

Dissertação de mestrado

Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Física Gleb Wataghin

Ressonância de spin eletrônico (ESR) em compostos tipo férmions pesados a base de Itérbio(Yb)

Lino Martins de Holanda Junior

Orientador: Dr. Pascoal J. G. Pagliuso

Este exemplar corresponde a versão
final da dissertação de mestrado
defendida e aprovada perante a
comissão julgadora em 25/09/09.



Campinas - São Paulo - 2009

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

H689r Holanda Junior, Lino Martins de
Ressonância de spin eletrônico (ERS) em compostos
tipo férmions pesadas a base de Itérbio (Yb) / Lino
Martins de Holanda Junior. -- Campinas, SP : [s.n.],
2009.

Orientador: Pascoal José Giglio Pagliuso.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. ERS. 2. Fermions pesados. 3. Ressonancia .
4. Korringa. I. Pagliuso, Pascoal José Giglio.
II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de
Física "Gleb Wataghin". III. Título.

(smcc/ifgw)

- **Título em inglês:** Electron spin resonance (ERS) in Ytterbium (Yb) based heavy fermion compounds
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
 - 1. ERS
 - 2. Heavy ferions
 - 3. Resonance
 - 4. Korringa
- **Área de concentração:** Física da matéria condensada
- **Titulação:** Mestre em Física
- **Banca examinadora:**
 - Prof. Pascoal José Giglio Pagliuso
 - Prof. Mucio Amado Continentino
 - Prof. Eduardo Miranda
- **Data da defesa:** 25.09.2009
- **Programa de Pós-Graduação em:** Física

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE MESTRADO DE **LINO MARTINS DE HOLANDA JUNIOR** – RA 077654 APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 25 / 09 / 2009.

COMISSÃO JULGADORA:



Prof. Dr. Pascoal José Giglio Pagliuso - Presidente da Comissão Julgadora
DEQ/IFGW/UNICAMP



Prof. Dr. Mucio Amado Continentino – CBPF



Prof. Dr. Eduardo Miranda - DFMC/IFGW/UNICAMP

Sumário

1	Introdução Geral	1
2	Fundamentação teórica	5
2.1	Os íons de terras raras	5
2.1.1	Propriedades Gerais	6
2.1.2	Os íons Cério e Itérbio	8
2.2	Férmions pesados (HF)	11
2.2.1	Modelo de impureza única	12
2.2.2	Rede Kondo	17
2.2.3	Modelo de Doniach	18
2.3	A física da Ressonância de Spin Eletrônico	20
2.3.1	Propriedades Magnéticas da Matéria	21
2.3.2	Princípios básicos de ESR	24
2.3.3	ESR em metais	31
2.3.4	O espectro de ESR	34
3	Procedimento experimental	40
3.1	Principais componentes do espectrômetro	41
3.1.1	A Ponte de Microondas	41
3.1.2	O Sistema Cavidade	42
3.1.3	O Sistema de Eletroímãs	43

3.1.4	O Sistema de Detecção e Modulação	44
3.2	Descrição das amostras	45
3.2.1	O sistema YbRh_2Si_2	45
3.2.2	O sistema YbAlB_4	47
3.3	Metodologia de preparação das amostras	51
4	Resultados Experimentais	54
4.1	YbRh_2Si_2	54
4.2	YbAlB_4	67
5	Conclusões gerais e perspectivas futuras	74

Lista de Figuras

2.1	Configuração eletrônica dos elementos de terras raras	6
2.2	Densidade de carga dos íons de terras raras [6]	7
2.3	Dependência com a pressão da Temperatura Kondo normalizada (a), a constante de acoplamento normalizada (b) e a razão entre as escalas de energia T_{RKKY} e T_K , $R = T_{RKKY}/T_K$ (c). As curvas tracejadas representam a influência do desdobramento de campo cristalino sobre $T_K(P)$ em (a) e o valor crítico R_c quando ocorre uma transição de fase quântica em (c)	10
2.4	Polarização de spin em torno de uma impureza magnética contendo oscilações de Friedel induzindo uma interação RKKY entre os spins. . . .	19
2.5	Diagrama de Doniach para uma rede Kondo ilustrando o regime AFM onde $T_K < T_{RKKY}$ e o regime férmion pesado onde $T_K > T_{RKKY}$. O “heavy Fermi liquid” é formado abaixo da linha sólida	20
2.6	Condição de Ressonância	25
2.7	Sistema de spins aleatoriamente distribuídos	30
2.8	Sistema de spins ordenadamente distribuídos	30
2.9	Caminhos de relaxação envolvendo bottlenck em ESR. As taxas τ_{fs} e τ_{sf} resultam da interação de troca (<i>exchange</i>), e como essa interação conserva o spin, estas taxas simplesmente transferem spin entre a impureza localizada e os subsistemas de elétrons de condução.	33
2.10	Spin num campo magnético $H_0 z$	35

2.11	Curvas de absorção e dispersão da susceptibilidade magnética	38
2.12	Espectros de ESR, Dysoniana e Lorentziana	39
3.1	Espectrômetro de ESR.	40
3.2	Principais componetes da ponte de microonda	41
3.3	Cavidade de ESR retangular.	42
3.4	Pico de absorção de microonda ou Dip	43
3.5	Efeito de uma pequena amplitude do campo de modulação(100 MHz) na corrente de saída do cristal detector.	44
3.6	Diagrama de fase para o composto YbRh_2Si_2	46
3.7	Camadas de Boro ao longo de $[020]$ para α - YbAlB_4 e β - YbAlB_4 . O retângulo tracejado em cinza representa a célula unitária e as linhas vermelhas são planos espelhos.	48
3.8	Estrutura cristalina ortorrômbica da fase β - YbAlB_4	48
3.9	Perfil do diagrama de fase para a amostra β - YbAlB_4	49
3.10	Resistividade ρ_{ab} a campo zero em função de $T^{1.5}$ para cristais com dife- rentes purezas.	50
3.11	Dependência com a temperatura da susceptibilidade magnética(esquerda) e do calor específico dividido pela temperatura(direita) para as duas fases α e β - YbAlB_4	51
4.1	Dependência angular nas bandas S, X e Q em medidas de ESR para Yb^{3+} a 4.2K: (a) $H_r(\theta)$ e (b) $\Delta H(\theta)$ [26].	56
4.2	Dependência em baixas temperaturas nas bandas S, X e Q dos dados de ESR para Yb^{3+} e $H_{\perp c}$ (a) $\Delta H(T)$ e (b) valor $g(T)$ efetivo.	57
4.3	$\Delta H(T)$ em banda X para $4.2 \leq T \leq 21$ K e os parâmetros de ajuste da equação 4.2.	58
4.4	Dependência com H da taxa b e valor $g_{4.2}$ efetivo.	59

4.5	Deslocamento no valor g efetivo em função da susceptibilidade magnética para $T \leq 15K$ em banda X e cristais com $x = 0$	60
4.6	Deslocamento no valor g efetivo em função da temperatura. A linha sólida é o ajuste teórico obtido da equação 4.5. O gráfico dentro da figura 7 mostra $\chi_{\perp c}^{-1}(T)$ para uma lei de Curie-Weiss.	61
4.7	Dados de ESR em baixas temperaturas para $\text{Yb}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Rh}_2\text{Si}_2$: (a) $\Delta H(T)$ para θ entre $H_{\perp c}$ e $H_{\parallel c}$ com $x = 0$ e (b) $\Delta H(T, x)$. Os parâmetros a e b são dados nas figuras 4.8 e 4.11.	62
4.8	A taxa de relaxação b e a intensidade integrada relativa normalizada do espectro de ESR a 4.2 K como função de x	63
4.9	Valor $g(x, T)$ efetivo para três concentrações de Lu e $H_{\perp c}$ no composto $\text{Yb}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Rh}_2\text{Si}_2$	63
4.10	Comparação entre os espectros de ESR em 4.2K e $H_{\perp c}$ para monocristais de YbRh_2Si_2 crescidos em fluxo de Zn e In.	64
4.11	$\Delta H = a + bT$ para cristais crescidos em fluxo de Zn e $H_{\perp c}$ nas bandas X e Q.	65
4.12	a) Espectro de ESR em banda X e temperatura ambiente para um pó fino de α e β - YbAlB_4 e b) o espectro de alta e baixa temperatura de β - YbAlB_4 . As linhas sólidas são os melhores ajustes para a forma de linha Dysoniana.	67
4.13	Dependência com a temperatura dos parâmetros de ESR, valor g , ΔH e intensidade para o pó das fases α e β - YbAlB_4	68
4.14	valor g como função do ângulo para cristais orientados para ambas as fases em diferentes temperaturas ($T = 290$ K e $T = 4.2$ K para β - YbAlB_4 e $T = 290$ K e $T = 40$ K para α - YbAlB_4).	71

Agradecimentos

Gostaria de agradecer um pouco a algumas pessoas que foram de fundamental importância para a realização dessa minha conquista, tanto na parte profissional quanto pessoal. Também quero agradecer profundamente aqueles que me apoiaram dando-me forças para continuar essa árdua jornada em busca do conhecimento.

Primeiramente gostaria de agradecer ao meu orientador Prof. Dr. Pascoal Pagliuso, pois a conclusão desse trabalho só foi possível devido à sua experiência como pesquisador e à sua facilidade de transmitir conhecimento para seus alunos. Tudo que aprendi nesse período devo em grande parte a ele, e tenho certeza que obtive a melhor qualificação possível para seguir trabalhando no grupo e com certeza desenvolveremos juntos um ótimo trabalho nos próximos anos de Doutorado.

Também agradeço a todos que colaboraram de forma direta ou indiretamente no meu trabalho, como os Profs. Saul B. Oseroff, Zachary Fisk e Satoru Nakatsuji pelo fornecimento das amostras, ao professor Carlos Rettori, a quem lhe tenho enorme respeito e sou profundamente grato por diversos esclarecimentos, discussões físicas e sugestões tanto na parte experimental quanto teórica.

Gostaria de agradecer também aos meus amigos Pós Doutores José Vargas e José Gerivaldo, que me ajudaram significativamente para meu aprendizado, e aos meus colegas doutorandos Leandro Bufaical, Wellington Iwamoto, Eduardo Bittar, Cris Adriano e Fernando Garcia.

Gostaria de agradecer a minha família que sempre me apoiou em tudo na minha vida, principalmente nesse período fora de casa, em especial as minhas avós Ambrozina Bezerra e Perpetua Holanda, a minha mãe Maria Bezerra, principal fonte de incentivo, apoio e amor incondicional, meu Pai Lino Martins, minha irmã Aline, minha tia Socorro Bezerra e meus tios Juvenal e Marineide Holanda pela força e incentivo no início de minha vida acadêmica. A força de todos foi um motivo a parte para continuar e nunca desistir dos meus objetivos. Hoje alcanço mais um degrau dentre muitos que ainda tenho pela

frente com absoluta convicção que minha família foi de uma importância fundamental na minha vida e sem eles com certeza não teria chegado aqui. Peço desculpas pelos que aqui não cito, porém, gostaria de dizer que sou eternamente grato a todos e que serão sempre lembrados por mim onde eu estiver nessa minha incançável caminhada em busca do saber.

Lino M. de Holanda Jr

*“A mente que se abre a uma
nova idéia jamais voltará ao
seu tamanho original ”*

Albert Einstein

Resumo

Nesta Dissertação desenvolvemos estudos de Ressonância de Spin Eletrônico (ESR) em monocristais dos compostos tipo férmions pesados YbRh_2Si_2 e YbAlB_4 . No caso do sistema YbRh_2Si_2 , exploramos os experimentos de ESR para três bandas de frequência existentes em nosso laboratório ($\nu = 4,1$ GHz (Banda-S), $\nu = 9,4$ GHz (Banda-X) e $\nu = 34,0$ GHz (Banda-Q)), o que situa o campo de ressonância da linha de ESR em diferentes regimes do diagrama de fase do YbRh_2Si_2 , onde as fases antiferromagnética (AFM), líquido de Fermi (FL) e não-líquido de Fermi (NFL) podem ser encontradas. Foram investigados efeitos de campo cristalino e mudanças da dinâmica de spin dos elétrons $4f$ do Yb, para as diferentes bandas, e também para monocristais de YbRh_2Si_2 dopados com Lu e crescidos em fluxo de Zn. Nossos resultados sugerem que o sinal de ESR observado em YbRh_2Si_2 consiste em um modo acoplado entre os $4f$ do Yb^{3+} e os elétrons de condução, em um regime tipo *bottleneck* com presença de interações antiferromagnéticas. Para o sistema YbAlB_4 , realizamos experimentos de ESR em banda-X nas duas fases iso-estequiométricas β - YbAlB_4 e α - YbAlB_4 . Para as amostras de β - YbAlB_4 encontramos um comportamento interessante do sinal de ESR que apresenta características de uma ressonância de elétrons de condução (CESR) a altas temperaturas e adquire propriedades do íon de Yb^{3+} a baixas temperaturas. Tal dualidade não foi observada na fase α - YbAlB_4 . Nós discutiremos uma possível correlação entre o espectro de ESR observado nos dois sistemas férmions pesados que se situam em lados opostos de um ponto crítico quântico (Quantum Critical Point - QCP) em seus diagramas de fase. Essa correlação permitiu uma especulação sobre origem desse sinal de ESR em compostos férmions pesados, na qual a proximidade ao QCP desenvolve um papel crucial para o comportamento do espectro de ESR observado nessa classe de compostos.

Abstract

In this work we have performed Electron Spin Resonance (ESR) experiments on single crystals of YbRh_2Si_2 and YbAlB_4 heavy fermion compounds. For YbRh_2Si_2 , we explore the ESR measurements at three frequency bands ($\nu = 4,1$ GHz (S-Band), $\nu = 9,4$ GHz (X-Band) e $\nu = 34,0$ GHz (Q-Band)) which places the ESR resonance field within different regimes in the phase diagram of YbRh_2Si_2 where antiferromagnetic (AFM), Fermi liquid (FL) and non Fermi liquid (NFL) phases could be found. We have also explored the effects of crystal field and spin dynamics of Yb^{3+} for these different bands and also as a function of Lu-doping and single crystal growth methods. Our results indicate that the ESR signal found YbRh_2Si_2 behave such a Kondo coupled mode in a bottleneck-like regime with the presence of antiferromagnetic interactions.

For YbAlB_4 , we have performed X-band experiments for single crystals the two different phases $\beta\text{-YbAlB}_4$ and $\alpha\text{-YbAlB}_4$. For $\beta\text{-YbAlB}_4$, we found a remarkable ESR signal that behaves as a conduction electron spin resonance (CESR) at high temperatures and acquires characteristics of the Yb^{3+} local moment ESR at low temperature. This behavior was not found in the $\alpha\text{-YbAlB}_4$. The striking and unique dual behavior observed in the same ESR spectra of $\beta\text{-YbAlB}_4$ associated to the ESR results found for $\alpha\text{-YbAlB}_4$, YbRh_2Si_2 allow us to propose a qualitative scenario that may explain the origin of the ESR signal in HF systems. We speculate that for HF systems a strongly coupled $4f$ and ce give origin to *Kondo coupled ESR modes* with may behave as CESR or LM ESR, depending on the strength of J_{fs} . Moreover, HF systems near a QCP may have propitious conditions to present such a signal.

Capítulo 1

Introdução Geral

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 da forte interação Spin-Órbita 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 dos íons de terras raras. Estes estados vão ser perturbados pelo estado físico do material hospedeiro (isolante, semicondutor, semimetálico, metálico, supercondutor ou ainda magnético) e por outras interações mais ou menos intensas existentes no material, tais como, a interação de troca (exchange) com os elétrons de condução de um metal, interação com outros momentos magnéticos localizados, acoplamento com as vibrações da rede (fônons), etc.

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 diversas, o que permite estudar os mesmos fenômenos e propriedades físicas desde pontos de vistas diferentes.

Ocupando um lugar especial dentre as mais variadas classes de sistemas intermetálicos de terras raras, os compostos tipo férmions pesados (HF) pois apresentam propriedades físicas interessantes a baixas temperaturas.[1]

Denominam-se HF os compostos metálicos que em baixas temperaturas apresentam propriedades físicas associadas com um aumento excessivo da massa efetiva dos elétrons de condução. A assinatura experimental deste efeito é um altíssimo valor do calor específico eletrônico γ (>50 mJ/mol K²) podendo chegar a mais de 1000 mJ/mol K²) encontrados para estes materiais. Estes compostos, em geral, são formados a base de terras raras (RE) (Ce, Yb, Eu) ou actínídeos (An) (U, Pu) com camada f incompleta. Em altas temperaturas estes elétrons f são bem localizados e o sistema se comporta como um metal paramagnético. Já baixas temperaturas, os estados eletrônicos destes sistemas sofrem uma renormalização e suas propriedades físicas são discutidas em geral dentro do modelo de Doniach para uma rede Kondo unidimensional. O estado fundamental destes sistemas torna-se consequência de um delicado balanço entre as interações magnéticas de Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY), devido aos momentos magnéticos localizados f e o efeito Kondo. As temperaturas características destas interações dependem da integral de troca, J_{fs} , entre os momentos localizados e os elétrons de condução. Para pequenos valores de J_{fs} , as interações RKKY prevalecem, com o consequente ordenamento magnético do sistema de spins. A partir de certos valores de J_{fs} , o efeito Kondo passa a atuar significativamente, reduzindo a temperatura de ordem. Ocorrerá, portanto, um máximo na curva de $T_N \times J$. Com o subsequente aumento de J_{fs} , o sistema será conduzido a uma transição de fase quântica em $T = 0$, em um valor crítico J_{fsc} , denominado ponto crítico quântico (QCP).[1]

Na prática, o parâmetro J_{fs} pode ser modificado através da variação de algum parâmetro de controle que pode ser, por exemplo, pressão hidrostática, dopagem ou

campo magnético. Na vizinhança deste QCP, estes sistemas comumente apresentam um comportamento tipo não-líquido de Fermi (NLF) com características distintas às esperadas para metais tipos líquidos de Fermi (LF). Ao contrário, para sistemas próximos a um QCP, invariavelmente, ocorre uma resistividade linear em função de T ($\Delta\rho \propto T$) e um calor específico que varia com $\gamma = C/T \propto -\ln(T/T_0)$ a muito baixas temperaturas.[1]

Além do corrente e crescente interesse pelas propriedades físicas associadas a estes fenômenos críticos quânticos, uma outra propriedade interessante que ocorre em alguns destes materiais é o surgimento da supercondutividade (SC) não-convencional envolvendo os elétrons pesados nos limites da transição magnética-não-magnética em $T = 0$. A ocorrência da SC próxima ao QCP leva à suposição de que a SC nos férmions pesados é mediada pelas flutuações críticas de spin existentes nesta fronteira. O composto intermetálico tetragonal YbRh_2Si_2 , apesar de não apresentar supercondutividade, é um dos exemplos mais aceitos de comportamento NFL associados a um QCP. [2, 3] A campo zero e a pressão ambiente, este sistema ordena-se antiferromagneticamente com $T_N \approx 70$ mK. Com a aplicação de um campo magnético externo ($H_C \approx 650$ Oe para $H_{\perp c}$) a ordem magnética é suprimida e um comportamento NFL se estabelece para $H \approx H_C$. Além disso, este sistema possui uma temperatura característica $T_0 \approx 25$ K, a partir da qual o forte acoplamento entre os elétrons de condução e os elétrons $4f$ do Yb leva a um comportamento tipo HF a baixas temperaturas.[2, 3] Recentemente Sichelschmidt *et al.* publicaram um trabalho sobre Ressonância de Spin Eletrônico (ESR) dos íons de Yb^{3+} no composto tetragonal rede de Kondo ($T_K \approx 25$ K) de YbRh_2Si_2 . [7] Este resultado tem chamado muita atenção da comunidade especializada em ESR, particularmente pelo fato que é de se esperar uma interação de troca extremamente forte entre os íons de Yb^{3+} e os elétrons de condução do material, devido a compensação, pelos elétrons de condução, do momento magnético dos íons de Yb^{3+} e a alta densidade de estados eletrônicos $4f$ (Heavy Fermion) no nível de Fermi do composto. Esta interação, certamente deveria-se manifestar numa largura de linha de ESR de vários Teslas ($T_K \approx 30\text{K}$; $H \approx 30$ Tesla) o que a tornaria inobservável.

Mais recentemente, outro exemplo de compostos HF a base de Yb chamou a atenção da comunidade científica, os compostos ortorrômbicos YbAlB_4 . [4, 23] Esse sistema apresenta duas fases distintas, α e β , cujas estruturas cristalinas tridimensionais diferem nos parâmetros de rede e grupo espacial. Ambas as fases não apresentam ordenamento magnético, e a fase β - YbAlB_4 é o primeiro exemplo de HF supercondutor a base de Yb ($T_C \approx 80\text{mK}$) e apresenta um QCP sem sintonização externa.[4] Os grandes valores dos coeficientes de calor específico eletrônico, $\gamma_\alpha \approx 100 \text{ mJ/mol K}^2$ e $\gamma_\beta \approx 300 \text{ mJ/mol K}^2$, confirmam o caráter férmion pesado para as duas fases desse sistema e o torna um sistema muito especial para o estudo de ESR em sistemas HF.[4, 23]

Como mostraremos nessa Dissertação, o sistema β - YbAlB_4 apresenta um sinal de ESR que se comporta como CESR (Ressonância de spin eletrônico dos elétrons de condução) a altas temperaturas e adquire propriedades do íon de Yb^{3+} a baixas temperaturas. Tal dualidade não foi observada na fase α - YbAlB_4 . Nós discutiremos uma possível correlação entre o espectro de ESR observado nos dois sistemas HF, YbRh_2Si_2 e YbAlB_4 , buscando um entendimento de como esses sinais de ESR aparecem em sistemas tipo HF, onde pelo conhecimento anterior de ESR e efeito Kondo, eles jamais poderiam ter sido observados.

Capítulo 2

Fundamentação teórica

2.1 Os íons de terras raras

Resumo Histórico

Os cientistas do final do século XVIII utilizavam a denominação terra para classificar os óxidos de metais, por acreditar que estes eram elementos simples. J. G. Gadolin descobriu, em 1794, em um mineral sueco uma nova terra em forma impura, a qual chamou de Yterbia e posteriormente de Yttria. Em 1803, foi descoberta uma nova terra neste mesmo mineral que fora chamado de Céria, hoje conhecida como Gadolinita. Devido ao fato das terras Yttria e Céria terem sido encontradas em um mineral raro, estas foram então chamadas de terras-raras. A partir da Céria, foram separados os óxidos Lanthana e Didymia e a partir da Yttria, os óxidos Érbia e Térbia. A utilização de um espectroscópio em 1859 permitiu grandes avanços na separação destes óxidos, pois permitiu determinar padrões de emissão e absorção de luz dos vários elementos. No período de 1879 a 1907, o óxido Didymia foi separado em Samária, Praseodymia, Neodímia e Európia. Nos óxidos de Érbia e Térbia, foram encontrados os óxidos Holmia, Thulia, Dysprósia, Ytérbia e Lutécia.

