

Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Física "Gleb Wataghin"

Efeitos de Campo Cristalino e Rattling modes em  
Skutterudites

Tese de Doutorado

Autor: Fernando Assis Garcia

Orientador: Carlos Rettori



Este exemplar corresponde à redação final da Tese de Doutorado defendida pelo aluno  
Fernando Assis Garcia e aprovada pela Comissão Julgadora

Campinas, 20 de Dezembro de 2010.

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP

G165e

Garcia, Fernando Assis

Efeitos de campo cristalino e rattling modes em skutterudites / Fernando Assis Garcia. – Campinas, SP: [s.n.], 2010.

Orientador: Carlos Rettori.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Campos cristalinos. 2. Ressonancia de spin eletrônico. 3. Fonons. 4. Kondo, Efeito.

I. Rettori, Carlos. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.

- **Título em inglês:** Crystal field and rattling mode effects in skutterudites
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
  1. Crystal fields
  2. Electron spin resonance
  3. Phonons
  4. Kondo effect
- **Área de concentração:** Física da Matéria Condensada
- **Titulação:** Doutor em Ciências
- **Banca examinadora:**
  - Prof. Carlos Rettori
  - Prof. Carlos Manuel Giles Antúnez de Mayolo
  - Prof. Oscar Ferreira de Lima
  - Prof. Múcio Continentino
  - Prof. Herculano da Silva Martinho
- **Data da defesa:** 15-12-2010
- **Programa de Pós-Graduação em:** Física



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **FERNANDO ASSIS GARCIA - RA 08687**, APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN" DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 15/12/2010.

**COMISSÃO JULGADORA:**

---

Prof. Dr. Carlos Rettori – DEQ/IFGW/UNICAMP  
(Orientador do Candidato)

---

Prof. Dr. Carlos Manuel Giles Antúnez de Mayolo – DFMC/IFGW/UNICAMP

---

Prof. Dr. Oscar Ferreira de Lima - DEQ/IFGW/UNICAMP

---

Prof. Dr. Múcio Amado Continentino – CBPF

---

Prof. Dr. Herculano da Silva Martinho – CCNH/UFABC

# Agradecimentos

Nestes últimos quatro anos muitas das minhas idéias mudaram, mas algumas destas permanecem sólidas, talvez parte de minha personalidade. Dentre estas, continuo a fazer a opção de ser comedido e restringir meus agradecimentos a aquelas pessoas que considero muito importantes em todo o processo desta tese. Certamente que um trabalho em laboratório conta com a colaboração de muitos colegas, mas é também certo que alguns destes foram mais importantes que outros.

Começo, portanto, com um agradecimento geral ao pessoal do laboratório mas quero destacar o colega Eduardo Bittar pelos vários momentos de companheirismo e alto nível das discussões profissionais que tivemos ao longo destes anos. Acho que aprendemos muitos nestas discussões. Nestes últimos meses, venho me valendo de uma profícua colaboração com a Cris Adriano que resultou no trabalho que apresento no capítulo 5. Acho que se tivesse pensado nisso antes poderia ter outros capítulos nesta tese. Sem sombra de dúvidas, incluo um agradecimento especial ao Pascoal Pagliuso, ou professor Pascoal para os mais sensíveis à títulos (porque ele mesmo não o é), por sua capacidade em contagiar àqueles que o cerca com seu profundo entendimento da física e originalidade de seu pensamento. Valeu mesmo. Assim como fiz na minha dissertação de mestrado, continuo agradecendo ao Éric Andrade pela disponibilidade e generosidade em discussões sobre a física da matéria condensada e por suas idéias sempre bem elaboradas.

Certamente esta tese não seria possível sem a grande ajuda do meu orientador, o professor Carlos Rettori. A presença e obstinação do “professor” no dia a dia do laboratório certamente são fonte de inspiração para todos que estão por lá. Para mim, nesta transição teoria-experimento, nenhum outro orientador poderia ter sido melhor. O “professor” me ensinou, no contexto da física, o que é história e o que é estória. Isso já vale o doutorado.

No mais, não posso deixar de agradecer a minha grande amiga, namorada e professora Ayana, que revisou os meus manuscritos (em português, em inglês e “portunglês”), que meu deu apoio quando precisei e que me fez, e faz, ainda mais feliz.

# Resumo

Esta tese aborda o problema geral dos efeitos de campos cristalino e *rattling modes* em compostos do tipo *skutterudite*. Emprega, predominantemente, a técnica de ressonância de spin eletrônico (ESR, ou EPR na literatura clássica) afim de sondar a simetria local dos estados eletrônicos associados a íons de terras raras nestes compostos e investigar as inomogeneidades decorrentes da dinâmica (*rattling modes*) destes íons.

Desenvolvemos o nosso estudo predominantemente sob o sistema  $\text{Ce}_{1-x}\text{R}_x\text{Fe}_4\text{P}_{12}$  ( $\text{R} = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}$ ), usualmente descrito como um semicondutor com *gap*  $G \approx 0.15$  eV. Nossos resultados apontam que a correta determinação dos efeitos de campo cristalino requer uma nova abordagem no estudo de compostos com simetria  $T_h$ . O grupo pontual  $T_h$  é um dos cinco grupos pontuais cúbicos ( $O, O_h, T, T_h, T_d$ ) e é obtido pelo produto  $T \times \sigma_h$ , onde  $T$  descreve a simetria de um tetraedro regular. Desta maneira,  $T_h$  não possui as operações  $6C_4$  e  $3C_2'$  e precisamos utilizar um novo parâmetro de sexta ordem para descrever todos os invariantes da simetria do grupo pontual  $T_h$ . Este novo parâmetro causa uma mistura na simetria do estado fundamental de sistemas cúbicos que dá origem a fenômenos não triviais discutidos na tese.

Resultado igualmente importante é que, a partir do estudo deste novo parâmetro, fomos capazes de mapear a inomogeneidade de campo cristalino decorrente da dinâmica dos íons de terra rara. Desta maneira, a técnica de ESR foi utilizada pela primeira vez no estudo da dinâmica de íons em sistemas do tipo gaiola. Os estudos em sistemas  $S$  ( $L = 0$ ) mostraram ainda que os efeitos desta dinâmica nos espectros de ESR não depende da presença deste parâmetro, sendo algo mais geral.

Esta tese examina estes dois importantes aspectos relacionados a estrutura cristalina da família das *skutterudites* e discute estes resultados no contexto das possíveis aplicações destes compostos na construção de dispositivos termoelétricos e também no estudo de fenômenos fortemente correlacionados.

# Abstract

This thesis addresses the general problem of crystal field effects and rattling modes in skutterudite compounds. It employs, predominantly, the electron spin resonance technique (ESR or EPR, in the classical literature) aiming to probe the local point symmetry of the electronic states associated to the rare earth ions and the inhomogeneities implied by their dynamics (rattling modes).

Our study was mainly directed to the  $\text{Ce}_{1-x}\text{R}_x\text{Fe}_4\text{P}_{12}$  ( $\text{R} = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}$ ) compounds, usually described as a small gap semiconductor ( $G \approx 0.15$  eV). Our results pointed that the correct determination of the crystal field effects requires a new approach in the case of compounds with  $T_h$  symmetry. The point group  $T_h$  is one of the five cubic point groups ( $O, O_h, T, T_h, T_d$ ) being generated by the product  $T \times \sigma_h$ , where  $T$  describes the full symmetry of a regular tetrahedron. In this sense,  $T_h$  lacks the symmetry operations  $6C_4$  e  $3C'_2$  and we need a new sixth order parameter, to describe all the invariants of point group  $T_h$  symmetry. This new parameter gives rise to a mix of the ground state symmetry of cubic systems, implying in non trivial phenomena discussed in this these.

Interesting enough, following these results, we were able to map the crystal field inhomogeneities due to the dynamics of the rare earth ion within the skutterudite cage. In this sense, the ESR technique was introduced as a probe to the guest ion dynamics in cage systems. Investigation of S systems ( $L = 0$ ) showed that the effects of this dynamics in our experiment does not require the presence of this new sixth order parameter, being associated to a more general role of the rattling modes.

We examine these two important aspects related to crystal structure of the skutterudite family and discuss the results in the context of possible applications of these compounds in the construction of thermoelectric devices and also in the study of strongly correlated phenomena.

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
1.1	Física das <i>skutterudites</i> .	2
1.1.1	Propriedades Físicas do $\text{CeFe}_4\text{P}_{12}$ .	5
1.2	Campo cristalino.	9
1.2.1	Alguns resultados da teoria de representações.	10
1.2.2	Operadores de Stevens e o Teorema de Wigner-Eckart.	11
1.2.3	Modelo de campo cristalino.	12
1.2.4	Magnetização e Calor específico em Campo Cristalino.	14
1.2.5	Campos cristalino e ESR.	18
1.3	<i>Rattling modes</i> .	20
1.3.1	<i>Rattling modes</i> e ESR: <i>motional narrowing</i> .	23
1.4	Aspectos gerais da física de ESR.	27
1.4.1	Forma de linha.	30
1.4.2	Medidas de ESR.	32
<b>2</b>	<b>Efeitos de Campo Cristalino em <math>\text{CeFe}_4\text{P}_{12}</math></b>	<b>35</b>
2.1	Introdução.	35
2.2	Experimento.	36
2.3	Resultados.	37
2.4	Discussão.	39
2.5	Conclusão.	47
2.6	Artigos relacionados.	47
<b>3</b>	<b><i>Rattling modes</i> em <math>\text{Ce}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Fe}_4\text{P}_{12}</math></b>	<b>48</b>
3.1	Introdução.	48
3.2	Experimento.	49
3.3	Resultados.	50
3.4	Discussão.	54

3.5	Conclusão . . . . .	56
3.6	Artigos relacionados . . . . .	57
<b>4</b>	<b>Evidência para a correlação e dispersão dos <i>rattling modes</i> em <math>\text{CeFe}_4\text{P}_{12}</math></b>	<b>58</b>
4.1	Introdução . . . . .	58
4.2	Experimento . . . . .	59
4.3	Resultados . . . . .	60
4.4	Discussão . . . . .	67
4.5	Conclusão . . . . .	70
4.6	Artigos relacionados . . . . .	71
<b>5</b>	<b>Comportamento tipo <i>spin glass</i> em <i>skutterudites</i></b>	<b>72</b>
5.1	Introdução . . . . .	72
5.2	Experimento . . . . .	73
5.3	Resultados e discussão . . . . .	74
5.4	Conclusão . . . . .	80
5.5	Artigos relacionados . . . . .	80
<b>6</b>	<b>Conclusões</b>	<b>82</b>

# Capítulo 1

## Introdução

A busca por novos materiais exerce na física da matéria condensada papel de grande importância ao revelar enorme quantidade de novos fenômenos. Materiais com elétrons fortemente correlacionados, em particular, exibem grande variedade de fases exóticas da matéria cuja competição, e mesmo cooperação, com outras fases igualmente exóticas se dá de maneira surpreendente [1] (para uma discussão geral).

O estudo de sistemas do tipo gaiola, como *skutterudites*, se contextualiza na busca por sistemas fortemente correlacionados funcionais. Estes são sistemas que, além de interessante física básica, apresentam grande potencial para aplicação tecnológica [2]. Ambos aspectos da física das *skutterudites* parecem estar ligados com sua intrincada estrutura cristalina. Esta estrutura dá origem a efeitos de campo cristalino não triviais [3] e implicam também no aparecimento dos chamados *rattling modes*, que descrevem a dinâmica de íons (notadamente de terras raras) no interior das gaiolas [4]. A natureza e características desta dinâmica é objeto de grande discussão na literatura [5, 6].

O estudo da técnica da ressonância de spin eletrônico (ESR) tem sido utilizada ao longo dos últimos 60 anos visando o entendimento da dinâmica do spin eletrônico em diversos compostos com as mais variadas características. São estudados líquidos, sólidos cristalinos, sólidos amorfos, gels, etc, de interesse para a Física, Biologia, Química e áreas correlatas [7].

Particularmente, o estudo de sólidos cristalinos se mostrou de grande interesse para a Física. ESR permite uma investigação direta das propriedades locais do spin eletrônico cujo comportamento coletivo dá origem a fenômenos físicos macroscópicos de grande interesse. Como exemplo, o fenômeno da transição metal-isolante, tal qual estudado por Anderson, tem grande inspiração em experimentos de ESR e é um dos temas centrais na área de sistemas eletrônicos fortemente correlacionados [8].

Notadamente, experimentos de ESR em sistemas cristalinos permitem um acesso direto a simetria local dos estados eletrônicos em sólidos. Portanto, ESR é uma técnica poderosa

para estudos dos efeitos de campo cristalino [7]. Neste capítulo introdutório, revisamos o conceito de campo cristalino e o discutimos no contexto da técnica de ESR. O capítulo 2 discute nossa contribuição para o tema [9, 10, 11].

Ainda sobre efeitos de campo cristalino, o *rattling mode* do íon ressonante produz efeito que pode em princípio ser detectado pela técnica de ESR, pois este gera inomogeneidades, ainda que dinâmicas, de campo cristalino. A dinâmica do íon ressonante está associado também a um fenômeno ainda mais basal, que ocorre mesmo na ausência de campo cristalino, que é a modulação da interação dipolar pela frequência  $f_D$  a ela associada. Este é o fenômeno de *motional narrowing* [12]. Estes pontos serão revisados neste capítulo introdutório. Nossa contribuição ao tema está descrita no capítulo 3 [13].

Nos capítulos 4 e 5 aprofundamos nossa discussão sobre os *rattling modes* [14, 15, 16] em *skutterudites*. Neste sentido, mostramos evidência para um papel mais relevante destes modos no entendimento de propriedades físicas desta família de compostos.

A aplicação da técnica de ESR no contexto de efeitos de campo cristalino em sólidos é um procedimento já clássico, com muitos exemplos na literatura. O estudo dos *rattling modes* em sólidos, no entanto, é mais raro. No contexto de sistemas do tipo gaiola (*skutterudites*, *clathrates*, etc) acreditamos ter sido os primeiros a fazê-lo.

## 1.1 Física das *skutterudites*.

*Skutterudites* são compostos com fórmula  $RT_4X_{12}$  onde R= metal alcalino, metal alcalino terroso ou terra rara, T =metal de transição (Fe, Ru, Os, Co) e X=pnictideo (P, As ou Sb). De modo geral, o elemento R está localizado no interior de uma gaiola formada pelos elementos T e X, com fórmula  $(TX_3)_4$  [17]. Em alguns destes compostos R não está presente, ou mesmo está presente em apenas algumas das gaiolas de um dado sistema. Desta maneira, as *skutterudites* se classificam nos grandes grupos das *skutterudites* preenchidas, parcialmente preenchidas e não preenchidas.

Os metais de transição formam uma estrutura cúbica em torno dos quais os pnictideos formam um octaedro. O sítio ocupado por R está nos espaços entre estes octaedros. Por inspeção a figura 1.1 nota-se que este sítio, com referência aos primeiros vizinhos (pnictideos), possui a simetria de um tetraedro na presença de elementos de inversão ( $T \times \{E, \sigma_h\}$ ), cuja descrição é dada pelo grupo de ponto  $T_h$ .

O grupo pontual  $T$ , que descreve a simetria de um tetraedro, contém os elementos de simetria  $3C_2$ ,  $4C_3$  e  $4C_3$ . Numa comparação com os elementos do grupo  $O$ , faltam 6 operações  $C_4$  e  $3C'_2$ , onde o símbolo  $C'_2$  indica uma rotação de  $\pi$  em relação a eixos perpendiculares ao eixo de rotação  $C_2$  contido no grupo.

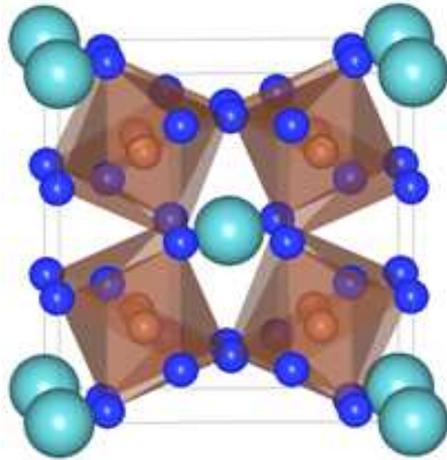


Figura 1.1: Estrutura cristalina de uma skutterudite preenchida. Em verde claro está o elemento R, em laranja o elemento T e em azul (formando um tetraedro em torno de R) estão os elementos X.

Os estudos de preenchimento destes sistemas [2, 4] revelam que R em geral está fracamente ligado a rede cristalina e por isso excursões relativamente grandes destes elementos são esperadas no interior das gaiolas. Estas excursões são em geral descritas como *rattling modes*. O cenário mais simples para estes modos é que se tratam de osciladores desacoplados que operam numa única frequência. São, portanto, uma realização física dos modos de Einstein, descritos em inúmeros livros texto de física do estado sólido [18].

Quando são comparadas as condutividades térmicas das *skutterudites* preenchidas e não preenchidas, observa-se uma sensível diminuição desta grandeza nos sistemas preenchidos [2]. Interpreta-se que estes modos de Einstein atuam como “fónons localizados” que promovem o espalhamento dos fónons da rede e, desta maneira, muitas *skutterudites* são materiais com altos coeficientes de rendimento para aplicação na construção de dispositivos termoelétricos [2].

A eficiência de materiais termoelétricos é sintonizada por um delicado balanço entre a condutividade elétrica e térmica do sistema. Uma vez que a corrente elétrica surge como resposta ao estabelecimento de um gradiente de temperatura, é interessante que o material tenha baixa condutividade térmica. No entanto, uma vez que existe interesse em aproveitar esta corrente elétrica, espera-se que o material seja um bom condutor elétrico. Este compromisso levou a elaboração do conceito que um bom termoelétrico é um “*phonon glass, electron crystal*”.

De fato, especula-se que os *rattling modes* dos sistemas preenchidos são responsáveis pela formação do vidro de fónons. Quantitativamente, esta delicada relação entre a condutividade elétrica ( $\sigma$ ) e térmica ( $\kappa$ ) é dada pela Figura de Mérito ( $zT$ ) [2] (para uma revisão), definida

como:

$$zT \doteq \frac{\alpha^2 T \sigma}{\kappa} \quad (1.1)$$

onde  $\alpha$  é o coeficiente de Seebeck do material (que mede sua resposta termoelétrica,  $V = \alpha \Delta T$ ). Em 1.1 fica claro que altos valores para a figura de mérito de fato requerem o chamado vidro de fónons ( $\kappa$  pequeno) e cristal eletrônico ( $\sigma$  grande). Os melhores materiais termoelétricos possuem figura de mérito em torno de 1.

A comparação entre sistemas preenchidos e não preenchidos, revela também assinaturas da presença destes modos de Einstein em outras propriedades termodinâmicas e de transporte [4].

Embora o interesse nestes materiais seja em parte fomentado por esta perspectiva de aplicação tecnológica, observa-se que uma grande variedade de estados fundamentais exóticos estão associados a diferentes *skutterudites*. Estas podem ser supercondutores não convencionais ( $\text{ROs}_4\text{Sb}_{12}$ ,  $\text{R} = \text{Pr, La}$  [19]), semicondutores Kondo ( $\text{CeFe}_4\text{P}_{12}$ ,  $\text{CeOs}_4\text{Sb}_{12}$  [20, 21]) e apresentar toda sorte de ordenamento magnético (como exemplo os ferromagnéticos  $\text{EuT}_4\text{Sb}_{12}$ ,  $\text{T} = \text{Fe, Ru, Os}$  [22]) que, em particular, pode ter grande conexão com estados de campo cristalino. Neste último ponto, o fato da simetria pontual ser  $T_h$  pode ter grandes implicações para as propriedades destes compostos [3].

Em simetria  $T_h$ , um novo parâmetro de sexta ordem deve ser adicionada a Hamiltoniana de campo cristalino. Este parâmetro surge como consequência do fato que o grupo  $T_h$  não possui os elementos de simetria  $6C_4$  e  $3C'_2$ . Este novo parâmetro, no entanto, não altera o esquema de degenerescências do grupo cúbico  $O_h$ , mas provoca a mistura dos dubletos  $\Gamma_6$  e  $\Gamma_7$  desta simetria. Por consequência, tem forte influência sobre propriedades magnéticas a baixas temperaturas. Especula-se ainda que a mistura da simetria devido ao efeito de campo cristalino pode estar relacionada ao aparecimento de supercondutividade em alguns destes compostos [19].

