $\rho_{ab}$ , com uma dependência  $T^2$  também foi adicionada no gráfico (b). Uma lei do tipo Curie é mostrada no gráfico (c) da intensidade de CESR normalizada para enfatizar o comportamento independente de  $T$  de  $I_{CESR}(T)/I_{CESR}(296K)$ .

é anisotrópica e aproximadamente 20% mais larga para  $H//c$  quando comparado com  $H//ab$ . É completamente razoável supor que esse fato pode estar associado com o máximo na magnetorresistência ao longo desta orientação de campo o qual tem sido reportado para filmes finos de  $MgB_2$  [46].

Todos esses resultados apresentam características claras de um CESR e, assim, nossas experiências mostram que a ressonância observada em  $AlB_2$  é proveniente dos elétrons de condução deste material.

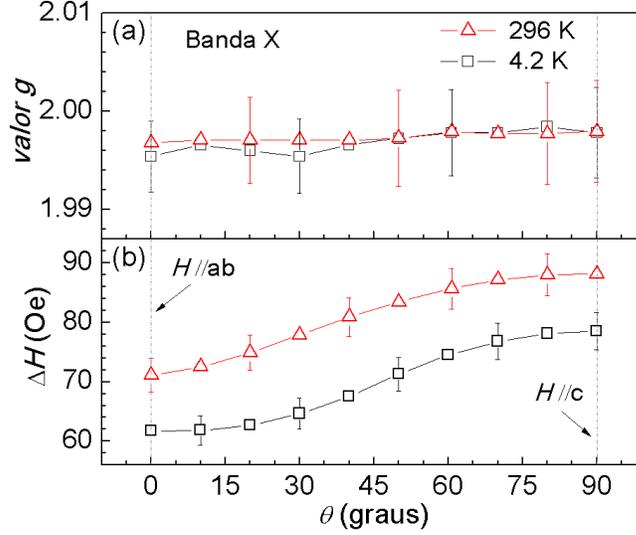


Figura 5.15: Variação angular do valor  $g$  em (a) e da largura da linha,  $\Delta H$ , em (b) para nossos monocristais de  $\text{AlB}_2$ .

### 5.2.3 Resultados de Estrutura de Bandas

Os dados na figura 5.16 apresentam, respectivamente, a relação de dispersão, a densidade de estados (DOS) e a superfície de Fermi calculada por meio da teoria do funcional densidade incluindo o acoplamento spin-órbita (SOC) para  $\text{AlB}_2$  (esquerda) e grafite (direita). Foi usado o método “*full-potential augmented-plane wave*” com orbitais locais para resolver as equações de Kohn-Sham e a aproximação de gradiente generalizado para o funcional energia de correlação de troca [47]. O raio de Muffin-tin do Al, B e C são  $R_{MT}^{\text{Al}}=2.00$  a.u.,  $R_{MT}^{\text{B}}=1.45$  a.u. e  $R_{MT}^{\text{C}}=1.34$  a.u., respectivamente. O parâmetro  $R_{MT} \left| \vec{G} + \vec{k} \right|_{max}$  governando o número de ondas planas no método FP-APW+lo é escolhido para ser 8.0. A primeira zona de Brillouin é mostrada uniformemente espaçada numa grade de  $18 \times 18 \times 14$ . O SOC é incluído em um esquema de segundo variacional. A estrutura planar “*honeycomb*” regular dos átomos de Boro em  $\text{AlB}_2$  e  $\text{MgB}_2$  tem ligações bastante similares, isto é, as ligações  $\sigma$  no plano e as  $\pi$  fora do plano. Portanto, poderíamos esperar que esses materiais apresentassem algumas propriedades semelhantes, em particular e notavelmente, ambos os compostos são ativos para CESR. O CESR para estes materiais apresentam uma linha relativamente fina em T

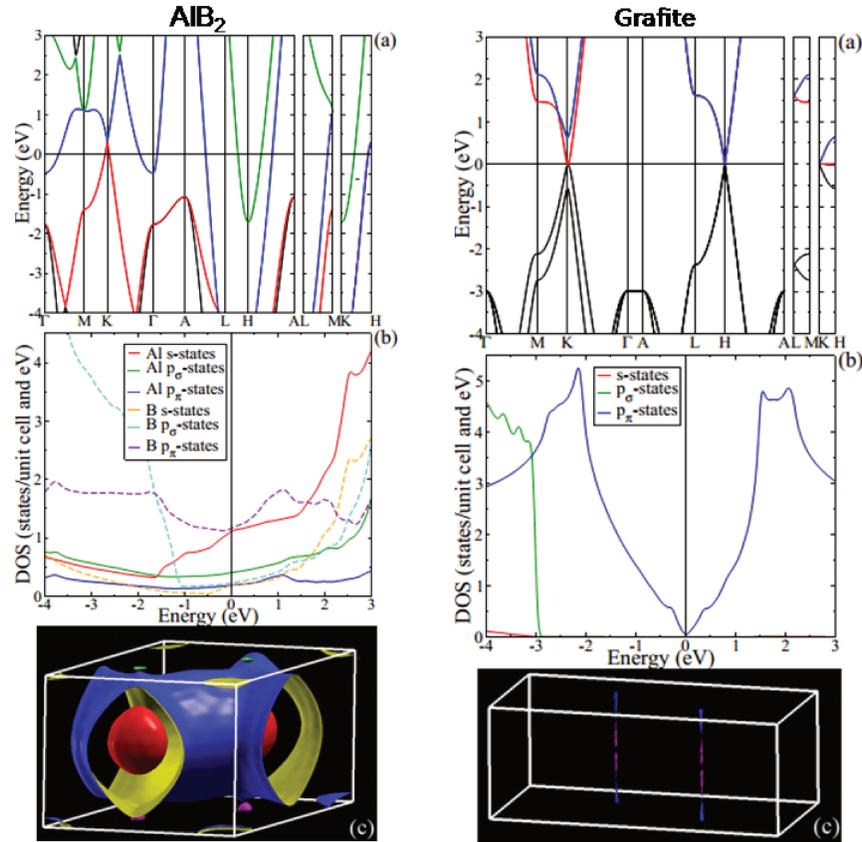


Figura 5.16: Esquerda ( $\text{AlB}_2$ ): (a) Relação de dispersão (b) Densidade de estados projetada no sítio e (c) Superfície de Fermi. A superfície de Fermi está representada pela linha pontilhada. As bandas de condução cruzando  $E_F$  na relação de dispersão estão marcadas em vermelho, azul e verde. Direita (Grafite): Estrutura Eletrônica calculada para o grafite. (a) Relação de dispersão, (b) Densidade de estados projetada no sítio e (c) Superfície de Fermi.  $E_F$  é representada pela linha pontilhada.

ambiente,  $\Delta H \approx 70$  Oe e 130 Oe para  $\text{AlB}_2$  e  $\text{MgB}_2$ , respectivamente. A dependência com T da largura de linha segue a tendência geral da resistividade elétrica a qual é usualmente associada ao espalhamento elétron-fônon via acoplamento spin-órbita. A estrutura cristalina tanto de  $\text{AlB}_2$  quanto de  $\text{MgB}_2$  são remanescentes da estrutura dos compostos intercalados de grafite (GIC) exceto pela eventual mobilidade das espécies intercaladas nos GIC's. Apesar dessas similaridades, a anisotropia observada no valor  $g$  do grafite [48] está ausente em  $\text{AlB}_2$  e  $\text{MgB}_2$ . Da figura 5.16(a)-esquerda pode-se ob-

servar que o nível de Fermi é cruzado por três bandas de condução em todas as direções de alta simetria da primeira zona de Brillouin. Essas bandas de condução têm uma divisão desprezível devido ao SOC, muito menor que a divisão produzida pelo campo magnético aplicado ( $\sim 0.04\text{meV}$ ). Na figura 5.16(b)-esquerda pode-se observar que a principal contribuição para a DOS no nível de Fermi é devido aos elétrons tipo ‘s’ do Al e ‘ $P_\pi$ ’ do B. É razoável assumir que a principal contribuição para o CESR vem dos estados ‘s’ delocalizados e dos estados ‘ $P_\pi$ ’ que são mediadores das ligações entre as camadas de Al e B. Acreditamos que a razão para um valor  $g$  isotrópico observado nesse composto é devido à presença de bandas com grande dispersão cruzando o nível de Fermi em quase todas as direções de alta simetria na primeira zona de Brillouin. Este fato está em grande contraste com o caso do grafite, onde duas bandas com pouca dispersão cruzam o nível de Fermi ao longo da direção KH (Figura 5.16(a)-direita). Além disso, outra fonte para o valor  $g$  observado isotrópico/anisotrópico em  $\text{AlB}_2$  e grafite é supostamente devido a grande diferença em suas superfícies de Fermi. Podemos observar que a superfície de Fermi para  $\text{AlB}_2$  apresenta quatro bolsos parabolóidais os quais vêm das bandas de condução de caráter B-‘ $p_\pi$ ’ (Banda vermelha). O duplo tubo e as características próximas aos vértices que vêm das bandas hibridizadas Al-‘s,p’ e B-‘s,p’ (Banda azul), e as superfícies quase esféricas as quais vêm das bandas de condução de caráter Al-‘s’ (Banda verde). Como resultado, a superfície de Fermi de  $\text{AlB}_2$  é muito mais isotrópica em comparação a do grafite, a qual consiste de finos bolsos elipsóidais ao longo da direção ‘c’ que decorrem unicamente dos estados C-‘ $p_\pi$ ’.