A localização dos elementos de terras-raras na tabela periódica aconteceu entre 1913 e 1914, quando o físico britânico H. G. J. Moseley encontrou uma relação direta

entre as frequências de raio-X e o número atômico dos elementos. Somente a partir da década de 50 foi possível conseguí-los em forma suficientemente pura e assim realizar pesquisas básicas com relação as suas propriedades químicas, magnéticas, ópticas, etc.

2.1.1 Propriedades Gerais

Os elementos terras-raras são compostos por dois membros do grupo IIIB (Escândio e Ítrio) e quinze membros da série Lantanídica (do Lantânio ao Lutécio). A configuração eletrônica dos elementos terras-raras está indicada na figura 2.1. Nesta figura, apenas os elementos Escândio (Sc) e Ítrio (Y) não derivam da configuração do gás nobre Xenônio (Xe). Todos os outros elementos possuem a configuração base do Xenônio seguida do preenchimento sequencial da camada $4f$.

	Z	R
La	57	$[\text{Xe}]5d^1 6s^2$
Ce	58	$[\text{Xe}]4f^1 5d^1 6s^2$
Pr	59	$[\text{Xe}]4f^3 6s^2$
Nd	60	$[\text{Xe}]4f^4 6s^2$
Pm	61	$[\text{Xe}]4f^5 6s^2$
Sm	62	$[\text{Xe}]4f^6 6s^2$
Eu	63	$[\text{Xe}]4f^7 6s^2$
Gd	64	$[\text{Xe}]4f^7 5d^1 6s^2$
Tb	65	$[\text{Xe}]4f^9 6s^2$
Dy	66	$[\text{Xe}]4f^{10} 6s^2$
Ho	67	$[\text{Xe}]4f^{11} 6s^2$
Er	68	$[\text{Xe}]4f^{12} 6s^2$
Tm	69	$[\text{Xe}]4f^{13} 6s^2$
Yb	70	$[\text{Xe}]4f^{14} 6s^2$
Lu	71	$[\text{Xe}]4f^{14} 5d^1 6s^2$

Figura 2.1: Configuração eletrônica dos elementos de terras raras

A propriedade mais relevante dos elementos terras-raras é que, com exceção dos elementos Sc, Y, La, Yb e Lu, todos possuem a camada $4f$ incompleta. Esta camada é interna e acima dela estão a $6s$ e $5d$. Mesmo os orbitais $5p$ e $5s$ são mais externos que a $4f$ por terem uma extensão radial maior [5]. As camadas que participam das ligações do elemento são as camadas mais externas $5d$ e $6s$. Desta forma, a camada $4f$, ainda que incompleta, sofre um efeito de blindagem pelas camadas mais externas.

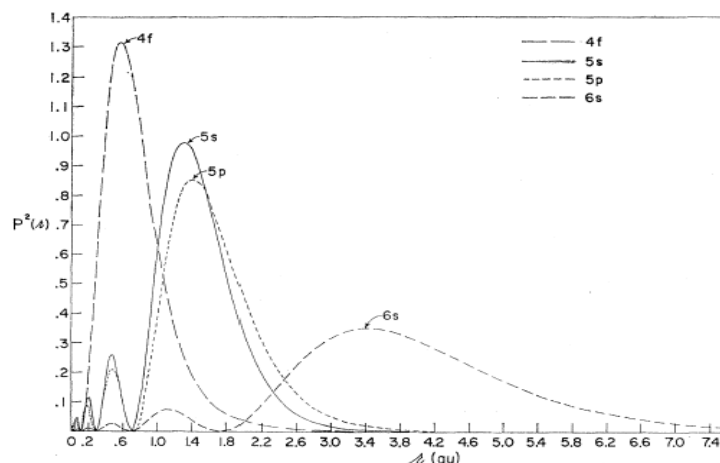


Figura 2.2: Densidade de carga dos íons de terras raras [6]

Os elementos La e Lu são os únicos que possuem a camada $4f$ completa, ver figura 2.1. No La os orbitais parcialmente preenchidos são respectivamente o $3d$, $4d$ e $5d$ que são internos às camadas $4s^2$, $5s^2$ e $6s^2$, figura 2.2. Entre os Lantanídeos, o estado de oxidação mais frequente é o $3+$. Alguns, no entanto, aparecem também em estados $2+$ e $4+$. As camadas externas totalmente preenchidas tornam as terras raras quimicamente muito semelhantes. As diferenças aparecem nas propriedades físicas como, por exemplo, as estruturas cristalinas formadas por um único elemento, as propriedades magnéticas provenientes do desemparelhamento de elétrons da camada $4f$ e as propriedades óticas.

O acoplamento Spin-Órbita em terras raras

Sabe-se que os elementos de terras raras exibem um tipo de acoplamento que segue razoavelmente bem a aproximação de Russell-Saunders (RS). Os níveis de energia do

sistema para qualquer íon consiste assim de um número de multipletos, onde cada qual pode ser descrito por dois números quânticos L e S correspondendo ao momento angular orbital e de spin, respectivamente. Os níveis individuais que compõem um multiplete são caracterizados por diferentes valores de J , correspondendo ao momento angular total. Para o acoplamento spin-órbita do tipo RS, o espaçamento entre os vários níveis que compreendem um multiplete são dados pelas regras de intervalo de Landé, onde a separação de energia entre dois níveis vizinhos é proporcional ao maior valor de J do par [8].

2.1.2 Os íons Cério e Itérbio

Muitos compostos de Cério (Ce) e Itérbio (Yb) são caracterizados pelo comportamento tipo férmion pesado devido a presença do efeito Kondo, caracterizado pela interação anti-ferromagnética entre os elétrons de condução e os elétrons $4f$ que levam a compensação parcial ou total do spin dos elétrons $4f$ a baixas temperaturas.[1] No caso de uma rede de íons Kondo, existe uma forte competição entre o efeito Kondo e o ordenamento magnético. O ordenamento magnético próximo a um ponto crítico quântico (QCP) é geralmente antiferromagnético, mas também pode ser ferromagnético ou spin-glass em sistemas desordenados. [9]

As propriedades de compostos com bases nesses elementos são normalmente abordados utilizando-se os modelos conhecidos que tratam o efeito Kondo em diversas situações como veremos no decorrer desse capítulo. Dentro de um modelo de Anderson para uma rede de impurezas tipo Kondo [1], em baixas temperaturas os sistemas apresentam um comportamento líquido de Fermi, porém em temperaturas altas com respeito a temperatura Kondo, a contribuição magnética para a resistividade elétrica passa por um máximo e decresce com uma dependência $\log T$ com o aumento da temperatura.

Muitos dos detalhes das propriedades físicas dos materiais férmions pesados, formados à base de Ce ou Yb, dependem do grau de localização dos seus elétrons $4f$, ou em outras palavras, de quanto a camada $4f$ se encontra hibridizada com a banda de

condução. De uma maneira geral, as propriedades físicas dos materiais com elétrons f localizados são dominadas por flutuações de spin. Nos casos onde a camada $4f$ é menos localizada, a situação refere-se a um estado de valência mista, e as flutuações de carga são agora misturadas com flutuações de spin. A situação de valência mista é parcialmente caracterizada por uma grande escala de energia associada ao efeito Kondo, e portanto, podemos pensar no limite dos elétrons $4f$ completamente delocalizados e itinerantes.

Um detalhe particularmente interessante é a comparação das configurações eletrônicas do Ce^{3+} com o Yb^{3+} . O Yb^{3+} ($4f^{13}$) possui um “buraco” na camada $4f$ de certa forma, análogo ao caso do Ce^{3+} ($4f^1$) com único elétron na camada $4f$ do Ce^{3+} . Considerando as possíveis flutuações de valência dos íons dos elementos Yb e Ce em compostos HF, temos que o estado fundamental dos íons do elemento Ce normalmente tem a configuração eletrônica do Ce^{3+} com $J = 5/2$. O primeiro estado excitado é um estado não magnético a configuração $4f^0$ para o Ce^{4+} . Assim, os íons de Ce podem apresentar estados de valência entre $3+$ e $4+$. Íons do elemento Yb normalmente no estado fundamental têm a configuração $4f^{13}$ (Yb^{3+}) com momento magnético $J = 7/2$ produzido por um buraco na camada $4f$. Assim, os íons de Yb podem apresentar os estados de valência $3+$ e $2+$, onde os íons Yb^{2+} não apresentam momento magnético.

Outra importante peculiaridade das possíveis configurações de valência para os íons dos elementos Ce e Yb é que quando os íons do elemento Yb flutuam entre as configurações $4f^{13}$ e $4f^{14}$, o número de elétrons na camada $4f$ aumenta de 13 para 14. Isso faz com que a repulsão de Coulomb entre os elétrons na camada f aumente e, como resultado, o raio da camada f com 14 elétrons (raio iônico) também aumenta. Este incremento no raio iônico produz uma pressão local sobre os átomos vizinhos levando a uma extensão do volume local. A situação contrária ocorre com os íons do Ce, para o qual a mudança de configuração eletrônica $4f^1$ para a $4f^0$ leva a um decréscimo do raio iônico. Isso leva a uma pressão que produz um encolhimento local da rede.

Alguns parâmetros podem ser calculados a partir dessas considerações como é o

caso da temperatura Kondo, T_K , e do acoplamento AFM entre os spins localizados f e a banda de condução, J_{fs} . Esses parâmetros podem então ser analisados de modo mais qualitativo num gráfico em função da pressão.[10]

$$T_K = D\Gamma(1 + 1/N) \left(\frac{N\Gamma}{\pi D} \right)^{1/N} \exp\left[-\frac{\pi(\mu - E_f)}{N\Gamma}\right] \quad (2.1)$$

e

$$J_{fs} = \frac{\Gamma}{\pi(\mu - E_f)\eta(E_F)} \quad (2.2)$$

onde μ é o potencial químico, o parâmetro $\Gamma \equiv \pi|V|^2\eta(E_F)$ caracteriza o alargamento do nível f , $\eta(E_F)$ é a densidade de estados da banda de condução no nível de Fermi e D a meia largura da banda de condução. A equação 2.1 é válida para o caso em que $N\Gamma \ll \mu - E_f \ll D$.

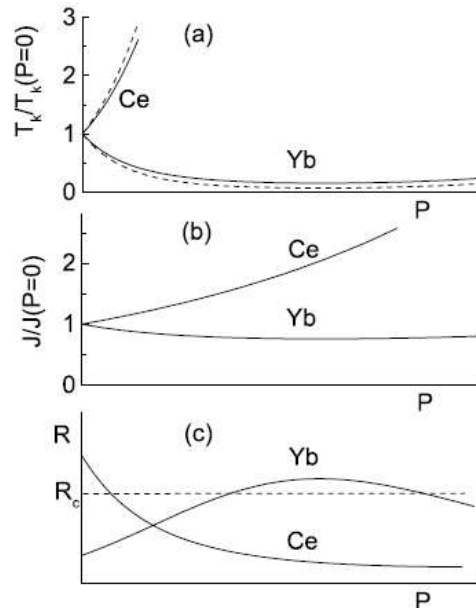


Figura 2.3: Dependência com a pressão da Temperatura Kondo normalizada (a), a constante de acoplamento normalizada (b) e a razão entre as escalas de energia T_{RKKY} e T_K , $R = T_{RKKY}/T_K$ (c). As curvas tracejadas representam a influência do desdobramento de campo cristalino sobre $T_K(P)$ em (a) e o valor crítico R_c quando ocorre uma transição de fase quântica em (c)

De acordo com esses parâmetros com a pressão podemos observar para compostos a base de Ce a aplicação da pressão externa leva a um favorecimento do efeito Kondo, o que pode levar um composto com ordenamento magnético a se tornar um metal não magnético à altas pressões. Note que para compostos de Yb, a situação se inverte e a pressão externa favorece o estado ordenado (interações tipo RKKY) e diminui a interação tipo Kondo. [11]

2.2 Férmions pesados (HF)

O termo heavy fermion (férmion pesado) foi primeiro usado por Steglich em 1976 para descrever excitações eletrônicas em uma nova classe de compostos intermetálicos com uma densidade eletrônica maior que mil vezes a do Cobre. Desde a descoberta original do comportamento férmion pesado, uma diversidade de compostos incluindo supercondutores, antiferromagnéticos e isolantes têm sido investigados. Nos últimos dez anos, estes materiais tornaram-se o foco de intenso interesse com a descoberta de que intermetálicos antiferromagnéticos podem ser sintonizados através de uma transição de fase quântica ($T = 0$) por pressão, campo magnético ou dopagem. Acredita-se que a presença do ponto crítico quântico que separa os estados fundamentais magnéticos e não-magnéticos dos elétrons pesados a $T = 0$ no diagrama de fase do material, possa alterar profundamente as propriedades físicas desses materiais a baixas temperaturas, dando a eles inclusive uma predisposição a apresentar supercondutividade e outros novos estados da matéria na vizinhança do QCP. [1]

Uma das principais metas da física da matéria condensada moderna é o estudo microscópico do acoplamento entre propriedades magnéticas e propriedades eletrônicas para desenvolver novas classes de materiais que apresentem comportamentos coletivos de interesse, tais como supercondutividade a altas temperaturas, magnetorresistência colossal, ou comportamento multiferróico. Materiais contendo elétrons pesados estão na fronteira de uma instabilidade magnética, no regime onde flutuações quânticas dos graus

de liberdade magnéticos e eletrônicos estão fortemente acoplados. Tais materiais são importantes para o entendimento de interações entre flutuações magnéticas e quânticas.

Materiais tipo férmions pesados contém íons de terras raras ou actínídeos que formam uma matriz de momentos magnéticos localizados. A física destes materiais resulta da imersão desses momentos magnéticos dentro do mar quântico de elétrons de condução. Em muitos metais de terras raras e isolantes, os momentos locais tendem a ordenar-se antiferromagneticamente, mas em materiais férmions pesados, as oscilações quânticas dos momentos locais induzidas pelos elétrons delocalizados é forte o suficiente para suprimir o ordenamento magnético. O mecanismo pelo qual isto ocorre envolve essa notável peça de física quântica que é o efeito Kondo [1].

2.2.1 Modelo de impureza única

Observações experimentais em ligas metálicas com materiais magnéticos levaram Jun Kondo a formular uma teoria para explicar o comportamento da resistividade em função da temperatura. De acordo com essa Teoria, a resistividade elétrica divergirá em baixas temperaturas e de acordo com a equação

$$\rho(\mathbf{T}) = \rho_0 + aT^2 + c \ln \frac{\mu}{T} + bT^5 \quad (2.3)$$

onde ρ_0 é a resistividade residual, o termo aT^2 é a contribuição devido a propriedades de líquido de Fermi, μ é o potencial químico e o termo bT^5 é originado das vibrações de rede (Fônons). Kondo derivou o termo logarítmico da dependência com a temperatura que está relacionado com o espalhamento magnético dos elétrons de condução pelo momento localizado. Porém, cálculos refinados deste resultado resultaram em uma resistividade finita e na característica de um mínimo da resistência em uma temperatura não nula.

Os resultados experimentais nos quais Kondo se baseou foram:

- A temperatura em que o mínimo de resistividade ocorre T_{min} é proporcional a $c^{1/5}$, onde c é a concentração da impureza. Esta temperatura é normalmente bastante alta comparado com a magnitude da interação entre os spins localizados;

- A profundidade do mínimo, a qual está definida pela resistividade a zero absoluto (menos em T_{min}) é aproximadamente proporcional a c . Desde que $\rho(T_{min})$ é também proporcional a c , a profundidade relativa do mínimo é independente de c ;

Isso demonstrava que o mínimo da resistência ocorria devido a uma correlação entre os spin localizados e os elétrons de condução e não devido a correlação entre spins localizados [12].

Essas 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 [13] 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

$$\mathbf{H} = H_c + H_K = \sum_{\vec{k}\sigma} \epsilon_k c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\sigma} + J\vec{\sigma}(0) \cdot \vec{S}_f \quad (2.4)$$

Aqui temos uma soma explícita sobre os índices de spins do elétron σ 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 σ) e o segundo 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

$$[\mathbf{S}^a, S^b] = i\epsilon^{abc}S^c \quad (2.5)$$

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

$$\vec{\sigma}(0) = \frac{1}{N} \sum_{k,k'} c_{k,\alpha}^\dagger \vec{\sigma}_{\alpha\beta} c_{k',\beta} \quad (2.6)$$

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

$$\mathbf{J}_{fs} = 2V^2[1/|\epsilon_f| + 1/(\epsilon_f + U)] > 0 \quad (2.7)$$

onde V são os elementos da matriz de hibridização e U é a interação de Coulomb associada a dois elétrons num mesmo orbital [14].

Portanto, o efeito Kondo de impureza única descreve o processo pelo qual um íon magnético livre, com uma susceptibilidade magnética de Curie em altas temperaturas, está tão fortemente correlacionado com os elétrons vizinhos que ele torna-se anulado 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 cancelamento 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 . Tal anulamento 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 [1], a dependência $\log T$ domina até uma certa temperatura conhecida como temperatura de coerência na qual a contribuição magnética da resistividade elétrica passa por um máximo e passa a diminuir em baixas temperaturas até apresentar um geral comportamento líquido de Fermi a baixas temperaturas. Faremos agora uma breve descrição da teoria de líquido de Fermi de Landau que descreve a dependência com a temperatura de algumas propriedades físicas de alguns sistemas HF em baixas temperaturas para posteriormente discutirmos em maiores detalhes uma rede de Kondo.

Líquido de Fermi de Landau

A descrição do líquido de Fermi para metais é uma das teorias mais bem sucedidas em física da matéria condensada. Ela pode ser aplicada para descrever uma grande variedades de diferentes sistemas, desde o ^3He líquido, metais simples como Cobre e Ouro até compostos complicados como CeCu_6 [14], onde a interação coulombiana nas camadas de elétrons f fortemente localizadas conduzem a um efeito de interação

gigante e um aumento de centenas de vezes na massa efetiva. Landau formulou uma teoria fenomenológica para férmions interagindo em baixas temperaturas, a teoria do líquido de Fermi de Landau ou teoria de Landau, o qual é baseada no conceito de quase-partícula.

O conceito de quase-partícula tem início sobre a consideração de um sistema não interagente, onde a ocupação dos estados de partícula única $|\vec{k}\sigma\rangle$ com momento $\vec{k}$ é dado por

$$n_{\vec{k},\sigma}^{T=0} = \theta(k_F - k) \quad (2.8)$$

onde $\theta(x)$ é a função degrau. O momento de Fermi é determinado pela densidade de partículas $n = \sum_{\vec{k},\sigma} n_{\vec{k},\sigma}^{T=0} = k_F^3/3\pi^2$. Se a interação entre as partículas é feita adiabaticamente e o espectro da excitação de baixa energia do sistema interagente tem correspondência de *um pra um* com o espectro do gás de Fermi, e se o estado fundamental retém a simetria completa do hamiltoniano, o sistema é denominado um líquido de Fermi normal. As interações levarão ao aparecimento de um modo coletivo, porém essas excitações bosônicas ocupam uma fração desprezível do espaço de fase no limite de baixas temperaturas e portanto não prejudica a principal correspondência de *um pra um* dos estados de partícula única (no estado ordenado essa correspondência é perdida).

Excitações de partícula única em baixa energia, com números quânticos $\vec{k}$ e σ , são chamadas de quase-partículas. No estado fundamental sua função distribuição é novamente $n_{\vec{k},\sigma}$. A energia de uma quase-partícula, $\epsilon_{\vec{k},\sigma}$, é definida como a quantidade de energia na qual a energia total E é aumentada se uma quase-partícula é adicionada a um estado não ocupado $|\vec{k}\sigma\rangle$,

$$\epsilon_{\vec{k},\sigma} = \frac{\partial E}{\partial n_{\vec{k},\sigma}} \quad (2.9)$$

A energia de uma quase-partícula adicionada ao estado fundamental é então dada por

$$\epsilon_{\vec{k},\sigma} = v_F(k - k_F) \quad (2.10)$$

o qual para um sistema isotrópico em baixas energias, a velocidade de Fermi é dada

$v_F = k_F/m^*$, onde a massa efetiva determina a densidade de estados por spin no nível de Fermi via

$$\eta(E_F) = m^* k_F / 2\pi^2 \quad (2.11)$$

A equação para a função distribuição no equilíbrio $n_{\vec{k},\sigma}$, a uma temperatura finita T , decorre da suposição de correspondência *um pra um*, e tem a forma

$$n_{\vec{k},\sigma}^0 = n_F(\epsilon_{\vec{k},\sigma}) \equiv \frac{1}{\exp(\epsilon_{\vec{k},\sigma}/k_B T) + 1} \quad (2.12)$$

A derivada da energia interna com respeito a temperatura dá o calor específico a volume constante. O termo principal em $T \ll T_F$ é linear em T como no caso de um gás de Fermi livre, ou seja:

$$C_v = \frac{2\pi^2 \eta(E_F) T}{3} = \gamma T \quad (2.13)$$

A susceptibilidade de spin χ em $T \ll T_F$ será independente da temperatura e é dada por

$$\chi = \frac{2\eta(E_F)\mu_m^2}{1 + F_0^a} \quad (2.14)$$

onde μ_m é o momento magnético dos elétrons e F_l^a é o parâmetro de spin antissimétrico de Landau, o qual caracteriza o efeito da interação sobre o espectro de energia das quase-partículas [14].

Como um exemplo das propriedades de transporte temos a condutividade elétrica $\sigma = \rho^{-1}$ (ρ é a resistividade), definida como a resposta da densidade de corrente ao campo elétrico $\vec{E}$, $\vec{j} = \vec{\sigma} \vec{E}$. Em termos da função distribuição, a condutividade é dada por

$$\sigma_{ij} = e \sum_{\vec{k}\sigma} v_{\vec{k}i} \delta n_{\vec{k}} / E_j \quad (2.15)$$

e a resistividade elétrica será portanto:

$$\rho(T) = \rho_0 + AT^2 + \dots \quad (2.16)$$

Aqui ρ_0 é a resistividade residual devido ao espalhamento pela impureza, e o coeficiente A é dado pela média angular ponderada da amplitude de espalhamento quadrática

das quase-partículas, a qual depende da anisotropia do espalhamento e da estrutura da banda [14].

Compostos que seguem esses comportamentos descritos acima são chamados de líquido de Fermi (FL), porém existem vários outros materiais que não se comportam dessa maneira em baixas temperatura, e portanto, são ditos não-líquido de Fermi (NFL). Os compostos YbRh_2Si_2 e $\beta\text{-YbAlB}_4$ estudados nesse trabalho apresentam comportamento NLF a baixas temperaturas. Passaremos agora a uma descrição mais completa de uma rede de íons Kondo.

2.2.2 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 são colocados numa rede, generalizando o modelo de impureza única de Anderson para obter o modelo de Anderson periódico [14].

$$\mathbf{H} = \sum_{\vec{k}\sigma} \epsilon_k c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\sigma} + \epsilon_f \sum_{i\sigma} f_{i\sigma}^\dagger f_{i\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow}^f n_{i\downarrow}^f + V \sum_{i\sigma} (f_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} + H.c.) \quad (2.17)$$

onde $\sigma = \uparrow, \downarrow$ é o índice de spin, $n_{i\sigma}^f = f_{i\sigma}^\dagger f_{i\sigma}$ e novamente V são 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 ϵ_f sendo a energia atômica do nível f .