O quadro acima pode dar a impressão que o estudo dos *rattling modes* se restringe ao contexto das propriedades termoelétricas destes materiais. No entanto, não é difícil imaginar que descrever estes modos em termos de osciladores de Einstein é um cenário por demais simplificado [6]. Efeitos de correlação destes modos podem mudar radicalmente este quadro e, de fato, crescente evidência experimental e teórica apontam que estes modos podem estar relacionados com o aparecimento de comportamento do tipo férmion pesado e até ter papel importante em mecanismos para o surgimento de supercondutividade [19] (ver referências citadas no trabalho).

Os compostos citados acima são apenas aqueles com os quais, de maneira ou de outra, tivemos contato no contexto desta tese e certamente uma quantidade muito maior de com-

postos poderiam ter sido citados. A maior parte de nosso trabalho foi dedicado ao composto  $\text{CeFe}_4\text{P}_{12}$  e iremos dedicar mais algumas linhas para apresentar algumas propriedades deste composto.

### 1.1.1 Propriedades Físicas do $\text{CeFe}_4\text{P}_{12}$ .

A escolha do composto  $\text{CeFe}_4\text{P}_{12}$  para o estudo nesta tese justifica-se pela relativa simplicidade de suas propriedades físicas quando às comparamos com outras *skutterudites*. A ausência de ordenamento magnético e reduzida quantidade de portadores são de especial importância para estudarmos efeitos de campo cristalino, pois os primeiros introduzem características de maior complexidade às linhas de ressonância (*g-shifts*, relaxação do tipo metálica, ver Ref. [23] para uma revisão).

Esta relativa simplicidade, no entanto, não deve ser confundida com ausência de interesse da comunidade em suas propriedades físicas. Em outras palavras,  $\text{CeFe}_4\text{P}_{12}$  não é apenas um sistema modelo cujo estudo pode levar ao entendimento de sistemas de maior interesse. Em geral, suas propriedades de transporte [20, 24], ópticas [27, 28] e magnéticas [20] apresentam anomalias aparentemente intrínsecas ao sistema, levando à classificação deste sistema como uma das poucas realizações experimental de um *Kondo semiconductor* [21, 29]. Suas propriedades termoelétricas, no entanto, são hoje superadas pela família  $\text{RCO}_4\text{Sb}_{12}$ , embora ainda despertem interesse [2].

Medidas de transporte em  $\text{CeFe}_4\text{P}_{12}$  apresentam forte dependência com a amostra [20, 24], mas algumas características qualitativas destas medidas são comuns aos diferentes experimentos e também aos nossos resultados. Na figura 1.2 mostramos resultados para experimentos de resistividade. Os valores apresentados estão divididos pelo valor da resistividade do material a temperatura ambiente. Vemos que para todas as temperaturas predomina o comportamento de promoção de portadores através de um *gap*, característica de materiais semicondutores. As curvas, no entanto, não podem ser reproduzidas com um único valor de *gap*. Em particular, a variação de resistividade na faixa entre  $100 \lesssim T \lesssim 200$  K é bastante acentuada, notadamente no trabalho de Meisner *et al* [20], e aponta para algum tipo de transição metal isolante fraca [14, 15, 16]. Ainda assim, um valor de  $\Delta \approx 0.15$  eV é atribuído a este material por medidas de resistividade e é bem próximo das medidas ópticas [30].

A figura 1.3 mostra medidas de susceptibilidade magnética DC, encontradas em Meisner *et al* [20], e as que foram realizadas por nós. Novamente, encontramos acentuada dependência com a amostra, mas o comportamento qualitativo é o mesmo: a menos do crescimento a baixas temperaturas, a susceptibilidade é praticamente independente da temperatura. Este resultado, junto com o resultado para resistividade, aponta que o Ce neste composto é tetravalente. No entanto, estas medidas não excluem um cenário para o Ce trivalente com os elétrons

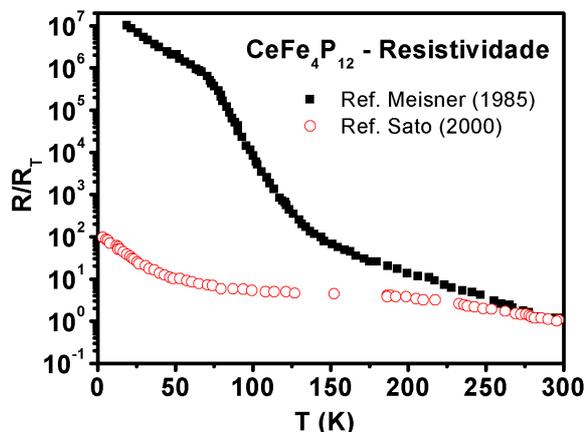


Figura 1.2: Resistividade do  $\text{CeFe}_4\text{P}_{12}$  no trabalhos de Meisner [20] e Sato [24]. Em ambas medidas, o comportamento da curva desvia fortemente de uma condutividade do tipo ativado.

$4f$  fortemente hibridizados com a banda de condução. Esta hibridização pode dar origem a um *gap* de hibridização e ocasionar um estado de valência intermediária para o íon de Ce, gerando uma espécie de efeito Kondo. Este é, na verdade, um dos cenários discutidos hoje para este composto. Medidas usando a técnica de XANES, por exemplo, confirmam a predominância de Ce trivalente em  $\text{CeFe}_4\text{P}_{12}$  [31].

Medidas de efeito Hall [24] são bastante robustas sob variação da amostra a despeito da grande variação encontrada nas medidas de resistividade. Dois pontos interessantes foram discutidos por Sato *et al* [24], sendo estes que para toda temperatura  $T \lesssim 300$  K as medidas evidenciam grande mobilidade de portadores no topo da banda de valência (condutividade de buracos) e que uma anomalia do coeficiente Hall perto de  $T \approx 30$  K escala com o aumento da resistividade a baixas temperaturas. Neste mesmo trabalho, pode-se encontrar medidas de poder termoelétrico.

Realizamos ainda medidas de calor específico, com e sem campo magnético aplicado, e o apresentamos na figura 1.5. O calor específico neste intervalo segue aproximadamente um comportamento do tipo  $T^3$  e não possui contribuição eletrônica ( $\gamma = 0$ ), como evidenciado pelo quadro interno da figura. Ainda neste quadro, têm-se que a aplicação do campo magnético implica, aparentemente, no aparecimento de uma contribuição eletrônica ( $\gamma = 0.15(1)$  mJ/mol.K<sup>2</sup>). Iremos discutir abaixo o efeito de campo cristalino sob o calor específico do  $\text{Ce}^{3+}$  em simetria cúbica. Nesta oportunidade, ficará claro que este resultado para  $C_v$  também favorece a idéia de um Ce tetravalente.

Olhando em maiores detalhes a estrutura eletrônica e cristalina do material, temos que ao longo da série das *skutterudites* baseadas em Ce, encontra-se uma clara relação entre

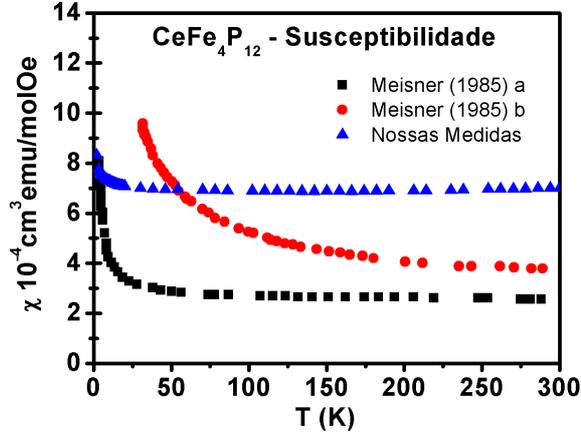


Figura 1.3: Susceptibilidade magnética DC para o  $\text{CeFe}_4\text{P}_{12}$  com os resultados de Meisner [20] ( $H = 10\text{kOe}$ ) e nossos resultados ( $H = 7.5\text{kOe}$ ). Ambos resultados apontam para fraca dependência com temperatura.

os tamanhos das ligações químicas, parâmetros de rede e propriedades de transporte [25]. Em geral, a estrutura de banda próximo ao nível de Fermi destes materiais tem origem na hibridização dos orbitais  $4f$  do Ce com os orbitais  $nd$  ( $n = 3, 4, 5$ ) dos metais de transição e orbitais  $np$  ( $n = 3, 4, 5$ ) dos pnictídeos. No  $\text{CeFe}_4\text{P}_{12}$ , o parâmetro de rede ( $a \approx 7.79 \text{ \AA}$ ) é anormalmente pequeno (veja figura 1.4, reproduzida da referência [26]), o que favorece uma forte hibridização dos orbitais  $4f$  (Ce),  $3d$  (Fe) e  $3p$  (P) e que resulta no enorme *gap* já apontado nesta tese. Esta relação, no entanto, não é observada para todas as *skutterudites* baseadas em Ce. O  $\text{CeOs}_4\text{Sb}_{12}$ , por exemplo, seria um metal neste quadro, mas mesmo tendo uma constante de rede comparativamente grande ( $a \approx 9.25 \text{ \AA}$ ), é também um isolante de Kondo [25].

A descrição do  $\text{CeFe}_4\text{P}_{12}$  em termos de um semicondutor Kondo, foi cuidadosamente investigada por experimentos de fotoemissão, analisados a luz do modelo de Anderson para uma impureza magnética [21, 29]. Os parâmetros do modelo foram calculados e um cenário consistente com esta descrição foi obtido. Em particular, a variação da densidade relativa de estados ( $DOS(E_f)$ ) com a temperatura escala de maneira bem semelhante à parte dependente da temperatura do momento magnético efetivo [21], tal qual obtido por medidas de susceptibilidade magnética (figura 1.3). Mesmo neste cenário, no entanto, a supressão do suposto efeito Kondo ocorre numa escala de temperatura muito superior àquela de nosso experimento.

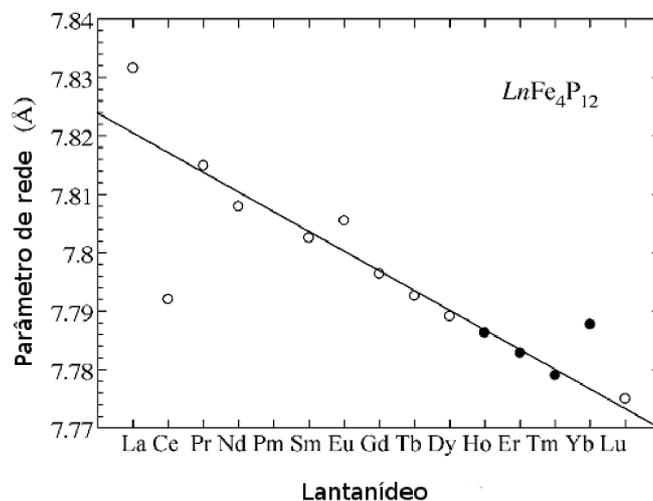


Figura 1.4: Comparação das constantes de rede das *skutterudites*  $\text{LnFe}_4\text{P}_{12}$  (onde Ln é um lantanídeo) colocando em evidência o baixo valor para  $\text{Ln} = \text{Ce}$ . Este fenômeno favorece a hibridização dos orbitais  $4f$  (Ce),  $3d$  (Fe) e  $3p$  (P) levando ao gap observado. A figura reproduz os dados da referência [26].

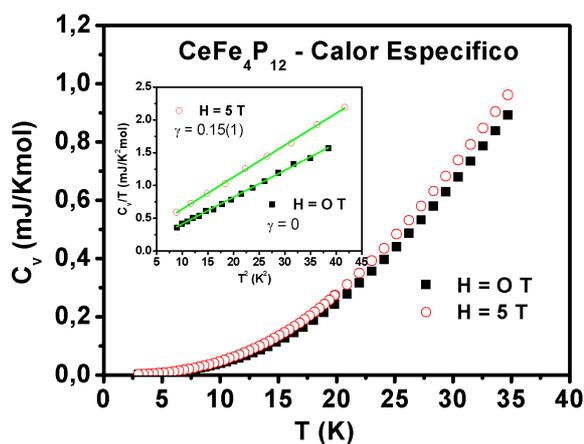


Figura 1.5: Medidas de calor específico de  $\text{CeFe}_4\text{P}_{12}$ . O quadro mostra que a campo 0 não há contribuição eletrônica para o calor específico. A aplicação de um campo de 5T mostra o aparecimento de pequena contribuição eletrônica.

## 1.2 Campo cristalino.

A interação de Coulomb entre cada elétron localizado no sítio de um dado íon e as cargas externas a este íon é dada por um potencial eletrostático  $V(r)$ . No caso de interesse desta tese, elétrons em íons de terras raras, os elétrons  $4f$  estão blindados pelas camadas  $5s^25p^6$  e o campo cristalino age como uma perturbação do acoplamento spin-órbita. Mesmo na ausência de acoplamento spin-órbita, caso dos íons em estado  $S$  ( $L = 0$ ), o campo cristalino ainda age como uma perturbação (de segunda ordem), uma vez que este mesmo acoplamento é o mecanismo pelo qual se dão os efeitos de campo cristalino ([32, 33] para referências completas).

A teoria de campo cristalino é, em geral, desenvolvida em termos da interação do estado eletrônico localizado com cargas pontuais, arranjadas de acordo a simetria local deste estado. A opção por um modelo de cargas pontuais é uma simplificação de grande importância uma vez que, nessa situação,  $V(r)$  obedece a equação de Poisson  $\nabla^2 V(r) = 0$  e, portanto, tem uma solução dada por uma expansão em termos de harmônicos esféricos. Comentamos que uma expansão deste cenário é dado pela teoria de campos ligantes, que leva em conta a distribuição espacial das cargas envolvidas no problema e, portanto, leva em consideração a sobreposição da distribuição das cargas externas com o estado eletrônico localizado. Para o modelo de cargas pontuais, escrevemos para  $V(r)$ :

$$V(r, \theta, \phi) = \sum_l \sum_m A_l^m r^l Y_l^m(\theta, \phi) \quad (1.2)$$

Nosso interesse é calcular os elementos de matriz da eq 1.2 entre estados  $4f$ . Sendo  $\Psi$  e  $\eta$  dois destes estados, este cálculo é dado pela seguinte integral:

$$V_{\Psi\eta}(\vec{r}) = \int \eta^*(\vec{r}') V(\vec{r}') \Psi(\vec{r}') d\tau' \quad (1.3)$$

Onde usamos  $\vec{r} = (r, \theta, \phi)$ . De modo geral, o cálculo dos elementos de matriz dados pela eq 1.3 é complicado. Simplificações deste cálculo resultam, no entanto, do uso de alguns resultados da álgebra de tensores (matrizes) que discutiremos a seguir. Nossa estratégia será tratar o problema de uma maneira um pouco mais geral mas podemos citar que a quantidade de termos a serem calculados na eq 1.3 já é enormemente diminuída por simples ortogonalidade de esféricos harmônicos. Para estados  $4f$ , por exemplo, todos os termos para  $l > 6$  são nulos.

### 1.2.1 Alguns resultados da teoria de representações.

O cálculo de elementos de matriz é enormemente simplificado ao serem utilizados resultados da álgebra de tensores. Esta álgebra é formalizada no contexto da teoria de representações [34].

Seja  $\{\psi_\lambda^i\}$  um conjunto de funções base que gera uma representação irredutível (RI)  $\Gamma^i$  de um grupo de simetrias  $\mathcal{G}$ , que descreve a simetria do problema físico em questão. Seja  $\hat{T}$  um operador arbitrário. Em geral,  $\hat{T}\psi_\lambda^i$  terá todos os elementos do conjunto  $\{\psi_\lambda^i\}$  acima definido. Para investigar as propriedades de  $\hat{T}$ , tomemos a ação de um elemento  $R \in \mathcal{G}$  sob as funções  $\phi$  e  $\eta$  definidas como  $\phi = \hat{T}\eta$ .

$$\hat{\Theta}_R\phi = \phi'$$

$$\hat{\Theta}_R\eta = \eta'$$

$$\phi' = \hat{T}'\eta'$$

$$\hat{\Theta}_R\phi = \hat{T}'\hat{\Theta}_R\eta$$

$$\phi = \hat{\Theta}_R^{-1}\hat{T}'\hat{\Theta}_R\eta \quad (1.4)$$

Pela equação 1.4 temos que  $\hat{T}^{-1} = \hat{\Theta}_R\hat{T}'\hat{\Theta}_R^{-1}$ , que é a regra de transformação para um operador arbitrário  $\hat{T}$  sob a ação de um elemento  $R$  de  $\mathcal{G}$ . Desta maneira, temos que o conjunto de componentes  $\{T_\alpha\}$  de  $\hat{T}$  geram uma representação (em geral, redutível) do grupo  $\mathcal{G}$ . Esta afirmação pode ser entendida considerando-se a ação do operador  $\hat{\Theta}_R\hat{T}'\hat{\Theta}_R^{-1}$  sob as funções do conjunto  $\{\psi_\lambda^i\}$  acima definido. Esta representação pode ser reduzida em termos de componentes irredutíveis do operador  $\hat{T}$ , que significa que podemos escrever:

$$\hat{\Theta}_R\hat{T}'\hat{\Theta}_R^{-1} = \sum_{\mu=1}^{n_i} \hat{T}'_\mu \Gamma_{\mu\lambda}^i(R) \quad (1.5)$$

Por consequência da equação 1.5, a ação de uma componente irredutível  $\hat{T}'_\lambda^i$  em  $\psi_\alpha^j$  ( $\hat{T}'_\lambda^i\psi_\alpha^j = \hat{T}'_\lambda^i\hat{\Theta}_R^{-1}\hat{\Theta}_R\psi_\alpha^j$ ) se transforma como uma representação produto  $\Gamma^i \times \Gamma^j$  e o teorema de ortogonalidade de representações [34] garante a seguinte regra de seleção:

$$\langle \phi_\sigma^m | \hat{T}'_\lambda^i | \psi_\alpha^j \rangle = 0$$

$$\because \Gamma^m \notin \Gamma^i \times \Gamma^j$$

Como exemplo, podemos pensar na integral 1.3. Para elétrons  $4f$ , apenas componentes de estados  $l \leq 3$  existem. O produto do potencial  $V(r)$ , com componente  $i$ , com outro estado  $4f$ , tem componentes  $n$  ( $n > 0$ ) apenas entre  $i - 3 \leq n \leq i + 3$ . Desta maneira, para que a integral seja diferente de 0, temos que  $i \leq 6$ .