### 5.2.4 Conclusões

O CESR observado em  $\text{AlB}_2$  apresentou características similares às aquelas reportadas para CESR em  $\text{MgB}_2$  e GIC. A estrutura honeycomb em camadas compartilhada por esses compostos sugere que o CESR é principalmente associado aos elétrons Al-‘s’ delocalizados hibridizados com elétrons das camadas de Boro em ligações 3D-‘ $p_\pi$ ’. Além disso, o sinal observado em  $\beta$ -(Yb,Lu) $\text{AlB}_4$  e  $\alpha$ -(Yb,Lu) $\text{AlB}_4$  pode estar relacionado

ao CESR observado nas estruturas em camadas de boro. Portanto, nossos resultados apresentados aqui nos levam a sugerir, mais geralmente, que qualquer material que apresente estrutura em camadas de boro com ligação B-B covalente pode ser um bom candidato a apresentar um sinal de CESR, dependendo de sua arquitetura e do espalhamento “spin-flip” dos elétrons de condução via acoplamento spin-órbita que, quando é muito forte, pode alargar demais a linha e torná-la não observável.

Dessa forma, como perspectiva futura, seria muito interessante procurar estudar amostras de  $\text{Al}_{1-x}\text{R}_x\text{B}_2$  com  $\text{R} = \text{Lu}$  ou  $\text{Yb}$  explorando a incorporação gradual de algum íon com interação spin-órbita maior, o que aumentaria o alargamento da linha de CESR levando a um comportamento mais próximo ao observado para o composto férmion pesado  $\alpha\text{-YbAlB}_4$  estudado nesta tese.

## 5.3 FeSi

Outra tentativa de entender o comportamento de sistemas complexos fortemente correlacionados, tais como  $\beta\text{-YbAlB}_4$ , é compreender o comportamento de compostos mais simples que compartilhem algumas características semelhantes. Com base nessa ideia, FeSi chama atenção não só por compartilhar características semelhantes, como por exemplo, isolante Kondo, mas também por apresentar uma estrutura cristalina extremamente simples quando comparada com  $\beta\text{-YbAlB}_4$ . Além do mais, este sistema possibilita extrapolar nossos argumentos para um sistema Kondo que envolve elétrons- $d$ .

### 5.3.1 Crescimento dos monocristais de FeSi

Monocristais dessa amostra foram sintetizados através do método de fluxo pelo Prof. Dr. Pascoal J. G. Pagliuso do IFGW, Unicamp. Uma razão estequiométrica de 1Fe:1Si para 10:Sn foi colocada em um cadinho de alumina e aquecida em um tubo selado em vácuo até 1100°C. Em seguida o conjunto foi resfriado lentamente até 800°C a 2°C/h. Após esse processo a amostra foi novamente resfriada até 200°C a 5°C/h, temperatura na qual o forno foi desligado e a mistura foi submetida a um processo de

centrifugação para a remoção do excesso de fluxo de Sn. O tamanho típico dos cristais foi de aproximadamente  $1.0 \times 1.0 \times 2.0 \text{ mm}^3$  e suas massas foram da ordem de 5.0 mg.

### 5.3.2 Resultados de Ressonância de Spin Eletrônico em FeSi

Os dados de ESR apresentados abaixo foram obtidos em banda X para monocristais de FeSi crescidos a partir de fluxo de Sn. Os cristais de FeSi apresentam uma pequena concentração de impurezas ( $< 0.1 \%$ ), provavelmente de  $\text{Fe}^{3+}$ , o qual permite a observação de um sinal de Fe. A figura 5.17 mostra os espectros de ESR de nossos monocristais de FeSi onde as formas de linha Dysoniana, com “*skin depth*” de aproximadamente  $500 \mu\text{m}$  calculado para altas temperaturas<sup>3</sup>, identificam o caráter metálico desse sistema.

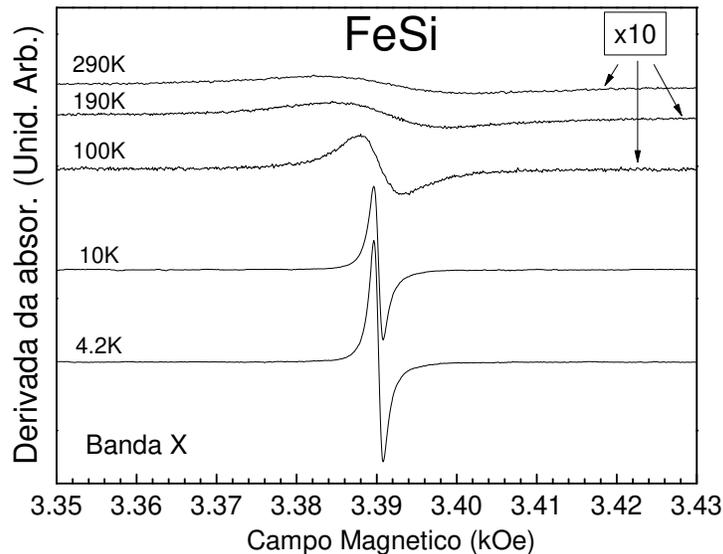


Figura 5.17: Espectros em banda X da amostra FeSi mostrando uma forma de linha com caráter Dysoniana em altas T e uma mudança no caráter da forma de linha para Lorentziana em baixas T. Os espectros de 290K, 190K e 100K foram ampliados em 10 vezes para uma melhor visualização.

A figura 5.18 apresenta o resultado do valor  $g$  em função da temperatura e o valor para o  $\text{Fe}^{3+}$  em sistemas isolantes. Pode-se perceber uma pequena tendência de

<sup>3</sup>Em altas temperaturas a intensidade do sinal é muito baixa e, para uma melhor visualização foi necessário ampliar em 10 vezes os espectros de 100K, 190K e 290K.

deslocamento em baixas temperaturas em direção ao valor  $g$  do  $\text{Fe}^{3+}$ .

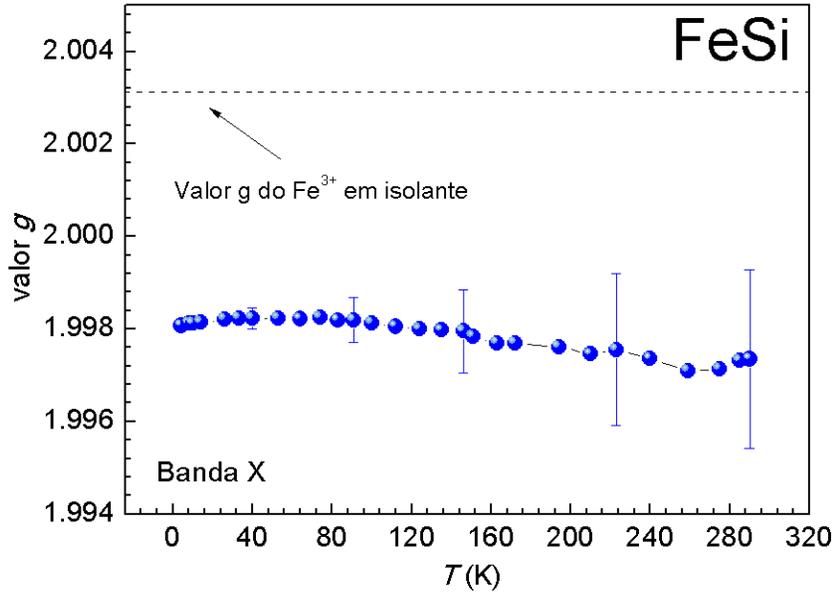


Figura 5.18: O valor  $g$  em função da temperatura é apresentado aqui mostrando uma tendência de aumento, porém, dentro da margem de erro, para o valor  $g$  do  $\text{Fe}^{3+}$  em isolantes.

A figura 5.19 apresenta dados de (a) largura de linha e (b) intensidade integrada de ESR em função da temperatura. A largura da linha mostrada na figura 5.19(a) apresenta um Korringa variável em função de  $T$ . Esse comportamento (desvio da dependência linear de  $\Delta H$  com  $T$ ) pode ser entendido analisando a expressão para a taxa de relaxação Korringa

$$b = \frac{4\pi}{\hbar} J^2 \eta^2(\epsilon_F) k_B T \quad (5.2)$$

em que a densidade de estados no nível de Fermi,  $\eta(\epsilon_F)$ , não é mais independente da temperatura. Isso é devido a abertura do “*gap*” e, conseqüentemente, haverá uma diminuição do número de elétrons no nível de Fermi contribuindo para a ressonância. Por outro lado, a intensidade integrada do espectro (5.19(b)) observada aqui segue uma lei de Curie em baixas temperaturas. Esse comportamento é justificado pela presença de defeitos na rede cristalina (possivelmente  $\text{Fe}^{3+}$ ) ou vacâncias. A figura

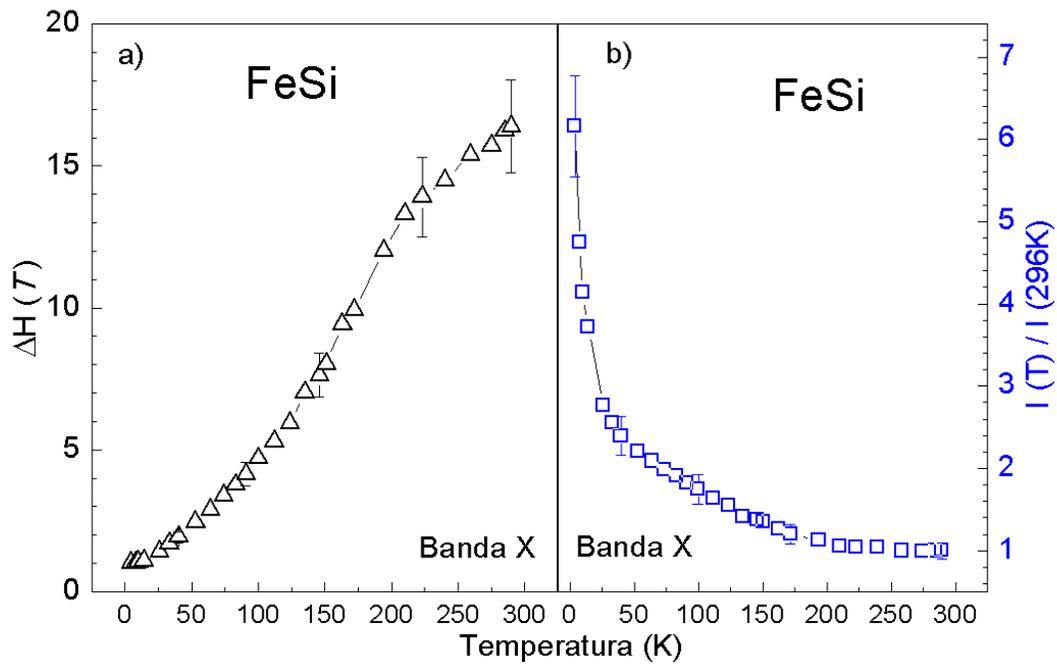


Figura 5.19: (a) Largura de linha,  $\Delta H$ , em função de  $T$ . O comportamento não linear de  $\Delta H$  é entendido como uma variação na densidade de estados no nível de Fermi,  $\eta(\epsilon_F)$ , devido a abertura de um *gap* e, conseqüentemente, a diminuição do número de elétrons contribuindo para a ressonância desse material. (b) A intensidade integrada segue uma lei de Curie, supostamente devido à presença de impurezas e/ou defeitos.