Quando consideramos um único orbital f em um único sítio, o Hamiltoniano 2.17 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 descrito 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 .

$$\mathbf{H} = \sum_{\vec{k}\sigma} \epsilon_k c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\sigma} + J_{fs} \sum_i \vec{S}_i \cdot \vec{s}_i \quad (2.18)$$

onde a constante de acoplamento J_{fs} é descrita em termos dos parâmetros de Anderson via equação 2.7.

Para uma interação pequena U , o modelo de Anderson periódico 2.17 é esperado para descrever um líquido de Fermi com duas bandas. Um líquido de Fermi em baixas temperaturas pode também sobreviver no limite de grandes 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 anulamento dos momentos locais exigido pelo comportamento FL da rede Kondo, disputa com as interações entre os momentos locais, tais interações podem ser devido a interação de troca entre os orbitais f , mas são também geradas devido a polarização dos elétrons de condução. Esta interação indireta de Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) é dada em mais baixa ordem em J_{fs} por

$$\mathbf{H}_{RKKY} = \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (2.19)$$

com

$$\mathbf{J}_{ij} = \eta_0 J_{fs}^2 F(k_F R_{ij}) \quad (2.20)$$

onde $F(x) = (x \cos x - \sin x)/x^4$, R_{ij} é a distância entre os sítios i, j da rede e η_0 é a densidade de estados da banda de condução para $J_{fs} = 0$.

Essa competição entre as interações de tipo Kondo e tipo RKKY em uma rede de íons Kondo é descrita no modelo de Doniach que passaremos a descrever.

2.2.3 Modelo de Doniach

Doniach propôs então que um metal tipo férmion pesado é uma densa rede Kondo, no qual todos os momentos localizados individuais da rede sofrem o efeito Kondo. Nessa

teoria cada íon é magneticamente anulado pelo mar de condução, como pode ser visto no esquema da figura 2.4.

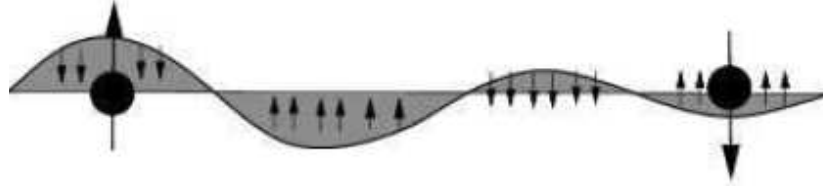


Figura 2.4: Polarização de spin em torno de uma impureza magnética contendo oscilações de Friedel induzindo uma interação RKKY entre os spins.

A competição entre o acoplamento Kondo e a interação de troca governará o diagrama de fase para uma rede Kondo, como mostrado no diagrama de Doniach (Fig. 2.5). Em sistemas densos, a interação RKKY tipicamente dá o surgimento de um 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 na rede Kondo, a temperatura de um único íon Kondo, T_K , e T_{RKKY} dadas por

$$T_K \sim D \exp(-1/2J_{fs}\eta) \quad (2.21)$$

$$T_{RKKY} \sim J_{fs}^2\eta \quad (2.22)$$

Quando $J_{fs}\eta$ é pequeno, T_{RKKY} é a maior escala e um estado antiferromagnético é formado, porém quando $J_{fs}\eta$ é grande, a temperatura Kondo é a maior escala e portanto um estado de densa rede 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 $\sim T_K$ [1].

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, η , e da dimensionalidade em questão.

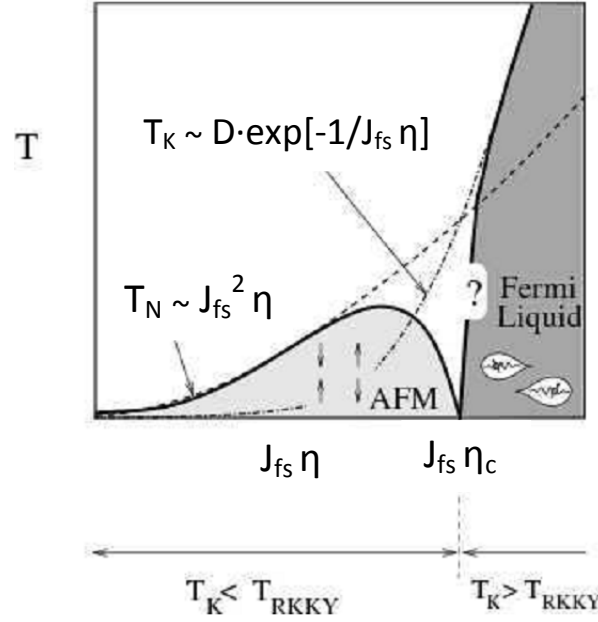


Figura 2.5: Diagrama de Doniach para uma rede Kondo ilustrando o regime AFM onde $T_K < T_{RKKY}$ e o regime férmion pesado onde $T_K > T_{RKKY}$. O “heavy Fermi liquid” é formado abaixo da linha sólida

2.3 A física da Ressonância de Spin Eletrônico

ESR (Electron Spin Resonance), freqüentemente também chamado de EPR (Electron Paramagnetic Resonance) é um método espectroscópico que nos permite obter informações da estrutura e dinâmica de sistemas com elétrons desemparelhados (sistemas paramagnéticos).

É uma técnica muito sensível a entidades paramagnéticas existentes na amostra que pode detectar um número mínimo de $\sim 10^{13}$ spins em equipamentos comerciais. Logicamente a presença de spin nas amostras está relacionada com suas propriedades magnéticas globais que descreveremos brevemente.

2.3.1 Propriedades Magnéticas da Matéria

Naturalmente a matéria apresenta algumas propriedades magnéticas devido às interações dos momentos magnéticos presentes na amostra com os vizinhos ou com o ambiente. Tais interações entre esses momentos magnéticos dão origem a diferentes tipos de estados fundamentais magneticamente ordenados abaixo de uma temperatura característica que depende da intensidade dessa interação magnética. Dentre eles podemos citar: o Ferromagnetismo, no qual os momentos magnéticos estão em alinhamento paralelo; o antiferromagnetismo, onde momentos magnético adjacentes alinham-se de forma antiparalela e o ferrimagnetismo, onde duas subredes adjacentes, mesmo com spins opostos, não são equivalentes e, portanto, não se cancelam, gerando um pequeno momento resultante no estado ordenado.

Quando as interações de troca entre os spins desemparelhados presentes no material não são suficientes para vencer a agitação térmica, o sistema não apresenta um estado magneticamente ordenado e suas propriedades magnéticas são definidas em termos de sua resposta magnética global em relação a um campo magnético externo aplicado sobre a amostra.

Materiais paramagnéticos possuem momentos magnéticos provenientes dos spins de elétrons desemparelhados não interagentes que se alinham na direção do campo aplicado.

Materiais diamagnéticos, na presença de um campo magnético, apresentam uma resposta magnética contrário ao campo aplicado, de tal forma que o campo magnético no seu interior é menor que o campo aplicado. Materiais isolantes que não possuem camadas eletrônicas com elétrons desemparelhados em geral apresentam essa propriedade.

Paramagnetismo é em geral o responsável pela observação do espectro em experimentos de ESR, e portanto, requer um pouco mais de detalhe.

Paramagnetismo

Átomos ou moléculas com camadas atômicas incompletas, como no caso dos íons das terras raras e dos actínídeos, têm momentos magnéticos permanentes devido aos momentos magnéticos intrínsecos (associados aos spins) dos elétrons dessas camadas. Substâncias que são compostas de tais átomos ou moléculas são paramagnéticas. A presença de um campo magnético externo produz um torque que tende a alinhar os momentos magnéticos na mesma direção do campo, causando o aparecimento de uma certa magnetização.

Nos metais, o paramagnetismo é também devido a um alinhamento dos momentos magnéticos associado aos spins dos elétrons de condução. A substância adquire, então, uma magnetização quando colocada num campo magnético externo, muito menor do que a máxima possível. Portanto, a substância é atraída pelo imã que cria o campo com uma pequena força.

Veremos na próxima seção que átomos isolados com momentos angular total $\vec{J} \neq 0$ apresentam um momento magnético permanente dado pela equação 2.28. O caso em que $\vec{J} = 0$ dá origem a uma resposta diamagnética.

Podemos trabalhar com um valor de $\vec{J}$ bem definido, correspondente ao estado fundamental, pois as energias envolvidas (magnética e térmica) são bem menores que a diferença entre estados atômicos. O único grau de liberdade relevante é, então, a orientação do momento magnético. No equilíbrio térmico, a magnetização resultante é obtida a partir do valor médio do momento magnético, que para $J=1/2$ só poderá assumir os valores μ_B ou $-\mu_B$ com correspondentes valores de energia $-\mu_B H$ ou $\mu_B H$, respectivamente. Portanto, temos

$$\langle \mu(t) \rangle = Z^{-1} \text{Tr}(\rho \mu) = -g\mu_B Z^{-1} \sum_{M_J=-J}^J M_J e^{-\beta E_{M_J}} \quad (2.23)$$

onde $\rho = \exp(-\beta H)$ é a matrix densidade do sistema, $Z = \text{Tr} \rho$ a função de partição canônica e $\beta = 1/kT$.

Considerando que, para N átomos num volume V , a magnetização é $M = N\langle \mu \rangle/V$,

e usando os autovalores de energia para $J = 1/2$ e $g = 2$, ficamos com

$$\mathbf{M} = M_0 \tanh\left(\frac{\mu_0 \mu_B H}{kT}\right) \quad (2.24)$$

onde

$$\mathbf{M}_0 = \frac{N}{V} \mu_B \quad (2.25)$$

e portanto, a susceptibilidade $\chi = \frac{\partial M}{\partial H} |_{H=0}$, para uma temperatura fixa, retoma a famosa forma da lei de Curie para materiais paramagnéticos [17], ou seja

$$\chi = \frac{C}{T} = \frac{N}{V} \frac{\mu_0 \mu_B^2}{kT} \quad (2.26)$$

com

$$\mathbf{C} = \frac{N}{V} \frac{g^2 \mu_0 \mu_B^2 J(J+1)}{3k} = \frac{N}{V} \frac{\mu_0 \mu_B^2}{k} \quad (2.27)$$

É importante notar que:

- A susceptibilidade paramagnética diverge para $T \rightarrow 0$, indicando que, na ausência de agitação térmica, cada átomo tende a adquirir um momento magnético médio não nulo para um campo aplicado tão pequeno como se queira.
- A susceptibilidade paramagnética tende a se anular para $T \rightarrow \infty$, refletindo o fato de que em condições extremas de agitação térmica, o campo magnético (fraco) não é efetivo pra alinhar os momentos magnéticos atômicos.
- A constante de Curie é uma medida do módulo do momento angular total dos átomos, pois depende explicitamente do autovalor correspondente a $\vec{J}^2/\hbar$, ou seja, $J(J+1)$.
- Fazendo um gráfico do inverso da susceptibilidade, χ^{-1} , em função da temperatura, para uma substância paramagnética ideal, obtemos uma reta passando pela origem, cuja inclinação dá o inverso da constante de Curie. Efeitos de campo cristalino e a presença de interações magnéticas levam ao não cumprimento dessa lei em baixas temperaturas.

Nos metais, o paramagnetismo é também devido a um alinhamento dos momentos magnéticos associado aos spins dos elétrons de condução. No entanto, a magnetização

adquirida pela amostra é bem menor do que no caso do paramagnetismo de elétrons desemperlhados nas camadas atômicas e ela é independente da temperatura. Esse paramagnetismo dos metais é conhecido como paramagnetismo de Pauli.

Como a intensidade do sinal de ESR é proporcional a parte imaginária da susceptibilidade dinâmica $\text{Im}\chi(q=0, \omega)$, espera-se que ela siga uma lei de Curie quando o sinal é proveniente de um spin localizado. Em contraste, quando o sinal de ESR é proveniente dos elétrons de condução, sua intensidade deve ser independente da temperatura.

2.3.2 Princípios básicos de ESR

Aqui faremos uma breve descrição sobre a física necessária para o entendimento do fenômeno de Espectroscopia de Spin Eletrônico, assim como o método de determinação teórica do espectro de absorção de microonda registrado pelo espectrômetro.

Aspectos quânticos

Sabemos da mecânica quântica que uma das propriedades fundamentais de um elétron é o seu momento angular intrínseco S , denominado spin, e o seu momento magnético associado é

$$\vec{\mu}_S = -g\mu_B\vec{S} \quad (2.28)$$

onde g é o fator g eletrônico, μ_B o magneton de Bohr e $\vec{S}$ é spin do elétron. A interação desse momento magnético com um campo magnético externo $\vec{H} = H_0 \hat{z}$ é descrito pelo hamiltoniano

$$\mathbf{H} = -\vec{\mu}_S \cdot H_0 \hat{z} = g\mu_B H_0 S_z \quad (2.29)$$

cujas funções de onda associadas a componente z do spin eletrônico são descritas por $|+\rangle$ e $|-\rangle$ com autovalores $m_s = +\frac{1}{2}$ e $m'_s = -\frac{1}{2}$, respectivamente [16]. Agora usando esses valores do operador de spin na direção z , $\vec{S}_z$, aplicados às funções de onda $|+\rangle$ e $|-\rangle$ ficamos com

$$\mathbf{H}|+\rangle = g\mu_B H_0 S_z|+\rangle = \frac{1}{2}g\mu_B H_0|+\rangle \quad (2.30)$$

e

$$\mathbf{H}|-\rangle = g\mu_B H_0 S_z|-\rangle = -\frac{1}{2}g\mu_B H_0|-\rangle \quad (2.31)$$

Isto é, o nível energético de cada átomo se desdobra em dois, correspondendo ao caso dos momentos magnéticos paralelos ($m_s = -\frac{1}{2}$) e antiparalelos ($m_s = \frac{1}{2}$) ao campo $\vec{H}$. A separação, $\Delta E = g\mu_B H$ entre estes níveis aumenta linearmente com o campo magnético. Para induzir transições entre estes dois estados de spin deve ser aplicado ao sistema um campo magnético oscilante de frequência ν (onde em experimentos de ESR comumente corresponde a margem de microondas ($\sim$ GHz)[16, 18]. Portanto, a condição de ressonância no experimentos de ESR será quando a energia do foton ($h\nu$) de microonda corresponder exatamente a separação de energia, ΔE entre os dois estados $|+\rangle$ e $|-\rangle$, isto é:

$$h\nu = g\mu_B H \quad (2.32)$$

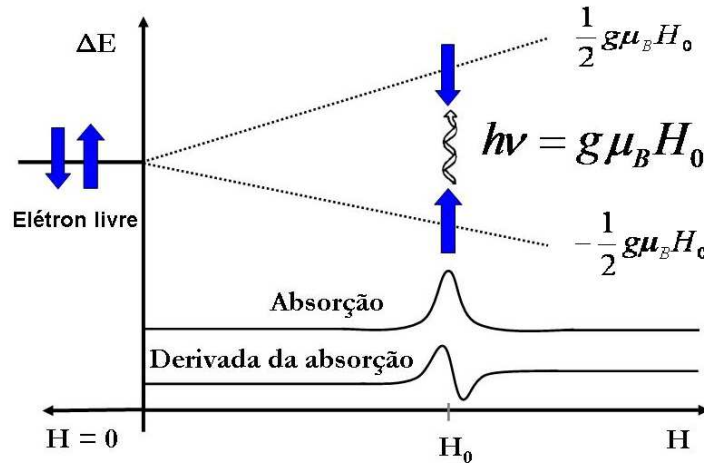


Figura 2.6: Condição de Ressonância

Em mecânica quântica, se um sistema está em um estado ψ_i , a probabilidade de uma perturbação A causar uma transição para o estado ψ_j é proporcional ao quadrado da integral $\langle \psi_j | A | \psi_i \rangle$, onde A é o operador correspondente a perturbação. O Hamiltoniano da perturbação causada pelo campo magnético (oscilante) da microonda incidente é

$$\mathbf{H}_p = g\mu_B \vec{S} \cdot \vec{H}_1 \quad (2.33)$$

onde H_1 é o vetor campo magnético da microonda. A equação 2.33 representa a interação entre o campo magnético da microonda e o momento magnético de spin eletrônico e não deve ser confundida com a interação com o campo externo H_0 . Para essa interação teremos que analisar dois casos separadamente.

(i) O campo H_1 está na direção z:

Nesse caso a probabilidade de transição entre os estados $|\psi_{-1/2}\rangle$ e $|\psi_{+1/2}\rangle$ é proporcional a

$$\left| \langle \psi_{+1/2} | H_p | \psi_{-1/2} \rangle \right|^2 = \left| \langle \psi_{+1/2} | g\mu_B \vec{H}_1 \cdot \vec{S} | \psi_{-1/2} \rangle \right|^2 = (g\mu_B)^2 H_{1z}^2 \left| \langle \psi_{+1/2} | \vec{S}_z | \psi_{-1/2} \rangle \right|^2 \quad (2.34)$$

mas $|\psi_{-1/2}\rangle$ é autofunção do operador S_z , ou seja, $S_z |\psi_{-1/2}\rangle = -1/2 |\psi_{-1/2}\rangle$, portanto a probabilidade de transição será proporcional a

$$H_{1z}^2 (-1/2)^2 \left| \langle \psi_{+1/2} | \psi_{-1/2} \rangle \right|^2$$

e como $|\psi_{-1/2}\rangle$ e $|\psi_{+1/2}\rangle$ são autoestados mutuamente ortogonais do operador S_z , então a probabilidade de transição é nula. Isso significa que o campo magnético de microonda somente na direção z, não pode causar transições em primeira ordem com muito boa aproximação.

(ii) O campo H_1 está em uma das direções x ou y:

Nesse caso a probabilidade de transição entre os estados $|\psi_{-1/2}\rangle$ e $|\psi_{+1/2}\rangle$ será agora proporcional a

$$H_{1x}^2 \left| \langle \psi_{+1/2} | S_x | \psi_{-1/2} \rangle \right|^2 \quad \text{ou} \quad H_{1y}^2 \left| \langle \psi_{+1/2} | S_y | \psi_{-1/2} \rangle \right|^2$$

onde os operadores S_x e S_y podem ser escritos em termos dos operadores escada S_+ e S_- de acordo com

$$S_x = \frac{S_+ + S_-}{2} \quad (2.35)$$

e

$$S_y = \frac{S_+ - S_-}{2i} \quad (2.36)$$

Esses operadores atuam nos autoestados $|\psi_{-1/2}\rangle$ e $|\psi_{+1/2}\rangle$ de modo que aumentam ou diminuem em uma unidade o valor da projeção z do momento angular de spin, ou seja:

$$S_+ |\psi_m\rangle \propto |\psi_{m+1}\rangle \quad \text{e} \quad S_- |\psi_m\rangle \propto |\psi_{m-1}\rangle$$

portanto teremos transições entre estes dois estados para todos os valores de m na qual sejam uma unidade a mais ou a menos. Essa é a regra de seleção para transições em ESR.

$$\Delta m = \pm 1 \quad (2.37)$$

Com isso, entendemos o processo de transição de um elétron desemparelhado entre dois níveis de energia, contudo, os experimentos de ESR são realizados em amostras nas quais existem um número muito grande de elétrons, da ordem de 10^{10} elétrons desemparelhados. Isso dá origem a fenômenos que não poderiam ser observados com um único spin. Para resolver esse problema consideraremos agora estes efeitos de população ou estatísticos.

Fenômenos estatísticos em ESR

Se temos um grande número de elétrons desemparelhados, podemos sempre pensar em termos de populações, uma com spin $+1/2$ e a outra com spin $-1/2$. No equilíbrio térmico a razão entre essas duas populações é dada pela expressão de Boltzmann

$$\frac{N_{-1/2}}{N_{+1/2}} = \exp\left[\frac{E_{-1/2} - E_{+1/2}}{kT}\right] = \exp\left(\frac{g\mu_B H_z}{kT}\right) \quad (2.38)$$

onde k é a constante de Boltzmann cujo valor é $1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$.

Quanto maior for a razão $\frac{N_{-1/2}}{N_{+1/2}}$, mais forte será o sinal de absorção registrado pelo aparato de ESR, isso se deve a predominância da absorção cada vez mais sobre a emissão. No caso em que as populações se igualam, tem-se muito mais emissão de quanta de microonda do que absorção destes, e conseqüentemente nenhum sinal será observado. Outra conseqüência dessa expressão é que a razão populacional é inversamente proporcional a temperatura, ou seja, a intensidade do sinal de ESR aumentará quando diminuirmos a temperatura. Se considerarmos a diferença populacional $\Delta N = N_+ - N_-$ e o número total de elétrons desemparelhados $N = N_+ + N_-$, uma pequena manipulação dessas equações junto com a equação 2.38 nos dá

$$\Delta N = \frac{N[\exp(\frac{g\mu_B H_z}{kT}) - 1]}{\exp(\frac{g\mu_B H_z}{kT}) + 1} \quad (2.39)$$

onde $\frac{g\mu_B H_z}{kT}$ é bem pequeno para os valores de campo e temperatura que usualmente usamos em experimentos de ESR, portanto o denominador é ligeiramente diferente de 2. Com essa aproximação, temos:

$$\Delta N = \frac{N}{2} [\exp(\frac{g\mu_B H_z}{kT}) - 1] \quad (2.40)$$

expandindo $\exp(g\mu_B H_z/kT)$ em série de Taylor

$$\Delta N = \frac{N}{2} [(1 + \frac{g\mu_B H_z}{kT} + \frac{1}{2!}(\frac{g\mu_B H_z}{kT})^2 + \dots) - 1] \quad (2.41)$$

e desprezando os termos da expressão exceto o primeiro, finalmente obtemos:

$$\Delta N = \frac{Ng\mu_B H_z}{2kT} \quad (2.42)$$

Assim a diferença populacional, na qual depende a intensidade do sinal, varia inversamente com a temperatura absoluta [19].

Processos de relaxação

O processo pela qual um sistema físico retorna a situação de equilíbrio termodinâmico após uma perturbação é chamado de relaxação. Em geral, o retorno ao equilíbrio é um processo exponencial caracterizado por um “Tempo de relaxação”. No caso

de um fenômeno ESR existem dois processos de relaxação importantes caracterizados pelos tempos de relaxação Spin-Rede, T_1 , e Spin-Spin, T_2 .