## 1.2.2 Operadores de Stevens e o Teorema de Wigner-Eckart

Vamos investigar com mais detalhes os resultados da seção anterior. A idéia é estudarmos as consequências das regras de transformação de operadores, que agora discutimos de maneira geral. Descobrimos que um operador  $\hat{T}$  transforma como  $\hat{T}^{-1} = \hat{\Theta}_R \hat{T}' \hat{\Theta}_R^{-1}$ , isso significa que podemos escrever

$$\hat{\Theta}_R \hat{T}' \hat{\Theta}_R^{-1} = \sum_{\beta} \hat{T}'_{\beta} \Gamma_{\beta\alpha}^T(R)$$

Onde  $\Gamma^T$  é uma representação redutível de  $\mathcal{G}$ , gerada pelo operador (redutível)  $\hat{T}'$ . É um resultado geral, dedutível do teorema de ortogonalidade de caracteres e representações, que podemos reduzir esta representação em termos de representações irredutíveis.

$$\Gamma^T = \sum_{i \in RI} a_i \Gamma^i$$

$$a_i = \frac{1}{h} \sum_{g \in \mathcal{G}} \chi^T(g)^* \chi^i(g)$$

Desta maneira, temos a seguinte expressão (que é expressão 1.5 escrita acima):

$$\hat{\Theta}_R \hat{T}' \hat{\Theta}_R^{-1} = \sum_{\beta} \hat{T}'_{\beta} \Gamma_{\beta\alpha}^i(R)$$

Esta expressão determina que podemos reduzir qualquer operador a suas componentes irredutíveis  $\hat{T}'_{\beta}$ . A possibilidade de reduzir operadores a suas componentes irredutíveis é chamado método dos operadores de Stevens [33]. Estas componentes irredutíveis agem sob as bases (estados eletrônicos) de uma maneira que já determinamos na última seção, ou seja, como uma representação produto. Assim como qualquer outra representação, estas também podem ser reduzidas. Para o produto de representações irredutíveis  $\Gamma^i$  e  $\Gamma^j$ , escrevemos:

$$\Gamma^i \times \Gamma^j = \sum_l a_{lij} \Gamma^l \quad (1.6)$$

Não é difícil perceber que o símbolo  $a_{lij}$  é simétrico nos índices  $i$  e  $j$ . Na situação especial que  $l \in RI$  de  $\mathcal{G}$ , a equação 1.6 define a série de Clebsch-Gordan para o produto  $\Gamma^i \times \Gamma^j$ . Os coeficientes de Clebsch-Gordan possuem muitas propriedades e estão associados a importantes aplicações em física teórica [34]. Aqui, vamos apenas nos ater ao teorema de Wigner-Eckart, de especial importância para o cálculo do campo cristalino. Vamos definir  $a(lij) = (ijl)$ , para facilitar a notação. Considere o cálculo do seguinte elemento de matriz:

$$\langle \psi_\mu^i | \hat{T}_\alpha^m | \phi_\nu^j \rangle \quad (1.7)$$

O teorema de Wigner-Eckart nos garante que 1.7 é dado por:

$$= \sum_{s_i} (m\alpha, j\nu | i s_i \mu) \langle \psi^i || \hat{T}^m || \phi^j \rangle \quad (1.8)$$

onde o índice  $s_i = (mji)$  expressa o número de vezes que a representação  $\Gamma^i$  aparece na redução de  $\Gamma^m \times \Gamma^j$ . O elemento de matriz  $\langle \psi^i || \hat{T}^m || \phi^j \rangle$  é chamado elemento reduzido e depende apenas dos índices  $i$  e  $j$ . Isto significa que para calcular qualquer elemento de matriz da forma  $\langle \psi_\mu^i | \hat{T}_\alpha^m | \phi_\nu^j \rangle$ , precisamos apenas do cálculo para um elemento específico e os demais estarão dados pela coeficientes de Clebsch-Gordan. O caso de maior interesse físico é o de momento angular, o que simplifica muito o cálculo pois para qualquer estado de momento angular  $s_i = 1$ .

### 1.2.3 Modelo de campo cristalino

Nas duas últimas subseções nos atemos ao problemas do cálculo de elementos de matriz de operadores. Vimos que teoremas da teoria de representações nos permitem reduzir operadores a suas componentes irredutíveis, cujo cálculo em bases de RIs do grupo  $\mathcal{G}$  de simetrias do sistema físico é dado pelo teorema de Wigner-Eckart. Nesta seção, vamos estudar a obtenção destas bases e de um potencial de campo cristalino em termos de operadores de Stevens. Estes resultados serão utilizados para estudarmos duas grandezas importantes: a magnetização e o calor específico.

As bases das RIs do grupo  $\mathcal{G}$  são obtidas pela redução da simetria das bases da representação de momento angular total  $J = L + S$  em termos dos subgrupos de  $SO_3$  que descrevem a simetria local dos estados eletrônicos em sólidos. O problema, no entanto, requer a utilização de algum modelo que selecione o multipletto do estado fundamental. Por exemplo, para o  $Dy^{3+}(4f^9)$  uma grande variedade de estados de momento angular total são possíveis. Regras fenomenológicas, conhecidas como regras de Hund ([35] para uma boa discussão) selecionam neste caso  $J = \frac{15}{2}$ , em notação espectroscópica  ${}^6H_{\frac{15}{2}}$  ( $S = \frac{5}{2}, L = 5$ ).

O problema agora é a redução da simetria  $SO_3$  em seus subgrupos de ordem finita, que expressam a simetria local do estado eletrônico. As relações de compatibilidade [34] guiam este procedimento. Trata-se, basicamente, da comparação entre as tabelas de caracteres do grupo finito de interesse e do grupo  $SO_3$ . O resultado final é que o multipletto com  $J$  constante estará classificado entre as representações  $\Gamma^i$  do grupo pontual.

Apresentamos em detalhe o problema para o  $Ce^{3+}$  ilustrando a construção de um potencial de campo cristalino e sua utilização no cálculo de grandezas físicas. Vamos fazer o cálculo em simetria cúbica  $O_h$ . O  $Ce^{3+}$  tem configuração eletrônica  $[Xe]4f^1$ . A regra de Hund nos diz que, de todos estados antissimétricos que podem ser formados, o multipletto fundamental é dado pelo estado  ${}^2F_{\frac{5}{2}}$ . Em termos de harmônicos esféricos, o potencial de campo cristalino é dado por:

$$V(r) = D_4[Y_4^0 + \sqrt{\frac{5}{14}}(Y_4^4 + Y_4^{-4})] + D_6[Y_6^0 - \sqrt{\frac{7}{2}}(Y_6^4 + Y_6^{-4})] \quad (1.9)$$

Em termos de operadores equivalentes, escrevemos:

$$V(r) = B_4^c[O_4^0 + 5O_4^4] + B_6^c[O_6^0 - 21(O_6^4 + O_6^{-4})] \quad (1.10)$$

Os estados resultantes são dados pela diagonalização da matriz 1.10, que pode ser calculada facilmente na base  $|JM\rangle$  usando as tabelas já existentes [33]. Estes estados são classificados em termos das representações do grupo de ponto  $O_h$ . Como o número de elétrons é ímpar, as representações serão representações de spin, ou representações dobradas. O multipletto  $J = \frac{5}{2}$  se divide em um dubleto  $\Gamma_7$  e um quarteto  $\Gamma_8$ .

$$\begin{aligned} \Gamma_8 &= 0.912871|\frac{5}{2} \pm \frac{5}{2}\rangle + 0.408248|\frac{5}{2} \mp \frac{3}{2}\rangle \\ &\quad |\frac{5}{2} \pm \frac{1}{2}\rangle \\ \Gamma_7^1 &= -0.40828|\frac{5}{2} \pm \frac{5}{2}\rangle + 0.912871|\frac{5}{2} \mp \frac{3}{2}\rangle \end{aligned} \quad (1.11)$$

Desta mesma maneira, também podemos encontrar os autovalores (energias) do sistema:

$$\Gamma_8 = 2B_4^c$$

$$\Gamma_7 = -4B_4^c \quad (1.12)$$

O estado fundamental dependerá, portanto, do sinal do parâmetro  $B_4^c$ . O fato deste cálculo depender apenas do parâmetro de quarta ordem é um caso particular devido ao fato que os elementos de matriz do parâmetro de sexta ordem são nulos para o multipletto  $J = \frac{5}{2}$ .

Para o  $\text{CeFe}_4\text{P}_{12}$ ,  $B_4^c = -720(144)\text{mK}$  [9] e o estado fundamental é dado pelo quarteto  $\Gamma_8$ , um estado com degenerescência 4. Esta degenerescência é um aspecto fundamental do sistema.

Em qualquer situação real, no entanto, o campo cristalino não será o único termo do Hamiltoniano do sistema. Em particular, no caso de um experimento de ESR, temos a interação Zeeman que, mesmo que fracamente, quebra esta degenerescência do quarteto  $\Gamma_8$  em quatro estados. Efeitos de temperatura, no entanto, facilmente levam à mistura destes estados.

### 1.2.4 Magnetização e Calor específico em Campo Cristalino.

O entendimento dos efeitos de campo cristalino em medidas macroscópicas pode ser obtido por cálculo diretos baseados em modelos teóricos simples. Estes modelos são importantes pois permitem comparação direta com experimentos. Vamos considerar a seguinte Hamiltoniana em nosso cálculo, escrita em ordem decrescente de importância dos termos:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{intra} + \mathcal{H}_{sp-orb} + \mathcal{H}_{cryst} + \mathcal{H}_Z \quad (1.13)$$

Em 1.13  $\mathcal{H}_{intra}$  descreve a interação de Coulomb. Este é o termo mais importante do Hamiltoniano que descreve a interação Columbianiana dos elétrons da camada  $4f$ . O segundo termo quebra a degenerescência do primeiro e seleciona o multipletto  ${}^2F_{\frac{5}{2}}$  como o estado fundamental (regra de Hund). O terceiro termo, divide o multipletto nos 2 estados que calculamos na seção anterior e o último termo, a interação Zeeman, promove a separação completa de todos os níveis de energia. Aqui vamos nos ater apenas ao multipletto do estado fundamental  ${}^2F_{\frac{5}{2}}$ , de maneira que 1.13 se reduz a:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &\approx \mathcal{H}_{cryst} + \mathcal{H}_Z \\ &= B_4^c[O_4^0 + 5O_4^4] + g_J\mu_B J.H \end{aligned} \quad (1.14)$$

O cálculo das energias de 1.14 é feito exatamente para  $\mathcal{H}_{cryst}$  e usa-se a teoria de perturbação em primeira ordem para calcular os níveis finais de energia dados por  $\mathcal{H}_Z$ . Os resultados são apresentados de maneira esquemática nas figuras 1.6a e 1.6b. O valor  $B_4^c = -720(144)\text{mK}$  de campo cristalino [9] foi usado neste cálculo  $\text{Ce}^{3+}$ .

O conhecimento dos níveis de energia nos permite prosseguir com o cálculo das grandezas termodinâmicas. A resposta do sistema à ação de um campo magnético estático  $H$  é dada, na distribuição canônica, por [32]:

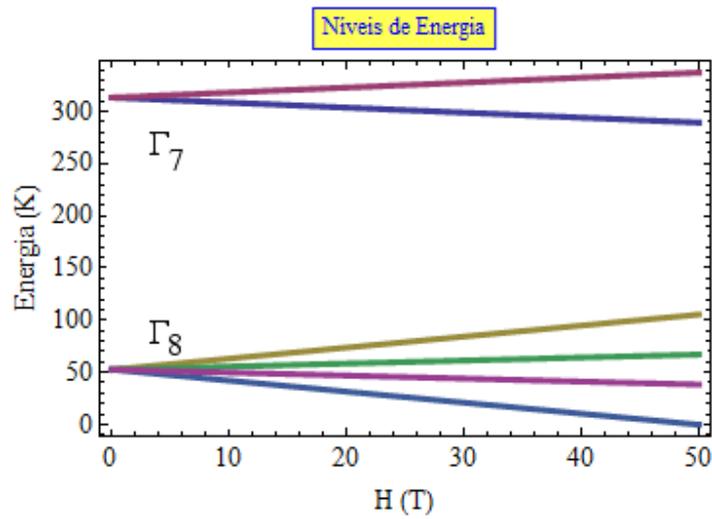
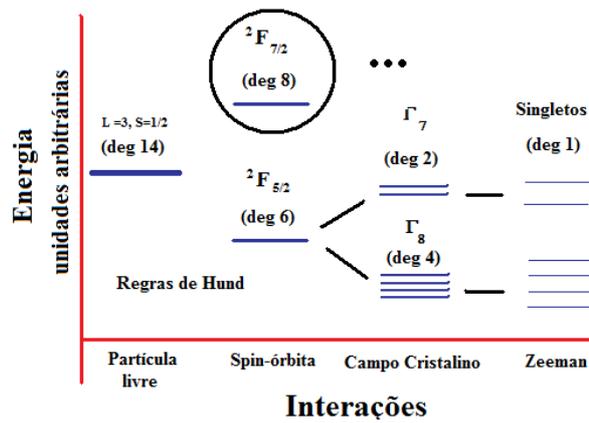


Figura 1.6: a) Esquema geral dos níveis de energia e degenerescências acompanhando a influências dos termos da Hamiltoniana 1.13 b) Níveis de energia para a Hamiltoniana 1.14. Observe que apenas para campos bastante elevados que o quarteto do estado fundamental pode apresentar alguma mistura com os estados excitados.

$$M(T, H) = \frac{\sum_{n=1}^{2J+1=6} m_n(H) \exp(-\beta E_n)}{\sum_{n=1}^{2J+1=6} \exp(-\beta E_n)} \quad (1.15)$$

onde

$$m_n = -\frac{\partial E_n}{\partial H_n}$$

e

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

A Magnetização da equação 1.15 é devido ao spin de um único sítio. A magnetização total é obtida multiplicando-se 1.15 pelo número total de spins. Este procedimento permite, por exemplo, determinar a concentração de spins de uma amostra comparando essa teoria com resultados experimentais para curvas de  $M \times H$  ou  $M \times T$ . Nas figuras apresentamos o resultado destes cálculos. Comparação destes resultados teóricos (fig 1.7) com resultados experimentais (fig 1.3) indica a subida da susceptibilidade, observada a baixa temperatura, poderia ser explicada por uma fração de apenas  $\approx 0.1\%$  dos Ce se comportando como o  $\text{Ce}^{3+}$  ou ainda, muito mais provável, que a susceptibilidade do composto é totalmente independente da temperatura mas que alguma pequena impureza de terra rara, notadamente  $\text{Gd}^{3+}$ , pode ser responsável pelo comportamento de baixa  $T$ .

Outro ponto interessante, é que a magnetização afetada por efeitos de campo cristalino, satura em campos relativamente mais baixos que a magnetização na ausência destes efeitos. Observe que na figura 1.7a que em baixa temperatura (efeitos de campo cristalino relevantes) a magnetização já começa a saturar por volta de  $H = 5\text{T}$ .

Outra grandeza que podemos calcular diretamente a partir dos níveis de energia da figura 1.6 é o calor específico. A comparação com o experimento, no entanto, não é direta, pois num sólido teremos várias contribuições para o calor específico total que é geralmente obtido em experimentos [36]. No entanto, proceder com o cálculo é bastante instrutivo para termos uma referência para os efeitos de campo cristalino nesta grandeza e ainda discutir os resultados da figura 1.5.

O calor específico é obtido diretamente da seguinte expressão:

$$C_V(T) = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\sum_{n=1}^{2J+1=6} E_n \exp(-\beta E_n)}{\sum_{n=1}^{2J+1=6} \exp(-\beta E_n)} \right) \quad (1.16)$$

O cálculo pode ser feito na presença ou ausência de efeito Zeeman, o que introduz uma dependência em função de  $H$  para  $C_V$ . Realizamos o cálculo renormalizando os níveis de

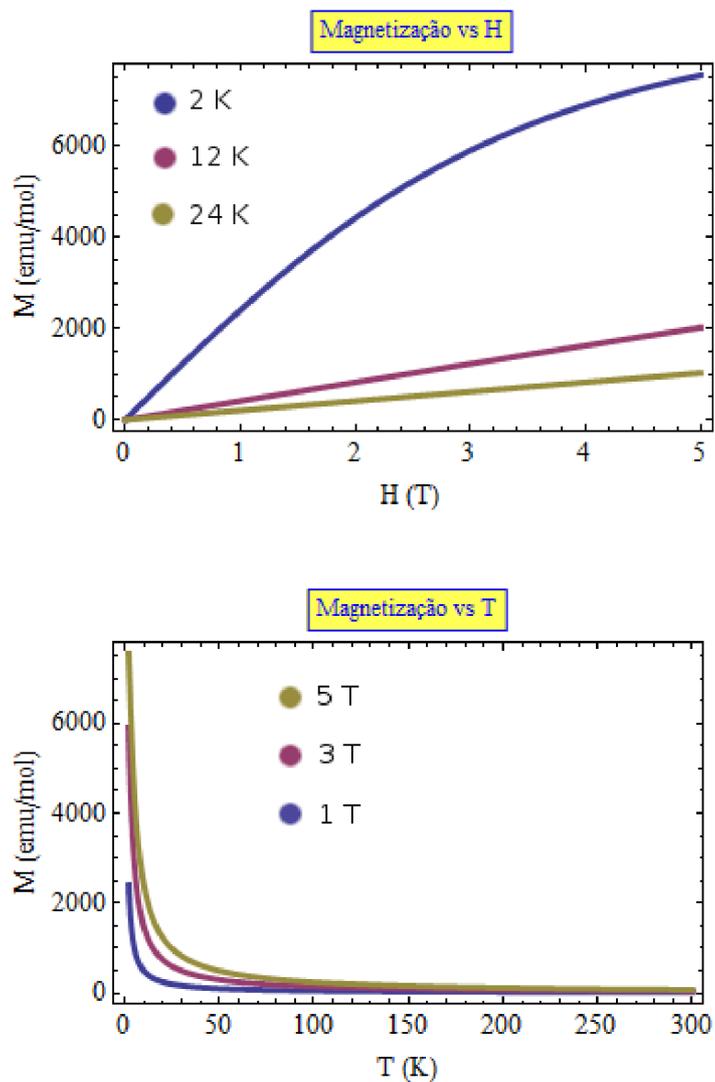


Figura 1.7: Cálculo das magnetizações do  $\text{Ce}^{3+}$  com efeitos de campo cristalino com simetria cúbica  $O_h$  a) em função do campo do campo magnético aplicado ( $M(2K, H)$ ,  $M(12K, H)$  e  $M(24K, H)$ ) e b) em função da temperatura ( $M(T, 1T)$ ,  $M(T, 3T)$  e  $M(T, 5T)$ ).

energia da figura 1.6 de maneira que o estado fundamental sempre terá energia  $E_0 = 0$ . A figura 1.8 mostra os resultados deste cálculo, para campo magnético  $H = 0$  (fig 1.8a) e para alguns valores de campo aplicado (fig 1.8b).

A figura 1.8a mostra com clareza a anomalia Schottky devido a presença do estado excitado de campo cristalino. A anomalia é bastante larga, evidenciando a grande separação deste estado excitado do estado fundamental. A figura 1.8b apresenta o calor específico de baixa temperatura com campo aplicado ( $H = 1, 3, 5$  e  $7$  T). A aplicação destes campos promove uma separação do quarteto e uma nova anomalia Schottky se desenvolve. Note que o pico da anomalia se desloca para mais alta temperatura com o aumento do campo. Interessante notar que para um campo de  $5$  T, tal como apresentado na figura 1.5, os efeitos já são bastante visíveis. Esta é mais uma evidência que, efetivamente, a valência do Ce em  $\text{CeFe}_4\text{P}_{12}$  é tetravalente. A parte de alta temperatura do cálculo é bastante similar à fig1.8a, e mostra apenas a larga anomalia de Shottky por efeito do campo cristalino.

### 1.2.5 Campos cristalino e ESR.

Na última seção, vimos a profunda influência dos efeitos de campo cristalino para duas importantes grandezas físicas. Nossa análise foi possível pois fomos capazes de determinar o estado fundamental do sistema. Nesta seção vamos discutir como que experimentos de ESR contribuem para a determinação do estado fundamental.

Para entendermos melhor este ponto, notemos que um experimento de ESR consiste basicamente na aplicação de um campo  $H$  constante ( $H = H_0\vec{r}$ ), perpendicular a um campo de microonda que opera numa certa frequência fixa  $\nu$ , à um sistema de spin eletrônico em um estado  $|\psi\rangle$ . Se o experimento é feito a temperaturas suficientemente baixas,  $|\psi\rangle$  será o estado fundamental deste sistema ou terá apenas uma pequena contribuição de estados excitados.