5.20 mostra um resultado claro e conclusivo com relação ao estado de condução da amostra de FeSi. Esse gráfico mostra a razão A/B do espectro de ESR em função da temperatura<sup>4</sup>. Em baixas temperaturas o valor aproxima-se de 1.0 (materiais isolantes) e à medida que aumentamos  $T$  o valor aumenta em direção à 2.55 (materiais metálicos). Assim, vemos claramente uma transição de comportamento metálico para isolante ao baixarmos a temperatura, comprovando que há uma abertura do “*gap*” como proposto anteriormente para explicar o comportamento não linear da largura de linha em função de  $T$ .

<sup>4</sup>Razão entre as alturas dos picos de alto e baixo campo magnético em torno do campo de ressonância (ver fig. 2.2)

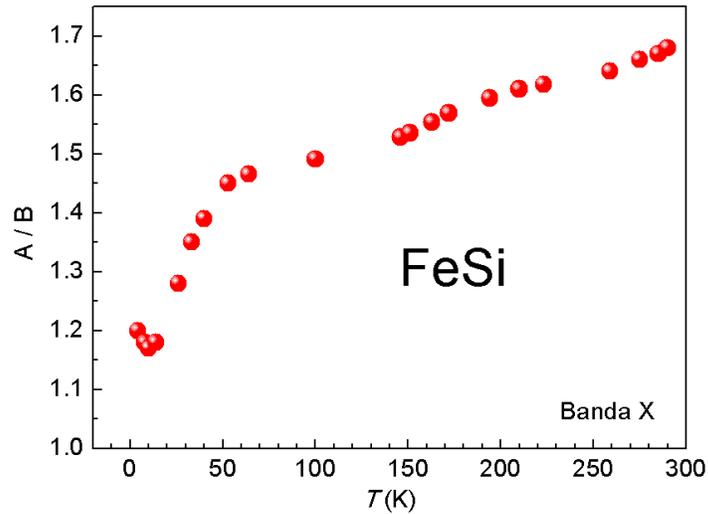


Figura 5.20: A razão  $A/B$  indica uma transição metal-isolante no composto. Essa razão varia de aproximadamente 1.15 em baixas temperaturas (caráter isolante) para aproximadamente 1.7 em altas  $T$  (caráter metálico).

### 5.3.3 Conclusões

Os resultados de ESR em FeSi, apesar de preliminares, mostram claramente através de uma técnica microscópica que há uma transição metal-isolante nesse composto. Esse efeito é observado pela variação da razão  $A/B$  e explica razoavelmente bem o comportamento da taxa Korringa variável no gráfico de  $\Delta H(T)$  da figura 5.19(a). A abertura do “*gap*” faz com que haja uma diminuição do número de elétrons no nível de Fermi contribuindo para a ressonância. Também é possível especular a existência de impurezas localizadas, provavelmente  $\text{Fe}^{3+}$ , na rede cristalina caracterizada pelo comportamento da susceptibilidade,  $\chi(T)$ , tipo Curie em baixas temperaturas (fig. 5.19(b)). Assim, FeSi é um bom candidato à investigações microscópicas de suas propriedades através da técnica de ESR. Como perspectiva futura, seria muito interessante extrapolar os estudos apresentados aqui para o sistema  $\text{FeSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ , explorando a tendência de localização dos elétrons  $3d$  e a possível manifestação de fenômenos de criticalidade quântica, próximas a concentração crítica do aparecimento da ordem ferromagnética. Isso permitiria uma

comparação mais direta das propriedades deste isolante Kondo  $3d$  com os compostos férmions pesados  $\alpha, \beta$ -YbAlB<sub>4</sub> estudados nesta tese.

# Capítulo 6

## Conclusões Gerais

A observação de ESR em compostos com camadas de boro tais como  $\alpha$ -YbAlB<sub>4</sub>,  $\beta$ -YbAlB<sub>4</sub> e  $\beta$ -LuAlB<sub>4</sub> foi apresentada acima com temperatura variando deste T ambiente até 4.2K. Para o caso do  $\beta$ -LuAlB<sub>4</sub>, obtivemos um comportamento tipo CESR em todo o intervalo estudado exceto pelo fato de que a largura de linha observada foi muito maior que a observada em compostos diboretos com estrutura de camadas. Atribuímos esse alargamento à hibridização das ligações 3D- $p_\pi$  das camadas de boro com os elétrons  $4f$  da terra rara e à estrutura da superfície de Fermi dessa arquitetura pentágono/heptágono destes compostos boretos. É útil mencionarmos que nós observamos distintas características em  $\alpha$ -YbAlB<sub>4</sub> e  $\alpha$ -LuAlB<sub>4</sub><sup>1</sup> que são similares àquelas encontradas em  $\beta$ -LuAlB<sub>4</sub> porém com uma linha mais larga. O incrível sinal observado em  $\beta$ -YbAlB<sub>4</sub> ainda permanece uma incógnita, porém, acreditamos que o entendimento do ESR em compostos mais simples com estrutura em camadas de boro nos dará uma luz no entendimento da física desses materiais. Para tal, estudamos o composto AlB<sub>2</sub>, o qual apresentou um sinal típico de CESR como esperaríamos para esse composto diboreto<sup>2</sup>, no entanto, nossas análises vão além dos compostos apresentados aqui. Nossa proposta é que qualquer composto boreto<sup>3</sup> que apresente estrutura de camadas de boro

---

<sup>1</sup>Os dados de  $\alpha$ -LuAlB<sub>4</sub> não foram apresentados aqui, foram mencionados apenas como informação. Serão mais cuidadosamente estudados e publicados brevemente.

<sup>2</sup>Pois esse composto apresenta elementos leves e um fraco acoplamento spin-órbita.

<sup>3</sup>Seja ele simples como AlB<sub>2</sub> ou complexo como  $\alpha$ -YbAlB<sub>4</sub> e  $\beta$ -YbAlB<sub>4</sub>

seja um bom candidato a apresentar um sinal tipo CESR dependendo de sua arquitetura e do espalhamento “*spin-flip*” dos elétrons de condução via SOC. Nesse sentido, os compostos boretos apresentados aqui estão em ótimo acordo com esse cenário.

Concluimos então que a origem da ressonância reside nos elétrons de condução das camadas de boro e, conseqüentemente, suas características permanecem àquelas remanescentes de CESR, porém, em compostos férmions pesados como  $\beta$ -YbAlB<sub>4</sub> a terra rara estaria tão fortemente hibridizada com os elétrons de condução das camadas de boro que observamos um sinal com características de CESR e de LM em diferentes escalas de temperatura. Para esse sinal nós atribuímos o nome de Ressonância de Spin de Quase-partículas Kondo (KQSR), o qual seria observado com predominância de CESR ou Ressonância de LM dependendo das peculiaridades do material, podendo apresentar simultaneamente as duas características quando situado próximo ao Ponto Crítico Quântico (QCP) em um diagrama de fase do tipo Doniach.

A dificuldade em entender a origem física para esse sinal nos forçou a buscar compostos mais simples que compartilhassem algumas características com os compostos complexos apresentados acima. Tal busca nos levou ao composto AlB<sub>2</sub>, como apresentado, e também ao isolante Kondo FeSi que, apesar de estudado ainda em fase preliminar nos revela ser um bom candidato ao entendimento da física de ESR em férmions pesados. Aqui, todas as evidências encontradas apontam para um comportamento de um composto fortemente correlacionado que apresenta uma transição metal-isolante em função da temperatura. A característica tipo momento local da intensidade integrada seguiu muito bem uma lei de Curie indicando a presença de impurezas localizadas, as quais associamos ao Fe<sup>3+</sup>, uma vez que o Fe<sup>2+</sup>, que participaria do efeito Kondo, é não magnético.