Relaxação Spin-Rede

Ao serem excitados por uma perturbação, os elétrons sofrem transições para um estado de spin com maior energia. A quantidade de transições e conseqüentemente a intensidade do sinal observado depende da densidade de energia de microonda dentro da cavidade, $\rho(\nu)$. Se aumentarmos a potência da microonda, a intensidade do sinal também aumentará de acordo com a seguinte equação:

$$\mathbf{I} = (\text{constante}) \Delta N \rho(\nu) \left| \langle \psi_{-1/2} | S_{x,y} | \psi_{+1/2} \rangle \right|^2 \quad (2.43)$$

com $\rho(\nu) = 3H_1^2/4\pi$

Nesse processo teremos transições entre os dois estados de energia até que a perturbação cesse ou saia da condição de ressonância 2.32, quando então teremos início ao processo de relaxação, no qual o sistema tende a restaurar o equilíbrio. O tempo de relaxação Spin-Rede, T_1 , envolve o equilíbrio térmico do sistema de spins ressonantes com a rede ou com o ambiente eletrônico do sistema de spins, onde estes ao voltarem para o equilíbrio, transferem energia para a rede. T_1 é também chamado de tempo de relaxação *longitudinal* por que ele controla o equilíbrio de energia, e esta é definida ao longo da direção do campo magnético externo. A equação característica do processo de relaxação Spin-Rede é:

$$\Delta \mathbf{N} = \Delta N(0) [1 - \exp(-\frac{t}{T_1})] \quad (2.44)$$

Relaxação Spin-Spin

Relaxação Spin-Rede está relacionado com o equilíbrio entre os diferentes estados de energia, estados de diferentes S_z , e portanto envolvem somente S_z , e não S_x ou S_y . Porém, sistemas de spins estão sujeitos a outro processo de relaxação, chamando relaxação Spin-Spin. Este se faz com as componentes de $\vec{S}$ no plano x-y. No equilíbrio,

S_x e S_y dos vários spins da amostra estão completamente aleatórios um com respeito ao outro, isto é, eles têm fases aleatórias, como mostrado na figura 2.7.

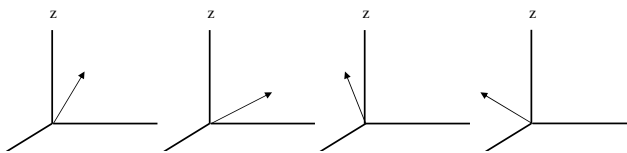


Figura 2.7: Sistema de spins aleatoriamente distribuídos

Se um pulso de microonda for dado ao sistema de spins, estes adquirem uma coerência de fase, como ilustrado na figura 2.8. Eles então decaem para a condição aleatória com um tempo característico T_2 , chamado tempo de relaxação Spin-Spin.

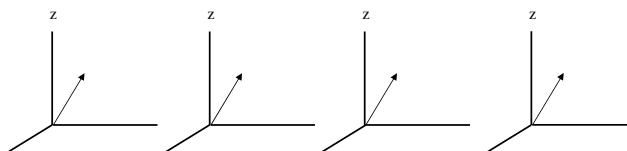


Figura 2.8: Sistema de spins ordenadamente distribuídos

O ensemble de spins ao perder a coerência de fase, sofre uma variação no campo magnético local que os spins exercem uns sobre os outros, conseqüentemente haverá uma maior variação do campo total resultante que cada spin diferente está sujeito. Esse campo resultante será a soma do campo externo do laboratório (H_z) e o campo local devido aos seus vizinhos. Como o campo resultante torna-se mais e mais aleatório, a largura da linha do sinal de ESR aumenta. Assim como a relaxação Spin-Rede leva ao equilíbrio térmico com a rede, a relaxação Spin-Spin acarreta uma aleatorização das interações spin-spin. A equação característica desse decaimento é:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{\pi g \mu_B \Delta H_{1/2}}{h} \quad (2.45)$$

onde $\Delta H_{1/2}$ é a largura da linha, em Gauss, a meia altura do pico de absorção [19].

Os dois processos de relaxação são de extrema importância nas condições de observação de um sinal de ESR. Em situações em que T_2 ou T_1 são extremamente pequenos as linhas de ESR se tornam imensamente largas para serem observadas.

2.3.3 ESR em metais

Relaxação Korringa

A interação entre o momento magnético dos íons localizados e os elétrons de condução é responsável pelo alargamento da linha de ESR. Korringa calculou pela primeira vez o alargamento da linha de ressonância magnética nuclear (NMR), cujo modelo, transposto para ESR, propõe que essa interação induz uma transição no spin da impureza magnética de $\Delta S_n^z = \pm 1$, espalhando um elétron no sítio $\vec{R}_n$ inicialmente com vetor de onda $\vec{k}$ e spin + (*up*) para $\vec{k}'$ e spin - (*down*). A probabilidade de transição de S_z por unidade de tempo é

$$W_{(\pm) \rightarrow (\mp)} = \frac{2\pi}{\hbar} \left\{ -\frac{J}{N} \exp \left[i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{R}_n \right] [(S \mp M_S)(S \pm M_S + 1)]^{1/2} \right\}^2 \times \delta(E_k - E_{k'}) \quad (2.46)$$

válida somente para $k_B T \gg g\mu_B H$. Somando sobre todos os estados $\vec{k}$ ocupados e $\vec{k}'$ desocupados, obtem-se

$$W_{(\pm) \rightarrow (\mp)} = \frac{2\pi}{\hbar} J^2 \eta^2(E_F) (S^2 + S - M_S^2 \mp M_S) k_B T \quad (2.47)$$

cuja dependência com T indica que a transição é induzida por elétrons termicamente excitados. O tempo de relaxação é dado por

$$\frac{1}{T_1} = W_{(+)\rightarrow(-)} + W_{(-)\rightarrow(+)} = \frac{4\pi}{\hbar} J^2 \eta^2(E_F) k_B T \quad (2.48)$$

usualmente chamado de taxa de relaxação Korringa [20].

Uma vez que nesse processo de relaxação a interação J_{fs} é isotrópica no espaço de spin e que T_1 é independente da magnitude e direção do campo magnético aplicado, temos que os tempos de relaxação transversal (T_2) e longitudinal (T_1) são iguais. A expressão 2.48 é a largura de linha em unidades de energia que multiplicada por $\hbar/g\mu_B$ é dada em Gauss por

$$\Delta H = \frac{\pi k_B}{g\mu_B} J^2 \eta^2(E_F) T \quad (2.49)$$

Pode-se mostrar[20] que ΔH pode ser reescrito como

$$\Delta H = a + bT \quad (2.50)$$

onde a é largura de linha residual dada por

$$a = -\frac{4\pi}{\hbar} J^2 \eta^2 (E_F) \theta \quad (2.51)$$

com θ sendo a temperatura de Curie-Weiss e b é a taxa de relaxação Korringa dada por

$$b = \frac{\pi k_B}{g\mu_B} J^2 \eta^2 (E_F) \quad (2.52)$$

A linearidade da largura de linha em função da temperatura expressa pela equação 2.50 é observada regularmente em ESR de impurezas magnéticas em sistemas metálicos. No entanto, dois fenômenos podem ocorrer, resultando num desvio dessa linearidade. O mais comum deles é observado na região de baixas temperaturas e no limite de altas concentrações de impurezas magnéticas. Nesse caso observa-se um acréscimo na largura de linha com a diminuição da temperatura devido ao efeito de interação entre as impurezas magnéticas. O segundo efeito, responsável em alguns casos pela quebra da linearidade, é atribuído à proximidade dos níveis excitados de campo cristalino e geralmente manifesta-se em temperaturas acima de 10 K. Nesse caso a largura de linha passa a ser dada por

$$\Delta H = a + bT + \frac{c\delta}{\exp(\delta/k_B T) - 1} \quad (2.53)$$

onde o primeiro estado excitado está a uma temperatura δ K acima do estado fundamental.

O regime bottleneck

Se momentos locais são imersos em um metal, o efeito *bottleneck* pode exercer um importante papel na transferência de energia entre os subsistemas de spins. A figura abaixo mostra uma ilustração para o entendimento do efeito *bottleneck*. τ_{fs} e τ_{sf} são os tempos de relaxação entre os momentos locais e elétrons de condução, de f para s (mecanismo Korringa) e no caminho inverso s - f (mecanismo Overhauser), respectivamente. τ_{sl} é o tempo de relaxação spin-rede para os elétrons de condução e τ_{fl} o tempo de relaxação spin-rede para os momentos locais ($4f$). Usualmente, os spins dos momentos locais

estão em equilíbrio adiabático com a rede e o correspondente caminho de relaxação é fechado (muito lento) para os momentos locais. Quando $\tau_{sf} > \tau_{sl}$, a energia magnética dos momentos locais pode ser transferida rapidamente para a rede pelos elétrons de condução, e a relaxação efetiva dos momentos locais é determinada por τ_{fs} . No entanto, quando $\tau_{sf} < \tau_{sl}$, a energia magnética do momento local é transferida para o momento itinerante, mas é bastante provável que ela retorne para o momento local ao invés de ser transferida para a rede. Conseqüentemente, o processo de relaxação do sistema torna-se mais lento dominado por τ_{sl} [20]. Nesse caso a linha de ESR se torna mais fina e esse é o chamando efeito *bottleneck*.

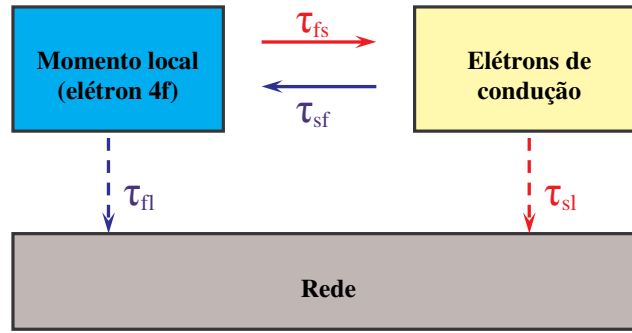


Figura 2.9: Caminhos de relaxação envolvendo bottleneck em ESR. As taxas τ_{fs} e τ_{sf} resultam da interação de troca (*exchange*), e como essa interação conserva o spin, estas taxas simplesmente transferem spin entre a impureza localizada e os subsistemas de elétrons de condução.

Obviamente, τ_{sf} é mais curto quanto maior a interação entre os elétrons 4f e os elétrons de condução e quanto maior for a concentração dos momentos localizados. Por outro lado, τ_{sl} pode se tornar mais curto dependendo da pureza do material. Assim, pode-se abrir um regime bottleneck controlando a concentração dos momentos localizados ou a pureza do material.

O efeito *bottleneck* se manifesta normalmente em compostos onde os fatores g dos dois sistemas de spins se tornam aproximadamente iguais, ou mais precisamente, quando o acoplamento de troca se torna grande comparado com a diferença de energia $\hbar(\omega_f - \omega_{ce})$,

onde ω_f e ω_{ce} são as frequências ressonantes do momento local e dos elétrons de condução, respectivamente, na presença de um campo magnético. Assim, no caso de momentos locais com fator- g muito diferente de $g \sim 2$ o regime bottleneck só poderá existir para valores extremos de J_{fs} .

2.3.4 O espectro de ESR

Descreveremos agora, como o espectro de ESR se origina em um sistema de spins paramagnéticos.

Seja um spin $S = 1/2$ na presença de um campo magnético estático $H_0 \parallel z$ descrito pelo Hamiltoniano 2.29, seus autovetores são obtidos resolvendo a equação de Schrödinger dependente do tempo, ou seja:

$$\Psi_{S,m}(t) = U_{S,m} e^{-\frac{i}{\hbar} E_m t} \quad (2.54)$$

e sua solução geral é

$$\Psi(t) = \sum_{m,m'} c_m U_{S,m} e^{-\frac{i}{\hbar} E_m t} \quad (2.55)$$

onde a partir dela pode-se determinar o valor esperado de qualquer operador. Nesse caso, determinaremos o valor esperado do operador momento magnético $\vec{\mu}$

$$\langle \vec{\mu}(t) \rangle = \langle \Psi(t) | \vec{\mu}(t) | \Psi'(t) \rangle = \sum_{m,m'} c_m c_{m'}^* \langle m | \vec{S} | m' \rangle e^{\frac{i}{\hbar} (E_{m'} - E_m) t} \quad (2.56)$$

onde $\langle m | \vec{S} | m' \rangle$ é independente do tempo.

Portanto, o observável de um operador em geral é dependente do tempo e consiste em vários termos oscilando harmonicamente com frequência $(E_{m'} - E_m)/\hbar$. Em particular $\langle m | \vec{S} | m' \rangle = 0$, exceto se $m' = m \pm 1$, e então $\langle \vec{\mu}(t) \rangle$ oscilará com frequências $\pm \gamma H_0$, que é a frequência clássica de precessão, ω_0 . Como $S = \frac{1}{2}$, temos que $m = \frac{1}{2}$ e $m' = -\frac{1}{2}$,

portanto, expressando os coeficientes $c_{1/2}$ e $c_{-1/2}$ em função das quantidades reais a, b, α e β , de tal forma que

$$c_{1/2} = ae^{i\alpha} \quad e \quad c_{-1/2} = be^{i\beta}$$

$$a^2 + b^2 = 1, \quad a^2 - b^2 = \cos\theta \quad e \quad \phi = -(\alpha - \beta + \omega_0 t)$$

temos as seguinte equações para os valores esperados das projeções do momento magnético nas três direções espaciais x, y e z .

$$\langle \mu_x(t) \rangle = \left(\frac{\gamma \hbar}{2}\right) \sin\theta \cos\phi \quad (2.57)$$

$$\langle \mu_y(t) \rangle = \left(\frac{\gamma \hbar}{2}\right) \sin\theta \sin\phi \quad (2.58)$$

$$\langle \mu_z(t) \rangle = \left(\frac{\gamma \hbar}{2}\right) \cos\theta \quad (2.59)$$

onde γ é a razão giromagnética definida em termos do momento angular total $\vec{J}$ via $\vec{\mu} = -\gamma \hbar \vec{J}$.

Observemos que tanto $\langle \mu_x(t) \rangle$ quanto $\langle \mu_y(t) \rangle$ oscilam com frequência ω_0 , enquanto que $\langle \mu_z(t) \rangle$ é independente do tempo e oscila em torno do eixo z com o ângulo θ fixo. Em essência, o momento magnético movimenta-se como um vetor de amplitude $\frac{\gamma \hbar}{2}$ que precessiona no plano $x-y$ formando um ângulo fixo θ com o eixo z , como pode ser visto na figura 2.10.

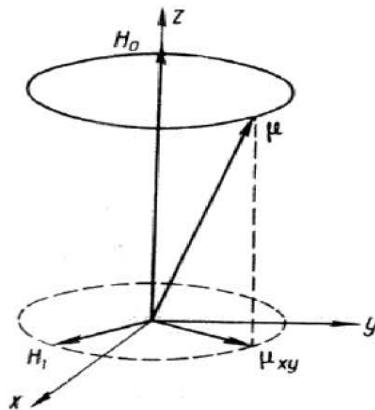


Figura 2.10: Spin num campo manético $H_0 || z$

Do ponto de vista estatístico, teremos um conjunto de spins com valores diferentes de a , b , α e β . No equilíbrio térmico, o valor esperado da magnetização total será paralela ao campo H_0 e uma distribuição aleatória de α e β implicará um valor médio igual a zero nas direções x e y [18].

Tratamento fenomenológico da dinâmica de dipolos magnéticos

O hamiltoniano para um momento de dipolo isolado $\vec{\mu}$ em um campo magnético é dado pela equação 2.29, a qual corresponde a equação do movimento

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma \vec{\mu} \times \vec{H} \quad (2.60)$$

A magnetização média do ensemble de íons magnéticos é $\vec{M} = (1/N) \sum_i \vec{\mu}_i$ e portanto, a equação do movimento será

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \times \vec{H} \quad (2.61)$$

na ausência de interações entre íons e com seus vizinhos. Tais interações conduzem a uma relaxação e na descrição fenomenológica simples, assumiremos que $\vec{M}$ decai exponencialmente e obedece a seguinte equação na ausência de campo aplicado:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\frac{1}{T} \vec{M} \quad (2.62)$$

e na presença de campo aplicado a equação será:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \times \vec{H}(t) - \frac{1}{T} [\vec{M} - \chi \vec{H}(t)] \quad (2.63)$$

onde T é o tempo característico de decaimento ou tempo de relaxação e a susceptibilidade χ é definida como $\vec{M} = \chi \vec{H}$ [20].

Escrevendo $\vec{H}(t) = H_0 \hat{z} + H_1(t)$, onde H_0 é o campo estático e $H_1(t)$ o campo de microonda rotacionando no plano x - y , temos:

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma M_y H_0 - \frac{M_x}{T_2} \quad (2.64)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma(M_z H_1 - M_x H_0) - \frac{M_y}{T_2} \quad (2.65)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = -\gamma M_y H_1 + \frac{M_0 - M_z}{T_1} \quad (2.66)$$

A solução dessas equações é uma soma de exponenciais decrescentes com o tempo, porém a solução estacionária é obtida igualando as derivadas temporais a zero, que resulta em

$$M_x = \frac{\Delta\omega\gamma H_1 T_2^2}{1 + (T_2\Delta\omega)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} M_0 \quad (2.67)$$

$$M_y = \frac{\gamma H_1 T_2}{1 + (T_2\Delta\omega)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} M_0 \quad (2.68)$$

$$M_z = \frac{1 + (T_2\Delta\omega)^2}{1 + (T_2\Delta\omega)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} M_0 \quad (2.69)$$

onde ω_0 é a frequência angular de oscilação do spin na presença somente do campo externo H_0 , ω a frequência na presença do campo de microonda e $\Delta\omega = \omega - \omega_0$.

Definindo $M^t = M_x + iM_y$, pois o sinal detectado experimentalmente é o das componentes transversais da magnetização, e fazendo $M^t = \chi^t(\omega)H_1$, onde $\chi^t(\omega) = \chi'(\omega) + i\chi''(\omega)$ é a susceptibilidade transversal, obtemos:

$$\chi'(\omega) = \chi_0\omega_0 T_2 \frac{\Delta\omega T_2}{1 + (T_2\Delta\omega)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \quad (2.70)$$

$$\chi''(\omega) = \chi_0\omega_0 T_2 \frac{1}{1 + (T_2\Delta\omega)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \quad (2.71)$$

A parte real da susceptibilidade representa uma mudança em frequência (Dispersão) enquanto que a parte imaginária representa a absorção de energia de microonda pela amostra [18].

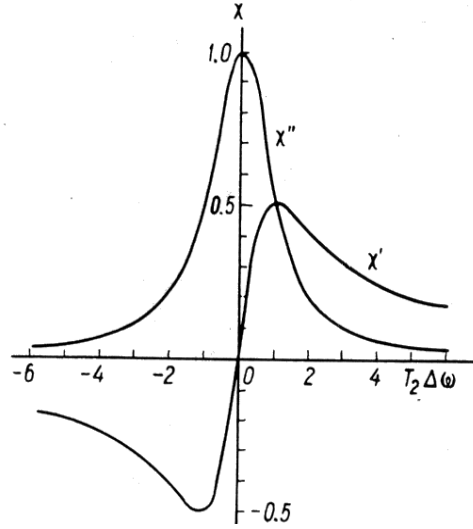


Figura 2.11: Curvas de absorção e dispersão da susceptibilidade magnética

Existem duas formas de linha possíveis para o espectro de ESR observado, Lorentziana e Dysoniana (podem surgir linha Gaussianas na presença de distribuição aleatória de linhas Lorentzianas). A diferença entre essas duas formas de linha é normalmente associada ao um efeito de *skin-depth* δ , ou seja, a penetração de microonda na amostra. Geralmente em metais, o *skin-depth* será menor que o tamanho da amostra, favorecendo reflexões de microonda dentro da amostra e o surgimento da dispersão χ' , que juntamente com a absorção χ'' , resulta em uma linha Dysoniana. No caso em que não há dispersão, a forma de linha será Lorentziana. O *skin-depth* para cada material pode ser determinado através da seguinte equação

$$\delta = (c^2/2\pi\omega\mu\sigma)^{1/2} \quad (2.72)$$

onde σ é a condutividade elétrica do material e μ a permeabilidade magnética, dada por

$$\mu = \mu_0(1 + 4\pi\chi) \quad (2.73)$$

Finalmente o espectro de ESR para as duas possíveis formas da linha é:

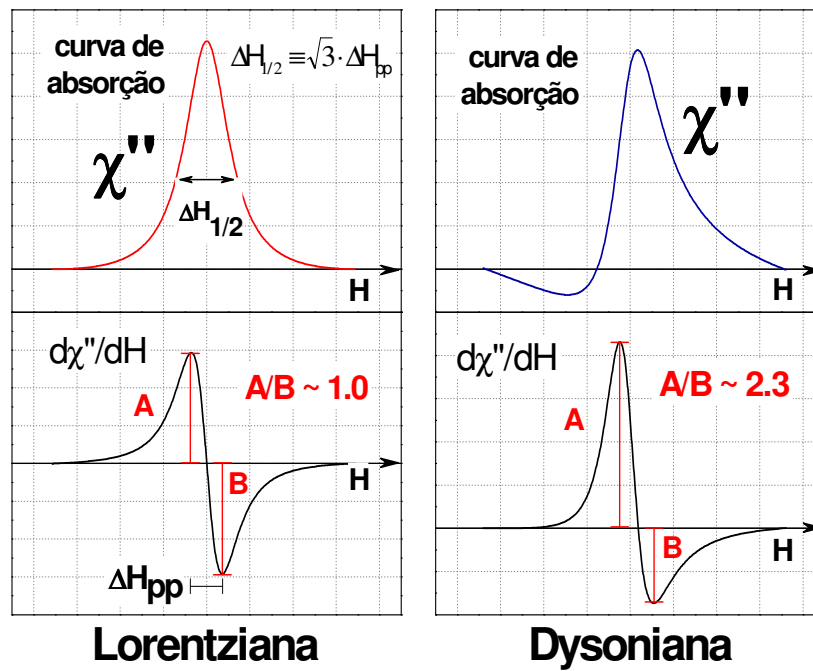


Figura 2.12: Espectros de ESR, Dysoniana e Lorentziana

Capítulo 3

Procedimento experimental

Um experimento de ESR é realizado mantendo-se a frequência da radiação eletromagnética constante e variando-se o campo magnético aplicado, com isso, varia-se a separação entre os níveis de energia até que haja um casamento entre a diferença em energia desses níveis e o quantum de radiação.

O espectrômetro de ESR utilizado em nosso Laboratório é um Bruker modelo ELEXSYS-500 como mostrado na figura 3.1.



Figura 3.1: Espectrômetro de ESR.

3.1 Principais componentes do espectrômetro

A maioria dos equipamentos de ESR é constituído por uma ponte de microonda, que engloba a fonte de radiação eletromagnética e o detector, uma cavidade metálica que permite amplificar o sinal da amostra, um eletroímã, que permite ajustar a diferença energética entre os níveis eletrônicos com a frequência da radiação incidente, e o sistema de controle, detecção e modulação, que permite coordenar os diferentes componentes e registrar os dados de saída [18].

3.1.1 A Ponte de Microondas

Contém os componentes que geram, controlam e/ou medem a frequência e a intensidade da microonda emitida e refletida.

Os componentes de uma ponte de microondas são inúmeros, porém a maioria estão relacionados com o controle de funcionamento, alimentação e segurança. No esquema da figura abaixo estão relacionados somente os componentes de interesse para o usuário do espectrômetro [18].