A aplicação do campo  $H$  pode quebrar a degenerescência deste estado e promover transições entre os níveis de energia resultantes desta quebra. Esta quebra sempre ocorre quando estado  $|\psi\rangle$  está associado a um íon Kramer. Para baixo valor de  $H_0$ , a separação entre estes níveis é encontrada por primeira ordem em teoria de perturbação para o estado  $|\psi\rangle$  e dependerá linearmente de  $H_0$ . Retomando nosso exemplo para o  $\text{Ce}^{3+}$  em simetria cúbica, pensemos, por simplicidade, que o estado fundamental é o dubleto  $\Gamma_7$  eq1.11. Como sabemos, este estado estará bastante afastado do primeiro estado excitado, de maneira que podemos estudar a interação Zeeman considerando apenas o estado fundamental. Para o dubleto  $\Gamma_7$  temos a seguinte matriz:

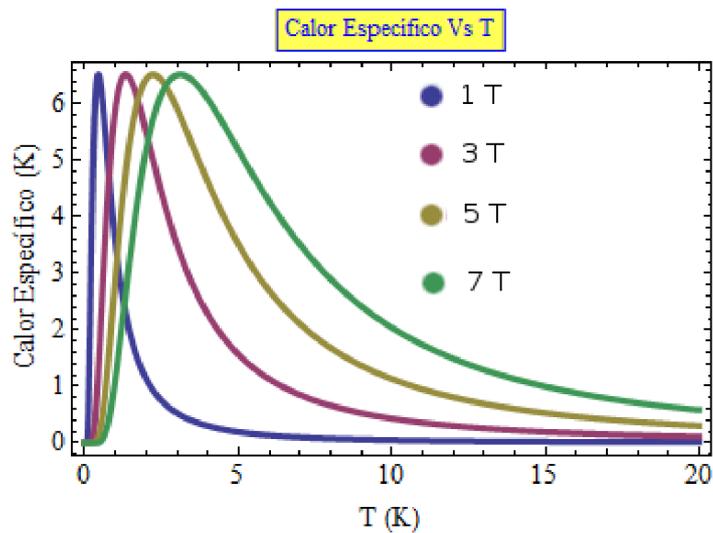
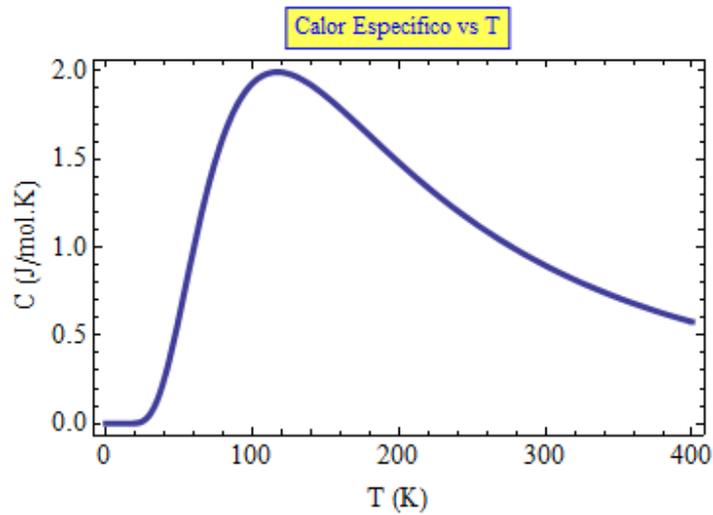


Figura 1.8: Calor específico em campo cristalino cúbico ( $O_h$ ) para o  $Ce^{3+}$  com a) campo  $H = 0$  mostrando a anomalia de Schottky na região média do *gap* ( $T \approx 120K$ ) para o primeiro estado excitado de campo cristalino e b) com campo aplicado, mostrando a anomalia de Schottky devido a separação do estado fundamental de campo cristalino. Perceba como o pico de Schottky escala com a intensidade do campo aplicado.

$$\begin{pmatrix} -g_J\mu_B H\left(\frac{5}{2}(-0.40828)^2 - \frac{3}{2}(0.912871)^2\right) & 0 \\ 0 & g_J\mu_B H\left(\frac{5}{2}(-0.40828)^2 - \frac{3}{2}(0.912871)^2\right) \end{pmatrix} \quad (1.17)$$

Desta maneira, a diferença de energia entre os dois estados que formam o dubleto do estado fundamental é dada por:

$$\begin{aligned} \Delta E &= 2g_J\mu_B H\left(-\frac{5}{2}(-0.40828)^2 + \frac{3}{2}(0.912871)^2\right) \\ &\doteq g_{eff}\mu_B H \end{aligned} \quad (1.18)$$

Perceba que  $g_{eff}$  definido acima ( $g_{eff} = 2g_J\left(-\frac{5}{2}(-0.40828)^2 + \frac{3}{2}(0.912871)^2\right) \approx 1.428$ ) depende fundamentalmente do estado  $\Gamma_7$  através de seus coeficientes. Em um experimento de ESR podemos facilmente obter o valor de  $g$  pelo campo de ressonância, pois:

$$g = \frac{hf}{\mu_B H_{Res}} \quad (1.19)$$

Onde  $H_{Res}$  é o valor do campo de ressonância. Uma comparação dos valores das equações 1.18 e 1.19 pode selecionar o  $\Gamma_7$  como o estado fundamental do  $Ce^{3+}$  em simetria cúbica. De uma maneira geral,

$$g_{eff} = |2g_J\langle\Gamma_i|S_z|\Gamma_i\rangle| \quad (1.20)$$

é uma expressão válida para o cálculo do valor de  $g_{eff}$  quando o estado fundamental do sistema é um dubleto, situação de muitos íons de terra rara em simetria cúbica. Em especial, é a situação da maior parte dos íons Kramers. No capítulo 2, apresentamos a nossa contribuição para o estudo do estado fundamental de impurezas de terras raras em *skutterudites* bem como na determinação dos parâmetros de campo cristalino, que depende do conhecimento dos mecanismos de relaxação do sistema e do estudo da dependência do espectro com a temperatura.

### 1.3 *Rattling modes.*

Vimos que, em *skutterudites* preenchidas, os íons no interior da estrutura da gaiola estão sujeitos a um potencial ligante fraco que, supostamente, tem características de um potencial harmônico. Este potencial dá origem a uma dinâmica de vibração dos íons que é conhecida como *rattling modes*. Nesta seção vamos aprofundar a discussão deste conceito.

Estes modos de vibração são discutidos na literatura principalmente devido a seu importante efeito na condutividade térmica de *skutterudites* preenchidas [2]. Neste contexto, os modos são diretamente responsáveis por substancial aumento da eficiência termoelétrica destes sistemas. Em um material termoelétrico, uma corrente elétrica pode ser gerada pelo estabelecimento de um gradiente de temperatura. Um fluxo de calor, no entanto, rapidamente pode equalizar a temperatura, levando ao fim do gradiente e da corrente elétrica por consequência. Um bom termoelétrico deve ser, portanto, um mal condutor de calor e, *ao mesmo tempo*, um bom condutor de eletricidade. Desta maneira, formulou-se a idéia do “*phonon glass, electron crystal*”, ou seja, a busca de um material desordenado do ponto de vista dos fónons e ordenado do ponto de vista dos elétrons.

A inserção de átomos em gaiolas de skutterudites mostrou-se muito bem sucedida em promover tal cenário. A vibração destes átomos é, supostamente, pouco correlacionada com a parte eletrônica e promove a formação de modos não dispersivos e localizados, muito eficientes ao espalhar fónons da rede. O modelo mais simples para tais fónons é um modelo de Einstein, um modelo onde os fónons são não dispersivos e não interagentes. Neste modelo, a densidade (normalizada) de fónons é simplesmente:

$$g(\omega) = 3N\delta(\omega - \omega_E) \quad (1.21)$$

onde  $N$  é número total de átomos vibrando em um única frequência  $\omega$ . O efeito de tais modos na condutividade térmica é até hoje entendido apenas sob um ponto de vista qualitativo. A presença destes modos localizados diminui o livre caminho médio dos fónons de Debye e, por consequência, diminui o fluxo de calor do sólido. Sabe-se experimentalmente que, em alguns sistemas, o efeito é proporcional a  $\alpha^{-\frac{1}{3}}$ , onde  $\alpha$  é a concentração dos átomos que preenchem as gaiolas [2] (que varia entre 0 e 1). O efeito de tais modos no calor específico dos sistemas preenchidos, no entanto, é facilmente determinado uma vez que a eq 1.21 facilita enormemente o cálculo da integral para o calor específico de um sólido:

$$C = \frac{\partial}{\partial T} \int_0^\infty g(\omega) \frac{\hbar\omega}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1} d\omega \quad (1.22)$$

O resultado de 1.22 é o calor específico  $C_E$  de um sólido de Einstein:

$$C_E = 3Nk_B \frac{\exp(\frac{\theta_E}{T})(\frac{\theta_E}{T})^2}{(\exp(\frac{\theta_E}{T}) - 1)} \quad (1.23)$$

O limite de baixas temperaturas da expressão 1.23 é bastante diferente da usual de Debye ( $C \propto \beta T^3$ ) [18]. Desta maneira, a comparação do calor específico de sistemas preenchidos e não preenchidos pode ser usada até para determinar o parâmetro  $\theta_E$  que caracteriza

totalmente os modos de Einstein.

A caracterização através de técnicas macroscópicas dos *rattling modes* pode, no entanto esconder uma discussão cadente acerca deste modos. Modos de Einstein estão associados a potenciais harmônicos cujo ponto de equilíbrio é o centro de coordenadas deste potencial. Em *skutterudites*, isto significa que este é o ponto exato onde o íon estaria caso este não tivesse uma dinâmica, situação na qual a simetria de ponto do sítio é  $T_h$ . Neste situação o *rattling* é denominado *on-center*. Na situação na qual anarmorticidades estão presentes, e o potencial ao qual o íon está sujeito é melhor representado, por exemplo, por um potencial quártico, temos duas situações (degeneradas) de equilíbrio, ambas fora do centro. O *rattling*, nesta situação, é denominado, *off-center*. A simetria local do íon nesta situação não é, rigorosamente,  $T_h$  implicando até que termos de menor simetria deveriam ser incluídos na discussão da seção anterior, por exemplo.

Um *rattling off-center*, portanto, pode manifestar-se de maneira conspícua no espectro de ESR. De certa forma, esta manifestação se apresentaria como um efeito de campo cristalino, (na próxima sub-seção apresentaremos um efeito ainda mais basal relacionado ao *rattling*) podendo ser descrito como uma inomogeneidade de parâmetros da hamiltoniana de campo cristalino ou, em caso extremo, pode requerer a inclusão de termos de menor simetria. Estes dois efeitos podem levar a um grande deslocamento da linha de ESR (*g-shift* devido a mudança de simetria) além de considerável alargamento desta linha.

O *rattling on-center*, também pode manifestar-se via efeito de campo cristalino. No entanto, de maneira pouco mais sutil. O *rattling* é um processo caracterizado por sua frequência  $\omega_{Einstein}$  de oscilação. Experimentos [27] apontam que o *rattling* do Ce no  $CeFe_4P_{12}$ , por exemplo, é *on-center* e se dá numa frequência característica  $\omega_{Einstein} \approx 3.12 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$  ( $\theta_{Einstein} = 150 \text{ K}$ ). Esta frequência é cerca de 1000 vezes maior que a frequência de ESR e desta maneira nosso experimento “enxerga” um íon oscilando em tal frequência como um íon estático com simetria  $T_h$ . Caso, no entanto, este íon estivesse numa frequência comparável com a de ESR, nosso experimento seria capaz de detectar inomogeneidades desta excursão mesmo na situação em que o íon esteja sujeito a um potencial harmônico.

O *rattling*, seja ele *on-center* ou *off-center*, pode ainda levar ao fenômeno de *motional narrowing*, que descrevemos a seguir. Desta maneira, vemos que ESR é uma boa ferramenta para o estudo dos *rattling modes* colaborando de maneira relevante para o entendimento de suas características. No capítulo 3 desta tese apresentamos nossa contribuição para o tema, introduzindo na literatura a utilização da técnica de ESR para esta finalidade. Nos capítulos 4 e 5 apresentamos outros dois estudos nesta mesma direção.

### 1.3.1 *Rattling modes e ESR: motional narrowing*

Aqui seguimos a abordagem de Anderson [12] para o problema de *motional narrowing* no espectro de ESR. Os efeitos dos *rattling modes* via campo cristalino podem ser entendidos ao nível qualitativo como na discussão acima. cremos, no entanto, que o problema do *motional narrowing* requer uma discussão mais rigorosa. Nosso ponto de partida é estabelecer uma fórmula geral para o cálculo da forma de linha. A partir desta fórmula discutimos as aproximações que nos permitem calcular de maneira direta o efeito do movimento do íon ressonante que promove o estreitamento das linhas das estruturas fina (em geral devido a efeitos de campo cristalino) e hiperfinas do espectro.

$$I(\omega) = Tr \left| \int_{-\infty}^{+\infty} \mu(t) \exp^{-i\omega t} dt \right| \quad (1.24)$$

Afim de termos uma expressão para o dipolo de radiação em função do tempo, precisamos estudar a Hamiltoniana apropriada para o sistema. Na representação de Heisenberg, esta Hamiltoniana dá a evolução temporal do dipolo. Em geral, esta Hamiltoniana é dividida em 3 partes que não necessariamente comutam entre si. Tomemos

$$H = H_0 + H_p + H_m \quad (1.25)$$

Em 1.25  $H_0$  é a Hamiltoniana não perturbada. Esta Hamiltoniana dá origem às linhas observadas, pois é ela que descreve os diferentes níveis de energia do sistema. A segunda Hamiltoniana é uma perturbação, usualmente a interação dipolar, que provoca um alargamento das linhas de ressonância. A última Hamiltoniana é aquela que carrega os efeitos que estudamos nesta seção. Esta Hamiltoniana comuta com  $H_0$  e com  $\mu$  e, portanto, a priori, não causa efeito algum sobre o espectro. Seu efeito, no entanto, é indireto, pois ela não comuta com  $H_p$ . Ao modificar  $H_p$  (interação dipolar), esta Hamiltoniana tem um profundo efeito sobre as linhas do espectro. Esta Hamiltoniana descreve os movimentos dos spins localizados em relações as coordenadas do espaço real.

Uma outra hipótese com a qual trabalhamos é que os elementos de  $H_p$  são pequenos o suficiente de modo a não causarem conexão entre os diferentes níveis de energia de  $H_0$ . Eliminando os elementos não diagonais de  $H_p$  ficamos com uma expressão bastante simples para o dipolo radiante em função do tempo:

$$u_{ij'}(t) = u_{ij}^0 \exp \left( i \int_0^t \Delta\omega_{ij}(t') dt' \right) \quad (1.26)$$

onde definimos:

$$\Delta\omega_{ij}(t) = \frac{H_p(t)_{ii} - H_p(t)_{jj}}{\hbar}$$

Na fórmula 1.26 fica claro que é apenas através de seu efeito na Hamiltoniana  $H_p$  que o movimento dos átomos causa algum efeito sobre o momento irradiado. A evolução temporal de  $H_p$  é dada por

$$i\hbar\dot{H}_p = [H_0, H_p] + [H_m, H_p] \quad (1.27)$$

Vamos aqui supor que o efeito do movimento dos átomos em  $H_p$  é aleatório. Nosso ponto sustenta-se ao verificarmos que na maioria dos casos, os efeitos magnéticos no movimento dos átomos é pequeno, de maneira que, do ponto de vista das quantidade magnéticas, o movimento dos átomos é descorrelacionado. A quantidade  $\Delta\omega_{ij}$  não é dada analiticamente. Trata-se de uma função que se constrói com base em alguns argumentos de plausibilidade. Mas perceba que é esta função que carrega os efeitos de  $H_p$  e, conseqüentemente, os efeito de  $H_m$  sobre  $H_p$ .

A substituição da fórmula 1.26 em 1.24 resulta na expressão que queremos para a forma de linha.

$$I_{ij}(\omega) \sim \left| \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-i(\omega - \omega_{ij}^{(0)})t + i \int_0^t \Delta\omega_{ij}(t')dt') \right|^2$$

Esta expressão é simplificada com a definição de duas importantes quantidades.

$$\omega = \omega - \omega_{ij}^{(0)}$$

$$\eta(t) = \int_0^t \Delta\omega_{ij}(t')dt'$$

Que são, respectivamente, o desvio de frequência do centro da ressonância e o desvio de fase do centro da ressonância. Nossa equação toma a forma:

$$I(\omega) = \left| \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-i\omega t + i\eta(t)) \right|^2 \quad (1.28)$$

A equação acima é prontamente transformada, numa forma que a deixa em termos de uma “função de correlação”

$$\varphi(\tau) = \langle e^{i(\eta(t+\tau) - \eta(t))} \rangle$$

Assim ficamos com a equação:

$$I(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau e^{i\omega\tau} \varphi(\tau) \quad (1.29)$$

Nossa função de correlação expressa a memória do sistema no tempo  $t+\tau$  com respeito ao estado do sistema no tempo  $t$ . Aqui podemos ter um importante resultado qualitativo que se refere a um critério para o fenômeno de *narrowing*. Para sistemas que variam aleatoriamente, esperamos que nossa função de correlação seja pequena. Isso implica que queremos que  $\eta(t)$  seja da ordem da unidade, para desta maneira cancelarmos a parte imaginária e deixarmos a parte real bem pequena. Dois casos são possíveis para que isto aconteça.

Num primeiro caso,  $\Delta\omega_{ij}$  pouco varia com o tempo e assume um valor típico  $\omega_p$ . Para um dado tempo  $T$  a integral para a função de correlação será  $\omega_p T = 1$ . De um teorema geral da análise de Fourier ( $\Delta\omega\Delta t \simeq 1$ ), temos uma estimativa para a largura de linha  $\Delta\omega \simeq \omega_p$ . Ou seja, a largura de linha possui o mesmo valor típico que a distribuição de frequências, não há *narrowing*.

Num segundo caso, tomemos que a taxa de mudança de  $\Delta\omega_{ij}$  é maior que  $\omega_p$ . Neste caso a integral da função de correlação vai demorar muito até ter um valor da ordem da unidade. O tempo típico  $T'$  para que isto ocorra será muito maior que o tempo  $T$ , de maneira que  $T' \gg T$  e portanto  $\frac{1}{T'} \ll \omega_p$ . Por consequência temos o importante resultado que  $\Delta\omega \ll \omega_p$ . Isso significa que a largura da linha será muito menor que a distribuição das frequências causada pela perturbação do sistema. Fica evidente que a nossa Hamiltoniana  $H_m$  foi responsável pelo estreitamento das linhas.

Isso significa que temos o critério para quando  $H_m$  é capaz de promover um fenômeno de *narrowing*: quando a velocidade típica das interações de  $H_m$  for mais rápida que aquela dada pela frequência das interações de  $H_p$ , teremos que as interações  $H_m$  promovem um estreitamento da largura de linha do sistema.

Em um modelo específico para o *motional narrowing*, a função  $\Delta\omega_{ij}$  é tida como uma função Markofiana. Da definição de nossa função de correlação, o problema se resume a encontrar a integral de tal função para em seguida obtermos a forma de linha que decorre desta hipótese.

Um processo Markofiano é caracterizado por uma função de probabilidade que descreve a probabilidade de uma dada função assumir um valor  $f_2$  dado que, num tempo  $\Delta t$  anterior, o valor da função era  $f_1$ . A notação para esta função é a que se segue:

$$Probability = W(f_1|f_2, \Delta t) \quad (1.30)$$

Nossa teoria é desenvolvida sobre a premissa que 1.30 não varia de maneira muito rápido com o tempo, nos permitindo escrever que 1.30 será proporcional ao tempo  $\Delta t$ . Esta expansão

é escrita da seguinte maneira:

$$W(f_1|f_2, \Delta t) = \delta(f_1, f_2) + \Pi(f_1, f_2)\Delta t$$

A função  $\Pi(f_1, f_2)$  é a probabilidade por unidade de tempo de uma transição de  $f_1$  para  $f_2$ . Com esta aproximação, podemos desenvolver um formalismo matricial, no qual escrevemos a função de correlação como um produto de matrizes e vetores num espaço de frequências:

$$\varphi(\tau) = \sum_{\Delta\omega_1, \Delta\omega_2} \frac{W_1(\Delta\omega_1) \{exp(\tau(i\Delta\omega + \Pi))\}}{\Delta\omega_1, \Delta\omega_2} \quad (1.31)$$

Da expressão 1.31 é claro que a solução do problema será dada ao encontrarmos os autovalores da matriz

$$i\Delta\omega + \Pi$$

Esta matriz carrega a informação devida a  $H_p(\Delta\omega)$  e àquela devida ao processo Markofiano (*motional narrowing*, dado por  $H_m$ ). Perceba que se  $\Delta\omega$  descreve processos muito mais velozes que  $\Pi$ , temos que não haverá fenômeno de *narrowing*, caindo no mesmo caso anterior, quando identificamos nosso critério para a ocorrência de *narrowing* no formalismo geral.