# Referências Bibliográficas

- [1] H. Tsunetsugu, M. Sigrist and K. Ueda. *Reviews of Modern Physics*, **69**, N° 3 (1997).
- [2] A. Abragan and B. Bleaney. *Electron Paramagnetic Resonance of the transition ions*, (1970).
- [3] Cheng Tien, Jiag-Tsu Yu and Horong-Mo Duh. *Japanese Journal of Applied Physics*, **32**, 2658 (1993).
- [4] J. Sichelschmidt, V. A. Ivanshin, J. Ferstl, C. Geibel and F. Steglich. *Physical Review Letters*, **91**, 156401 (2003).
- [5] S. E. Barnes. *Advances in Physics*, **30**, N° 801 (1981).
- [6] R. R. Urbano, E. M. Bittar, M. A. Pires, L. Mendonça Ferreira, L. Bufaiçal, C. Rettori, and P. G. Pagliuso. *Physical Review B*, **75**, 045107 (2007).
- [7] Albert Narath and H. T. Weaver. *Physical Review*, **175**, N° 2 (1968).
- [8] R. W. Shaw Jr. and W. W. Warren Jr. *Physical Review B*, **3**, N° 5 (1971).
- [9] Tôru Moriya. *Journal of the physical Society of Japan*, **18**, N° 4 (1963).
- [10] Charles P. Poole. *Electron Spin Resonance: A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques* (1967)
- [11] F. J. Dyson. *Electron Spin Resonance in Metals II. Theory of Electron Diffusion and the skin effect*, *Physical Review*, **98**, N° 2 (1955).

- [12] G. Feher and A. F. Kip. Electron Spin Resonance in Metals I. Experimental, Physical Review, **98**, N° 2 (1955).
- [13] K. N. R. Taylor and M. I. Darby. Physics of Rare Earth Solids (1972).
- [14] C. A. Coulson and C. S. Sharma. Proceedings of the Physical Society, **79**, 920 (1962).
- [15] S. Arajs and R. V. Colvin. Rare Earth Research, MacMillan (1961).
- [16] P. L. Loins. Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering, **75** p. 53-60 (1989).
- [17] A. J. Freeman and R. E. Watson. Physical Review, **127**, N° 6 (1962).
- [18] Stephen Blundell. Magnetism in Condensed Matter (2001).
- [19] R. J. Elliott and K. W. H. Stevens. Proceedings of the Royal Society A, **208**, 553 (1953).
- [20] P. Coleman, C. Pépin, Q. Si and R. Ramazashvili. Journal of Physics: Condensed Matter, **R723-R738** (2001).
- [21] A. C. Hewson. The Kondo problem to heavy fermions, Cambridge University Press, Cambridge (1993).
- [22] S. Nakatsuji, K. Kuga, Y. Machida, T. Tayama, T. Sakakibara, Y. Karaki, H. Ishimoto, S. Yonezawa, Y. Maeno, E. Pearson, G. G. Lonzarich, L. Balicas, H. Lee and Z. Fisk. Nature physics, **4**, 603 (2008).
- [23] R. T. Macaluso, S. Nakatsuji, K. Kuga, E. L. Thomas, Y. Machida, Y. Maeno, Z. Fisk and J. Y. Chan. Chemistry of Materials, **19**, 1918-1922 (2007).
- [24] K. Kuga, Y. Karaki, Y. Matsumoto, Y. Machida, and S. Nakatsuji. Physical Review Letters, **101**, 137004 (2008).

- [25] A. Ramires, P. Coleman, A. H. Nevidomskyy and A. M. Tsvelik. *Physical Review Letters*, **109**, 176404 (2012).
- [26] A. Ramires and P. Coleman. *Physical Review Letters*, **112**, 116405 (2014).
- [27] A. H. Nevidomskyy and P. Coleman. *Physical Review Letters*, **102**, 077202 (2009).
- [28] L. M. Holanda, J. M. Vargas, W. Iwamoto, C. Rettori, S. Nakatsuji, K. Kuga, Z. Fisk, S. B. Oseroff, and P. G. Pagliuso. *Physical Review Letters*, **107**, 026402 (2011).
- [29] Y. Matsumoto, S. Nakatsuji, K. Kuga, Y. Karaki, N. Horie, Y. Shimura, T. Sakakibara, A. H. Nevidomskyy and P. Coleman. *Science*, **331**, 316 (2011)
- [30] M. Okawa, M. Matsunami, K. Ishizaka, R. Eguchi, M. Taguchi, A. Chainani, Y. Takata, M. Yabashi, K. Tamasaku, Y. Nishino, T. Ishikawa, K. Kuga, N. Horie, S. Nakatsuji and S. Shin. *Physical Review Letters*, **104**, 247201 (2010)
- [31] Y. Matsumoto, K. Kuga, T. Tomita, Y. Karaki and Satoru Nakatsuji. *Physical Review B*, **84**, 125126 (2011).
- [32] K. Kuga, G. Morrison, L. Treadwell, J. Y. Chan and S. Nakatsuji. *Physical Review B*, **86**, 224413 (2012).
- [33] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani and J. Akimitsu. *Nature*, **410**, 63-64 (2001).
- [34] J. S. Slusky, N. Rogado, K. A. Regan, M. A. Hayward, P. Khalifah, T. He, K. Inumaru, S. M. Loureiro, M. K. Haas, H. W. Zandbergen and R. J. Cava. *Nature*, **410**, 343-345 (2001)
- [35] I. Loa, K. Kunc and K. Syassen. *Physical Review B*, **66**, 134101 (2002)
- [36] R. Lal, V. P. S. Awana, K. P. Singh, R. B. Saxena and H. Kishan. *Modern Physics Letters B*, **20**, 16 (2006).

- [37] S. Yeo, S. Nakatsuji, A. D. Bianchi, P. Schlottmann, Z. Fisk, L. Balicas, P. A. Stampe and R. J. Kennedy. *Physical Review Letters*, **91**, 046401 (2003).
- [38] M. Neupane, N. Alidoust, S. Y. Xu, T. Kondo, Y. Ishida, D. J. Kim, C. Liu, I. Belopolski, Y. J. Jo, T. R. Chang, H. T. Jeng, T. Durakiewicz, L. Balicas, H. Lin, A. Bansil, S. Shin, Z. Fisk and M. Z. Hasan. *Nature Communications*, **4**, 2991 (2013).
- [39] D. J. Kim, S. Thomas, T. Grant, J. Botimer, Z. Fisk, J. Xia. *Scientific Reports*, **3**, 3150 (2013).
- [40] J. P. Sattler and J. Nemerich. *Physical Review B*, **1**, 11 (1970).
- [41] S. Oseroff, M. Passegi, D. Wohlleben and S. Schultz. *Physical Review B*, **15**, 1283-1290 (1977).
- [42] R. R. Urbano, P. G. Pagliuso, C. Rettori, Y. Kopelevich, N. O. Moreno and J. L. Sarrao. *Physical Review Letters*, **89**, 087602 (2002).
- [43] L. Walmsley and C. Rettori. *Synthetic Metals*, **36**, 235-239 (1990).
- [44] J. G. S. Duque, E. M. Bittar, C. Adriano, C. Giles, L. M. Holanda, R. Lora-Serrano, P. G. Pagliuso, C. Rettori, C. A. Pérez, Rongwei Hu, C. Petrovic, S. Maquilon, Z. Fisk, D. L. Huber and S. B. Oseroff. *Physical Review B*, **79**, 035122 (2009).
- [45] L. M. Holanda, L. M. Ferreira, R. A. Ribeiro, J. M. O. Guillén, G. M. Dalpian, K. Kuga, S. Nakatsuji, Z. Fisk, R. R. Urbano, P. G. Pagliuso and C. Rettori. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **25**, N° 21 (2013)
- [46] Q. Li, B. T. Liu, Y. F. Hu, J. Chen, H. Gao, L. Shan, H. H. Wen, A. V. Pogrebnyakov, J. M. Redwing and X. X. Xi. *Physical Review Letters*, **96**, 167003 (2006).
- [47] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou and K. Burke. *Physical Review Letters*, **100**, 136406 (2008).

- [48] G. Wagoner. *Physical Review*, **118**, 647 (1960).
- [49] J. Samuel Smart. *Effective Field Theories of Magnetism* (1966).
- [50] Neil W. Ashcroft and N. David Mermin. *Solid State Physics* (1976).
- [51] Chales Kittel. *Introdução à Física do Estado Sólido*, 8<sup>a</sup> edição. LTC editora (2006)
- [52] D. H. Martin. *Magnetism in Solids*, London ILIFFE Books LTD (1967).
- [53] A. P. Guimarães and I. S. Oliveira. *Magnetism and Magnetic Resonance in Solids*, CBPF (1998).

# Apêndice A

## Propriedades Magnéticas da Matéria

### A.1 Origem do magnetismo na matéria

Classicamente, o átomo de hidrogênio possui um elétron o qual gira em torno do núcleo e um momento magnético associado a esse movimento. O movimento do elétron carregado dá origem a entidade fundamental do magnetismo, o momento de dipolo magnético. Esse momento de dipolo pode ser pensado como um pequeno ímã de escala atômica gerando um pequeno campo magnético. A definição de momento de dipolo é a carga multiplicada pela área da curva descrita por ela, portanto, a carga elétrica em movimento gera um campo magnético [49]. Isso não é nada mais do que uma consequência da lei de Ampère de que fontes geradoras de campos magnéticos são correntes elétricas ou campos elétricos variáveis no tempo. Escrita na forma diferencial, a lei de Ampère fica

$$\nabla \times \vec{B} = \mu_0 \vec{J} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (\text{A.1})$$

O elétron por sua vez, também tem um momento magnético intrínseco, denominado Spin, o qual é uma grandeza puramente quântica e não pode ser descrita pela mecânica clássica convencional. Adotaremos aqui simplesmente que o elétron possui um spin

intrínseco e que seu valor é  $1/2$ .