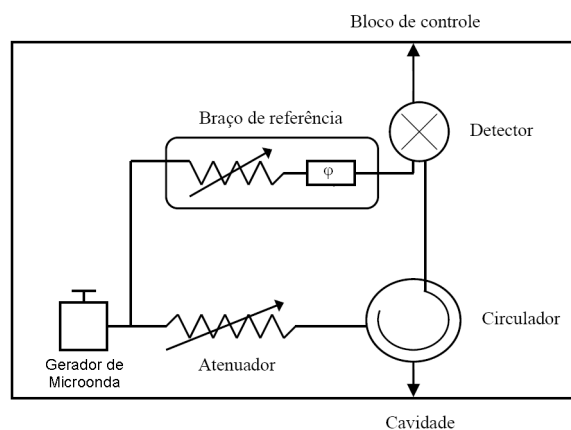


Figura 3.2: Principais componetes da ponte de microonda

A microonda é gerada por um Gerador de Microonda, operando em faixa de frequência que depende da banda utilizada, e com cerca de 200 *mW* de potência máxima. A radiação é então direcionada por um circulador (que permite que o sinal passe num só

sentido), nivelada por um sistema de controle de potência (“power leveler”), dividida em um feixe que é atenuado e mandado para a cavidade e outro que é atenuado e utilizado num acoplador direcional para a detecção do sinal refletido pela amostra. Dois sistemas de modulação de frequência estão conectados em paralelo com as bobinas de modulação (de alta e baixa frequência). O sinal detectado é pré-amplificado e enviado a unidade de modulação, através de um sistema seletor que processa o sinal, convertendo-o numa diferença de potencial (d.c.).

3.1.2 O Sistema Cavidade

Engloba a cavidade de ressonância juntamente com a guia de onda, os componentes que suportam a amostra, direcionam e controlam a microonda incidente e refletida da cavidade. Um esquema simplificado de uma cavidade retangular é mostrado na figura 3.3 onde pode ser visto a cavidade junto com o acoplamento da guia de onda em (a), os campos elétrico e magnético com direções opostas em (b) e as linhas de H_1 concentradas no centro da cavidade em (c).

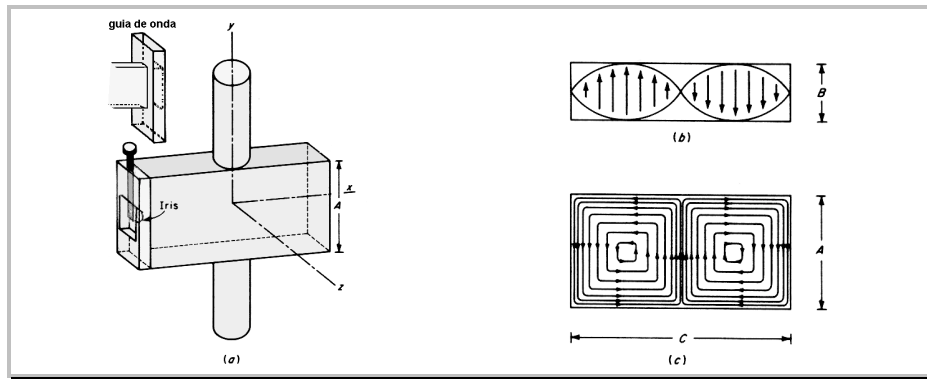


Figura 3.3: Cavidade de ESR retangular.

A função da cavidade é amplificar o fraco sinal produzido pela amostra, pra isso ela deve permitir uma alta densidade de energia em seu interior, proporcionar a colocação da amostra no ponto máximo de campo magnético e mínimo de campo elétrico das

ondas estacionárias em seu interior e ainda permitir que H_1 seja perpendicular ao campo externo. A consequência da condição de ressonância é que haverá uma onda estacionária em todo o circuito de microondas com uma frequência igual a da cavidade .

As cavidades se caracterizam por um fator de qualidade, Q , que indica a capacidade que ela possui para armazenar energia. Quanto maior o valor de Q maior será a sensibilidade do equipamento. Esse fator é definido como o quociente entre a energia armazenada e a energia dissipada durante um período da microonda, ou seja

$$Q = \frac{\nu}{\Delta\nu} \quad (3.1)$$

onde ν é a frequência de ressonância na cavidade e $\Delta\nu$ a largura a meia altura do pico de ressonância, como é ilustrado na figura abaixo.

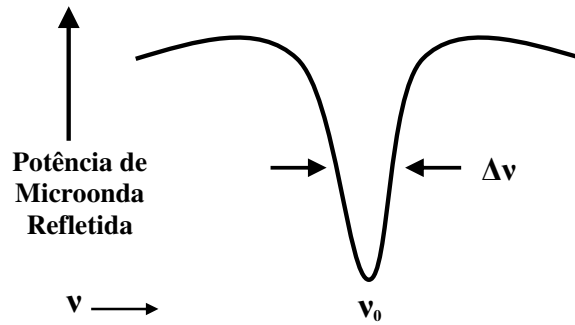


Figura 3.4: Pico de absorção de microonda ou Dip

O acoplamento da microonda com a cavidade se dá através de uma pequena abertura denominada íris. O tamanho da íris determina a quantidade de microonda que entra na cavidade e a fração de energia incidente que é refletida. Para conseguir esses efeitos a íris atua sobre um conjunto de impedâncias da cavidade e da guia de onda. Em frente a íris existe um parafuso que permite modificar sua geometria e dessa forma realizar o ajuste das impedâncias [18].

3.1.3 O Sistema de Eletroímãs

Os eletroímãs têm a função de produzir um campo magnético homogêneo, estável e linearmente variável. Esse campo magnético estável é fornecido por um eletromagneto

com controlador de corrente. Uma sonda Hall, impulsionada por um sistema de energia estável de corrente constante, e com um multímetro digital (DMM) fazendo a leitura da voltagem Hall, são usados para medir o valor do campo magnético entre os pólos do magneto. O sistema de eletroímãs está destacado na figura 3.1.

3.1.4 O Sistema de Detecção e Modulação

Tem as funções de monitorar, detectar, amplificar e gravar o sinal de ESR. Na prática o registro dos sinais de ESR utilizando o sistema anteriormente descrito, é praticamente impossível, e quase todos os equipamentos usam uma técnica chamada detecção sensível à fase que permite melhorar a sensibilidade do aparato, eliminando grande parte do ruído e as instabilidades da linha de base, apresentando portanto, a derivada do espectro de absorção.

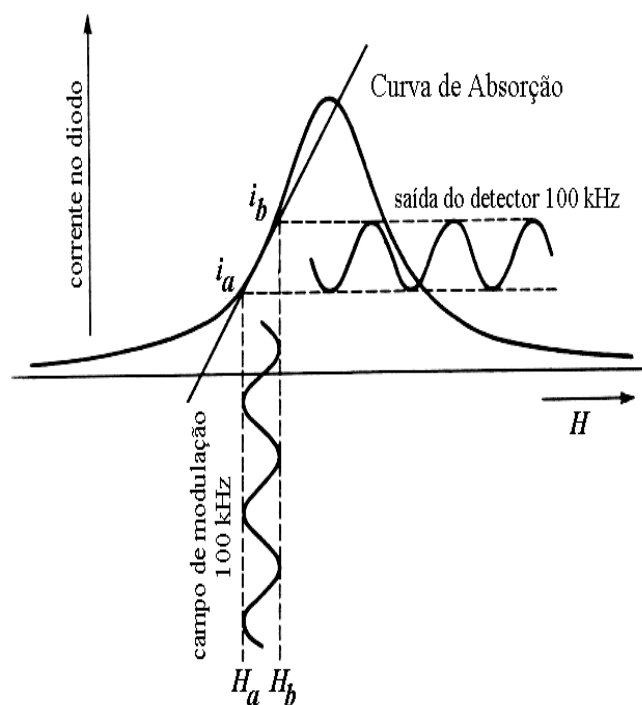


Figura 3.5: Efeito de uma pequena amplitude do campo de modulação(100 MHz) na corrente de saída do cristal detector.

A detecção do sinal se produz da seguinte maneira: A intensidade do campo magnético que a amostra recebe é modulada (variada) senoidalmente a uma determinada frequência. Isso pode ser feito simplesmente adicionando um pequeno campo magnético oscilante (habitualmente 100KHz) ao campo externo, chamado campo de modulação. Esse processo é chamado modulação de campo magnético. O campo resultante $H_0 + H_{mod}$ oscila pra trás e pra frente, como mostrado na figura 3.5, aumentando e diminuindo, portanto o valor da absorção (DC) também aumenta e diminui. Este aumento e decréscimo na corrente contínua fornece uma corrente alternada que agora pode ser amplificada e registrada. Considera-se dois pontos, tal que o efeito do campo de modulação é fazer oscilar o campo resultante pra trás e pra frente entre esses dois pontos. O detector AC está sintonizado em amplificar somente em oscilações entre esses dois pontos, e portanto para a e b suficientemente próximos, temos o valor da derivada da absorção. Esse esquema é ilustrado na figura 3.5.

3.2 Descrição das amostras

Compostos tipo férmions pesados foram tradicionalmente estudados em nosso laboratório pela técnica Ressonância de Spin Eletrônico (ESR), mas sempre através de amostras dopadas com Gd^{3+} . ESR dos íons Kondo Yb^{3+} e Ce^{3+} jamais haviam sido observados.

Os resultados obtidos em 2003 $YbRh_2Si_2$ e pelo nosso grupo nesse trabalho de mestrado são promissores e abrem uma nova discussão a respeito do comportamento dos elétrons $4f$ nesses compostos. Passamos a descrever com um pouco mais de detalhe os sistemas estudados nessa dissertação.

3.2.1 O sistema $YbRh_2Si_2$

$YbRh_2Si_2$ é um sistema peculiar que atraído grande interesse da comunidade científica interessada em sistemas eletrônicos fortemente correlacionados. É um composto com

estrutura tetragonal antiferromagnético (AFM) com $T_N = 70$ mK, e que apresentam comportamento tipo HF com uma temperatura característica $T_K \approx 25$ K.[2, 3] Em altas temperaturas ($T \geq 200$ K) a susceptibilidade magnética segue uma lei de Curie-Weiss anisotrópica com os momentos magnéticos dos íons Yb^{3+} , cujo valor é $\mu_{eff} \cong 4.5\mu_B$, porém em baixas temperaturas ($T \leq T_K$) apresenta um comportamento tipo férmions pesados [26]. O ordenamento AFM desse composto pode ser quebrado por um fraco campo magnético, $H_{\perp c} \approx 650$ Oe, conduzindo a um ponto crítico quântico ($T_N \rightarrow 0$) induzido pelo campo magnético. Um pronunciado comportameto NLF é encontrado nesse composto, o qual, acredita-se, está relacionado com a proximidade ao QCP [7]. Estas propriedades fazem do YbRh_2Si_2 um sistema especial para o estudo de criticalidade quântica e comportamento NFL.

O diagrama de fase para esse composto derivado de experimentos de calor específico e resistividade em função do campo magnético[2, 3] é apresentado na figura abaixo, onde temos o regime antiferromagnético, líquido de Fermi e o ponto em que $T \rightarrow 0$, onde as linhas definidas pelas três escalas de energia convergem para um mesmo ponto, o QCP [21]. As setas indicam a localização dos experimentos, nas três bandas (S, X e Q), dentro de diagrama de fase do composto.

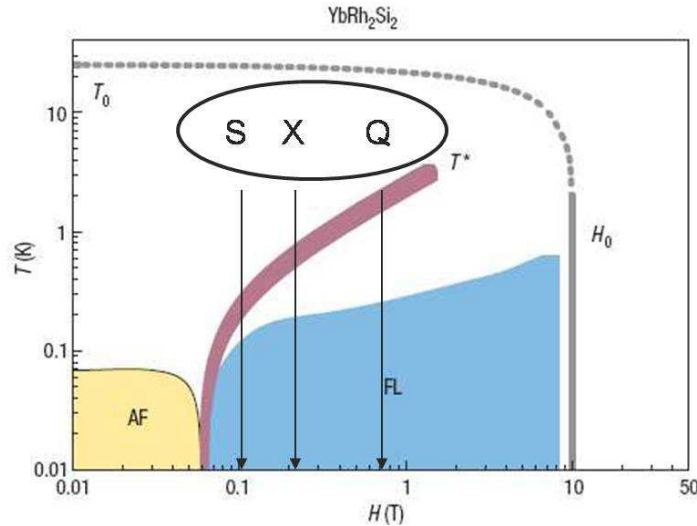


Figura 3.6: Diagrama de fase para o composto YbRh_2Si_2

Para descrever o comportamento desses elétrons pesados próximo a um QCP, temos uma competição entre dois cenários teóricos: o de uma densidade de onda de Spin e outro de momentos magnéticos localizados. No primeiro cenário, o magnetismo desenvolvido pela polarização dos spins na superfície de Fermi e o comportamento NFL resultam do espalhamento das quase - partículas por flutuações de Spin de ponto crítico. O cenário de momentos magnético localizados assume que os elétrons pesados estão em um estado ligado entre momentos locais e elétrons de condução, o qual desagregam no QCP [7].

ESR investiga a parte imaginária da susceptibilidade dinâmica $\text{Im}\chi(q=0, \omega)$, e é sensível as propriedades eletrônicas locais dos íons $4f$. A observação de um sinal de ESR relacionado com o Yb^{3+} nesse composto e a possibilidade de explorar diversas fases do diagrama desse composto com a aplicação do campo magnético nos motivou a estudar em detalhes os experimentos de ESR para três bandas de frequências existentes em nosso laboratório ($\nu = 4,1$ GHz (Banda-S), $\nu = 9,4$ GHz (Banda-X) e $\nu = 34,0$ GHz (Banda-Q)), o que situa o campo de ressonância da linha de ESR em diferentes regimes do diagrama de fase do YbRh_2Si_2 . Através desses experimentos pode-se procurar explorar as mudanças da dinâmica de spin dos elétrons $4f$ do Yb, a colaborar no entendimento do comportamento dos elétrons $4f$ próximos ao QCP.

3.2.2 O sistema YbAlB_4

YbAlB_4 é um sistema com duas fases iso-estequiométricas distintas (α e β) sendo que ambas apresentam comportamento tipo HF a baixas temperaturas, com coeficientes de calor específico eletrônico, $\gamma_\alpha \approx 100 \text{ mJ/molK}^2$ e $\gamma_\beta \approx 300 \text{ mJ/molK}^2$ [4, 23].

Em ambas as estruturas (figura 3.7), os átomos de Yb estão centrados entre dois anéis heptagonais, e o Al está centrado entre dois anéis pentagonais [23].

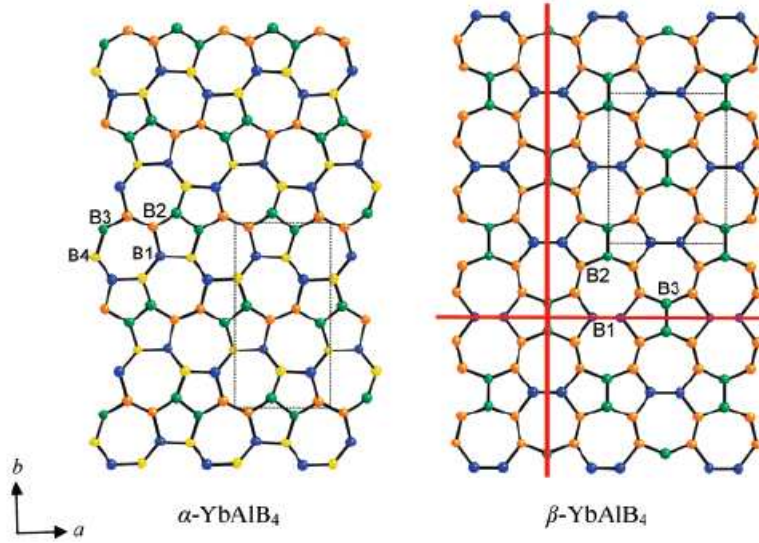


Figura 3.7: Camadas de Boro ao longo de $[020]$ para α - YbAlB_4 e β - YbAlB_4 . O retângulo tracejado em cinza representa a célula unitária e as linhas vermelhas são planos espelhos.

- β - YbAlB_4

A fase β do composto YbAlB_4 tem estrutura cristalina Ortorrômica (grupo espacial $Cmmm$), cujos parâmetros de rede são: $a = 0.73080 \text{ nm}$, $b = 0.93150 \text{ nm}$ e $c = 0.34980 \text{ nm}$ [4].

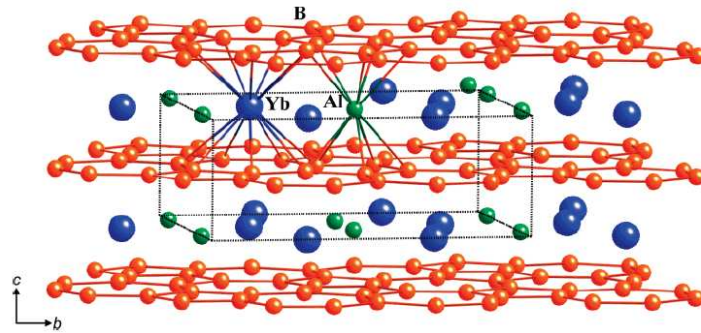


Figura 3.8: Estrutura cristalina ortorrômica da fase β - YbAlB_4

β - YbAlB_4 é o primeiro composto férmion pesado supercondutor (Heavy Fermion Superconductor - HFS) a base de Itérbio ($\gamma \sim 300 \text{ mJ mol}^{-1} \text{K}^{-2}$) com $T_c = 80 \text{ mK}$.

Esse composto apresenta um pronunciado comportamento NFL além de ser um exemplo raro de um metal puro que tem um QCP sem sintonização externa, ou seja: dopagem, pressão ou campo magnético.

O diagrama de fase para esse composto obtido através de medidas de resistividade e calor específico em função do campo magnético é apresentado na figura 3.9 mostrando a localização (em campo) das bandas S, X e Q e as regiões onde o comportamento FL aparece (região azul) por aplicação de campo magnético, em baixas temperaturas ($< 0.5\text{K}$). A supercondutividade aparece precisamente na região NFL (região amarela) do diagrama de fase, onde flutuações de spin são mais fortes, sugerindo que o mecanismo de emparelhamento no β - YbAlB_4 pode ser baseado em interações magnéticas.[4].

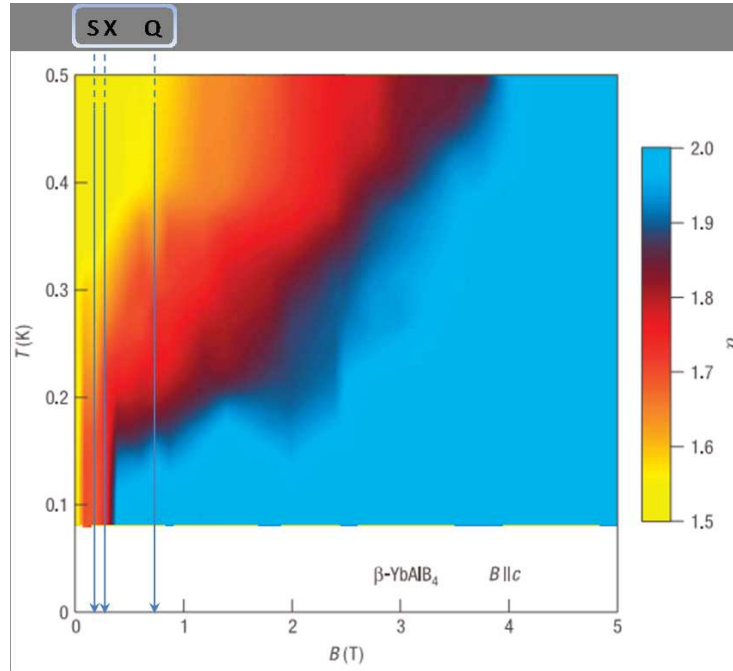


Figura 3.9: Perfil do diagrama de fase para a amostra β - YbAlB_4 .

Como pode ser visto no gráfico da resistividade em função da temperatura (fig. 3.10), a dependência com $T^{1.5}$ no estado normal abaixo de $\sim 1.0\text{ K}$ mostra o claro comportamento NFL e a dependência da temperatura de transição supercondutora, T_c , com a pureza da amostra, onde vemos que a amostra de alta pureza, com Razão de Resistividade Residual (RRR) ~ 300 apresenta maior T_c para esse composto [22].

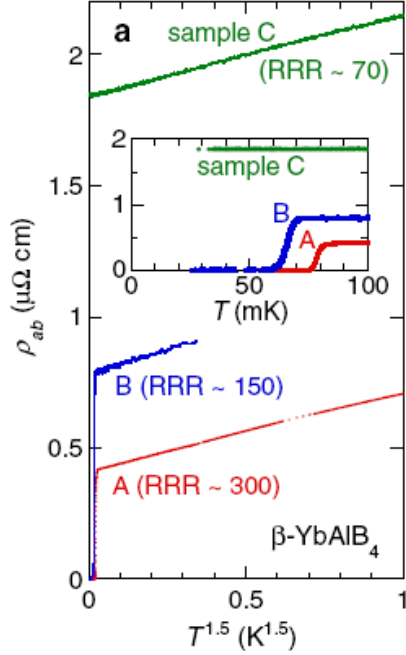


Figura 3.10: Resistividade ρ_{ab} a campo zero em função de $T^{1.5}$ para cristais com diferentes purezas.

- α - YbAlB_4

A fase α do composto YbAlB_4 tem estrutura cristalina Ortorrômbica (grupo espacial $Pbam$), cujos parâmetros de rede são: $a = 0.59220 \text{ nm}$, $b = 1.14730 \text{ nm}$ e $c = 0.35060 \text{ nm}$ [23]. Em baixas temperaturas, o coeficiente de calor específico eletrônico, γ , é da ordem de $100 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$, o que indica que o estado fundamental tipo férmion pesado.

Os gráficos abaixo apresentam dados da dependência com a temperatura da susceptibilidade magnética e do calor específico dividido pela temperatura para uma comparação entre as fases α e β . É importante notar que ambas apresentam o mesmo comportamento da susceptibilidade, com uma forte anisotropia de Ising ao longo do eixo c o que provavelmente está associado a efeitos de campo cristalino para essa simetria. No gráfico de C_p/T , são mostrados os altos valores de calor específico eletrônico para ambas as fases e um comportamento NFL mais pronunciado para a fase β .

A existência do regime NFL associado a proximidade ao QCP em $\beta\text{-YbAlB}_4$, o que o faz similar nesse aspecto ao composto YbRh_2Si_2 , nos motivou a procurar por sinais

de ESR também para as fases α e β de YbAlB_4 .