Podemos ilustrar este formalismo com um exemplo simples do qual, ainda sim, podemos tirar conclusões não triviais. Pensemos numa estrutura hiperfina formada por dois centros (caso  $s = \frac{1}{2}$ ). Vamos escrever nossa matriz de transição como:

$$\Pi = \begin{pmatrix} -\omega_e & \omega_e \\ \omega_e & -\omega_e \end{pmatrix} \quad (1.32)$$

Ou seja,  $\omega_e$  é a frequência das interações do problema, que levam, aleatoriamente, a uma transição entre dois centros, expressos pela matriz:

$$i\Delta\omega = \begin{pmatrix} i\omega_0 & 0 \\ 0 & -i\omega_0 \end{pmatrix} \quad (1.33)$$

A diagonalização da matriz  $i\Delta\omega + \Pi$  leva aos seguintes autovalores:

$$\lambda = -\omega_e \pm \sqrt{\omega_e^2 - \omega_0^2} \quad (1.34)$$

No caso geral 1.34 é um número complexo. A parte real expressa a largura de linha aproximada do sistema, enquanto que a parte imaginária carrega a informação sobre o centro da componente. Analisemos 1.34 para o caso em que  $\omega_e < \omega_0$  e escrevemos  $\lambda = -\omega_e \pm i\sqrt{\omega_0^2 - \omega_e^2}$ . Nesta forma, vemos que as duas componentes se aproximam, sem que a largura

do sistema seja modificada. Nesse regime não há narrowing. Para  $\omega_e > \omega_0$  não há parte imaginária e as duas linhas estão centradas na frequência média ( $\omega = 0$ ). Neste regime, para  $\omega_e \gg \omega_0$ , podemos escrever:

$$\begin{aligned} \lambda &= -\omega_e \pm \omega_e \sqrt{1 - \frac{\omega_0^2}{\omega_e^2}} = -\omega_e \left(1 \mp \sqrt{1 - \frac{\omega_0^2}{\omega_e^2}}\right) \\ &\simeq -\omega_e \left(1 \mp 1 \pm \frac{\omega_0^2}{2\omega_e^2}\right) \end{aligned} \quad (1.35)$$

em 1.35 vemos duas possibilidades:

$$\Delta\omega \simeq 2\omega_e$$

ou

$$\Delta\omega \simeq \frac{\omega_0^2}{2\omega_e} \ll \omega_0$$

que deixa explícita a ocorrência do fenômeno de *narrowing*.

## 1.4 Aspectos gerais da física de ESR

Nesta seção iremos discutir a física do fenômeno de ESR. Nossa idéia é desenvolver alguns dos resultados mais relevantes do problema. Vamos iniciar com uma discussão básica do problema geral para posteriormente tratar de questões mais específicas como a forma de linha e processo de relaxação, pontos relevantes que são abordado nesta tese.

A afirmação mais elementar sobre o fenômeno de ESR é a de que se trata de um fenômeno quântico e que tem origem local. Esta frase, de certa maneira, guarda a essência da importância da técnica de ressonância de spin eletrônico. Por quântico, entendemos que o espectro de ressonância irá refletir interações entre o estado quântico do sistema e os parâmetros microscópicos que o descrevem. Por local, devemos entender que o espectro não reflete, como numa medida macroscópica (magnetização, resistividade...), médias destes parâmetros microscópicos e sim a exata natureza e características do ambiente local do spin ressonante.

O problema pode ser compreendido de maneira elementar ao considerarmos um sistema de spin  $s = \frac{1}{2}$  em um campo magnético constante  $H_0$ , que por simplicidade, vamos considerar na direção  $\vec{z}$ . A hamiltoniana de tal sistema é bem conhecida, é dada pela interação Zeeman.

$$\mathcal{H} = g\mu_B S.H = g\mu_B H_0 S_z \quad (1.36)$$

Os auto estados de 1.36 são dados pelas componentes  $|+\rangle$ ,  $|-\rangle$  do spin ao longo da

direção  $z$ . Em geral, no entanto, o sistema não estará preparado em um auto estado de 1.36 e podemos calcular a dinâmica de um sistema de spin  $\frac{1}{2}$  em um campo constante [37]:

$$\langle S_x \rangle_t = \langle S_x \rangle_{t=0} \cos \omega_0 t - \langle S_y \rangle_{t=0} \sin \omega_0 t$$

$$\langle S_y \rangle_t = \langle S_y \rangle_{t=0} \cos \omega_0 t + \langle S_x \rangle_{t=0} \sin \omega_0 t$$

$$\langle S_z \rangle_t = \langle S_z \rangle_{t=0}$$

Onde  $\omega_0 = \frac{g\mu_B H_0}{\hbar}$ . Desta maneira, vemos que o campo constante  $H_0 \vec{z}$  causa uma precessão do spin no plano  $xy$  e que esta precessão se dá na frequência  $\omega_0$  dada acima. A componente  $z$ , no entanto, permanece inalterada. Esta precessão é o equivalente quântico da precessão de Larmor, bem conhecida em sistemas clássicos. A aplicação deste campo constante resulta em dois níveis de energia, cuja separação é  $\Delta E = g\mu_B H_0$ . Transições entre estes níveis podem ser induzidas pela aplicação de um campo alternante, perpendicular ao campo constante. Nesta situação, adicionamos à Hamiltoniana 1.36 um termo dependente do tempo

$$\mathcal{H}_{osc} = \omega_1 [S_x \cos \omega t + S_y \sin \omega t] \quad (1.37)$$

A solução do problema com o campo oscilante é fácil de se obter com a seguinte transformação canônica, para os coeficientes da evolução temporal dos estados:

$$b_+(t) = e^{i\omega t/2} a_+(t)$$

$$b_-(t) = e^{-i\omega t/2} a_-(t)$$

Classicamente, esta transformação equivale a estudar o problema do ponto de vista do referencial não inercial, que gira com frequência dado pelo campo alternante. A solução do problema permite o cálculo da probabilidade de transição entre os diferentes níveis. O resultado é a conhecida fórmula de Rabi para a ressonância magnética:

$$\mathcal{P}_{+-} = \frac{\omega_1^2}{\omega_1^2 + (\Delta\omega)^2} \sin^2 \left[ \sqrt{\omega_1^2 + (\Delta\omega)^2} \frac{t}{2} \right] \quad (1.38)$$

$$\Delta\omega = \omega_0 - \omega$$

Esta probabilidade de transição tem valor apreciável na situação na qual  $\Delta\omega \ll \omega_1$ . Particularmente, na condição de ressonância  $\omega_0 = \omega$ , a probabilidade será perto de 1 para

$t = \frac{(2n+1)\pi}{\omega_1}$ . Isto significa que, na condição de ressonância, mesmo um campo de baixa intensidade pode inverter totalmente a população de spins.

Os mesmo resultados podem ser obtidos através da solução do problema clássico. Até aqui nos preocupamos com um sistema de spins isolados e neste problema não pensamos sobre o papel da temperatura, que sempre estará presente na situação experimental. Na verdade, nossa discussão até aqui não trouxe qualquer ponto que também pudesse relacionar os resultados de um experimentos de ESR com propriedades do material onde se situa o spin.

Nossa discussão traz ainda o seguinte problema: a ressonância se dá de um auto estado do sistema para outro estado que, como sabemos, não evolui ao longo do tempo, de maneira que o sistema ficaria “preso” no estado para o qual foi promovido pela aplicação do campo alternante. Na verdade, o sistema de spins não está isolado e sim acoplado a um banho térmico, com o qual troca energia. Devido a esta troca, a população do sistema de spins se distribui de acordo com a distribuição estatística apropriada e, após ter sido excitada, retorna a configuração original após novamente trocar energia. Esta troca de energia dá origem ao fenômeno de *relaxação*.

A distribuição da energia do sistema excitado se dá, basicamente, por dois processos, sendo estes a troca de energia com a rede (*spin-lattice relaxation*), mecanismo pelo qual o sistema consegue, de fato, trocar energia com o banho térmico e relaxar; e a distribuição da energia com os demais spins do sistema (*spin-spin relaxation*). Qualquer que seja o processo, suas características são intrínsecas ao sistema que está sendo estudado. Desta maneira, a evolução do espectro com a temperatura, intensidade do campo alternante, etc... estará diretamente relacionada com as características da interação spin-spin e spin-rede que estejam presentes. Perceba ainda que a interação spin-spin não se limita apenas aos spins localizados excitados na transição, mas podem também estar relacionados ao acoplamento deste spins localizados com os spins dos elétrons de condução. No entanto, neste último caso, os elétrons de condução irão, em geral, entregar energia para a rede, e estarão, de fato, participando da relaxação spin-rede.

Ponto igualmente importante é que spins em sólidos não são spins livres. Estes estão sujeitos a ação de um campo dipolar, devido a interação com os demais spins e a interação de troca, pela proximidade com outros elétrons. Estes efeitos dão origem a pequenos campos internos que levam a uma dispersão de frequências no sítio de um dado spin. Em sistemas dito diluídos, este efeito de campo interno resulta apenas na largura de linha da ressonância. Já em sistemas concentrados, a dinâmica do spin pode ser altamente influenciada por estes efeito de campo interno.

As definições de sistemas diluídos e concentrados está intrinsecamente ligada as tempos característicos dos processos de relaxação spin-rede e spin-spin. De modo geral, se um dado spin

troca energia com a rede mais rapidamente do que o tempo necessário para o estabelecimento da interação spin-spin, o sistema estará num regime diluído.

Estes pontos são tratados na literatura de maneira extensiva. Para tal recomendamos as referências [7, 23, 38, 39]. Nas próximas sub-seções apenas faremos uma coletânea de alguns resultados importantes e aproveitaremos para fazer alguns comentários sobre a nossa instrumentação.

### 1.4.1 Forma de linha

Em um experimento de ressonância, um spin em um sólido não está sujeito apenas ao campo  $H_0\hat{z}$  aplicado, mas também às contribuições devido ao campo gerado pelos spins vizinhos. Estes produzem pequenas contribuições ao campo  $H_0$  que levam os spins a precessarem em frequências levemente diferentes da frequência  $\omega_0 = \gamma H_0$  ( $\gamma$  é o fator giromagnético). Desta maneira, a remoção do campo alternante leva os spins a perderem rapidamente coerência de fase. O quão rápido esta coerência é perdida é relacionada com o tempo de relaxação spin-spin  $T_2$ . Este tempo de relaxação está relacionado com a dispersão  $\Delta\omega$  das frequências em torno de  $H_0$ .

$$T_2 \sim \frac{1}{\gamma\Delta\omega}$$

Por outro lado, o tempo que controla o retorno do spin a seu estado de inicial é dado por um tempo  $T_1$  que caracteriza a relaxação spin-rede. Isto é apenas o reflexo que, de maneira a novamente alcançar uma situação de equilíbrio, não é suficiente que o sistema de spin distribua sua energia apenas internamente (relaxação spin-spin), tendo que, de fato, encontrar um meio para trocar energia com o banho, o que o sistema realiza através da troca de energia com a rede (esta afirmação não é totalmente verdadeira, uma vez que pode ocorrer o fenômeno de *exchange bottleneck*, que é uma situação de equilíbrio, onde a energia fica “engarrafada” no sistema de spins).

Ou seja, em um quadro semi clássico,  $T_1$  é responsável pela variação do ângulo de precessão do spin em torno de seu eixo de equilíbrio, enquanto  $T_2$  expressa as diferentes frequências na qual esta precessão é realizada ou melhor, expressa o “tempo de vida” da coerência de fase do sistema de spins.

Num quadro totalmente semi clássico, tendo em vista a discussão acima, podemos escrever um conjunto de equações fenomenológicas (equações de Bloch) que expressam o comportamento de um vetor de magnetização sob ação de um campo  $H = H_0 + H_1$  onde  $H_0$  é um campo constante e  $H_1$  é o campo alternante, perpendicular a  $H_0$ .

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma(M \times H)_z - \frac{M_z - M_0}{T_1}$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma(M \times H)_y - \frac{M_y}{T_2}$$

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma(M \times H)_x - \frac{M_x}{T_2}$$

A solução deste sistema de equações, para a magnetização transversal, na ausência de saturação, leva a determinação da susceptibilidade do sistema  $\chi = \chi' + i\chi''$ :

$$\chi' = \frac{1}{2}\chi_0\omega_0 T_2 \frac{(\omega_0 - \omega)T_2}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2}$$

$$\chi''(\omega) = \frac{1}{2}\chi_0\omega_0 T_2 \frac{T_2}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2}$$

A absorção da microonda é associada à parte *ac* (imaginária) da susceptibilidade ( $\chi''(\omega)$ ), sendo diretamente proporcional a esta quantidade, o que fica claro observando a seguinte expressão para a potência absorvida  $Z$ :

$$Z = 2\omega\chi'' H_1^2$$

Como veremos, nossas medidas usam técnicas de modulação do sinal de maneira que a derivada da absorção é obtida em lugar da absorção. Os experimentos também são feitos com o campo de microonda constante, variando  $H_0$  até se encontrar a condição de ressonância. Desta maneira ficamos com:

$$\frac{d\chi''}{dH} = \left[ \frac{4\chi_0 H_0}{(\Delta H_{\frac{1}{2}})^2} \right] \frac{\left( \frac{H-H_0}{\frac{1}{2}\Delta H_{\frac{1}{2}}} \right)}{\left[ 1 + \left( \frac{H-H_0}{\frac{1}{2}\Delta H_{\frac{1}{2}}} \right)^2 \right]^2} \quad (1.39)$$

A forma de linha expressa pela equação 1.39 é conhecida "Lorentziana" (*Lorentzian*). O tempo de relaxação  $T_2$  entra diretamente nesta fórmula através da relação  $T_2 = \frac{2}{\gamma\Delta H_{1/2}}$ . No estudo de ESR, na presença de efeitos de *skin depth*, o campo penetrante deve obedecer determinadas condições de contorno que modificam a forma de linha. Nesta situação, efeitos da parte dispersiva são consideráveis e a linha assume a forma de uma Dysoniana (*Dysonian*). Para uma linha Dysoniana, a forma de linha da absorção (não sua derivada) é dado por:

$$A(H) \propto \frac{\Delta H + \alpha(H - H_0)}{(H - H_0)^2 + \Delta H^2} \quad (1.40)$$

Onde em 1.40 o parâmetro  $\alpha$  controla a contribuição da dispersão para a forma linha. Este parâmetro dá a assimetria característica de uma curva Dysoniana ( $\alpha = 0$  para uma Lorentziana).

## 1.4.2 Medidas de ESR

Nossos experimentos foram realizados em um espectrômetro de onda contínua da marca Bruker-Elexsys, com eletroímã de até 20 kOe. O espectrômetro está preparado para se operado em até quatro frequências, sendo que para esta tese usamos apenas as opções de banda X (9.4GHz) e banda Q (34.4GHz).

A cavidade de ressonância para banda X é retangular  $TE_{102}$  e a de banda Q é uma cavidade circular  $TE_{011}$ . Em ambos os casos, portanto, uma frequência fixa é utilizada e o campo  $H_0$  é variado passando pela condição de ressonância dada pela frequência de operação do espectrômetro. Na condição de ressonância, potência de microonda é absorvida pela amostra e a primeira derivada da absorção é registrada como o espectro de ESR.

Esquemáticamente (figura 1.9), um espectrômetro é constituído de uma ponte de microonda, um eletroímã que gera um campo constante mas variável e uma cavidade ressonante. A ponte de microonda produz a radiação de microonda que é transferida a cavidade por um guia de onda. Na cavidade está a amostra, posicionada de maneira a estar sob ação de um campo  $H_0$  mais homogêneo possível (melhor que  $\approx 0.05$  Gauss/cm<sup>3</sup>). A cavidade ressonante é um câmara metálica, desenhada para ressonar na frequência de microonda. Na frequência de ressonância da cavidade, uma onda estacionária é formada e nenhuma potência é refletida da cavidade.

Microondas entram na cavidade através de uma íris, cuja abertura é controlada no experimento. O tamanho da abertura da íris determina a quantidade de microondas entrando e refletindo da cavidade (figura 1.10). A abertura é regulada até que a impedância do guia de onda esteja casada com a da cavidade. Neste ponto, a cavidade está criticamente acoplada. Quando ocorre o fenômeno de ressonância a cavidade deixa de estar criticamente acoplada e radiação é refletida de volta pelo o guia de onda até a ponte de microonda.

Neste ponto começa o sistema de detecção. Nosso espectrômetro usa um esquema de detecção de fase, se valendo da modulação do sinal. Neste esquema, onde o campo magnético  $H_1$  está modulado como uma senóide, a radiação refletida é modulada nesta mesma frequência o que transforma o sinal de ESR numa senóide com uma amplitude proporcional à inclinação do sinal original. O detector então produz um sinal proporcional à amplitude do sinal de

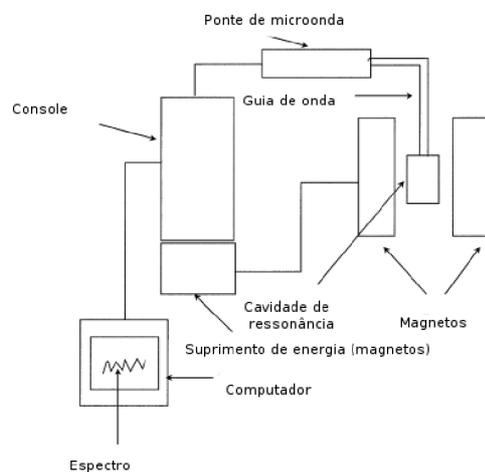


Figura 1.9: Esquema simplificado de um espectrômetro de ESR mostrando os seus principais componentes.

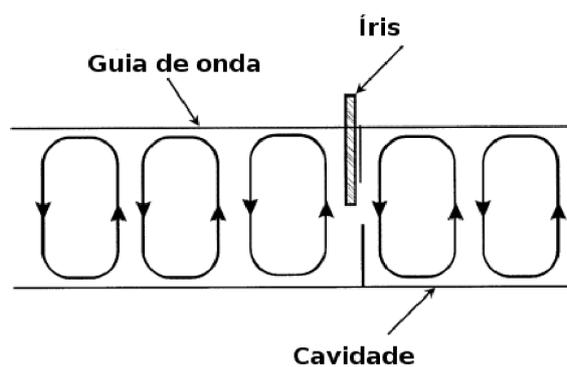


Figura 1.10: Descrição esquemática da atuação da íris para o acoplamento crítico da cavidade.

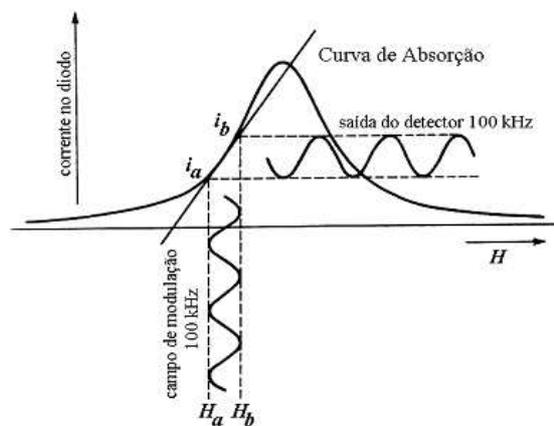


Figura 1.11: Esquema para a detecção por modulação de fase (figura de Urbano RR, Tese de Doutorado, IFGW (2004).

ESR. Isto resulta em um espectro que é a primeira derivada do sinal de absorção. Um sinal de referência é gerada com a mesma fase e frequência do campo de modulação. O detector então compara o sinal de ESR com o sinal de referência e elimina todo sinal que não possui a mesma fase e frequência que o sinal de referência, de maneira a reduzir o ruído da detecção e aumentar a sensibilidade.

# Capítulo 2

## Efeitos de Campo Cristalino em $\text{CeFe}_4\text{P}_{12}$

### 2.1 Introdução

No capítulo 1 discutimos em detalhes a relação da técnica de ESR com o estudo de efeitos de campo cristalino. Ficou claro desta discussão que a utilização de ESR neste contexto é um procedimento clássico, já bem conhecido na literatura. O estudo destes efeitos em *skutterudites*, no entanto, guarda uma importante questão a ser discutida referente a relevância de um novo parâmetro de sexta ordem  $B_6^t$  para a determinação do estado fundamental do sistema. Este parâmetro é utilizado pois a simetria pontual dos estados eletrônicos dos elétrons  $4f$  em *skutterudites* é  $T_h$  não  $O_h$ , como classicamente abordado na literatura [33, 40].