## O Magnetismo dos átomos

Existem duas contribuições para o momento angular eletrônico: Uma contribuição orbital e uma de spin. Podemos associar o termo orbital a um circuito de única espira formada pelo elétron girando em torno do átomo. Esse elétron com carga negativa terá um momento magnético associado dado por  $\vec{\mu}_L = IA\hat{n}$ , onde  $\hat{n}$  é o vetor unitário perpendicular a área da órbita do elétron. Se o raio da órbita for  $r$  e o elétron gira com velocidade angular  $\omega$ , temos

$$\mu_L = I\pi r^2 = \frac{-e}{T}\pi r^2 = \frac{-e}{2\pi/\omega}\pi r^2 = \frac{-e\omega}{2\pi}\pi r^2 = \frac{-e\omega r^2}{2} \quad (\text{A.2})$$

A magnitude do momento angular,  $\vec{L}$ , deste elétron é  $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} = m\vec{r} \times \vec{v}$ , o que dá

$$L = m\omega r^2 \quad (\text{A.3})$$

Portanto

$$\mu_L = \frac{-e\omega r^2}{2} = (m\omega r^2) \frac{-e}{2m} = \frac{-e}{2m}L \quad (\text{A.4})$$

$$\vec{\mu}_L = \frac{-e}{2m}\vec{L} \quad (\text{A.5})$$

Como a componente orbital do momento angular do elétron em uma dada direção (z por exemplo) é quantizada, tendo valores de  $\hbar$ ,  $2\hbar$ ,  $3\hbar$  etc, o menor valor de  $L_z$  é  $L_z = \hbar$ , logo, o momento magnético associado é  $\mu_z = -e\hbar/2m$ . A quantidade  $e\hbar/2m$  é chamada de magneton de Bohr ( $\mu_B$ ), então

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} \quad (\text{A.6})$$

Além desse momento orbital, o elétron tem seu momento angular de spin que é do mesmo modo como o orbital, porém com módulo duas vezes maior, então podemos escrever

$$\vec{\mu}_S = \frac{-e}{m}\vec{S} \quad (\text{A.7})$$

O momento angular total,  $\vec{J}$ , será a soma dos momentos orbital ( $\vec{L}$ ) e de spin ( $\vec{S}$ )

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (\text{A.8})$$

Ao aplicarmos um campo magnético,  $\vec{H}$ , em uma amostra que possui momentos magnéticos,  $\vec{\mu}$ , a teoria eletromagnética clássica nos diz que esse momento magnético sofrerá um torque devido a presença do campo, dado por

$$\tau = \vec{\mu} \times \vec{H} = \frac{d\vec{J}}{dt} \quad (\text{A.9})$$

que tenderá a alinhar esse momento magnético na direção do campo aplicado. O momento magnético e o momento angular estão relacionados como  $\vec{\mu} = \gamma \vec{J}$ , onde  $\gamma = \frac{g\mu_B}{\hbar}$  é a razão giromagnética, então

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma \vec{\mu} \times \vec{H} \quad (\text{A.10})$$

Se considerarmos, sem perda de generalidade, que o campo magnético está na direção z, as equações para o movimento de  $\vec{\mu}$  nas três coordenadas ficam

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_x}{dt} &= \gamma \mu_y H_0 = \omega_0 \mu_y \\ \frac{d\mu_y}{dt} &= -\gamma \mu_x H_0 = -\omega_0 \mu_x \\ \frac{d\mu_z}{dt} &= 0 \end{aligned}$$

Esse conjunto de equações acopladas pode ser resolvido facilmente para encontrarmos

$$\begin{aligned} \mu_x &= \left(\frac{g\mu_B}{2}\right) \text{sen}\theta \cos(\omega_0 t) \\ \mu_y &= \left(\frac{g\mu_B}{2}\right) \text{sen}\theta \text{sen}(\omega_0 t) \\ \mu_z &= \left(\frac{g\mu_B}{2}\right) \text{cos}\theta \end{aligned}$$

Analisando a estrutura destas equações, podemos fazer uma analogia a um vetor, no espaço tridimensional, girando em torno do campo magnético aplicado,  $\vec{H}$ , com uma frequência dada por  $\omega_0 = \gamma H$ . A figura A.1 ilustra esquematicamente esse fato, porém temos que ter em mente que isso é somente uma versão ilustrativa do problema.

## A.2 Algumas propriedades dos materiais magnéticos

Dada a definição de momento magnético, podemos entender de que maneira a matéria apresenta fenômenos associados ao magnetismo. Veremos algumas propriedades magnéticas dos materiais e como elas se comportam na presença de um campo magnético aplicado.

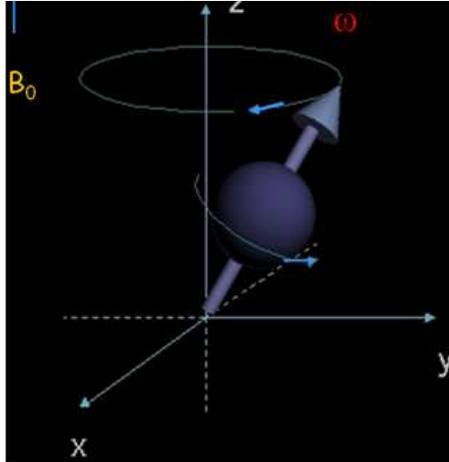


Figura A.1: Descrição clássica de um spin girando em torno de um campo magnético.

Os materiais magnéticos podem apresentar as seguintes propriedades: Paramagnetismo, Diamagnetismo, Ferromagnetismo ou Antiferromagnetismo. Analisemos os conceitos e o formalismo matemático empregado na descrição dos fenômenos magnéticos associados a essas propriedades.

### A.2.1 Paramagnetismo

É a propriedade que certos materiais apresentam, quando submetidos a um campo magnético externo, de alinhar seus momentos magnéticos, na ausência de interações magnéticas, na direção do campo magnético aplicado. O paramagnetismo contribui positivamente para a susceptibilidade magnética. É observado em átomos ou íons isolados com uma camada interna parcialmente preenchida. Por exemplo: elementos de transição, terras raras e actínídeos ( $Mn^{2+}$ ,  $Gd^{3+}$ ,  $U^{4+}$ ).

Existem dois mecanismos possíveis para a contribuição paramagnética de uma substância, um devido aos elétrons desemparelhados localizados em sítios da rede, conhecido como paramagnetismo de Curie, e outro devido aos elétrons de condução do metal, conhecido como paramagnetismo de Pauli. Vejamos em detalhe esses dois tipos de paramagnetismo.

### Paramagnetismo de Curie

É a contribuição paramagnética de átomos com elétrons desemparelhados, onde o elétron está localizado no sítio do íon. Muito comum em íons de terras raras, onde os elétrons das camadas 4f, que são mais localizadas, dão origem ao paramagnetismo desses elementos.

Assumiremos um sistema com  $N$  átomos magnéticos idênticos com momento angular total  $J$  e momento magnético  $\mu_J$ . Se os átomos não interagem entre si, a contribuição para o hamiltoniano vem de sua interação com um campo magnético aplicado, e como são idênticas, precisamos conhecer somente o hamiltoniano para um único átomo [49].

$$H = -\mu_J \cdot \vec{H}_0 \quad (\text{A.11})$$

Podemos escolher, sem perda de generalidade,  $\vec{H}_0$  ao longo do eixo  $z$ , logo

$$H = -\mu_{J_z} H_0 \quad J_z = -J, -J + 1, \dots, +J \quad (\text{A.12})$$

Então os autovalores de energia serão dados por

$$E_m = -mg\mu_B H_0 \quad (\text{A.13})$$

A função de partição será, portanto

$$Z = \sum_{m=-J}^J e^{mg\mu_B H_0 / k_B T} \quad (\text{A.14})$$

A partir dessa função de partição podemos calcular a magnetização associada ao sistema de spins

$$M = N \langle \mu_J \rangle = Ng\mu_B \langle J_z \rangle = Ng\mu_B \frac{\sum_{m=-J}^J m e^{\beta E_m}}{\sum_{m=-J}^J e^{\beta E_m}} \quad (\text{A.15})$$

a qual em termos de  $Z$  pode ser escrita como

$$M = Ng\mu_B \frac{d}{d\gamma} (\ln Z) \quad (\text{A.16})$$

Aqui, usamos a notação  $\gamma = \beta g\mu_B H_0$ . Portanto, em termos de  $\gamma$  o somatório A.14 fica

$$Z = \sum_{m=-J}^J e^{\beta m (g\mu_B H_0)} = \sum_{m=-J}^J e^{m\gamma} = e^{-\gamma J} + e^{\gamma(-J+1)} + e^{\gamma(-J+2)} + \dots + e^{\gamma J}$$

$$Z = e^{-\gamma J} + e^{-\gamma J} e^\gamma + e^{-\gamma J} e^{2\gamma} + \dots + e^{\gamma J} = e^{-\gamma J} (1 + e^\gamma + e^{2\gamma} + \dots + e^{2J\gamma})$$

Vemos que essa soma é uma Progressão Geométrica (P.G.) de  $2J+1$  termos, cuja soma é dada por  $S_n = \frac{a_1(q^n-1)}{q-1}$ , com  $a_1 = 1$  e  $q = e^\gamma$ , então

$$\begin{aligned} Z &= e^{-\gamma J} \left( \frac{e^{\gamma(2J+1)} - 1}{e^\gamma - 1} \right) = \frac{e^{-\gamma J} e^{\gamma} - e^{-\gamma J}}{e^\gamma - 1} \times \left( \frac{e^{-\gamma/2}}{e^{-\gamma/2}} \right) \\ Z &= \frac{e^{-\gamma J + \gamma - \gamma/2} - e^{-\gamma J - \gamma/2}}{e^\gamma - 1} = \frac{e^{-\gamma J - \gamma/2} - e^{\gamma J + \gamma/2}}{e^{-\gamma/2} - e^{\gamma/2}} = \frac{e^{\gamma(J+1/2)} - e^{-\gamma(J+1/2)}}{e^{\gamma/2} - e^{-\gamma/2}} \\ Z &= \frac{\sinh[\gamma(J+1/2)]}{\sinh(\gamma/2)} \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

$$\ln Z = \ln\{\sinh[\gamma(J+1/2)]\} - \ln[\sinh(\gamma/2)]$$

Agora, a expressão da Magnetização fica:

$$\begin{aligned} M &= Ng\mu_B \frac{(J+1/2)\cosh[\gamma(J+1/2)]}{\sinh[\gamma(J+1/2)]} - Ng\mu_B \frac{\cosh(\gamma/2)}{2\sinh(\gamma/2)} \\ M &= Ng\mu_B \left\{ (J+1/2)\cotgh[\gamma(J+1/2)] - \frac{1}{2}\cotgh(\gamma/2) \right\} \\ M &= Ng\mu_B JB_J(x) \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

onde fizemos  $x = \frac{g\mu_B JH_0}{k_B T}$  e, portanto, a função  $B_J(x)$  identificada como a função de Brillouin é