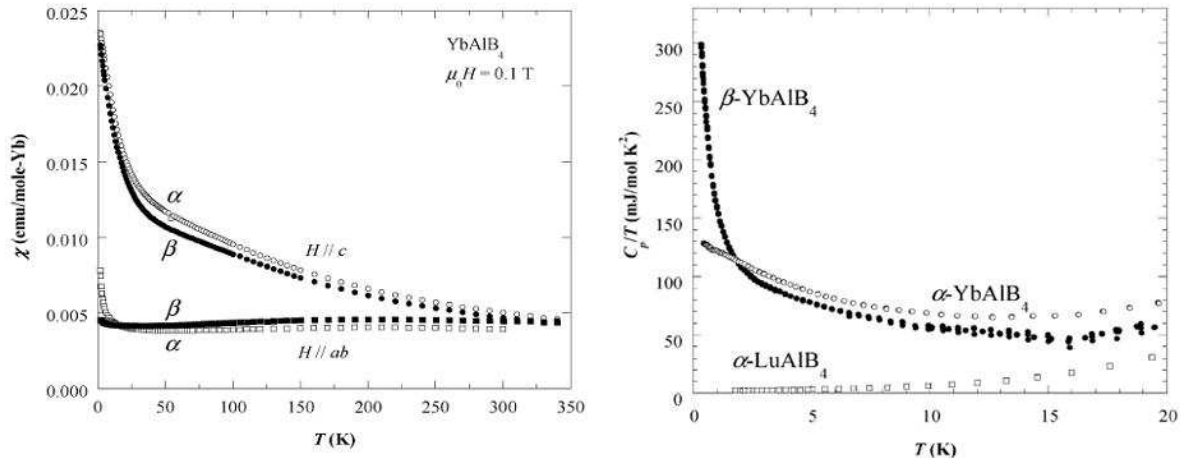


Figura 3.11: Dependência com a temperatura da susceptibilidade magnética(esquerda) e do calor específico dividido pela temperatura(direita) para as duas fases α e β - YbAlB_4 .

3.3 Metodologia de preparação das amostras

Os experimentos de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) apresentados nesta tese foram realizados utilizando um espectrômetro da marca Bruker-Elexsys (1998), com um eletro-ímã de até 20 kOe e quatro distintas frequências de microondas. O espectrômetro é equipado com uma cavidade retangular TE_{102} para o caso de frequências emitidas em 9.4 GHz (banda-X) e uma cavidade cilíndrica TE_{011} para os casos de 1 GHz (banda-L), 4 GHz (banda-S) e 34 GHz (banda-Q). O equipamento utiliza um controlador de temperatura de fluxo de gás hélio, que por sua vez, se utiliza de uma bomba de vácuo para que o criostato de quartzo (e portanto a amostra em seu interior) possa atingir temperaturas entre 4.2 K e 300 K.

As amostras foram introduzidas em tubos de quartzo de alta pureza, mergulhadas em parafina fundida também de alta pureza. Foram analisadas dos tipos de amostras utilizando a técnica de ESR descrita acima: YbRh_2Si_2 pura e dopadas com Lu e as

amostras do sistema YbAlB_4 em duas fases distintas (α e β).

As amostras YbRh_2Si_2 e YbAlB_4 foram fornecidas pelos colaboradores Professor Dr. Z. Fisk do Department of Physics, University of California - Irvine, Irvine, California, USA, Prof. Dr. Satoru Nakatsuji, University of Tokyo, Kashiwa, Japan e Prof. Cedimir Petrovic, Brookhaven National Laboratory, Upton, New York, USA. Todos os experimentos de ESR e análises de dados foram realizados no nosso Grupo de Propriedades Óticas e Magnéticas de Sólidos (GPOMS) aqui na Unicamp no período correspondente ao meu mestrado (2007 - 2009). A técnica utilizada (ESR) para análise dessas amostras, foi escolhida devido as valiosas informações que essa técnica pode fornecer a respeito das propriedades magnéticas das amostras em questão.

Monocristais de $\text{Yb}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Rh}_2\text{Si}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) foram crescidos em fluxo de Zn e In [15, 25, 27]. A estrutura e pureza da fase foram observadas por difração de raio-X na amostra em pó. *Rocking curves* para monocristais revelaram para o pico de Bragg (0,0,4) uma abertura angular $\leq 0.015^\circ$, o que indica uma grande qualidade cristalina e pequena existência de efeito mosaico. O espectro de ESR foi feito em amostras de $\sim 2 \times 2 \times 0.5 \text{ mm}^3$ em um espectrômetro Bruker, como descrito acima, em bandas S, X e Q (4.1, 9.5 e 33.8 GHz, respectivamente) usando ressonadores e controladores de temperaturas apropriados. Uma única ressonância com propriedades caracterísitcas do dubleto Kramer fundamental do Yb^{3+} sem componentes hiperfinas foi observado em todas as bandas. A forma de linhas Dysoniana ($A/B \approx 2.5$) corresponde a um *skin depth* de microonda menor que o tamanho dos cristais [26].

As amostras das fases YbAlB_4 também foram crescidas pelo método de fluxo (usando fluxo de Al) e observada por difração de Raio-X em duas fases distintas (seção 3.2.2).

Um único monocristal de α - YbAlB_4 de $\sim 1.1 \times 1.1 \times 0.5 \text{ mm}^3$ foi selecionado e montado dentro de um tubo de Quartzo com parafina e levado ao espectrômetro de ESR em banda X ($\nu \sim 9.4 \text{ GHz}$) para análise, onde observamos uma forma de linha Dysoniana característica de amostras metálicas. Os cristais da fase β , por serem muito menores que os da fase α , ou seja, $\sim 0.5 \times 0.5 \times 0.01 \text{ mm}^3$, foram montados lado a lado

em placas plásticas não magnéticas. As placas foram sobrepostas umas sobre as outras formando camadas paralelas de β - YbAlB₄ e aumentando portanto a massa total da amostra. Conseqüentemente houve um aumento significativo na intensidade do sinal de ESR observado e o resultado foi uma ressonância cuja forma de linha Dysoniana com um fator- g altamente dependente da temperatura ($1.8 \leq g \leq 2.6$, para $B \perp c$) e com uma variação angular anisotrópica para baixas temperaturas. Para a amostra β -YbAlB₄ a dependência com a temperatura do espectro de ESR também foi em um pó fino obtido a partir da trituração dos monocristais.

Capítulo 4

Resultados Experimentais

Os resultados apresentados nessa tese foram foco de intensos estudos durante os dois últimos anos, onde obtivemos resultados bem interessantes na área de ESR em sistemas fortemente correlacionados. Apresentaremos alguns argumentos baseados nos dados obtidos por ESR para tentar explicar o mecanismo de interação entre os momentos magnéticos dos íons Yb^{3+} com os momentos dos elétrons de condução (ce) em baixas temperaturas nos dois compostos estudados. Nossos dados são interessantes mas permanecem inclusivos pela falta de um entendimento teórico mais completo sobre a origem desses sinais de ESR em sistemas HF. Os dados obtidos bem como a discussão dos resultados são apresentados abaixo.

4.1 YbRh_2Si_2

A figura 4.1 apresenta para $T = 4.2$ K a dependência angular do espectro de ESR obtido para YbRh_2Si_2 , para (a) o campo de ressonância $H_r(\theta)$ e (b) a largura de linha de ESR $\Delta H(\theta)$ no plano perpendicular ao plano ab para YbRh_2Si_2 crescidos em fluxo de In nas bandas S, X e Q. A dependência com θ do valor do fator- g efetivo pode ser deduzido a partir de $H_r(\theta)$ e é dado por

$$h\nu/\mu_B H_r(\theta) = g(\theta) = [g_{\perp c}^2 \cos^2(\theta) + g_{\parallel c}^2 \sin^2(\theta)]^{1/2} \quad (4.1)$$

As linhas sólidas em (a) são os ajustes simultâneos, para as três bandas, dos dados de $H_r(\theta)$. Estes ajustes dão $g_{\parallel c} \lesssim 0.6(4)$ e $g_{\perp c} = 3.60(7)$. Essa anisotropia do fator- g é condizente com a anisotropia esperada para um dubleto Kramer do Yb^{3+} em simetria tetragonal.

A figura 4.1(b) mostra que $\Delta H(\theta)$ para as bandas S e X é quase a mesma, indicando a ausência de apreciável alargamento inomogêneo dependente de H . Em banda Q, pelo contrário, $\Delta H(\theta)$ é significativamente largo, indicando a presença de um mecanismo de alargamento dependente de H para campos mais altos que não pode ser associado a inomogeneidade. Além disso, para as três bandas e para a direção de H se distanciando do plano ab , $\Delta H(\theta)$ alarga de $\approx 200 \text{ Oe}$. A distribuição de valor $g_{\parallel c}$ devido a uma abertura angular de $\approx 0.015^\circ$ com relação ao eixo c poderia somente contribuir para um alargamento inomogêneo $\lesssim 5 \text{ Oe}$ e não pode contribuir para o alargamento de $\approx 200 \text{ Oe}$.

As figuras 4.2(a) e 4.2(b) mostram, respectivamente, a dependência com a temperatura de ΔH e valor g em medidas de ESR para amostras de YbRh_2Si_2 crescidas em fluxo de In, medidas nas três bandas para $H_{\perp c}$. Dentro deste intervalo de temperatura considerando as barras de erro, foi encontrado que $\Delta H = a + bT$ para as três bandas. Isso sugere um mecanismo tipo Korringa para a relaxação spin-rede dos íons Yb^{3+} , isto é, o momento local do Yb^{3+} está acoplado por *exchange* aos elétrons de condução. A largura de linha residual, a , e a taxa de relaxação $b = \Delta H/\Delta T$ são dados na figura 4.2(a). A determinação real da largura de linha residual $a = \Delta H(T = 0)$ requer medidas em baixas T, então os valores obtidos são consideráveis apenas como parâmetros de ajuste. De qualquer forma, o resultado importante que nós encontramos foi que a taxa Korringa b depende do campo magnético. Na verdade, o aumento de $\Delta H(\theta)$ medidas em banda Q a 4.2 K, relativa as bandas S e X (ver figura 4.1(b)), também está provavelmente associada a um aumento homogêneo (induzido por H) da taxa b e a um fraco alargamento inomogêneo da largura de linha residual dependente de H . A taxa b dependente de H não é esperada para um sistema de momentos magnéticos locais de

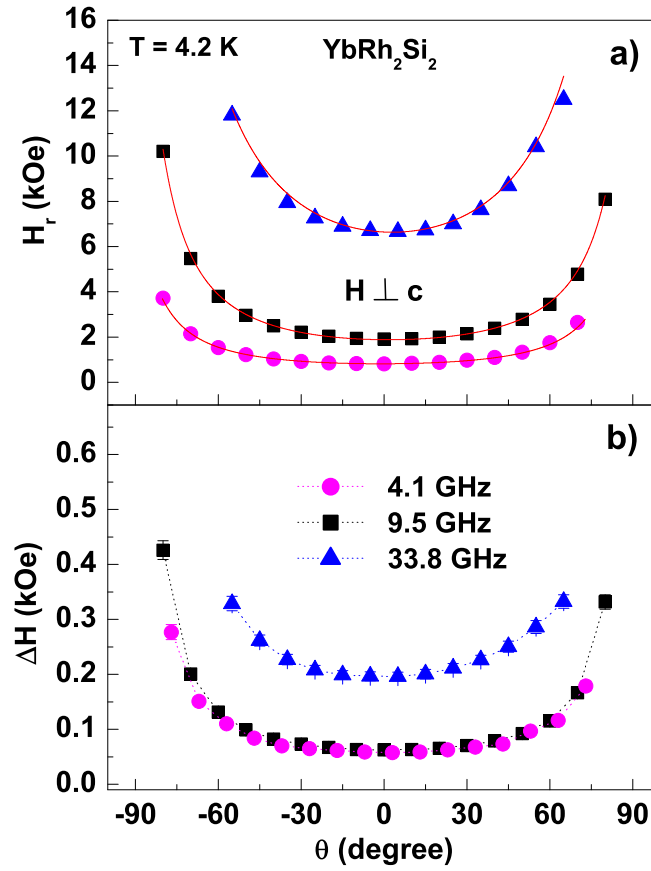


Figura 4.1: Dependência angular nas bandas S, X e Q em medidas de ESR para Yb^{3+} a 4.2K: (a) $H_r(\theta)$ e (b) $\Delta H(\theta)$ [26].

elétrons de condução acoplados por *exchange*, onde a taxa Korringa é independente do campo e da frequência. Contudo, no caso do sinal de ESR em YbRh_2Si_2 existe uma dependência com H de b que apresentam valor mínimo em banda X num campo de $H \cong 1900 \text{ Oe}$ (ver figura 4.4). Nós especulamos que essa variação de b com o campo está associada com a variação da dinâmica de spin dos elétrons $4f$ que variam com o campo magnético ao longo das diferentes regiões do diagrama de fase do YbRh_2Si_2 (ver Fig. 3.6). A figura 4.2(b) também mostra que a dependência com T do valor g efetivo é ligeiramente diferente nas três bandas, com um valor efetivo mínimo $g_{4.2}$ também em banda X.

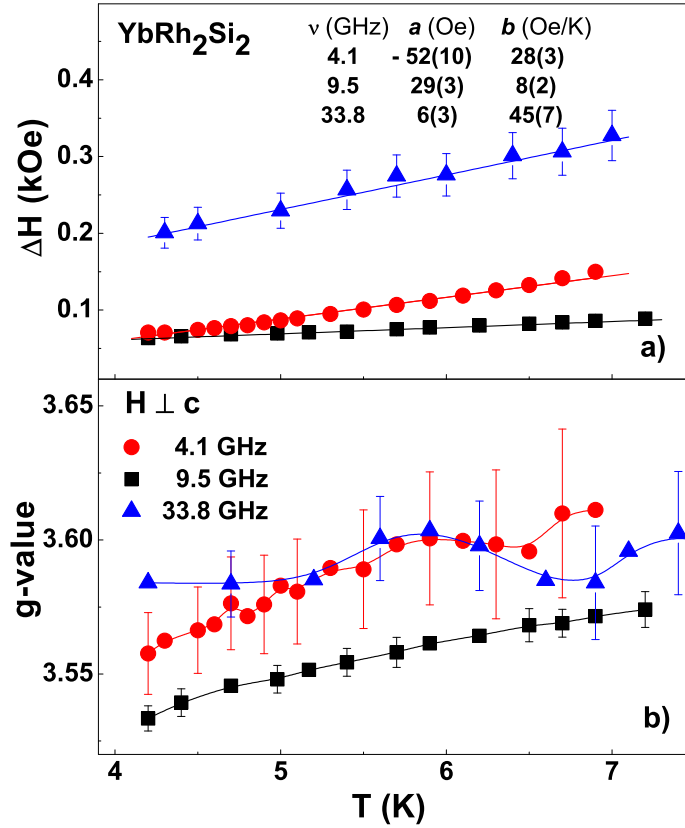


Figura 4.2: Dependência em baixas temperaturas nas bandas S, X e Q dos dados de ESR para Yb^{3+} e $H_{\perp c}$ (a) $\Delta H(T)$ e (b) valor $g(T)$ efetivo.

A figura 4.3 mostra $\Delta H(T)$ para $4.2 \leq T \leq 21$ K. Os dados foram ajustados com

$$\Delta H(T) = a + bT + \frac{c\delta}{\exp(\delta/T) - 1} \quad (4.2)$$

levando em consideração as contribuições de ΔH num ambiente metálico. O primeiro e o segundo termos são dados como acima. O terceiro é a relaxação, também via interação de *exchange* com os elétrons de condução, de um estado excitado de campo cristalino termicamente populado de Yb^{3+} a δ K acima do estado fundamental (Esta análise não leva em conta nenhuma contribuição spin - fônon). Os dados de ΔH nas bandas S e Q para $7K \leq T \leq 20K$ também mostra o comportamento exponencial com $c \approx 200(70)$ Oe/K e $\delta \approx 75(20)$ K.

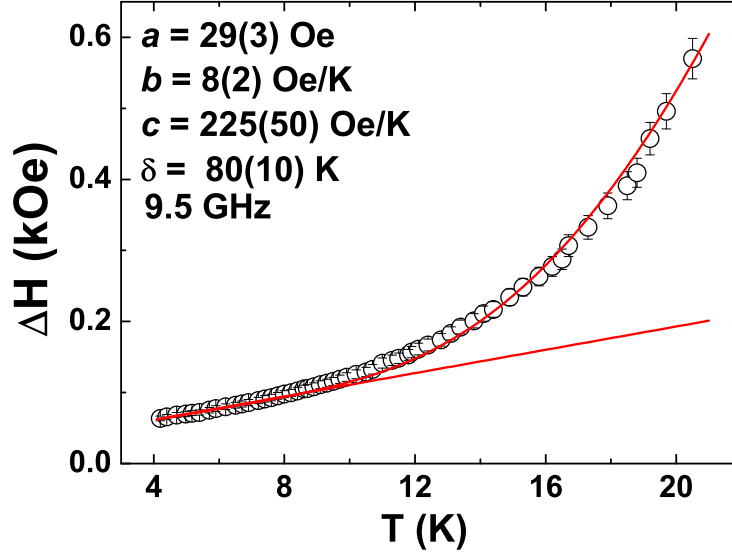


Figura 4.3: $\Delta H(T)$ em banda X para $4.2 \leq T \leq 21$ K e os parâmetros de ajuste da equação 4.2.

A dependência com T do valor g efetivo mostrado na figura 4.2(b) e o fato de YbRh_2Si_2 possui um ordenamento AFM a baixas temperaturas a campo zero, sugerem a influência de um campo interno AFM no comportamento do g -efetivo. Dentro de uma aproximação de campo molecular, o valor $g(T)$ efetivo (ver figura 4.5) pode ser escrito como

$$g_{eff} = g(1 + \lambda\chi_{\perp c}(T)) \quad (4.3)$$

Essa expressão é derivada da teoria geral para ressonância magnética em sistemas anisotrópicos [28], na qual o fator g efetivo em um cristal de simetria ortorrômbica é dado por

$$g_{eff} = \frac{g_b^M g_c^M \chi_a}{g_b^M (\chi_a \chi_b)^{1/2}} \quad (4.4)$$

onde o fator g microscópico é denotado por $g_{a,b,c}^M$ e as correspondentes susceptibilidades magnéticas por $\chi_{a,b,c}$.

No caso onde temos um sistema tetragonal com o campo estático perpendicular ao eixo c , e levando em consideração que o fator g e susceptibilidade referem-se ao dubleto do estado fundamental e assumindo que as susceptibilidades do dubleto relevante têm

a forma $C_{\perp,||}/(T + \theta_{\perp,||})$, onde $C_{\perp c}$ e $C_{||c}$ são constantes e ajustes experimentais para $\chi_{\perp c}$ e $\chi_{||c}$ respectivamente, ficamos com

$$g_{\perp c}(T) = g_{\perp c}^0 \left[1 - \left(\frac{\theta_{\perp c} - \theta_{||c}}{T + \theta_{\perp c}} \right) \right]^{1/2} \approx g_{\perp c}^0 \left[1 - \frac{1}{2} \left(\frac{\theta_{\perp c} - \theta_{||c}}{T + \theta_{\perp c}} \right) \right] \quad (4.5)$$

Esse resultado representa o ajuste teórico da fig 4.6 cujos parâmetros para o melhor ajuste dão $g_{\perp c}^0 \approx 3.6$ e $\theta_{||c} \approx 1.09$ K. Esses resultados indicam que a dependência com T do valor g efetivo é nada mais que uma consequência do deslocamento do campo de ressonância em direção a altos campos devido ao campo molecular interno AFM e nada tem a ver com a divergência $\Delta g = c/\ln(T_K/T)$, como proposto anteriormente por J. Sichelschmidt *et al.* [7]. As análises dos nossos dados de fator- g com a idéia de campo molecular foram realizados com a fundamental colaboração do Prof. David Huber da Univ. Wisconsin, Dept. Phys. 1150 Univ Ave, Madison, WI, USA.

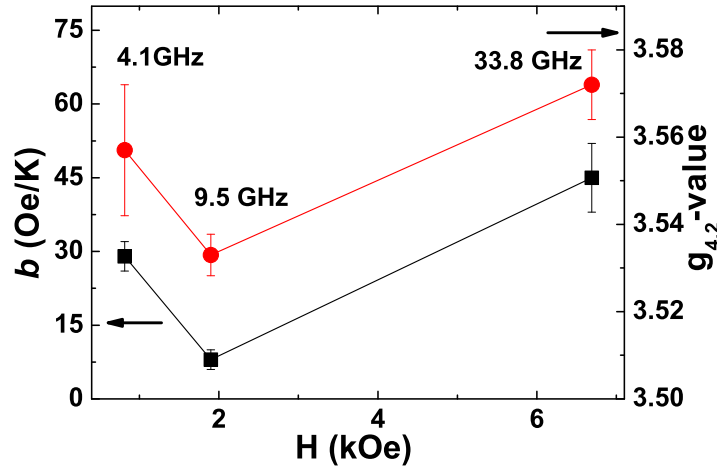


Figura 4.4: Dependência com H da taxa b e valor $g_{4.2}$ efetivo.

Além disso, o deslocamento de g esperado, causado pela interação de *exchange* entre os momentos locais do Yb^{3+} e *ce* (J_{fs}), pode ser estimado do grande valor medido da taxa Korringa (não *bottleneck*), $b \cong 40 \text{ Oe/K}$. Dentro da aproximação de uma única banda e na ausência de dependência com q da interação de *exchange* entre Yb^{3+} e *ce*, $J_{fs}(\vec{q}) \cong J_{fs}(0)$, podemos escrever $(\Delta g/g)^2 = \mu_B b / \pi g k_B$, o qual dá $|\Delta g/g| \lesssim 2\%$. Este valor é muito menor do que o estimado em [7] usando como referência o espectro

de ESR do Yb^{3+} no isolante PbMoO_4 . Por outro lado usando a relação Korringa, com $b \cong 40 \text{ Oe}/K$ e assumindo um máximo de densidade de estados por spin no nível de Fermi $\eta(E_F)$ dado pelo coeficiente de sommerfield em medidas de calor específico ($\gamma \cong 900 \text{ mJ/molK}^2$), nós extraímos um limite inferior para $|J_{fs}| \gtrsim 3 \text{ meV}$, o qual é cerca de 2 ordens de grandeza maior que o valor encontrado para a interação entre Yb^{3+} - Yb^{3+} ($|J_{f.f}| \sim 0.02 \text{ meV}$).

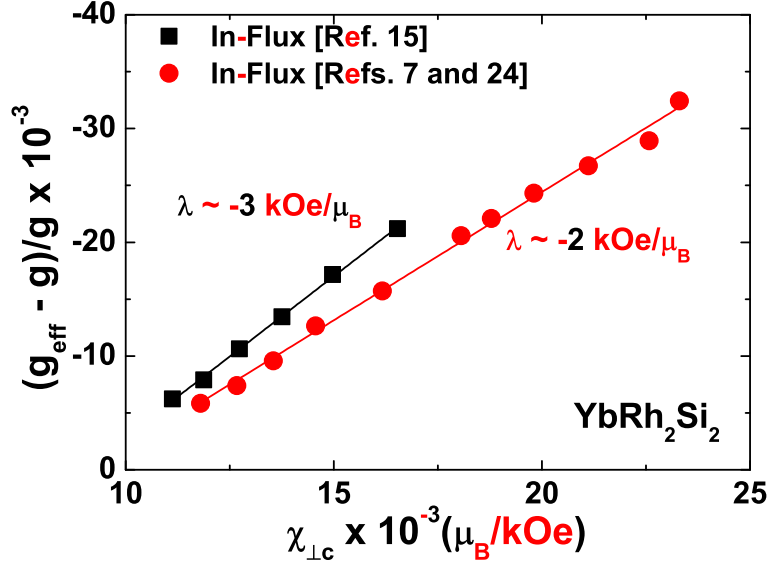


Figura 4.5: Deslocamento no valor g efetivo em função da susceptibilidade magnética para $T \leq 15K$ em banda X e cristais com $x = 0$.