Em geral, assume-se que o campo cristalino dos cinco grupos pontuais cúbicos  $O$ ,  $O_h$ ,  $T$ ,  $T_h$  e  $T_d$  seria descrito por uma única Hamiltoniana, tal qual a apresentada, por exemplo, em Hutching *et al* [33]. Uma análise rigorosa [3] dos invariantes das simetrias tetraédricas ( $T$ ,  $T_h$  e  $T_d$ ) revela, no entanto, que os efeitos de campo cristalino nestas simetrias é melhor descrito pela seguinte Hamiltoniana.

$$H_{CF} = B_4^c(O_4^0 + 5O_4^4) + B_6^c(O_6^0 - 21O_6^4) + B_6^t(O_6^2 - O_6^6), \quad (2.1)$$

Em 2.1 nota-se a presença de novo parâmetro  $B_6^t$ . A presença deste parâmetro é consequência direta da análise rigorosa da simetria e descreve a ausência das operações  $C_4$  e  $C_2'$  [34] nas simetrias tetraédricas. No entanto, mesmo que a presença deste parâmetro não seja questionável, a relevância de seu papel para a compreensão das propriedades físicas do estado fundamental pode ser objeto de discussão

Takegahara *et al* [3] notaram imediatamente que em simetria  $T_h$  o esquema qualitativo

dos níveis de energia não mudaria, mas que novas regras de seleção para os elementos de matrizes estariam presentes. Em particular, eles analisaram o caso do  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  e da técnica de espalhamento de nêutrons, determinando que transições antes proibidas em simetria  $O_h$  estariam presentes em simetria  $T_h$ . Deixaram também evidente que, nesta nova simetria, o dubleto do estado fundamental seria descrito por uma mistura dos dubletos  $\Gamma_6$  e  $\Gamma_7$  da simetria  $O_h$ .

Do ponto de vista experimental, também não era clara a importância de  $B_6^t$  para o entendimento das propriedades físicas na família das *skutterudites*. Muitos resultados foram analisados à luz apenas do esquema clássico de campo cristalino, com razoável acordo com os dados experimentais. No exemplo que estudamos no capítulo introdutório, onde tomamos o  $\text{Ce}^{3+}$  ( $^2F_{\frac{5}{2}}$ ,  $[\text{Xe}]4f^1$ ) não há acoplamento do estado fundamental com este parâmetro ( $(O_6^2 - O_6^6) = 0$ ). Neste sentido, o efeito do  $B_6^t$  em compostos baseados em Ce, numa configuração eletrônica que satisfaça a lei de Hund, seria totalmente mascarado e é ainda razoável supor que seriam desprezíveis para compostos baseados em íons de terra rara com baixo  $J$ .

Não obstante, mesmo em materiais não magnéticos, é bem determinado que a utilização de pequena quantidade de impurezas paramagnéticas diluídas em um dado composto, pode atuar como uma sonda para experimentos de ESR que visam o entendimento das propriedades físicas do composto e não apenas das impurezas [7]. O experimento em temperaturas suficientes baixas ( $T \approx 4.2$  K) poderia trazer importante conhecimento acerca do estado fundamental dos estados eletrônicos neste composto. Temos ainda que a evolução do espectro de ESR com o aumento da temperatura pode trazer também informação completa sobre os níveis de energia do sistema, especialmente se o experimento incluir temperaturas que sejam da ordem de separação dos níveis de energia. Na presença de excitações bem definidas de campo cristalino, esperamos um comportamento do tipo ativado para a evolução da largura de linha do espectro [41, 42].

Nossa investigação se deu sobre o composto  $\text{CeFe}_4\text{P}_{12}$ . Como discutido, este é um material não magnético, com pouca quantidade de portadores na superfície de Fermi. Para o experimento de ESR, usamos pequenas quantidades (da ordem de 2000ppm) de Dy, Er e Yb, que são incorporados ao composto no estado 3+, todos com alto valor de  $J$ , permitindo o acoplamento com o novo parâmetro  $B_6^t$ .

## 2.2 Experimento

Para o experimento, crescemos monocristais de  $\text{Ce}_{1-x}\text{R}_x\text{Fe}_4\text{P}_{12}$  ( $\text{R} = \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}$  com  $x \approx 0.001$ ) em fluxo (excesso) de Sn, como meio para a reação. O material foi preparado em quantidade estequiométrica (com considerável excesso dos elementos dopantes) e submetidos

a tratamento térmico por aproximadamente 20 dias [20]. A pureza da fase das amostras foi checada por difração de raio-X. Estas amostras foram obtidas em colaboração. As faces cristalográficas naturais de crescimento permitem a indentificação direta das principais direções cristalográficas.

As concentrações das amostras foram determinadas pela dependência da magnetização com o campo magnético  $H$  e temperatura  $T$ . Ambas as medidas foram realizadas em um magnetômetro comercial, que se vale de um SQUID para realizar a detecção, de marca Quantum Design. Realizamos medidas de ESR em banda X (9.48 GHz) e Q (34.4 GHz) usando um aparelho comercial Elexsys 500, da marca Bruker. Cada uma das bandas exige a utilização de ressonadores e cavidades específicos para o experimento. Para o controle da temperatura, usamos um controlador digital acoplado a um sistema de fluxo de He, este operado manualmente. O sistema permite medidas no intervalo  $4.2 \lesssim T \lesssim 300$  K, mas os espectros da ressonância foram observados na faixa de temperaturas até  $T \lesssim 50$  K. Os experimentos foram realizados em amostras de diferentes concentrações de cada um dos dopantes.

## 2.3 Resultados

Mostramos os principais resultados destes experimentos nas figuras 2.1, 2.2, 2.3 e 2.4. A figura 2.1 apresenta os espectros obtidos a baixa temperatura evidenciando uma forma de linha Dysoniana, indicativo de efeitos de *skin depth* devido a penetração da microonda em uma superfície metálica, que associamos à condutividade termicamente ativada, tal como determinado para este composto [20].

A figura 2.2 mostra a evolução da largura de linha ( $\Delta H$ ) com a variação da temperatura. Qualitativamente, esta segue um comportamento tal qual esperado para uma relaxação por estados excitados. A figura mostra ainda que o resultado independe da frequência usada no experimento e concentração das amostras. O primeiro ponto é evidência para a ausência de alargamento inhomogêneo enquanto que o segundo assegura que não há efeito na correlação de spins que possam atuar na largura de linha. Os resultados embasam a utilização de um modelo de relaxação spin rede mediado por fônons, envolvendo estados excitados de campo cristalino [41, 42].

O experimento com a amostra R = Yb mostra uma largura de linha praticamente independente da temperatura com uma largura residual  $\Delta H_{T=0} = 8(2)$  Oe (estes resultados são apresentados em detalhe no capítulo 3). Os valores de  $g$  e degenerescências dos respectivos estados fundamentais estão anotados na tabela 2.1.

Na figura 2.3, mostramos o comportamento da intensidade normalizada,  $\chi_{ESR}(T)/\chi_{ESR}(4.2K)$ ,

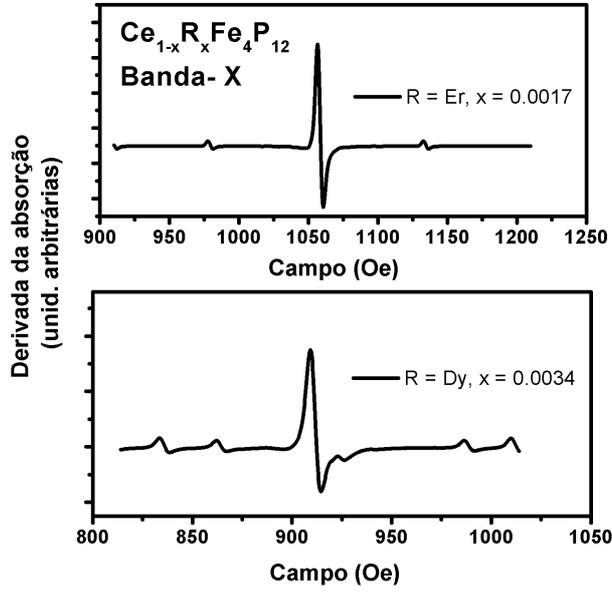


Figura 2.1: Espectros de banda X obtidos a  $T = 4.2$  K.

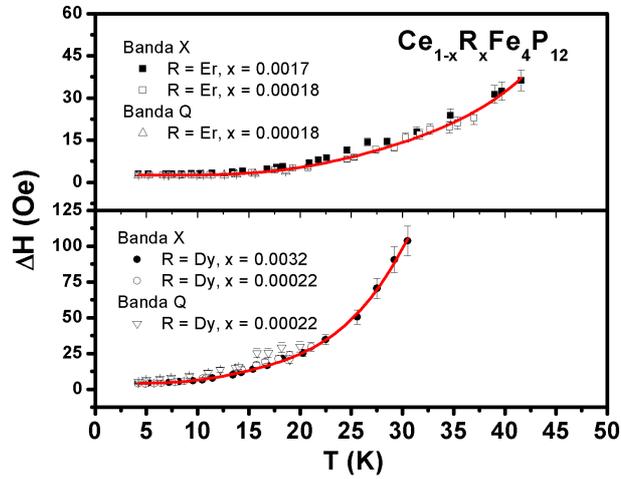


Figura 2.2: Evolução da largura de linha  $\Delta H$  com a variação da temperatura, dos espectros obtidos para diferentes concentrações e em diferentes frequências. A linha sólida representa o ajuste obtido para o comportamento de  $\Delta H$  em um modelo para relaxação via estados excitados (ver texto). Os seguintes parâmetros foram obtidos  $a = 4.0(4)$  Oe,  $\Delta_1 = 40(8)$  K,  $\Delta_2 = 135(30)$  K,  $c_1 = 0.0015(2)$  Oe/K<sup>3</sup>,  $c_2 = 0.0020(2)$  Oe/K<sup>3</sup>, e para Er:  $a = 3.3(3)$  Oe,  $\Delta_1 = 85(15)$  K,  $\Delta_2 = 300(100)$  K,  $c_1 = 0.0003(1)$  Oe/K<sup>3</sup>,  $c_2 = 0.0002(1)$  Oe/K<sup>3</sup>.

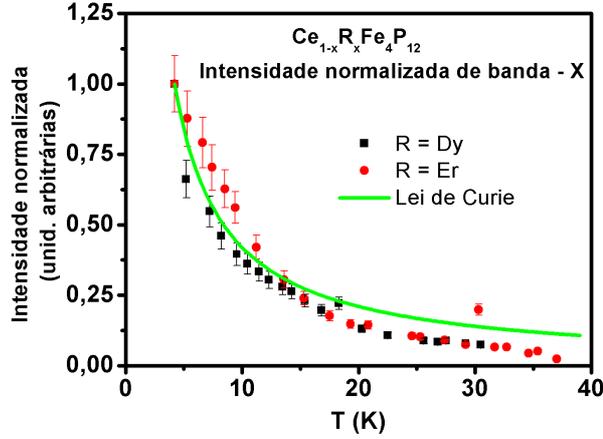


Figura 2.3: Intensidades normalizadas ( $\chi_{ESR}$ ) a  $T = 4.2$  K para os experimentos com amostras de Er e Dy em banda X. A linha sólida compara os resultados com o esperado para uma lei de Curie ( $\propto 1/T$ ).

e uma comparação com a lei de Curie. O resultado sugere que a ressonância advém de um estado localizado associado ao multipletto  $J$  separado pelos efeitos de campo cristalino. As análises foram feitas para as ressonâncias dos isótopos de  $R^{3+}$  para os quais  $I = 0$  mas os espectros devido aos demais isótopos (estrutura hiperfina) também foram observados. Este é outro indicativo do acima exposto em relação ao comportamento de sistemas localizados.

A figura 2.4 traz os resultados para o estudo de magnetização em função do campo e também evidencia comportamento de spins paramagnéticos localizados. As linhas tracejadas são obtidas utilizando-se o estudo que discutimos na introdução para os efeitos do campo cristalino sob a magnetização. Na tabela 2.1 listamos os parâmetros utilizados que foram determinados neste experimento. No restante do capítulo discutimos estes resultados e como obter estes parâmetros.

## 2.4 Discussão

A análise dos nossos resultados se inicia ao incluirmos na Hamiltonia da eq 2.1 a interação Zeeman  $g_J\mu_B H \cdot J$ . Em seguida, re-escrevemos a equação separando os termos de quarta e sexta ordem (cúbico e tetraédrico), obtendo:

$$H_{CF} = B_4^c O_4^c + B_6^c O_6^c + B_6^t O_6^t + g_J \mu_B H \cdot J \quad (2.2)$$

$$O_4^c = (O_4^0 + 5O_4^4)$$

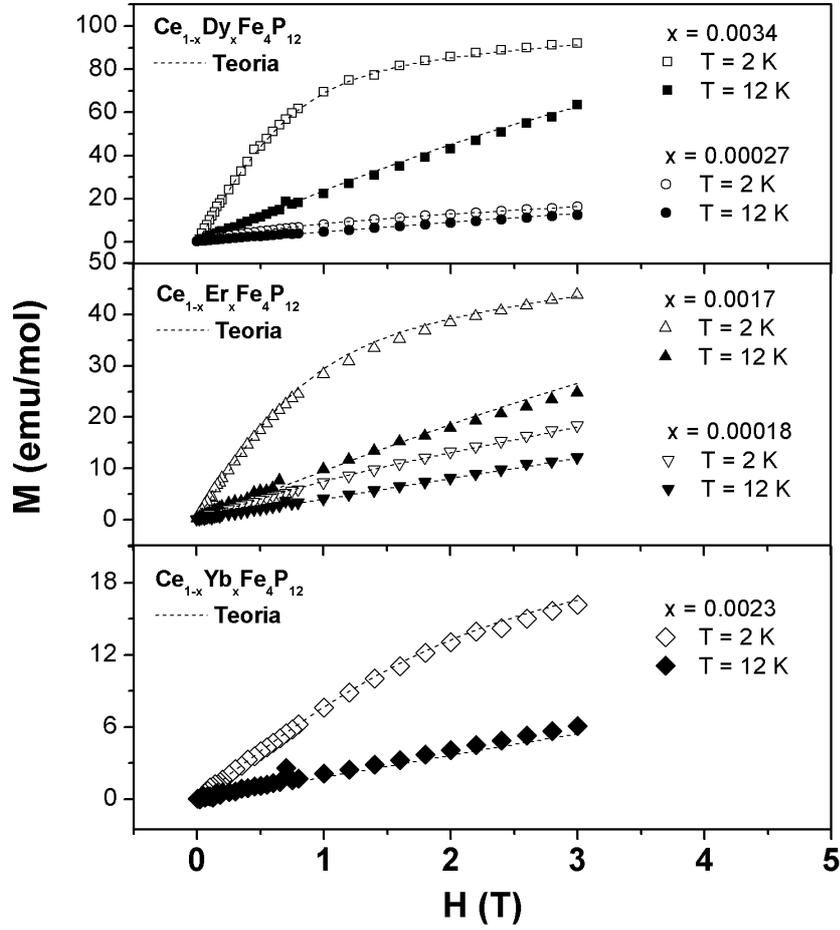


Figura 2.4: Medidas de magnetização dos íons  $Dy^{3+}$ ,  $Er^{3+}$  e  $Yb^{3+}$  em  $Ce_{1-x}R_xFe_4P_{12}$  ( $R = Dy, Er, Yb$ ) como função do campo. Os pontos são obtidos após rigorosa análise para subtração da contribuição suporte de medição e também do composto  $CeFe_4P_{12}$ , medido separadamente. As linhas tracejadas são curvas teóricas obtidas pela análise de campo cristalino (ver discussão).

Tabela 2.1: ESR e parâmetros de campo cristalino para  $Ce_{1-x}R_xFe_4P_{12}$  ( $R = Nd, Dy, Er, Yb$ ). A degenerescência do estado fundamental é denotada por “gsd” e “Anis” denota um estado fundamental anisotrópico. O símbolo (\*) denota um resultados obtido pelos dados para o  $Dy^{3+}$

$R^{3+}$	gsd	$g_{exp.}$	$g_{calc.}$	x	y	$W[K]$	$B_4^e[mK]$	$B_6^e[mK]$	$B_6^t[mK]$
$Nd^{3+}$	4	Anis.	Anis.	-0.566	0.00	< 0	> 0	< 0	0.00
$Dy^{3+}$	2	7.438(7)	7.43(3)	0.32	0.40	0.92(16)	2.9(6)	0.027(6)	0.28(6)
$Er^{3+}$	2	6.408(3)	6.40(6)	-0.16	0.45	1.6(3)	-2.3(5)	0.053(10)	0.54(10)
$Yb^{3+}$	2	2.575(2)	2.6(1)	0.54	0.08	7(2)*	58(17)	2.3(7)	24(7)

$$O_6^c = (O_6^0 - 21O_6^4)$$

$$O_6^t = (O_6^2 - O_6^6)$$

Os  $B_4^c$ ,  $B_6^c$  e  $B_6^t$  são então re-escritos em termos de parâmetros  $x$ ,  $y$ , e  $W$  da seguinte maneira:  $B_4^c = (1 - |y|)xW/F_4^0$ ,  $B_6^c = (1 - |y|)(1 - |x|)W/F_6^0$  and  $B_6^t = yW/F_6^2$ , onde os coeficientes  $F_m^n$  estão tabelados na Ref [33]. Nesta nova parametrização, a eq 2.2 é escrita como:

$$H_{CFZ} = W \left\{ (1 - |y|) \left[ x \frac{O_4^c}{F_4^0} + (1 - |x|) \frac{O_6^c}{F_6^0} \right] + y \frac{O_6^t}{F_6^2} \right\} + g_{J\mu_B} \mathbf{H} \cdot \mathbf{J} \quad (2.3)$$

Nesta parametrização, a relação entre os diferentes parâmetros de campo cristalino está expressa no intervalo  $(-1 \leq x \leq 1)$  e  $(-1 \leq y \leq 1)$  e a constante  $W$  é a unidade na qual as energias de 2.3 são determinadas. Os auto estados e auto valores de 2.3 são calculados diretamente por sua diagonalização e o fazemos para campos baixos. Deste cálculo, resultam estados e auto-valores que são função dos parâmetros  $x$  e  $y$ . Com referência a nossa discussão anterior, na introdução desta tese, calculamos os valores  $g_{eff} = |2g_J \langle \Gamma_i | S_z | \Gamma_i \rangle|$ . Fica claro que, uma vez que os estados  $|\Gamma_i\rangle$  são função de  $x$  e de  $y$ , os valores de  $g_{eff}$  obtidos desta forma, também o serão.

Perceba que em 2.3 para  $y=0$  a Hamiltonia se reduz àquela do sistema cúbico. Este é um método simples para checar os resultados de nossa análise. Fica claro, portanto, que  $y$  descreve, em nossa parametrização, o grau de mistura dos estados  $\Gamma_6$  e  $\Gamma_7$  da simetria cúbica provocado pelo parâmetro  $B_6^t$ . Esta análise introduz ainda que, em simetria  $T_h$ , o valor de  $g_{eff}$  não é único, sendo determinado pelos valores de  $x$  e  $y$ . Em sistemas reais, isto significa que, a depender dos elementos que constituem a gaiola, teremos diferentes valores de  $g_{eff}$  associado ao íon de terra rara no interior da mesma.

Apresentamos os resultados desta análise nas figuras 2.5 e 2.6. O valores esperados para os dubletos  $\Gamma_6$  e  $\Gamma_7$ , do  $Er^{3+}$  em simetria cúbica são, respectivamente, 6.00 e 6.80. Estes, portanto, diferem consideravelmente do valor obtido 6.408(3). O estado fundamental do  $Er^{3+}$  em  $CeFe_4P_{12}$  corresponde a um estado onde  $y \neq 0$ . Isto significa que o parâmetro  $B_6^t$  tem grande influência no entendimento da natureza deste estado fundamental.

Para o  $Dy^{3+}$  e  $Yb^{3+}$  o valor de  $g_{eff}$  para o estado  $\Gamma_6$  são 6.666 e 2.666 respectivamente e para o  $\Gamma_7$  são 7.555 e 3.428. Estes valores também são razoavelmente diferentes daqueles obtidos no experimento. Em particular, a diferença é ainda maior ao se considerar que dado os valores obtidos de campo cristalino (sem considerar  $B_6^t$ ), o estado fundamental esperado é o  $\Gamma_7$ . A tabela 2.2 mostra  $g - shift$  ( $\Delta g$ ) que são causados por este novo parâmetro. Pode-

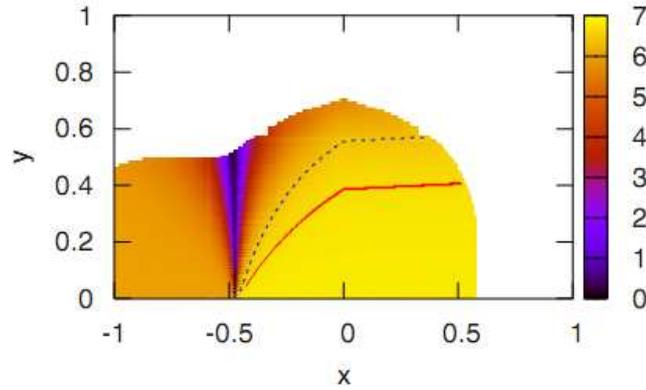


Figura 2.5: Valores de  $x$  e  $y$  correspondentes ao valor obtido de  $g_{eff}$  para os íons de  $Dy^{3+}$  ( $J = 15/2$ ,  $g_J = 4/3$  e  $W > 0$ ) e  $Er^{3+}$  ( $J = 15/2$ ,  $g_J = 6/5$  e  $W > 0$ ), expressos pelas linhas sólida vermelha e tracejada azul, respectivamente.