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \cotgh\left(\frac{2J+1}{2J}x\right) - \frac{1}{2J} \cotgh\left(\frac{x}{2J}\right) \quad (\text{A.19})$$

Para o caso de altas temperaturas, em que a energia térmica é maior que a energia magnética ( $k_B T \gg g\mu_B H_0$ ), temos,  $x \ll 1$ . A expansão em série de Taylor da função de Brillouin até primeira ordem fica:

$$B_J(x) \approx \frac{1}{x} + \frac{x}{3} \quad x \ll 1 \quad (\text{A.20})$$

Assim, temos

$$B_J(x) = \frac{J+1}{3J} x \quad (\text{A.21})$$

e portanto, a magnetização fica

$$M = \frac{Ng^2\mu_B^2 J(J+1)}{3k_B T} H_0 \quad (\text{A.22})$$

E assim, podemos calcular a susceptibilidade magnética de um paramagneto de momento angular total  $J$ .

$$\chi = \frac{M}{H_0} = \frac{Ng^2\mu_B^2 J(J+1)}{3k_B T} \quad (\text{A.23})$$

Definimos então a constante de Curie como sendo  $C = Ng^2\mu_B^2 J(J+1)/3k_B$  e, portanto, a susceptibilidade fica

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (\text{A.24})$$

### Paramagnetismo de Pauli

É a contribuição paramagnética dos elétrons de condução em um metal. Como os elétrons de condução têm momento magnético de  $1\mu_B$ , seria de se esperar uma contribuição paramagnética idêntica ao caso de Curie. Porém, ao aplicarmos um campo magnético, os orbitais do mar de Fermi com spins alinhados paralelamente ao campo já estão ocupados e, portanto, a maioria dos elétrons de condução não pode mudar sua orientação de spin. Apenas os elétrons dentro de uma pequena faixa de energia de largura  $k_B T$ , em torno do nível de Fermi, têm oportunidade de inverter seu spin, assim, apenas uma fração  $T/T_F$  do número total de elétrons contribui para a susceptibilidade. A magnetização é, portanto

$$M \approx \frac{N\mu_B^2 H_0}{k_B T} \frac{T}{T_F} = \frac{N\mu_B^2}{k_B T_F} H_0 \quad (\text{A.25})$$

logo

$$\chi = \frac{M}{H_0} \approx \frac{N\mu_B^2}{k_B T_F} \quad (\text{A.26})$$

Que é um valor da ordem de grandeza correta e principalmente, independente da temperatura.

### Tratamento Formal do paramagnetismo de Pauli.

Na aproximação do elétron independente e considerando somente a contribuição de seu momento magnético de spin, cada elétron contribuirá com  $-\mu_B/V$  para a densidade de magnetização se o spin está paralelo ao campo  $H$ , e  $\mu_B/V$  se antiparalelo [50]. Então, se  $n_{\pm}$  é o número de elétrons por unidade de volume com spin paralelo (+) e antiparalelo (-) a  $H$ , a densidade de magnetização será

$$M = -\mu_B(n_+ - n_-) \quad (\text{A.27})$$

Como os elétrons interagem com o campo  $H$  através de seus momentos magnéticos, então o efeito do campo será deslocar cada nível eletrônico de  $\pm\mu_B H$ . Sendo  $g(\epsilon)$  a densidade de estados, então  $g_{\pm}(\epsilon)d\epsilon$  é o número de elétrons com um dado spin entre  $\epsilon$  e  $\epsilon + d\epsilon$ . Na ausência de campo teríamos

$$g_{\pm}(\epsilon) = \frac{1}{2}g(\epsilon) \quad (H = 0) \quad (\text{A.28})$$

Na presença de  $H$  cada nível é deslocado de  $\pm\mu_B H$ , então devemos ter

$$g_+(\epsilon) = \frac{1}{2}g(\epsilon - \mu_B H) \quad (\text{A.29})$$

$$g_-(\epsilon) = \frac{1}{2}g(\epsilon + \mu_B H) \quad (\text{A.30})$$

O número total de spins por unidade de volume para cada orientação de spin é

$$n_{\pm} = \int d\epsilon g_{\pm}(\epsilon) f(\epsilon) \quad (\text{A.31})$$

onde  $f(\epsilon)$  é a função de Fermi

$$f(\epsilon) = \frac{1}{e^{(\epsilon-\mu)/k_B T} + 1} \quad (\text{A.32})$$

Em metais, os elétrons do mar de condução estão próximos ao nível de Fermi, logo as variações importantes na densidade de estados é da escala de  $\epsilon_F$ , e como  $\mu_B H \ll \epsilon_F$  para campos normais  $H \sim 10^4 G$ , podemos expandir  $g_{\pm}(\epsilon)$  em série de Taylor e pegar os termos até primeira ordem, com erro desprezível.

$$g_{\pm}(\epsilon) = \frac{1}{2}g(\epsilon \mp \mu_B H) \approx \frac{1}{2}g(\epsilon) \mp \frac{1}{2}\mu_B H g'(\epsilon) \quad (\text{A.33})$$

Substituindo esse valor em  $n_{\pm}$ , temos

$$n_{\pm} = \frac{1}{2} \int g(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon \mp \frac{1}{2} \mu_B H \int g'(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon \quad (\text{A.34})$$

A densidade de magnetização fica

$$M = \mu_B^2 H \int g'(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon \quad (\text{A.35})$$

o qual integrando por partes, obtemos

$$M = \mu_B^2 H \int g(\epsilon) \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon}\right) d\epsilon$$

No zero absoluto,  $-\partial f / \partial \epsilon = \delta(\epsilon - \epsilon_F)$ , portanto

$$M = \mu_B^2 H g(\epsilon_F) \quad (\text{A.36})$$

$$\chi = \mu_B^2 g(\epsilon_F) \quad (\text{A.37})$$

Esta é equação para a susceptibilidade de Pauli que, em contraste com a susceptibilidade de Curie, é independente da temperatura. No caso de elétrons livres, a densidade de estados é  $g(\epsilon_F) = 3/(2\epsilon_F)$ , a susceptibilidade por spin é, portanto:

$$\chi = \frac{3\mu_B^2}{2k_B T_F} \quad (\text{A.38})$$

## A.2.2 Diamagnetismo

O Diamagnetismo está associado com a tendência de oposição a penetração do campo magnético em um circuito fechado, ou seja, a tendência a não variação do fluxo magnético no circuito, de acordo com a lei de Lenz. Assim, se imaginarmos um pequeno circuito de corrente, formado por um elétron girando em torno de um núcleo positivo, uma variação de fluxo magnético através desse circuito causará uma alteração no movimento orbital do elétron de tal maneira a compensar a variação de fluxo devido ao campo aplicado [51]. A descrição matemática é feita através da Lei da indução de Faraday

$$\epsilon_{ind} = -\frac{d\Phi_B}{dt} \quad \Phi_B = \oint_C \vec{B} \cdot \hat{n} dA \quad (\text{A.39})$$

Em outras palavras, o diamagnetismo resulta de uma perturbação do movimento orbital dos elétrons devido a força que cada elétron experimenta quando movendo em um campo magnético [52]. Esta força é:

$$\vec{F} = e\vec{v} \times \vec{B} \quad (\text{A.40})$$

Supondo que  $\vec{B}$  é aplicado na direção perpendicular ao plano no qual o elétron está se movimentando, então a força  $\vec{F}$  será centrípeta e seu efeito é causar uma pequena variação na velocidade angular do elétron,  $\omega$ , logo:

$$evB = \Delta(m\omega^2 r) = 2mr\omega\Delta\omega \quad (\text{A.41})$$

$$\Delta\omega = \frac{eB}{2m} \quad (\text{A.42})$$

Essa variação na frequência de precessão está diretamente relacionada à variação no momento magnético orbital do elétron em torno do núcleo atômico. Essa variação pode ser equacionada como

$$\Delta\mu = \Delta IA = \left( \frac{-Ze}{\Delta T} \right) \pi \langle \rho^2 \rangle = \frac{-Ze\pi}{2\pi/\Delta\omega} \langle \rho^2 \rangle = -\frac{Ze\Delta\omega}{2} \langle \rho^2 \rangle \quad (\text{A.43})$$

Aqui  $\langle \rho^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle$  é o valor médio do quadrado da distância perpendicular entre os elétrons e as linhas de campo magnético,  $\vec{B}$ . O valor médio do quadrado da distância entre os elétrons e o núcleo é  $\langle r^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle + \langle z^2 \rangle$ . Para uma distribuição esférica de cargas  $\langle x^2 \rangle = \langle y^2 \rangle = \langle z^2 \rangle$  e, portanto,  $\langle r^2 \rangle = (3/2) \langle \rho^2 \rangle$

$$\Delta\mu = -\frac{Ze^2 B}{4m} \langle \rho^2 \rangle = -\frac{Ze^2 B}{6m} \langle r^2 \rangle \quad (\text{A.44})$$

A susceptibilidade diamagnética será, portanto

$$\chi = \frac{M}{B} = \frac{N\mu_0\Delta\mu}{B} \quad (\text{A.45})$$

$$\chi = -\frac{N\mu_0 Ze^2}{6m} \langle r^2 \rangle \quad (\text{A.46})$$

Esse é o resultado clássico de Langevin, porém não muito diferente do resultado obtido por cálculos de mecânica quântica. O resultado negativo para a susceptibilidade magnética do material sugere uma resposta dos momentos magnéticos contrária ao

campo aplicado. A contribuição diamagnética mesmo presente em materiais que apresentam paramagnetismo, é desprezível se comparada à contribuição paramagnética, pois  $\chi_{Diam.} \sim 10^{-5} \chi_{Param.}$ . Portanto é comumente observada em materiais com camada fechada onde todos os spins estão emparelhados.