A figura 4.7 mostra dados de ESR de baixas temperaturas em banda X no composto $\text{Yb}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Rh}_2\text{Si}_2$: (a) $\Delta H(T)$ para $x = 0$ em diferentes θ entre $H_{\perp c}$ e $H_{\parallel c}$ e (b) $\Delta H(T)$ para $0 \leq x \leq 0.15$ e $H_{\perp c}$. $\Delta H(T)$ foi ajustado por $\Delta H(T) = a + bT$ com parâmetros dados nas figuras 4.8 e 4.11.

A figura 4.8 apresenta a taxa Korringa, b , e as intensidades relativas integradas de ESR em banda X a 4.2 K como uma função de x , ou seja, $I_{4.2}(x)/I_{4.2}(0)$. As intensidades foram determinadas levando em consideração a área de exposição dos cristais, *skin depth* e condições do espectrômetro.

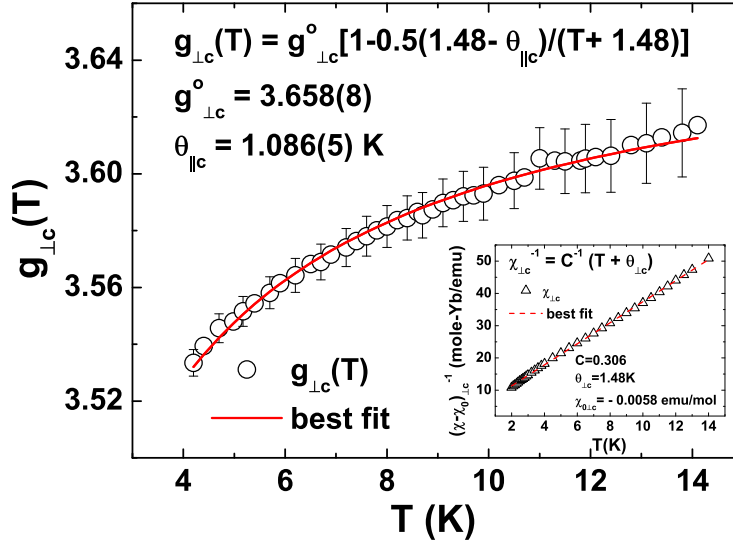


Figura 4.6: Deslocamento no valor g efetivo em função da temperatura. A linha sólida é o ajuste teórico obtido da equação 4.5. O gráfico dentro da figura 7 mostra $\chi_{\perp c}^{-1}(T)$ para uma lei de Curie-Weiss.

Os dados da figura 4.7 revelam que a taxa Korringa b aumenta quando H se aproxima de $H_{\parallel c}$ e quando a concentração de Lu x aumenta. Esse aumento da taxa Korringa b com o aumento da concentração de Lu lembram um comportamento *bottleneck*. É importante salientar que um comportamento tipo *bottleneck* não seria esperado para uma ressonância com um fator- g tão diferente de 2.

Outro resultado importante está destacado na Fig. 4.8. Para $x \leq 0.15$ a intensidade de ESR é aproximadamente constante, e para $0.15 < x \lesssim 1.00$ a intensidade diminui drasticamente e nenhum sinal é observado. Este fato, interessante, está em contraste com as propriedades globais dos cristais de $\text{Yb}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Rh}_2\text{Si}_2$ onde para $x > 0.15$ e $T \gtrsim 200\text{K}$, $\chi_{\perp c}(T)$ segue uma lei de Curie-Waiss com momentos magnético efetivos do Yb^{3+} e não existem mudanças apreciáveis nas propriedades termodinâmicas destes compostos em função de x . A ausência de ressonância para $x > 0.15$ sugere fortemente que o sinal de ESR observado para $x < 0.15$ não pode está associado a ressonância de um único íon de Yb^{3+} , e sim a um *modo coletivo ressonante* entre os momentos magnéticos do Yb^{3+} com os elétrons de condução (ce) acoplados por *exchange*. Nós

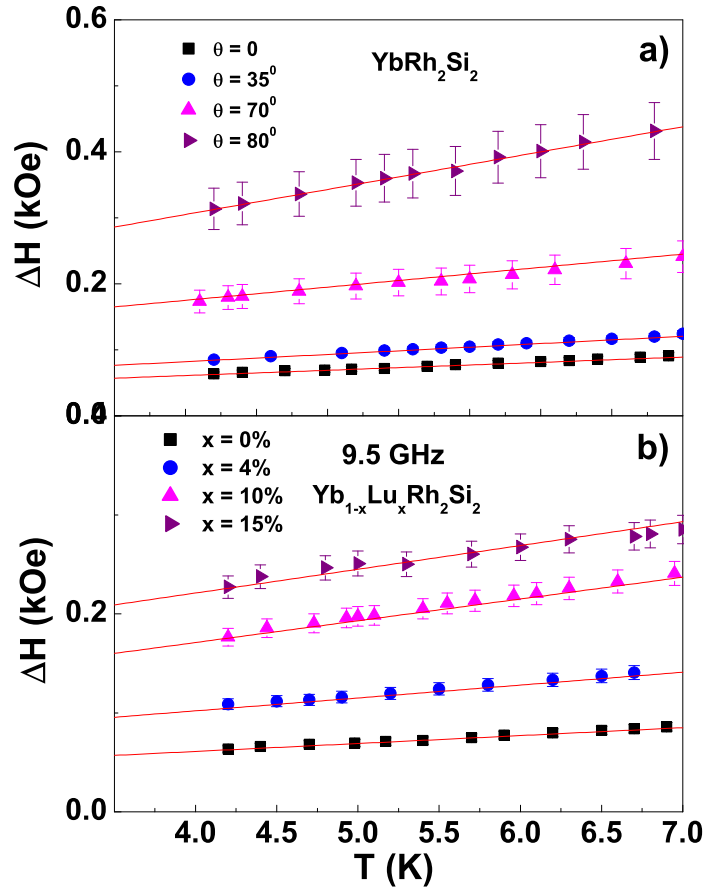


Figura 4.7: Dados de ESR em baixas temperaturas para $\text{Yb}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Rh}_2\text{Si}_2$: (a) $\Delta H(T)$ para θ entre $H_{\perp c}$ e $H_{\parallel c}$ com $x = 0$ e (b) $\Delta H(T, x)$. Os parâmetros a e b são dados nas figuras 4.8 e 4.11.

argumentamos que o forte acoplamento entre Yb^{3+} - *ce* deve deslocar a ressonância dos elétrons de condução em direção a ressonância do Yb^{3+} , construindo um modo acoplado Yb^{3+} - *ce* com características do Yb^{3+} e comportamento *bottleneck*. Além disso, o campo interno AFM causado pelas interações dos momentos locais do Yb^{3+} deve ser responsável pela dependência com a temperatura do fator- g . Por fim, a dopagem com Lu deve perturbar a coerência do modo coletivo e abrir o regime *bottleneck*.

O comportamento do valor $g(x, T)$ efetivo para $\text{Yb}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Rh}_2\text{Si}_2$ é apresentado na Figura 4.9. O Como pode ser visto nessa figura, o valor g aumenta com o aumento de x para $T < 12$ K. Em altas temperaturas, os valores g efetivos são assintoticamente

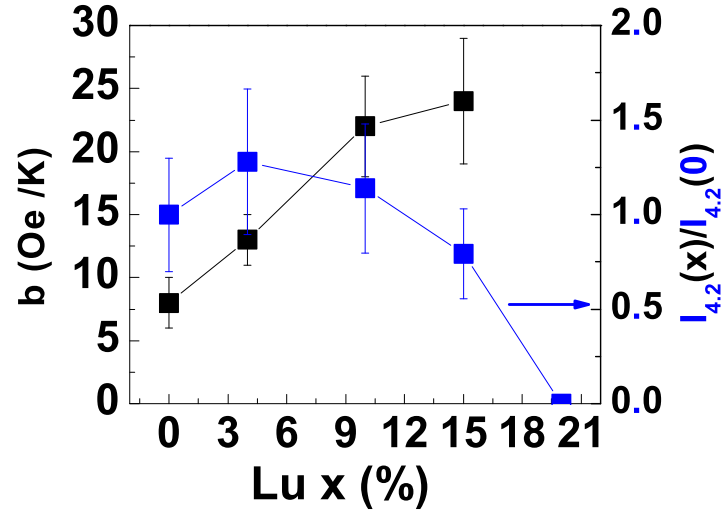


Figura 4.8: A taxa de relaxação b e a intensidade integrada relativa normalizada do espectro de ESR a 4.2 K como função de x .

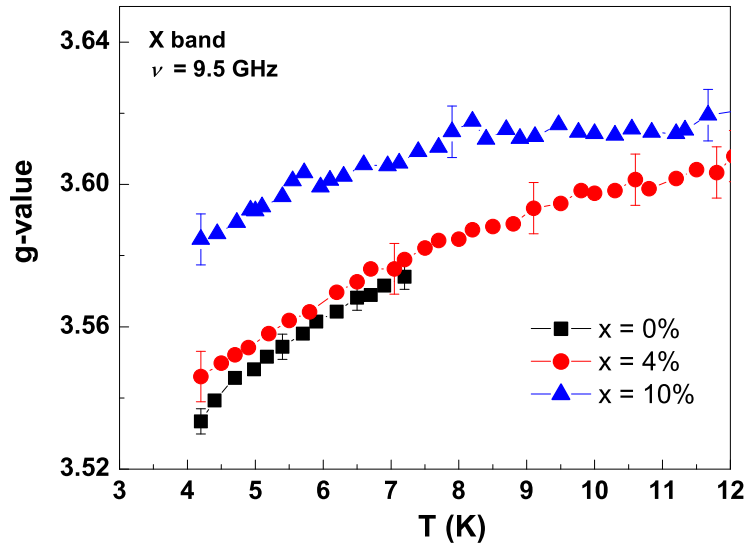


Figura 4.9: Valor $g(x, T)$ efetivo para três concentrações de Lu e $H_{\perp c}$ no composto $\text{Yb}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Rh}_2\text{Si}_2$.

independentes de T com um valor ≈ 3.6 . Esse resultado é também qualitativamente consistente com a interpretação do modo coletivo, em que o valor de g situa-se entre o valor do Yb^{3+} ($g \approx 3.6$) e o do ce ($g \approx 2$). Na descrição do modo coletivo, o valor limitante de g é identificado com o fator g do dubleto de Kramer do Yb^{3+} , e a formação

do modo coletivo é associado com o decréscimo em g abaixo de 12 K para um valor que está entre o do Yb^{3+} e do ce . Esse decréscimo é menor para $x > 0$, indicando que a desordem enfraquece o efeito da correlação $\text{Yb}^{3+} - ce$ que dá o surgimento ao deslocamento. Se tratarmos a interação entre ce e os íons Yb^{3+} na aproximação de campo molecular (como feito acima) com parâmetro de interação γ , podemos escrever a expressão para $g_{eff} - g_{Yb}$ da seguinte forma

$$g_{eff} - g_{Yb} = -(g_{Yb} - g_{ce})(g_{Yb}/g_{ce})\gamma\chi_{ce} \quad (4.6)$$

onde χ_{ce} representa a susceptibilidade dos elétrons de condução. Uma vez que é improvável que χ_{ce} tenha a mesma dependência com T da susceptibilidade $\chi_{\perp c}(T)$, o qual é dominada pela contribuição dos íons Yb^{3+} , concluímos que a interpretação do deslocamento de g proveniente de interações $\text{Yb}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$ está correta.

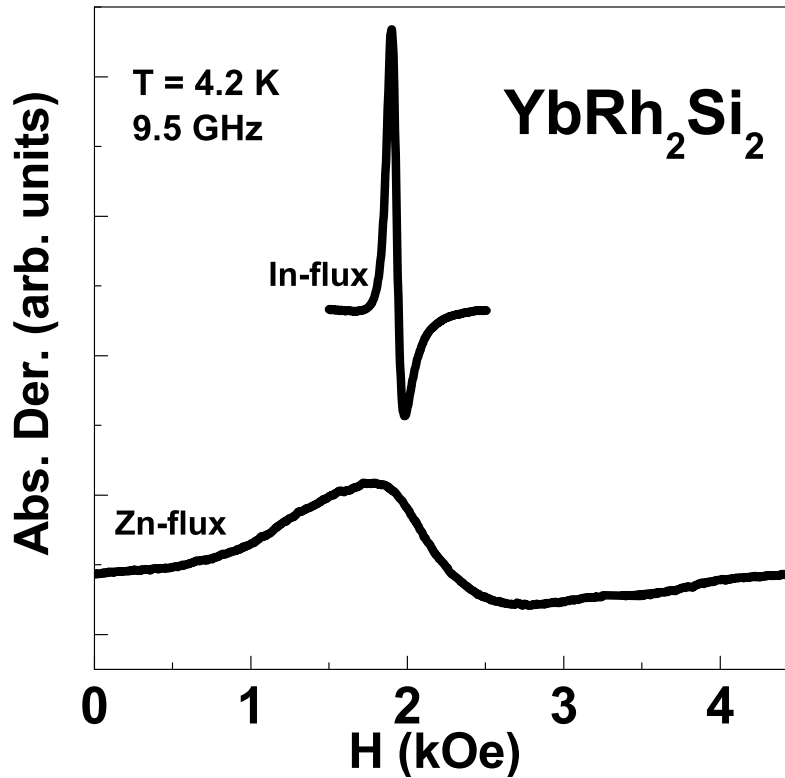


Figura 4.10: Comparação entre os espectros de ESR em 4.2K e $H_{\perp c}$ para monocristais de YbRh_2Si_2 crescidos em fluxo de Zn e In.

A figura 4.10 apresenta uma comparação entre o espectro em banda X do Yb^{3+} a 4.2 K e $H_{\perp c}$ para monocristais crescidos em fluxo de Zn e In e a figura 4.11 mostra $\Delta H = a + bT$ e os parâmetros de ajuste para o monocristal crescido em fluxo de Zn nas bandas X e Q e com $H_{\perp c}$.

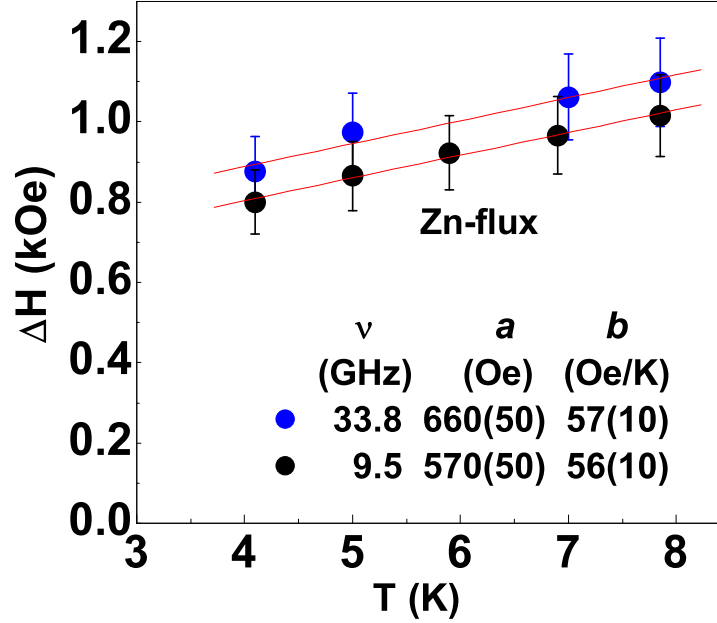


Figura 4.11: $\Delta H = a + bT$ para cristais crescidos em fluxo de Zn e $H_{\perp c}$ nas bandas X e Q.

Os valores maiores de a e b para os monocristais crescidos em Zn confirmam a presença de um regime tipo *bottleneck* para o sinal de ESR em YbRh_2Si_2 . Impurezas de Zn incorporadas no cristal (com uma concentração de $\sim 1\%$, segundo medidas por fluorescência de Raio X) aumentam a taxa de relaxação spin-rede dos elétrons de condução e reduzem o efeito de *bottleneck*.

Por fim, os resultados apresentados nessa seção confirmaram a existência de espectro de ESR em YbRh_2Si_2 abaixo de $T_K \cong 25\text{K}$ reportado anteriormente [7]. Porém nossos novos resultados sugerem que a ressonância observada está associada com um modo coletivo acoplado entre Yb^{3+} — *ce* em regime tipo *bottleneck* na presença de interações AFM. As características desse modo coletivo assemelham-se ao comportamento

bottleneck clássico para momentos magnéticos diluídos acoplados por *exchange* aos *ce*, no caso em que ambos com valor $g \cong 2$, onde em um metal normal a taxa b e valor g dependem da competição entre a relaxação Korringa e a relaxação dos *ce*. Então, o aumento de b por adição de impurezas não magnéticas em YbRh_2Si_2 (Lu e Zn nas figuras 4.7(b) e 4.10, respectivamente) deve está associado a quebra do regime *bottleneck* devido ao aumento do espalhamento spin-flip dos *ce* e a diminuição da relaxação de Overhauser.

Uma propriedade notável desse modo acoplado aparece no resultado reportado anteriormente nas figuras 4.2 e 4.4, é a dependência não monotônica com H dos parâmetros a, b e valor g efetivo do modo coletivo $\text{Yb}^{3+} - \text{ce}$. A principal diferença com o cenário *bottleneck* tradicional é que o aumento de b nas bandas S e Q não é seguido por um aumento sistemático em a . Portanto, acreditamos que esses efeitos estão relacionando com a sintonabilidade dos parâmetros microscópicos de spin com H em ESR em YbRh_2Si_2 . Assim, esse efeito do modo acoplado captura propriedade intrínsecas do estado NFL próximo a um QCP do YbRh_2Si_2 , os quais podem propiciar as condições necessários para a formação do *modo coletivo acoplado* $\text{Yb}^{3+} - \text{ce}$.

Contudo, devido a detalhes do acoplamento entre os íons Kondo e os *ce* na rede Kondo e a fortes efeitos de impureza, esse modo coletivo nem sempre deve ser observado em HF, a menos que um extremo regime *bottleneck* seja alcançado. A proximidade ao QCP e/ou o aumento na susceptibilidade de spin podem favorecer essa condição. A aplicação do modelo do *modo coletivo ressonante* é baseada na suposição de que o acoplamento $\text{Yb}^{3+} - \text{ce}$ é dominado pela interação escalar entre os pseudo spins, S_{ps} , do dubleto fundamental do íon Yb^{3+} e os spins dos elétrons de condução, s , com a consequência de que o spin total $s + S_{ps}$ é aproximadamente uma constante do movimento [29, 30]. Na presença de anisotropia não-axial, somente a componente do spin total ao longo do eixo de simetria é uma constante do movimento, porém com os efeitos de baixa simetria a formação do modo coletivo é um problema ainda não resolvido e, portanto, requer mais estudos.

4.2 YbAlB_4

Passamos agora a descrever os resultados de ESR para o sistema YbAlB_4 . A figura 4.12a apresenta o espectro de ESR a temperatura ambiente para um pó fino dos compostos α e β - YbAlB_4 e a figura 4.12b o espectro em alta e baixa temperatura para o pó fino de β - YbAlB_4 . As linhas sólidas são os melhores ajustes dos dados usando formas de linha Dysoniana. O melhor ajuste nos dados de α - YbAlB_4 dão um valor $g = 2.1(1)$ e uma largura de linha $\Delta H = 700$ Oe em altas temperaturas, e para β - YbAlB_4 , $g = 2.34(8)$ e $\Delta H = 260(20)$ Oe em altas temperaturas e $g = 2.98(6)$ e $\Delta H = 150(10)$ Oe em baixas temperaturas.

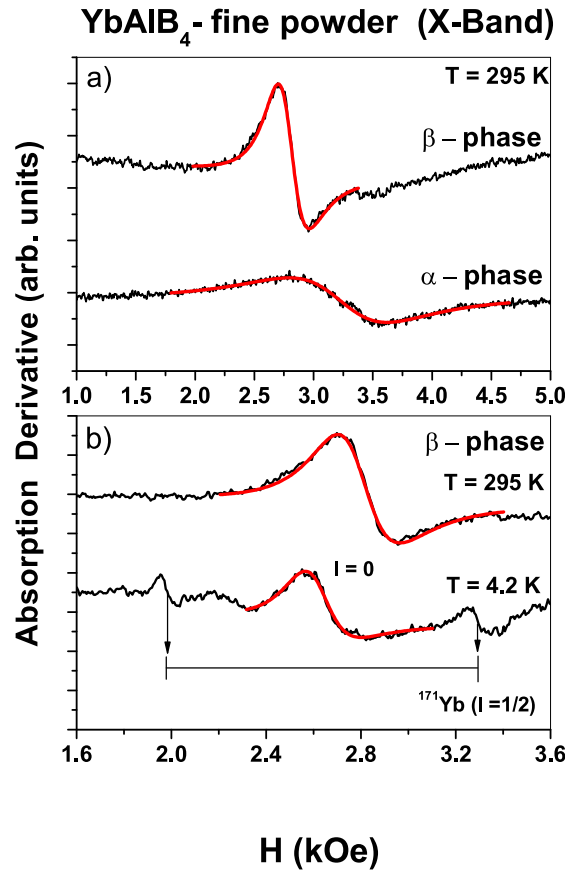


Figura 4.12: a) Espectro de ESR em banda X e temperatura ambiente para um pó fino de α e β - YbAlB_4 e b) o espectro de alta e baixa temperatura de β - YbAlB_4 . As linhas sólidas são os melhores ajustes para a forma de linha Dysoniana.

No espectro em baixa temperatura para β - YbAlB_4 , as linhas claramente mostram a presença de hiperfinas associadas ao isótopo ^{171}Yb ($I = 1/2$). As linhas hiperfinas associadas ao isótopo ^{173}Yb ($I = 5/2$) são usualmente mais de 3 vezes menos intensas que a do isótopo ^{171}Yb e não são observadas por serem da ordem do ruído do experimento.

Usando a posição do campo das linhas hiperfinas do ^{171}Yb extraídas do espectro em baixas temperaturas na figura 4.12b e usando a fórmula de Breit-Rabi, obtemos a constante hiperfina $A \approx 300$ Oe, a qual está de acordo com os valores típicos encontrados para o Itérbio em sistemas de baixa simetria [31, 32]. A observação dessas hiperfinas é uma indicação direta que o espectro encontrado para β - YbAlB_4 adquire características dos íons Yb^{3+} em baixas temperaturas. Nós não encontramos linhas hiperfinas em para temperatura superiores a 20 K.