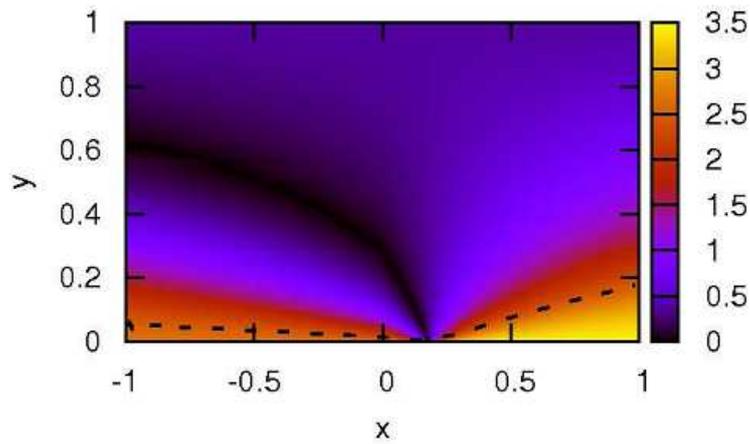


Figura 2.6: Valores de  $x$  e  $y$  correspondentes ao valor obtido de  $g_{eff}$  para os íons de  $Yb^{3+}$  ( $J = 7/2$ ,  $g_J = 8/7$  e  $W > 0$ ) expressos pela linha tracejada preta.

Tabela 2.2: Mudança de  $g_{eff}$  com referência ao estado  $\Gamma_7$  da simetria cúbica.

$R^{3+}$	$g_{eff} (y = 0)$	$g_{exp}$	$\Delta g$
$Dy^{3+}$	68/9	7.438(7)	-0.117(5)
$Er^{3+}$	34/5	6.408(3)	-0.392(3)
$Yb^{3+}$	24/7	2.575(2)	-0.853(7)

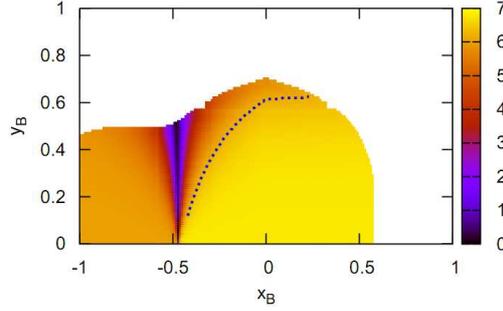


Figura 2.7: Valores de  $x$  e  $y$  correspondentes ao valor obtido de  $g_{eff}$  para os íons de  $Er^{3+}$  ( $J = 15/2$ ,  $g_J = 6/7$  e  $W > 0$ ) expressos pela linha tracejada azul no composto  $Er_{0.15}CoSb_3$ . A figura ilustra a generalidade do método e ainda demonstra nossa afirmação que os valores de  $g_{eff}$  em simetria  $T_h$  dependem do parâmetros de campo cristalino

mos afirmar que os valores listados para  $\Delta g$  são grandes quando comparamos com aqueles encontrados em outros fenômenos, como o  $\Delta g$  devido ao efeito de polarização dos elétrons de condução [23], que ocorre por via da interação de troca entre os spins dos elétrons localizados e dos elétrons de condução. Desta maneira, nossos resultados chamam atenção para o cuidado necessário ao analisar experimentos de ESR em sistemas metálicos com simetria  $T_h$ .

Na figura 2.7 trazemos o resultado para o estudo da ressonância do  $Er^{3+}$  na *skutterudite* semi preenchida  $Er_{0.15}CoSb_3$ . Perceba, que o valor  $g_{eff} = 6.21(5)$  difere tanto dos valores esperados para simetria cúbica, quanto dos valores obtidos neste experimento. O resultado da figura 2.7, portanto, traz evidência que o  $B_6^t$  tem importante papel na família das *skutterudites* e que o nosso método de análise tem aplicação bastante geral.

Nas equações 2.2 e 2.3 os parâmetros  $B_n^m$  expressam valores efetivos de campo cristalino que dependem do momento angular  $J$  do íon  $R$  em questão. Eles se relacionam com os reais parâmetros de campo cristalino  $A_n^m$ , definidos no espaço real, pela expressão  $B_n^m = \langle r^n \rangle \theta_n A_n^m$ , onde  $\langle r^n \rangle$  é a média do raio iônico elevado a  $n$ -ésima potência e  $\theta_n$  é um fator geométrico, que aparece devido a adição do momento angular. Se os íons  $R^{3+}$  de diferente  $J$  não causam, comparativamente, grandes distorções da rede, os valores reais de campo cristalino devem ser aproximadamente os mesmos para os casos estudados. Esta é uma aproximação importante, com a qual acreditamos poder contar dada as pequenas concentrações de dopantes que usamos

neste trabalho.

Neste sentido, podemos relacionar os diferentes  $B_n^m$  pelas seguinte equação:

$$\frac{B_n^m(\mathbf{R}_1)}{\langle r^n(\mathbf{R}_1) \rangle \theta_n(\mathbf{R}_1)} = \frac{B_n^m(\mathbf{R}_2)}{\langle r^n(\mathbf{R}_2) \rangle \theta_n(\mathbf{R}_2)} \quad (2.4)$$

e definindo novos parâmetros como se segue:

$$\begin{aligned} \beta &= \frac{\langle r^4(\mathbf{R}_2) \rangle \langle r^6(\mathbf{R}_1) \rangle}{\langle r^6(\mathbf{R}_2) \rangle \langle r^4(\mathbf{R}_1) \rangle} \\ \delta &= \frac{\langle r^6(\mathbf{R}_1) \rangle}{\langle r^6(\mathbf{R}_2) \rangle} \\ \xi &= \frac{\theta_4(\mathbf{R}_2) \theta_6(\mathbf{R}_1) F_6^0(\mathbf{R}_1) F_4^0(\mathbf{R}_2)}{\theta_4(\mathbf{R}_1) \theta_6(\mathbf{R}_2) F_6^0(\mathbf{R}_2) F_4^0(\mathbf{R}_1)} \\ \gamma &= \frac{F_6^0(\mathbf{R}_1) F_6^2(\mathbf{R}_2)}{F_6^0(\mathbf{R}_2) F_6^2(\mathbf{R}_1)} \\ \eta &= \frac{F_6^2(\mathbf{R}_1) \theta_6(\mathbf{R}_1)}{F_6^2(\mathbf{R}_2) \theta_6(\mathbf{R}_2)} \end{aligned}$$

Podemos prontamente estabelecer relações entre os parâmetros  $x$ ,  $y$ , e  $W$  ( $x_1$ ,  $y_1$ ,  $W_1$  e  $x_2$ ,  $y_2$ ,  $W_2$ ) de diferentes íons  $R$ .

$$\begin{aligned} x_2 &= \frac{\xi\beta}{1 - (1 - |\xi\beta|)^{|x_1|}} x_1 \\ y_2 &= \left[ 1 + \frac{(1 - |x_1|)(1 - y_1)}{\gamma y_1 (1 - \left| \frac{\xi\beta x_1}{1 - (1 - |\xi\beta|)^{|x_1|}} \right|)} \right]^{-1} \end{aligned} \quad (2.5)$$

$$W_2 = \eta\delta W_1 \left[ y_1 + \frac{(1 - |x_1|)(1 - y_1)}{\gamma (1 - \left| \frac{\xi\beta x_1}{1 - (1 - |\xi\beta|)^{|x_1|}} \right|)} \right]^{-1} \quad (2.6)$$

Notemos que  $\eta$ ,  $\xi$  e  $\gamma$  são fatores geométrico cujos valores são tabelados (mais uma vez nos referimos a Hutchings [33]). No entanto, os parâmetros  $\beta$  e  $\delta$  dependem dos valores numéricos de  $\langle r^n(R) \rangle$ . Aqui, fazemos uma segunda importante aproximação em nossa discussão e usamos os valores tabelados para o íon livre, conforme obtido em Watson *et al* [43]. É fato que estes valores diferem dos valores esperados para estes íons em um dado composto, mas, em geral, estima-se que esta variação não é maior que 5%.

Para determinarmos os valores de  $B_n^m$  usamos as equações 2.4, 2.5 e 2.6 e analisamos o lugar geométrico determinado pelos valores de  $x$  e  $y$  nas figuras 2.5 e 2.6. Estes valores

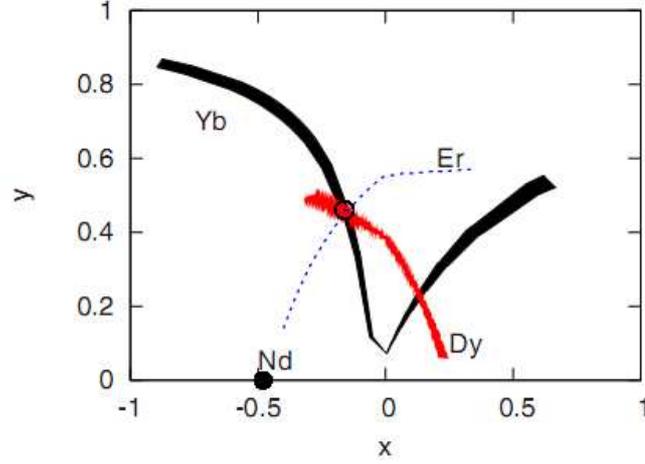


Figura 2.8: Conjunto de valores de  $x$  e  $y$ , correspondentes aos valores obtidos de  $g_{eff}$  para estado fundamental dos íons  $R^{3+}$ . Os valores estão representados no espaço  $(x,y)$  correspondente ao  $Er^{3+}$  ( $J = 15/2$ ,  $g_J = 6/7$  e  $W > 0$ ). O círculo aberto denota o ponto de intersecção dos diferentes conjuntos de valores.

são colocados em um gráfico definido em um espaço renormalizado de parâmetros  $x$  e  $y$ . Este procedimento, determina um ponto  $(x^i, y^i)$  de intersecção para os distintos conjuntos  $(x,y)$  associados aos diferentes íons. Os pontos são novamente re-transformados e os valores resultantes são utilizados nas equações 2.4, 2.5 e 2.6.

A figura 2.8 ilustra este procedimento tomando como base o espaço de valores  $(x,y)$  do  $Er^{3+}$ . Interessante notar que os resultados para  $R=Nd$  não satisfazem esta relação. É provável que  $Nd$  induza grandes distorções em seu ambiente local, e nossas hipóteses anteriores não seriam válidas. Do ponto de vista fundamental, o que a figura 2.8 ilustra é que os elementos de matriz do campo cristalino são iguais para todos os íons de diferentes origens a menos de alguns fatores geométricos, que controlam o acoplamento deste íons com o campo cristalino. Este fatores geométricos dependem unicamente dos valores de  $J$  de cada íon. Neste sentido, afirmamos que a figura 2.8 expressa o teorema Wigner-Eckart [37].

Um outro caminho para a determinação da escala de energia do sistema e por consequência dos  $B_n^m$  pode ser obtido pela análise dos dados de figura 2.2. Para tal, ajustamos nossos dados experimentais a um modelo de relaxação por estados excitados de campo cristalino, onde a relaxação dos momentos localizados se dá por um acoplamento com fónons entre os diferentes níveis de energia. Considerando os dois primeiros estados excitados escrevemos

$$\Delta H = a + c_1 \frac{\Delta_1^3}{[e^{\Delta_1/kT} - 1]} + c_2 \frac{\Delta_2^3}{[e^{\Delta_2/kT} - 1]} \quad (2.7)$$

Onde em 2.7 as constantes  $\Delta_1$  e  $\Delta_2$  expressam, respectivamente, a separação dos primeiro

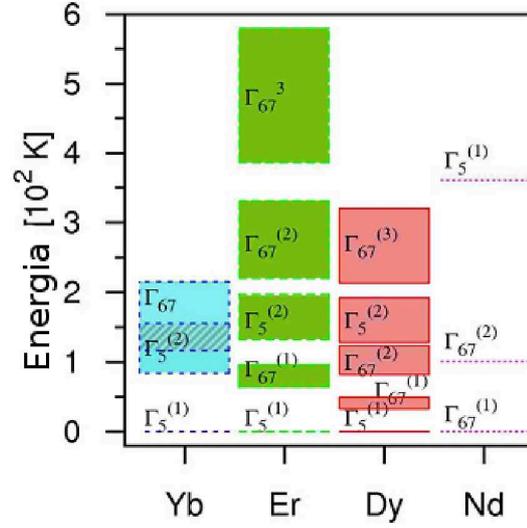


Figura 2.9: Níveis de energia de campo cristalino para os íons  $R^{3+}$  estudados. Para o íon de Nd usamos um valor arbitrário  $W = -5K$ . O tamanho das caixas coloridas expressa a incerteza do níveis de energia

e segundo estados excitados do estado fundamental. Os parâmetros obtidos são listados na figura 2.2. Os parâmetros  $\Delta_1$  e  $\Delta_2$  e  $(x,y)$  obtidos do procedimento anterior, são utilizados para determinar  $W$  e, em seguida,  $B_n^m$ , que listamos na tabela 2.1. Dentro das incertezas experimentais e teóricas, os dois métodos levam ao mesmo resultado.

Destes dois procedimentos, extraímos os valores para os parâmetros reais de campo cristalino  $A_n^m$ :

$$\begin{aligned}
 A_4^c &\cong -33(10)K/a_0^4, \\
 A_6^c &\cong 4(1)K/a_0^6, \\
 A_6^t &\cong 44(15)K/a_0^6,
 \end{aligned} \tag{2.8}$$

onde  $a_0$  é o raio de Bohr. Os nossos resultados são verificados calculando a magnetização esperada para estes valores de campo cristalino e comparando o resultado dos nossos dados experimentais, conforme apresentado na figura 2.4.

Na figura 2.9 apresentamos os resultados para os níveis de energia. Uma vez que a largura de linha do  $Yb^{3+}$  é praticamente constante ao longo do intervalo de temperatura estudado, usamos as relações acima e os resultados para o Dy (ou Er) para calcular  $W_{Yb}$ .

## 2.5 Conclusão

Nosso trabalho apresentou uma sistemática para a determinação dos parâmetros de campo cristalino para sistemas com simetria  $T_h$  diretamente de um experimento de ESR. Nossa técnica necessita de pouca quantidade de amostra e sua dificuldade está centrada no processo de fabricação de amostras com pequenas quantidade de dopantes, o que nossa experiência mostrou que, de fato, não se trata de algo realmente simples.

O composto  $\text{CeFe}_4\text{P}_{12}$  é entendido como um sistema Kondo isolante. O *gap* devido a hibridização dos estados do  $\text{Ce}^{3+}$  é singularmente grande, estimado em 1500K. Desta maneira, consideramos que a relaxação por elétrons de condução e ainda um *g-shift*, devido ao efeito da interação de troca entre os spins localizados e os spins destes elétrons, está suprimida. A ausência da relaxação por elétrons de condução foi determinada em nosso experimento, conforme explicito na figura 2.2.

Assim, consideramos que todo o desvio de  $g_{eff}$  com referência ao esperado em um sistema cúbico, é devido ao efeito do novo parâmetro  $B_n^m$ , que surge como uma necessidade em descrever corretamente a simetria  $T_h$ , presente nestes sistemas. Parâmetros de campo cristalino, determinados a partir desta hipótese, foram utilizados em uma comparação com experimentos de magnetização e o acordo é bastante satisfatório.

Nosso experimento indica que grande cuidado deve ser tomado ao estudar efeitos de campo cristalino em simetria  $T_h$  e, em particular, que grande cuidado deve ser tomado ao analisar o *g-shift* que pode ocorrer em *skutterudites* metálicas, uma vez que os efeitos aqui observados, devido a simetria, podem camuflar totalmente os efeitos da interação de troca entre spins dos elétrons localizados e os spins dos elétrons de condução.

## 2.6 Artigos relacionados

1. Direct determination of the crystal field parameters of Dy, Er and Yb impurities in the skutterudite compound  $\text{CeFe}_4\text{P}_{12}$  by Electron Spin Resonance. Physical Review B 78, 174428 (2008).
2. ESR determination of the crystal field parameters of Nd, Dy, Er, and Yb doped skutterudite  $\text{CeFe}_4\text{P}_{12}$ . Physica B 404, p 3281-3284 (2009).
3. The g-value of  $\text{Er}^{3+}$  doped unfilled skutterudite  $\text{CoSb}_3$  ( $T_h$ ) reveals the existence of an additional sixth order term in the crystal field Hamiltonian. Physica B 404, p 3035-3037 (2009).

# Capítulo 3

## *Rattling modes* em $\text{Ce}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Fe}_4\text{P}_{12}$

### 3.1 Introdução

A compreensão dos efeitos de campo cristalino em *skutterudites*, uma contribuição desta tese que apresentamos no capítulo anterior, nos permitiu conjecturar sobre a possibilidade de mapear inomogeneidades de campo cristalino decorrentes dos chamados *rattling modes*.

Como discutido em nosso capítulo introdutório, estes *rattling modes* estão associados a dinâmica dos íons de terra rara no interior das gaiolas presentes na estrutura das *skutterudites*. É objeto de grande discussão na literatura até que ponto estes íons desempenham excursões livres e/ou fracamente correlacionadas, sendo estas fruto apenas de sua fraca ligação química com os elementos que constituem a gaiola. O comportamento destes íons pode ter grande importância tanto do ponto de vista dos fundamentos dos diversos potenciais locais ao qual ele está sujeito e também em seu papel ao promover um cenário favorável à utilização das *skutterudites* para aplicações em dispositivos termoelétricos.

No primeiro caso, conjectura-se que a dinâmica destes íons pode atuar como um possível mecanismo para o surgimento de fenômenos tipicamente relacionada a física de sistemas eletrônicos fortemente correlacionados, que são apresentados por esta família de compostos. Neste sentido, uma investigação do potencial local destes íons pode revelar diferentes rotas para o entendimento destes fenômenos [4].

Para a aplicação na construção de dispositivos termoelétricos, entende-se que esta dinâmica pode induzir fónons estranhos ao espectro de fónons associados às gaiolas, estes definidos como os fónons de Debye do sistema. Os novos fónons podem promover o espalhamento destes fónons de Debye, baixando a condutividade térmica. No contexto de um *rattling* descorrelacionado, este mecanismo não atua em propriedades eletrônicas e, portanto, promove o aumento da figura de mérito  $ZT$  conforme fica claro pela nossa discussão no capítulo introdutório [2].

Em geral, esta dinâmica é descrita como um fónon de Einstein, cenário no qual o íon está sujeito a um potencial harmônico. Sua dinâmica é totalmente caracterizada por sua frequência (única) de vibração  $\omega_E$ , comumente expressa em unidade de temperatura  $\theta_E$ . Este cenário é compatível com muitos resultados experimentais quando se realizam estudos de preenchimento e são medidos várias grandezas, como calor específico e condutividade térmica [2]. É bem conhecido, no entanto, que um Hamiltoniano que contenha apenas termos quadráticos para a energia dos fónons não pode descrever um processo de espalhamento fónon fónon, o que certamente já é uma grande dificuldade para este cenário.

No capítulo anterior, apresentamos nosso experimento onde sondamos a evolução do espectro de ESR de várias impurezas de íons de terra rara em  $\text{CeFe}_4\text{P}_{12}$ . Fomos capazes de entender o papel de um novo parâmetro de campo cristalino  $B_n^m$  na determinação do estado fundamental destes íons e no entendimento dos efeitos de campo cristalino. Neste capítulo, nos concentramos na evolução do espectro do íon de  $\text{Yb}^{3+}$ . Mostramos que com aumento da temperatura, surge uma segunda ressonância que se separa da linha que observamos para  $T = 4.2$  K. Esta nova ressonância tem um comportamento único que associamos à dinâmica do íon de  $\text{Yb}^{3+}$  no interior da gaiola.