### A.2.3 Ferromagnetismo

As substâncias ferromagnéticas possuem um momento magnético espontâneo, isto é, um momento magnético que existe mesmo na ausência de campo magnético aplicado. A existência de um momento espontâneo sugere que os spins estão dispostos de maneira regular. Portanto, existirá uma interação que tenderá a alinhar os momentos magnéticos dentro do material. O campo produzido pelos momentos magnéticos é chamado de **Campo Molecular** e é proporcional à magnetização. Essa é uma aproximação feita para tratar as interações ente os spins como sendo responsável pela geração de um campo médio efetivo dentro do material [51]. Então, na aproximação de campo médio, temos

$$\vec{H}_{int} = \lambda \vec{M} \quad (\text{A.47})$$

Onde  $\lambda$  é um parâmetro, chamado de parâmetro de campo molecular.

O campo efetivo sentido por um spin localizado num sítio qualquer da rede será a soma do campo aplicado mais o campo interno produzido pela magnetização dos spins da rede [49], ou seja

$$H_{eff} = H_0 + \lambda M(T, H_0) = H_0 + H_{int} \quad (\text{A.48})$$

Com o objetivo de calcular o valor do parâmetro  $\lambda$ , escreveremos o hamiltoniano para um único spin,  $\vec{S}_i$ , da rede devido somente aos seus  $q$  vizinhos.

$$\begin{aligned} H_1 &= -2J \vec{S}_i \cdot \sum_{j=1}^q \vec{S}_j = -g\mu_B \left( \frac{2J}{g\mu_B} \sum_{j=1}^q \vec{S}_j \right) \cdot \vec{S}_i \\ H_1 &= -g\mu_B H_{int} \cdot \vec{S}_i \end{aligned} \quad (\text{A.49})$$

Podemos agora, usar a aproximação de que o spin  $\vec{S}_i$  sente um campo médio produzido pelos seus  $q$  vizinhos, então podemos trocar  $\vec{S}_j$  por seu valor médio  $\langle S_j \rangle$  e, portanto

$$H_{inte} = \frac{2J}{g\mu_B} \langle S_j \rangle \quad (\text{A.50})$$

Como  $\langle S_j \rangle$  está diretamente relacionado com a magnetização do material,  $M = Ng\mu_B \langle S_j \rangle$ , podemos escrever o campo magnético de interação sentido pelo spin  $\vec{S}_i$  como

$$H_{int} = \frac{2qJ}{g\mu_B} \frac{M}{Ng\mu_B} = \frac{2qJ}{Ng^2\mu_B^2} M \quad (\text{A.51})$$

Das equações A.47 e A.51 tiramos que o parâmetro de campo molecular é

$$\lambda = \frac{2Jq}{Ng^2\mu_B^2} \quad (\text{A.52})$$

A magnetização na presença de um campo efetivo, analogamente ao que foi calculado anteriormente, é

$$M = Ng\mu_B SB_J(x) = Ng\mu_B SB_J\left(\frac{g\mu_B SH_{eff}}{k_B T}\right) \quad (\text{A.53})$$

Onde agora o campo que entra no argumento da função de Brillouin é o campo efetivo sentido pelo spin  $\vec{S}_i$ . No regime de altas temperaturas, tal que  $k_B T \gg g\mu_B H$ , podemos expandir em série de Taylor a função de Brillouin para pequenos argumentos, assim como foi feito para o caso paramagnético, para obtermos

$$M = \frac{Ng^2\mu^2 S(S+1)}{3k_B T} H_{eff} = \frac{CH_{eff}}{T} \quad (\text{A.54})$$

$$M = \frac{C}{T}(H_0 + \lambda M)$$

$$MT = C(H_0 + \lambda M) \Rightarrow M(T - \lambda C) = CH_0 \Rightarrow M = \frac{CH_0}{T - \lambda C}$$

Identificando  $\lambda C = \theta_{CW}$  (temperatura de Curie-Weiss), a susceptibilidade magnética de um material ferromagnético será

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_{CW}} \quad (\text{A.55})$$

$\theta_{CW}$  é a temperatura acima da qual os momentos magnéticos perdem a magnetização espontânea, ou seja, separa a fase ordenada ( $T < T_c$ ) da fase paramagnética ( $T > T_c$ ).

Essa temperatura é comumente chamada de temperatura de transição ferromagnética ou simplesmente temperatura de Curie. A constante de Curie é particularmente importante, pois com ela podemos estimar a concentração dos íons que estamos trabalhando.

Na presença de um ordenamento Ferromagnético, o composto possui internamente um campo gerado pelos seus spins alinhados paralelamente uns aos outros. Assim, quando realizamos um experimento de ESR, por exemplo, já temos um campo interno (gerado pelos spins da amostra) que tenderá a alinhar-se na mesma direção de um campo magnético aplicado externamente. Portanto, em tais experimentos, precisamos de um campo aplicado pelo espectrômetro menor que o campo de ressonância do material para fazer com que as transições ocorram e, conseqüentemente, o valor  $g$  do íon ressonante aumentará com relação ao valor que ele teria se estivesse em um composto isolante.

#### A.2.4 Antiferromagnetismo

Alguns materiais exibem susceptibilidade magnética a qual passa por um máximo em uma certa temperatura e volta a decrescer quando decrescemos a temperatura. Esse fenômeno é devido a fortes interações negativas que dão origem a uma fase ordenada abaixo da temperatura crítica. Nessa fase ordenada os momentos magnéticos são dispostos antiparalelos a seus vizinhos próximos. Esses momentos são alinhados tal que existem duas sub-redes cujas magnetizações de cada rede são orientadas em direções opostas para dá uma magnetização resultante nula no zero absoluto [49, 51].

Imaginemos portanto, duas sub-redes A e B de tal maneira que os primeiros vizinhos de um íon da sub-rede A estão todos na sub-rede B e vice versa. Usaremos a aproximação de campo médio separadamente para as sub-redes A e B, então um íon localizado na sub-rede A sentirá um campo efetivo  $H_B$  e um íon localizado na sub-rede B sentirá um campo efetivo  $H_A$  dado por

$$H_A = -AM_B - \Gamma M_A \quad (\text{A.56})$$

$$H_B = -AM_A - \Gamma M_B \quad (\text{A.57})$$

Aqui  $M_A$  e  $M_B$  são as magnetizações das sub-redes A e B, e os parâmetros  $A$  e  $\Gamma$  são os parâmetros de troca com os primeiros e segundos vizinhos, respectivamente. O parâmetro  $A$  portanto, favorece um alinhamento antiparalelo dos spins, logo será negativo, e  $\Gamma$  favorece um alinhamento paralelo dos spins, logo será positivo. Devido as sub-redes serem exatamente equivalentes na ausência de campo aplicado, podemos afirmar que  $M_A$  será igual, em magnitude, a  $M_B$ .

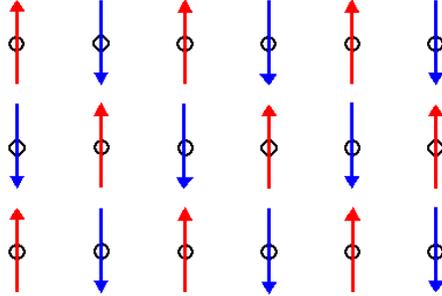


Figura A.2: Representação esquemática de uma rede antiferromagnética formada por duas sub-redes A e B orientadas antiparalelamente uma à outra.

As duas sub-redes apresentarão magnetizações espontâneas, como função da temperatura, dadas pela expressão calculada anteriormente para um material ferromagnético, ou seja,

$$M = \frac{1}{2} N g \mu_B S B_S \left( \frac{g \mu_B S H_{eff}}{k_B T} \right) \quad (\text{A.58})$$

O fator  $1/2$  entrou porque cada sub-rede contribui com metade da magnetização total. Para derivar o comportamento da susceptibilidade de um material antiferromagnético acima da temperatura crítica<sup>1</sup>, notemos que tanto  $\vec{M}_A$  quanto  $\vec{M}_B$  serão pequenas e só serão induzidas na presença de um campo magnético aplicado,  $H_a$ , portanto, o comportamento da função de Brillouin nesse limite é igual ao feito para o caso ferromagnético, ou seja:

$$B_S(x) \rightarrow \frac{(S+1)x}{3S} \quad \text{Quando} \quad x \rightarrow 0$$

Então, as magnetizações das duas sub-redes, acima da temperatura de Néel, se alinharão ao campo magnético aplicado, com os parâmetros  $A$  e  $\Gamma$  tendo o mesmo sinal. Com

<sup>1</sup>Conhecida como temperatura de Néel ( $T_N$ )

isso, as expressões para  $M_A$  e  $M_B$  ficam

$$M_A = \frac{1}{2} N g \mu_B S \left( \frac{S+1}{3S} \right) \frac{g \mu_B S}{k_B T} [-(A + \Gamma) M_A + H_a] \quad (\text{A.59})$$

$$M_B = \frac{1}{2} N g \mu_B S \left( \frac{S+1}{3S} \right) \frac{g \mu_B S}{k_B T} [-(A + \Gamma) M_B + H_a] \quad (\text{A.60})$$