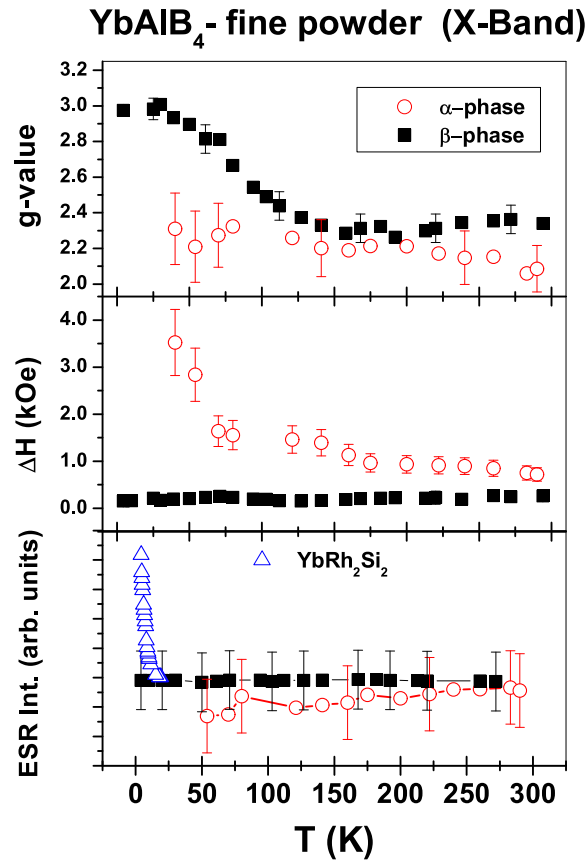


Figura 4.13: Dependência com a temperatura dos parâmetros de ESR, valor g , ΔH e intensidade para o pó das fases α e β - YbAlB_4 .

A dependência dos parâmetros de ESR (valor g , ΔH e intensidade) para o pó de ambas as fases α e β - YbAlB_4 é mostrado na figura 4.13. Para β - YbAlB_4 e $T \lesssim 100$ K na figura 4.13a mostra que o valor g aumenta quando T diminui, isto é, há um deslocamento da ressonância em direção a baixos campos com a diminuição da temperatura e para $T = 4.2$ K a linha de ESR alcança um valor de $g \sim 3$. Este valor é próximo ao valor g tipicamente encontrado para o dubleto de Kramer do Yb^{3+} em diferentes estruturas cristalinas de baixa simetria. Em contraste, a linha de ESR de α - YbAlB_4 apresenta um valor $g \approx 2.3$ quase independente de T até 40 K. Uma notável diferença entre a dependência com T do sinal de ESR para os compostos α e β - YbAlB_4 é também verificada no comportamento de ΔH visto na figura 4.13b. Para β - YbAlB_4 ΔH mostra um fraco aumento não monotônico como função da temperatura o qual resulta em um alargamento médio da linha de ≈ 0.4 Oe/K em todo intervalo de temperatura estudado. Esta taxa é muito menos que a taxa Korringa encontrada para a linha de ESR observada em baixas temperaturas para YbRh_2Si_2 [26]. Em contraste, para α - YbAlB_4 ΔH aumenta dramaticamente com o decréscimo de T , o qual dificulta a observação da ressonância para $T \lesssim 40$ K. A figura 4.13c mostra um importante e conclusivo resultado: a intensidade do espectro de ESR é quase independente de T em todo o intervalo de temperatura estudado, para ambas as fases. Este é um comportamento típico de Ressonância de spin eletrônico dos elétrons de condução (CESR), uma vez que os elétrons de condução apresentam uma susceptibilidade magnética de Pauli independente da temperatura e está em completo contraste ao que é esperado para a dependência com T da intensidade de ESR para um momento local como em YbRh_2Si_2 [26] (Comportamento tipo Curie - Weiss como visto na figura 4.13c). Assim esses resultados mostram que o sinal de ESR encontrado no estado normal NFL do Férmion pesado supercondutor β - YbAlB_4 ($T_C = 80$ mK) mostra um típico comportamento de CESR o qual adquire em baixas temperaturas características de momento local do Yb^{3+} (a presença de hiperfinas e $g \sim 3$). Por outro lado, o composto paramagnético e líquido de Fermi α - YbAlB_4 apresenta um sinal de ESR que comporta-se como CESR em todo

o intervalo de temperatura estudado (valor g e intensidade independente de T) aparte do grande alargamento da linha em baixas temperaturas e valor $g \approx 2.3$ razoavelmente maior que $g = 2$ para elétrons livres. Este alargamento é típico de linha de ESR na presença de interação spin-spin e pode representar a interação elétron-elétron na banda de condução no regime líquido de Fermi da fase α - YbAlB_4 .

A figura 4.14 mostra a dependência angular do valor g para cristais em ambas as fases de YbAlB_4 em diferentes temperaturas. O valor g é isotrópico e independente da temperatura para α - YbAlB_4 , como esperado para um sinal tipo CESR. Contudo, para β - YbAlB_4 o valor g é isotrópico em temperatura ambiente, mas torna-se claramente anisotrópico em baixas temperaturas ($T = 4.2$ K), como se pode esperar para um sinal de ESR proveniente do dubleto de Kramer do momento local do Yb^{3+} em simetria ortorrômbica. Além disso, a anisotropia observada em $T = 4.2$ K para β - YbAlB_4 mostra um valor de g maior quando H é aplicado ao longo do eixo- c , consistente com a maior susceptibilidade magnética medida para o campo nessa orientação [4]. Esse valor g está em contraste ao apresentado para a amostra YbRh_2Si_2 , o qual é provavelmente devido a mudança na simetria do estado fundamental de campo cristalino, o que pode ser relevante para conduzir o estado fundamental de AFM (YbRh_2Si_2) para HFS (β - YbAlB_4).

O notável comportamento dual observado no mesmo espectro ESR de β - YbAlB_4 , o qual comporta-se como um CESR em altas temperaturas e adquire características de momento local de Yb^{3+} em baixas temperaturas, associado ao resultado de ESR encontrado para α - YbAlB_4 e YbRh_2Si_2 , nos permite propor um cenário qualitativo que pode trazer elementos para explicar a origem de um sinal de ESR em sistemas férmions pesados.

Afim de contruir tal cenário, temos que voltar a um clássico experimento de transmissão de ESR (TESR) em ligas de Ag:Dy e Ag:Er que, respectivamente, permitiram a observação simultânea em baixas temperaturas do CESR e o ESR do momento local $4f$ dos íons Er^{3+} e Dy^{3+} em seu estado fundamental dubleto de Kramer. [33] Nes-

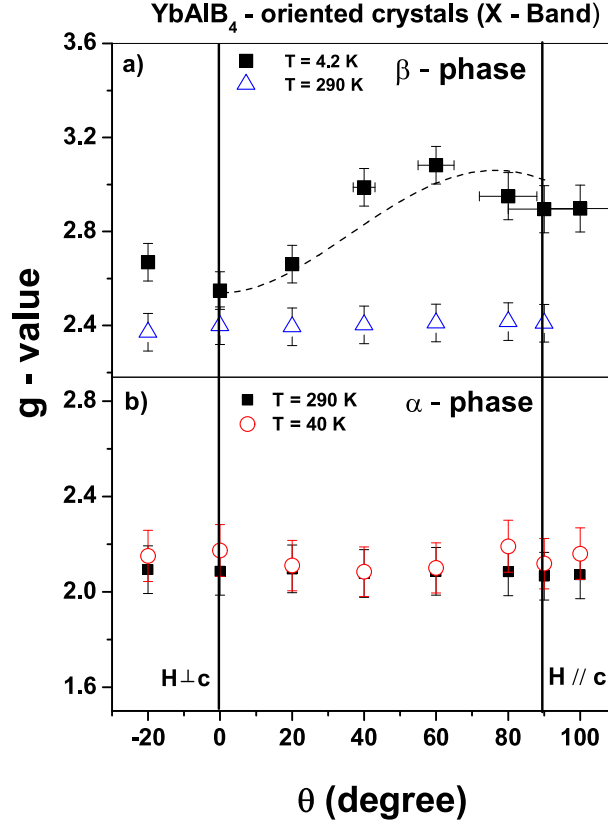


Figura 4.14: valor g como função do ângulo para cristais orientados para ambas as fases em diferentes temperaturas ($T = 290$ K e $T = 4.2$ K para β - YbAlB₄ e $T = 290$ K e $T = 40$ K para α - YbAlB₄).

tes experimentos foi mostrado que, quando T decresce, o CESR desloca em direção a baixos campos mostrando um aumento no valor g , o qual foi encontrado ser proporcional a susceptibilidade - dc do momento local. O ESR do momento local mostrou um deslocamento em g independente de T proporcional a susceptibilidade de pauli dos *ce* (*Knight-shift*). Entretanto, em $T = 1.5$ K foi possível observar que o ESR do momento local ($g \approx 7.6$ para o Dy) e a linha de CESR ($g \approx 2.4$) eram sinais de ESR bem separados. Além disso, como uma função de T , os dois sinais envolvidos estavam de acordo com suas características individuais. Por exemplo, a intensidade de ESR do dubleto de Kramer para o momento local decresce muito rapidamente com o aumento da temperatura enquanto o CESR pode ser seguido por temperaturas muito mais altas.

No caso de íons Kondo como Yb^{3+} é sabido que o acoplamento de troca entre o momento local $4f$ e os elétrons de condução, J_{fs} , é muito maior que para íons de terras raras não-Kondo, e em alguns compostos, estes dois sistemas de spins podem estar fortemente hibridizados. Assim nessa situação de forte acoplamento, o sinal de ESR corresponderia a um modo $4f - s$ acoplado que pode apresentar características de ESR de momento local ou de CESR dependendo da intensidade do parâmetro de troca J_{fs} .

Assim, sistemas HF com grande escala de energia Kondo, T_K , situado na região FL em um diagrama de fase do tipo Doniach, tenderiam a apresentar um modo Kondo acoplado ESR tipo CESR. As condições que favoreceriam a observação desse modo seriam então as mesmas que favorecem a existência de um CESR, materiais com baixo espalhamento magnético spin-flip (metais leves ou com baixo acoplamento spin-órbita) e/ou metais com uma susceptibilidade magnética de Pauli elevada.

Típicos compostos líquido de Fermi que apresentam comportamento tipo férmions pesados, como por exemplo, YbInCu_4 e YbAgCu_4 poderiam apresentar um modo Kondo acoplado ESR do tipo CESR, porém não é observado devido ao alto espalhamento *spin-flip* dos elétrons de condução esperado para os elementos In, Cu e Ag. Contudo, α - YbAlB_4 apresenta um *modo Kondo acoplado ESR* tipo CESR por que o espalhamento *spin-flip* é normalmente esperado ser pequeno para os elementos Al e B.

Por outro lado, sistemas férmions pesados com baixa T_K poderia apresentar em seu estado paramagnético um *modo Kondo acoplado ESR* tipo momento local e deve ser observado dependendo da taxa de relaxação spin-rede dos elétrons f envolvendo os elétrons de condução (taxa Korringa, efeitos bottleneck/dinâmico), estados excitados de campo cristalino, fônons e correções magnéticas. Em particular, o forte regime *bottleneck* deve favorecer a observação *modo Kondo acoplado ESR* tipo momento local [7, 26].

Além disso, sistemas tipo férmions pesados próximo a um QCP devem apresentar um *modo Kondo acoplado ESR* que compartilha a natureza de ambos, um sinal de ESR

tipo momento local e elétron de condução. Nós argumentamos que este é o caso para o surpreendente sinal de ESR observado em β - YbAlB₄ onde, como função da temperatura, o sinal de ESR apresenta ambos os comportamentos. Além disso, o fato de que esse sinal supostamente seja proveniente do acoplamento Kondo J_{fs} da quasepartícula que captura em baixas temperaturas características iônicas de Yb³⁺, indica que o cenário de criticalidade quântica é o que mais apropriadamente descreve o comportamento dos elétrons $4f$ próximo ao QCP [34, 35].

Nesse raciocínio, é interessante compararmos o sinal de ESR encontrado em β - YbAlB₄ com o de YbRh₂Si₂. YbRh₂Si₂ está também na vizinhança do QCP, porém situado do lado AFM. O sinal de ESR encontrado em YbRh₂Si₂ apresenta todas as características de um *modo kondo acoplado ESR* de momento local em um forte regime *bottleneck* e na presença de interações AFM. De acordo com análises de resistividade dependente do campo e dados de calor específico para β - YbAlB₄ e YbRh₂Si₂, esses dois compostos a base de Yb mostram diferentes expoentes críticos, porém, outras similaridades sugerem que β - YbAlB₄ deve ser como YbRh₂Si₂, mas com altas escalas de temperaturas (temperaturas de cruzamento entre os regimes NFL - FL, T₀, e temperatura de coerência T*) [4]. Como tal, β - YbAlB₄ está na vizinhança do QCP do lado metálico paramagnético, mostrando um comportamento dual no sinal de ESR. Indo para longe do QCP, como no composto FL α - YbAlB₄, o sinal de ESR torna-se totalmente um *modo Kondo acoplado ESR* tipo CESR (ver figura 4.13).

O fato de que esses dois compostos a base de Yb, β - YbAlB₄ e YbRh₂Si₂, serem protótipos de comportamento crítico quântico surgindo de lados opostos ao QCP e que ambos apresentam sinal de ESR com características predominantes de momentos locais do Yb³⁺, é uma boa indicação que os elétrons $4f$ do Yb possuem características localizadas no QCP.

Capítulo 5

Conclusões gerais e perspectivas futuras

Essa Dissertação foi fundamentada, essencialmente, em estudos de ressonância de spin eletrônico (ESR) em dois compostos tipo férmions pesados a base de Itérbio, YbRh_2Si_2 e YbAlB_4 , sendo que a última foi analisada em suas duas fases cristalinas diferentes, α e β .

Nossos resultados inicialmente comprovaram a observação da linha de ESR no composto YbRh_2Si_2 abaixo da temperatura Kondo (≈ 25 K) na fase NFL ($T \lesssim 10$ K) do diagrama de fase desse composto. Análises posteriores nesse cristal em diferentes bandas de frequências existentes em nosso laboratório (S, X e Q) nos permitiram elaborar um cenário para explicar o comportamento microscópico desse composto em baixas temperaturas. A conclusão final, baseada nos resultados obtidos, foi que o espectro observado na densa rede Kondo YbRh_2Si_2 é proveniente de um modo coletivo ressonante entre os momentos magnéticos dos elétrons $4f$ do Yb^{3+} e os momentos dos elétrons de condução abaixo de T_K , com extremo regime *bottleneck*. Os gráficos da largura de linha apresentam uma comprovação do regime *bottleneck* e destacam sua dependência com a frequência de microonda aplicada, fato inesperado para sistemas que apresentam um mecanismo de relaxação tipo Korringa.

O segundo sistema férmion pesado estudado (YbAlB_4) apresentou um comportamento bastante interessante nas análises de diversos parâmetros de ESR, tais comportamentos reforçaram o contexto apresentado para o composto YbRh_2Si_2 e nos levaram a propor um cenário qualitativo mais geral para explicar a origem do sinal de ESR observado em sistemas férmions pesados.

A dualidade do sinal observado na fase β - YbAlB_4 , mostra claramente o espectro de momento local do Yb^{3+} adquirindo características de momento itinerante ao variarmos a temperatura, comportamento este que não foi observado na fase α - YbAlB_4 , uma vez que nessa fase tivemos um sinal completamente característico de elétron de condução.

Outro notável resultado na fase β - YbAlB_4 foi obtido ao fazermos a variação angular do cristal com relação ao campo magnético, onde em baixas temperaturas apresentou uma anisotropia típica de momento local do Yb^{3+} em sistemas de baixa simetria, porém, em altas temperaturas tornou-se totalmente isotrópico, o qual é uma característica fundamental de CESR. Portanto, isso nos leva a pensar novamente no sinal proveniente de um modo acoplado entre esses dois sistemas de spins (Yb^{3+} e ce). Esse *modo acoplado Kondo ESR* sofre grande influência devido à proximidade ao QCP, uma vez que o AFM YbRh_2Si_2 e o HFS β - YbAlB_4 apresentam características semelhantes próximo ao ponto crítico, porém de lados opostos. Nesse contexto, o HF α - YbAlB_4 não apresenta essas características duais por está localizado longe do ponto crítico quântico no diagrama de fase. Diante dessas conclusões, é intuitivo pensar que sistemas férmions pesados apresentam características de momento local no QCP.

Nossos resultados nos permitiram especular sobre uma nova resposta em termos de ESR e que diz respeito do comportamento microscópico dos momentos locais em sistemas tipo férmions pesados em baixas temperaturas.

No entanto, ainda são necessárias comprovações experimentais adicionais e novas modelagens teóricas a respeito do comportamento desses sistemas do ponto de vista de ESR. Essas necessidades abrem muitas perspectivas futuras em termos novos experimentos de ESR.

Para um melhor entendimento do composto YbAlB_4 , estudaremos seu composto de referência não férmion pesado LuAlB_4 . Também pretendemos explorar em detalhes a dependência com a temperatura e a anisotropia das linhas hiperfinas presentes no sinal de ESR da fase β - YbAlB_4 . Para isso, será necessária uma quantidade maior de cristais para melhorarmos a relação sinal-ruído buscando uma possível observação das linhas referentes ao isótopo ^{173}Yb e finalmente uma análise mais detalhada da anisotropia desse material em baixas temperaturas.

Ainda para β - YbAlB_4 pretendemos realizar estudos em outras bandas de frequência o que nos permitirá explorar a dependência com campo da dinâmica de spin no diagrama de fase nesse sistema.

Outro possível procedimento a ser realizado nessa linha de pesquisa é a análise, também utilizando ESR, de outros compostos férmions pesados onde de acordo com o nosso cenário, o modo acoplado Kondo de ESR deve aparecer.

A título de informação gostaria de mencionar alguns trabalhos que tenho desenvolvido paralelamente a estes apresentados dentro do GPOMS. São eles: Estudos de ESR nas amostras com potencial termoelétricos como $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ e a fabricação e caracterização de nanopartículas de Ag . Esses dois trabalhos paralelos serão possíveis ramos de estudos futuros que poderão fazer parte do meu trabalho de doutoramento.

Artigos decorrentes do tema dessa Dissertação

1. Field-dependent collective ESR mode in YbRh_2Si_2 . L. M. Holanda, J. G. S. Duque, E. M. Bittar, C. Adriano, P. G. Pagliuso, C. Rettori, R. W. Hu, C. Petrovic, S. Maquilon, Z. Fisk, D. L. Huber, S.B. Oseroff. *Physica B*, (2008).
2. Magnetic Field dependence and bottleneck-like behavior of the ESR spectra in YbRh_2Si_2 . 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. *PRB* 79,1 (2009).
3. Evidence for the existence of Kondo coupled ESR modes in heavy fermions systems. L. M. Holanda, J. M. Vargas, C. Rettori, S. Nakatsuji, K. Kuga, Z. Fisk, S.B. Oseroff and P. G. Pagliuso. *Submetido Nature Physics* (2009).

Referências Bibliográficas

- [1] Mucio Continentino, Braz. J. Phys. **35**, 197 (2005), P. Coleman, arXiv:cond-mat/0612006v3 (2007).
- [2] O. Trovarelli *et al.*, Phys. Rev. Lett. **85**, 626 (2000).
- [3] P. Gegenwart *et al.*, Phys. Rev. Lett. **89**, 056402 (2002).
- [4] S. Nakatsuji *et al.*, *Nature* **4**, 603 (2008).
- [5] B. R. Judd, Phys. Rev., 127, 750 (1962).
- [6] A. J. Freeman *et al.*, 1962
- [7] J. Sichelschmidt, V. A. Ivanshin, J. Ferstl, C. Geibel and F. Steglich, Phys. Rev. Lett. **91**, 156401 (2003).
- [8] B. R. JUDD, The Structures Qf the Ground Multiplets of Certain Rare-Earth Ions, 1953.
- [9] B. Coqblin, M. A. Gusmao, J. R. Iglesias, A. Theumann, C. Lacroix, S. G. Magalhães and A. A. Schmidt, Acta physica polonica B **34**, 2 (2003).
- [10] A. V. Goltsev and M. M. Abd-Elmeguid. J. Phys.: Condens. Matter 17, S813 – S821 (2005).
- [11] Z. Fisk, Journal of alloys and compounds, 1983 (1992) 303-311.

- [12] A. C. Hewson, The Kondo Problem to Heavy fermions, (Cambridge University Press) 1993.
- [13] P. W. Anderson, Physical Review **124**, 1 (1961).
- [14] H. v. Löhneysen, Reviews of modern physics **79**, 2007.
- [15] S. Maquilon, Ph.D. thesis, University of California-Davis (2007), Z. Fisk. Private communication.
- [16] José Pedro Donoso, Gaston E. Barberis. Revista Brasileira de Ensino de Física **19**, 1, 1997.
- [17] Stephen Blundell, Magnetism in Condensed Matter, 2001.
- [18] T. Rojo, L. Lezama and J. M. Barandiarán. *Espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica* (Universidad del país Vasco) 1993.
- [19] Marcom B. and James C. Baird. *An introduction to eletron paramagnetic resonance* (W. A. benjamin, inc) 1966.
- [20] S. E. Barnes. Advances in physics **30**, 6, 801-938 (1981).
- [21] G. Phillipp, S. Qimiao And S. Frank, Nature physics **4**, 186 - 197 (2008).
- [22] K. Kuga, Y. Karaki, Y. Matsumoto, Y. Machida and S. Nakatsuji, Phys. Rev. Lett. **101**, 137004 (2008).
- [23] R. T. Macaluso, S. Nakatsuji, K. Kuga, E. L. Thomas, Y. Machida, Y. Maeno, Z. Fisk and J. Y. Chan. Chem. Mater. **19**, 1918-1922 (2007).
- [24] J. Custers *et al.*, Acta Phys. Pol. B **32**, 3211 (2001).
- [25] U. Köhler, N. Oeschler, F. Steglich, S. Maquilon and Z. Fisk, Phys. Rev. B **77**, 104412 (2008).

- [26] 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, PRB 79, 1 (2009).
- [27] R. W. Hu, J. Hudis, C. Stock, C. L. Broholm and C. Petrovic, J. Cryst. Growth 304, 114 (2007).
1184 (1948).
- [28] D. L. Huber and M. S. Seehra, Phys. stat. Solid (b) 74, 145 (1976).
- [29] D. L. Huber, Phys. Rev. B **12**, 31 (1975); 13, 291 (1976).
- [30] C. Rettori, D. Davidov, G. Ng and E. P. Chock, Phys. Rev. B **12**, 1298 (1975).
- [31] A. Abragam and B. Bleaney, EPR of Transitions ions (Clarendon Oxford, 1970).
- [32] J. P. Sattler and J. Nemerich, Phys Rev. B **1**, 4249 (1970).
- [33] S. B. Oseroff *et al.*, Phys. Rev. B **15**, 1283 (1977).
- [34] P. Coleman *et al.*, J. Phys. Condens. Matter 13, R723-R738 (2001).
- [35] Q. Si *et al.*, Nature 413, 804-808 (2001).
- [36] E. Abrahams and P. Wölfle, Phys. Rev. B **78**, 104423 (2008).