A susceptibilidade magnética será dada por

$$\chi = \frac{M_A + M_B}{H_a} \quad (\text{A.61})$$

Portanto, precisamos resolver isso somando as equações A.59 e A.60

$$\begin{aligned} M_A + M_B &= M_0 \left( \frac{S+1}{3S} \right) \frac{g \mu_B S}{k_B T} [-(A + \Gamma)(M_A + M_B) + 2H_a] \\ (M_A + M_B) \left[ 1 + M_0 \left( \frac{S+1}{3S} \right) \frac{g \mu_B S}{k_B T} (A + \Gamma) \right] &= 2H_a M_0 \left( \frac{S+1}{3S} \right) \frac{g \mu_B S}{k_B T} \\ M_A + M_B &= \frac{2H_a M_0 \left( \frac{S+1}{3S} \right) \frac{g \mu_B S}{k_B T}}{1 + M_0 \left( \frac{S+1}{3S} \right) \frac{g \mu_B S}{k_B T} (A + \Gamma)} = \frac{2H_a M_0 \left( \frac{S+1}{3S} \right) \frac{g \mu_B S}{k_B}}{T + M_0 \left( \frac{S+1}{3S} \right) \frac{g \mu_B S}{k_B} (A + \Gamma)} \\ \frac{M_A + M_B}{H_a} &= \frac{N g^2 \mu_B^2 S(S+1)/3k_B}{T + \frac{1}{2} [N g^2 \mu_B^2 S(S+1)/3k_B] (A + \Gamma)} \end{aligned} \quad (\text{A.62})$$

Identificando a constante de Curie-Weiss como sendo  $\theta_{CW} = -\frac{1}{2}C(A + \Gamma)$ , a susceptibilidade magnética para um material antiferromagnético toma a seguinte forma:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_{CW}} \quad (\text{A.63})$$

Na presença de um ordenamento antiferromagnético, o composto possui um campo interno (gerado pelos seus spins orientados antiparalelamente uns aos outros) o qual tenderá a alinhar-se na direção contrária a um campo magnético aplicado externamente. Um exemplo claro onde tal comportamento é observado, é em experimentos de ESR em materiais antiferromagnéticos, onde precisamos de um campo magnético aplicado pelo espectrômetro maior que o campo de ressonância do material. Isso é necessário para compensar o campo interno AFM e proporcionar as transições eletrônicas que, conseqüentemente, diminuirá o valor  $g$  do íon ressonante com relação ao valor que ele teria se estivesse em um composto isolante.

# Apêndice B

## Cálculo do número de spins em uma amostra

Em medidas de ESR, a intensidade integrada de um espectro de ESR é proporcional à área do espectro. Esse cálculo é feito pelo próprio “*software*” do espectrômetro através da dupla integral do espectro, no entanto, muitas vezes é interessante analisar somente o comportamento qualitativo da intensidade em função de T e, para isso, pode-se fazer um cálculo simples usando a relação:

$$\mathbf{I}_{ESR} \propto h_{pp}(\Delta H_{pp})^2 \quad (\text{B.1})$$

onde  $h_{PP}$  e  $\Delta H_{pp}$  são a intensidade pico a pico e a Largura de linha pico a pico do espectro de ESR (ver fig. B.1).

A partir desse resultado, podemos calcular o número de spins que participam da ressonância em uma amostra magnética da seguinte maneira:

1. Calculamos a intensidade integrada do espectro de ressonância da amostra padrão. Geralmente é a amostra “*strong pitch*” (Cloreto de potássio - KCl). Essa amostra tem comportamento bem definido de largura de linha, valor  $g$ , momento angular de spin e número de spins<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup> $\Delta H = 6.00 \text{ Oe}$ ,  $g = 2.0028$ ,  $S=1/2$  e  $N_{spins} = 4.55 \times 10^{15}$  spins/cm

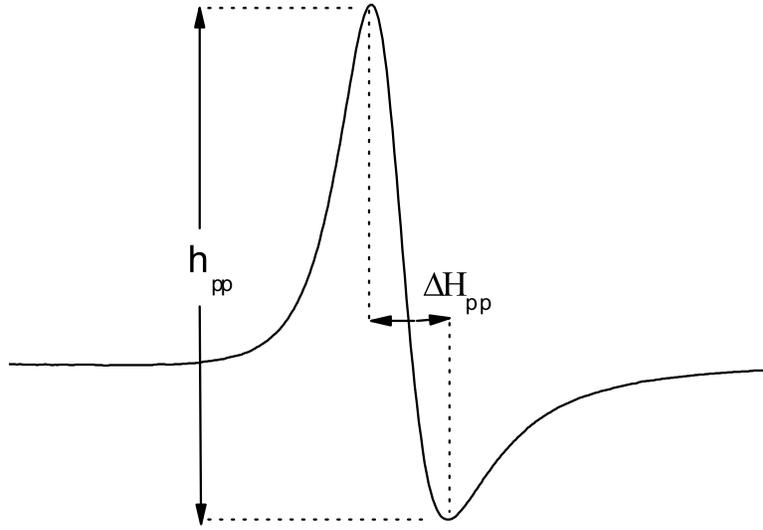


Figura B.1: Espectro de ESR identificando a altura pico a pico,  $h_{pp}$ , e a largura da linha pico a pico,  $\Delta H_{pp}$ , de uma linha típica.

2. Calculamos a intensidade integrada do espectro de ressonância da amostra.

Na mesma temperatura em que se mediu as amostras, calcula-se o número de spins a partir da seguinte equação.

$$\frac{I_A}{I_B} = \left( \frac{N_{Spins}^A}{N_{Spins}^B} \right) \left( \frac{g_A}{g_B} \right) \left[ \frac{S_A(S_A + 1)}{S_B(S_B + 1)} \right] \left( \frac{T_A}{T_B} \right) \quad (B.2)$$

Onde  $I_A$  e  $I_B$  são as intensidades das curvas de ressonância do “*Strong Pitch*” e da amostra, respectivamente, e  $N_{spins}$  é o número de spins presentes na amostra. Com isso, podemos determinar o valor absoluto de centros paramagnético ativos em ESR como segue:

$$N_{ions} = N_A \times N_{mols} \times N_{spins} \quad (B.3)$$

onde  $N_{mols} = m/PM$  e  $N_A = 6.023 \times 10^{23} \text{ mols}^{-1}$

# Apêndice C

## Ajuste das curvas de ESR

Os ajustes das curvas utilizadas nesta tese foram feitos usando equações que simulam os espectros de ESR. Apesar de diferirem das equações originais de Dyson [11], eles seguem muito bem as curvas de ESR nos limites  $d \gg \delta$  (Dysoniana) e  $d \ll \delta$  (Lorentziana) e são dados por:

### Dysoniana

$$y = h \cdot \alpha \cdot \frac{1 - \left(\frac{\omega - H_r}{\Delta H}\right)^2}{\left(1 + \left(\frac{\omega - H_r}{\Delta H}\right)^2\right)^2} + \frac{(1 - \alpha) \left(-\frac{2(\omega - H_r)}{\Delta H}\right)}{\left(1 + \left(\frac{\omega - H_r}{\Delta H}\right)^2\right)^2} \quad (\text{C.1})$$

### Lorentziana

$$y = y_0 + (16 \cdot h \cdot \Delta H) \left( \frac{\omega - H_r}{(4(\omega - H_r)^2 + 3(\Delta H)^2)^2} \right) \quad (\text{C.2})$$

**Os parâmetros de ajuste para as duas curvas são:**

$y_0$  - Posição central da linha.

$h$  - Amplitude da linha.

$\alpha$  - Parâmetro de mistura das partes de absorção e dispersão.<sup>1</sup>

$H_r$  - Campo de ressonância.

$\Delta H$  - Largura da linha.

---

<sup>1</sup>No caso de uma Dysoniana ideal  $\alpha \sim 0.4 - 0.6$

# Apêndice D

## Artigos decorrentes do tema desta Tese

*Quantum Critical Kondo Quasiparticles Probed by ESR in  $\beta$ -YbAlB<sub>4</sub>*

L.M. Holanda, J.M. Vargas, W. Iwamoto, C. Rettori, S. Nakatsuji, K. Kuga, Z. Fisk, S. B. Oseroff,  
and P. G. Pagliuso.

Physical Review Letters, **107**, 026402 (2011)

*Conduction electron spin resonance in AlB<sub>2</sub>*

L. M. Holanda, L. Mendonça-Ferreira, R. A. Ribeiro, J. M. Osorio-Guillén, G. M. Dalpian, K. Kuga,  
S. Nakatsuji, Z. Fisk, R. R. Urbano, P. G. Pagliuso and C. Rettori

Journal of Physics: Condensed Matter, **25** N° 21 (2013)

# Apêndice E

## Artigos publicados em colaboração durante o período de Doutorado

*Improved Route for the Synthesis of Colloidal NaYF<sub>4</sub> Nanocrystals and Electron Spin Resonance of Gd<sup>3+</sup> Local Probe*

W. Iwamoto, J. M. Vargas, L. M. Holanda, E. Alves, M. S. Moreno, S. B. Oseroff, P. G. Pagliuso and  
C. Rettori.

Journal of Nanoscience and Nanotechnology, v. **10**, p. 5708-5714 (2010)

*Absence of Exchange Interaction Between Localized Magnetic Moments and Conduction-Electrons in Magnetic Ions Diluted in Ag-Nanoparticles.*

J. M. Vargas, S. B. Oseroff, C. Rettori, P. G. Pagliuso, W. Iwamoto and L. M. Holanda.

Journal of Nanoscience and Nanotechnology, v. **11**, p. 2126-2131 (2011)

*Eu<sup>2+</sup> spin dynamics in the filled skutterudites EuM<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> (M=Fe, Ru, Os)*

F. Garcia, P. G. Pagliuso, C. Rettori, G. Cabrera, L. M. Holanda, C. Adriano, M. Avila and S. B.  
Oseroff.

Physical Review B, Condensed Matter and Materials Physics, v. **84**, 014420 (2011)