## 3.2 Experimento

Para o experimento, foram utilizados uma série de monocristais de  $\text{Ce}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Fe}_4\text{P}_{12}$  ( $x \leq 0.003$ ) crescidos usando um excesso (fluxo) de Sn [20]. Os elementos foram separados em quantidade estequiométrica mas um excesso do elemento dopante foi utilizado. As concentrações finais de Yb foram checadas pela dependência da magnetização com o campo  $H$  e temperatura  $T$ . Estas medidas foram tomadas em um magnetômetro comercial da marca Quantum Design, que se utiliza de um Squid para a detecção da magnetização. Estas amostras foram obtidas em colaboração. As faces cristalográficas naturais de crescimento permitem a identificação direta das principais direções cristalográficas. Além das amostras obtidas em colaboração, fizemos uma fornada para o estudo da ressonância do espectro de pó.

As medidas de ESR foram feitas em um espectrômetro Bruker Elexsys nas frequências da banda X ( $\approx 9.4$  GHz) e Q ( $\approx 34.4$  GHz). Nestes experimentos, ressonadores e cavidades apropriadas a cada uma das frequências foram utilizados. O experimento foi feito sob amostras monocristalinas mas também sob amostras em pó. O pó foi obtido após peneirar pedaços esmagados das amostras monocristalinas. O experimento se deu no intervalo de temperatura  $4.2 \lesssim T \lesssim 50$  K em ambas as bandas. Para banda X, utilizamos um criostato e sistemas de bombas específicos para acessar temperaturas mais baixas, da ordem de  $T \approx 2$  K. A temper-

atura foi controlada por um sistema de fluxo de gás He (controlado manualmente) ligado a um controlador digital de temperatura. O espectro do isótopo  $^{170}\text{Yb}^{3+}$  ( $I = 0$ ) consiste da superposição de uma linha fina e de uma linha larga, levemente deslocada em relação a primeira. Nas amostras monocristalinas estas linhas apresentavam uma forma metálica (Dysoniana) e para as amostras em pó não foi observado efeito de *skin depth*, como é esperado, e a forma observada é simétrica (Lorentziana).

### 3.3 Resultados

As figuras 3.1(a)-(b) apresentam uma seleção de alguns espectros de ESR do isótopo  $^{170}\text{Yb}^{3+}$  ( $I = 0$ ) obtidos para banda X e banda Q, em um experimento em um único monocristal de  $\text{Ce}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Fe}_4\text{P}_{12}$  ( $x \approx 0.0023$ ). Com o crescimento de  $T$ , a linha única observada a baixa temperatura evolui para o aparecimento de uma segunda linha e o espectro passa a consistir de uma linha fina e de uma linha larga. A baixa temperatura, os valores de  $g$  para as linhas fina e larga são essencialmente o mesmo:  $g = 2.57$  que, como notado no capítulo anterior, é diferente dos valores esperados para os dubletos  $\Gamma_6$  e  $\Gamma_7$  da simetria cúbica  $O_h$ .

Em banda X, o espectro para a linha fina apresenta toda a estrutura hiperfina dos isótopos  $^{170}\text{Yb}^{3+}$ ,  $^{171}\text{Yb}^{3+}$  ( $I = \frac{1}{2}$ ),  $^{173}\text{Yb}^{3+}$  ( $I = \frac{5}{2}$ ), o que confirma que o espectro observado é devido aos íons de  $\text{Yb}^{3+}$ . Pela separação da estrutura hiperfina, a constante  $A$  da interação hiperfina pode ser obtida para cada um dos casos:  $^{171}A = 440(10)\text{Oe}$  e  $^{173}A = 120(3)\text{Oe}$ . Estes valores apresentam uma diminuição de 20% em relação ao espectro obtido para o estado fundamental do  $\text{Yb}^{3+}$  em sistemas cúbicos [7]. A estrutura hiperfina associada a linha larga não foi observada.

As figuras 3.2(a)-(b) mostram, respectivamente, a evolução dos valores de  $g$  e da largura de linha  $\Delta H$ , das linhas fina e larga, discutidas acima. Além da análise do espectro do monocristal, também apresentamos nesta figura os resultados devido ao espectro da amostra em pó. Chamamos atenção para os seguintes aspectos de interesse: i) para o sítio correspondente à linha fina, o valor de  $g$  independe da temperatura e  $\Delta H$  independe da frequência; ii) para o sítio associada à linha larga, o valor de  $g$  claramente depende da temperatura e  $\Delta H$  também depende claramente da frequência. iii)  $\Delta H$  para a linha larga da amostra em pó é ligeiramente maior do que o encontrado no monocristal, enquanto a linha fina apresenta, praticamente, os mesmo valores. No mais, os resultados para a amostra em pó concordam com os resultados para o monocristal; iv) dentro dos limites do experimento, o espectro de ESR é isotrópico; v) o quadro da figura 3.2(a) mostra que a mudança relativa da largura linha da linha larga,  $\delta\Delta H/\Delta H$ , escala com a mudança relativa dos valores de  $g$ ,  $\delta g/g$ ; vi) experimentos de saturação mostram que ambas as linhas saturam a baixa temperatura, mas

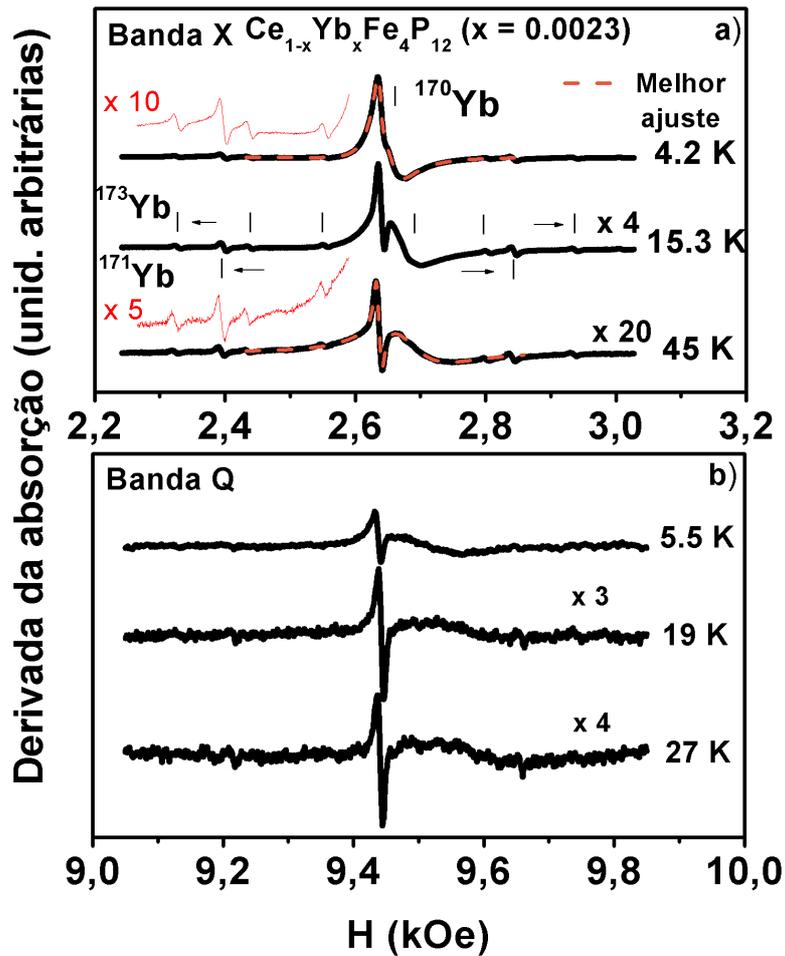


Figura 3.1: Espectros de ESR para o composto  $Ce_{1-x}Yb_xFe_4P_{12}$  ( $x \approx 0.0023$ ) a) Medidas em banda X (9.4 GHz) e b) Medidas em banda Q (34.4 GHz). Ambos espectros mostram claramente a existência de duas linhas de ressonância associada ao  $^{170}Yb^{3+}$ . Em detalhe, mostramos a estrutura hiperfina do espectro, evidenciando uma diminuição de 20% desta grandeza, devido ao efeito da dinâmica do  $Yb^{3+}$  no interior da gaiola.

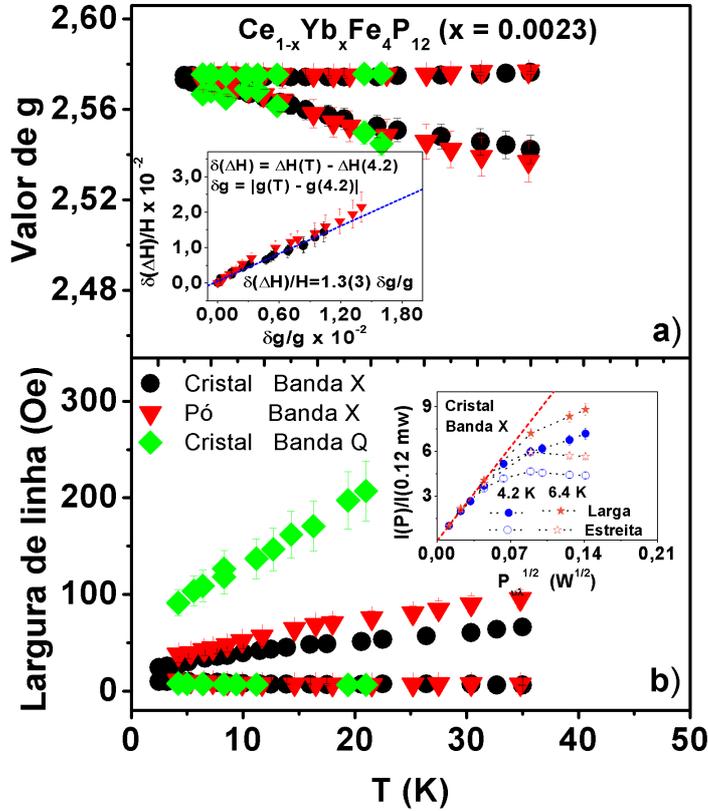


Figura 3.2: Análise da evolução com a variação da temperatura a) dos valores de  $g$  e b) da largura de linha para as linhas fina e larga do espectro do  $^{170}\text{Yb}^{3+}$ , como mostramos em 3.1(a)-(b). Para medidas em banda X, os quadros destacam a) a correlação entre  $\delta(\Delta H)/H$  e  $\delta g/g$  e b) a dependência da intensidade de ESR com a variação da potência de microonda.

com um coeficiente de saturação levemente diferentes (ver o quadro da figura 3.2(b)).

Todos estes dados foram confirmados para experimentos em diferentes amostras, incluindo diferentes concentrações de Yb (no entanto, sempre com baixas concentrações  $x \lesssim 0.0023$ ). Na figura 3.3(a)-(b)-(c) apresentamos alguns destes resultados. Os pontos acima discutidos nos permite concluir que i) as linhas fina e larga são, respectivamente, ressonâncias homogêneas e inhomogêneas; ii) a origem da inhomogeneidade é uma distribuição de valores de  $g$ , que é da ordem da mudança que ocorre nos valores de  $g$ ; iii) o fato de  $\Delta H$  ser praticamente independente da temperatura para a linha fina, indica que não há relaxação devido ao acoplamento dos spins localizados com elétrons de condução; iv) a saturação do espectro a baixa temperatura indica que a relaxação spin-rede é lenta e v) a baixa temperatura, os íons de  $\text{Yb}^{3+}$  se comportam como um sistema adiabático de spins, o que permite a formação de

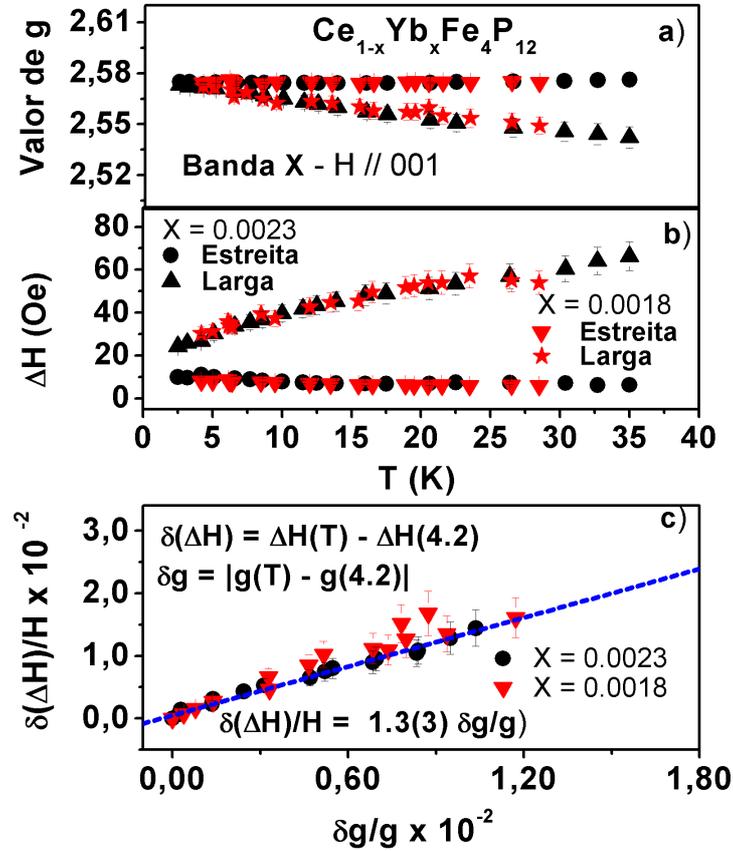


Figura 3.3: Medidas de banda X para amostras com diferentes concentrações de  $\text{Yb}^{3+}$ . Em a) mostramos os valores de  $g$ ; em b) largura de linha das linhas fina e larga do espectro de  $^{170}\text{Yb}^{3+}$  e em c) a correlação entre  $\delta(\Delta H)/H$  e  $\delta g/g$  na linha larga.

osciladores de Einstein.

A figura 3.4(a) mostra dependência com a temperatura do espectro não saturado da intensidade de ESR, para as linhas larga e fina. A intensidade das linhas de ESR devido ao isótopo  $^{171}\text{Yb}^{3+}$  ( $I = \frac{1}{2}$ ), normalizada pela abundância natural, também é mostrada na figura. O quadro na figura mostra os mesmos dados, numa escala logarítmica. Estes dados mostram que as intensidades da linhas larga e fina corresponde a 95% e 5% dos íons de Yb no composto. A figura 3.4(b) mostra a dependência com a temperatura da intensidade relativa da linha fina. Os resultados sugerem que, como aumento da temperatura, os Yb do sítio menos ocupado migram para o sítio de maior ocupação. O quadro desta figura mostra a intensidade das linha larga, fina e hiperfina. O resultado mostra que as intensidades devido ao sítio da linha fina caem mais rápido que o esperado pela lei de Curie, dando força ao argumento da migração de sítios. O comportamento tipo Curie, aproximadamente seguido

pelos dados do experimento, também indica que a ressonância observada é devido a um spin localizado.

### 3.4 Discussão

Fazemos a discussão destes resultados tendo como base o Hamiltoniano que apresentamos no capítulo anterior, que re-escrevemos para facilitar a leitura. Nossa análise anterior nos permitiu determinar os pontos ( $x = 0.523$  e  $y = 0.082$ ) para os parâmetros de campo cristalino correspondente a linha fina da ressonância do  $\text{Yb}^{3+}$ .

$$H_{CFZ} = W \left\{ (1 - |y|) \left[ x \frac{O_4^c}{F_4^0} + (1 - |x|) \frac{O_6^c}{F_6^0} \right] + y \frac{O_6^t}{F_6^2} \right\} + g_J \mu_B \mathbf{H} \cdot \mathbf{J} \quad (3.1)$$

No entanto, no presente experimento, observamos o aparecimento de uma segunda ressonância cujo valor de  $g$  claramente decresce com o aumento da temperatura, atingindo  $g = 2.54(1)$  para  $T = 45$  K. Nossa conclusão é que se tratam de duas ressonâncias distintas, com características particulares.

Neste compostos, os íons R (no interior das gaiolas) vibram em frequências da ordem de  $10^3$  GHz [27] muito maior, portanto, que nossa frequência de ESR, entre 10 – 30 GHz. Neste sentido, argumentamos que a redução de 20% da estrutura hiperfina se dá por um efeito dinâmico, o *motional narrowing* [12] (e introdução desta tese), originado de um *rattling mode* com frequência de apenas 1 GHz, quando analisamos o resultado no regime de *extreme narrowing*. Também fica claro que a estrutura hiperfina da linha inomogênea não foi observada, o que sugere que este sítio é populado por uma distribuição de íons de  $\text{Yb}^{3+}$  numa dinâmica de alta frequência, produzindo um colapso desta estrutura hiperfina.

No entanto, assinaturas de uma dinâmica de maior frequência ( $\nu \gg 30$  GHz), a priori, não seriam detectadas em nosso experimento de ESR, que se dá em um espectro de frequências muito mais baixas. Neste sentido, e em vistas do nosso resultado, temos que estes  $\text{Yb}^{3+}$  associados ao sítio da linha larga estariam, em média, em uma posição de equilíbrio estático fora do centro da gaiola. Nossos resultados sugerem, portanto, a co-existência de dois tipos distintos de dinâmica para os íons de terra rara no interior da gaiola.

Como uma primeira aproximação para entender os resultados acima no contexto do capítulo anterior, apresentamos o diagrama da figura 3.5(a). Neste diagrama, tomamos como referência os valores de  $x$  e  $y$  determinados no capítulo anterior e investigamos uma vizinhança destes pontos que correspondem as valores de  $g$  percorridos pela linha larga neste novo experimento. Desta maneira, podemos entender qualitativamente o surgimento destas inomogeneidades: no percurso no interior da gaiola, os  $\text{Yb}^{3+}$  que caminham fora de centro,

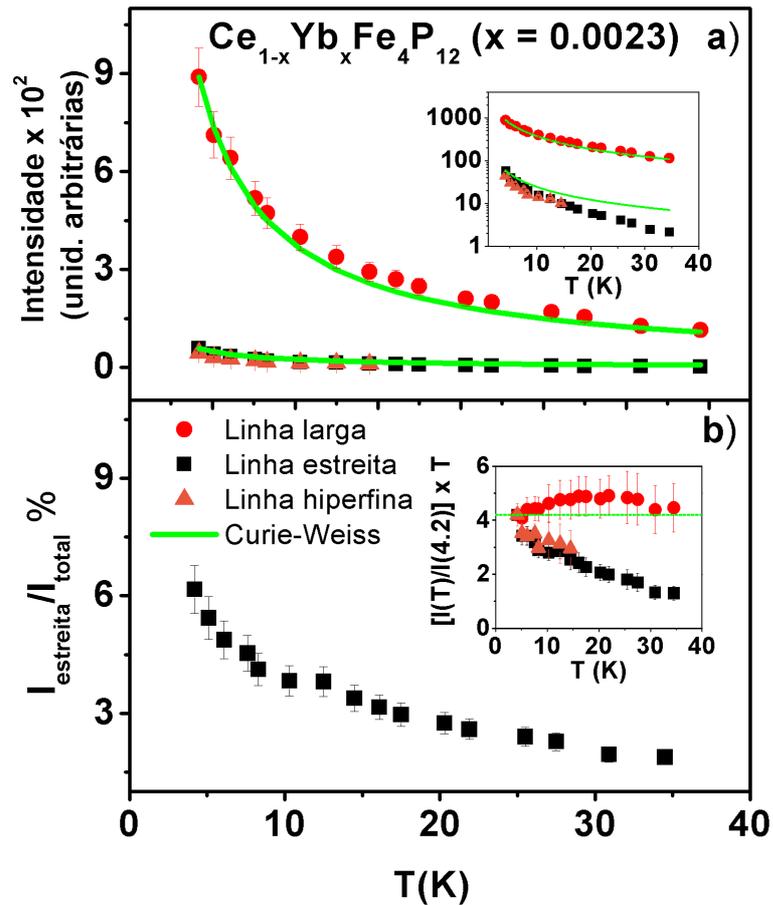


Figura 3.4: a) Dependência com a temperatura para as duas ressonâncias (linha fina e linha larga) do espectro referente ao isótopo  $^{170}\text{Yb}^{+3}$  junto com a intensidade normalizada (pela abundância isotópica) do espectro de  $^{171}\text{Yb}^{+3}$ . O quadro mostra os mesmos dados, mas em escala logarítmica. b) Mostra a variação da intensidade relativa da linha estreita com o aumento da temperatura e quadro mostra os dados de (a) multiplicados por  $T$ . A linha sólida verde é o comportamento esperado pela lei de Curie.

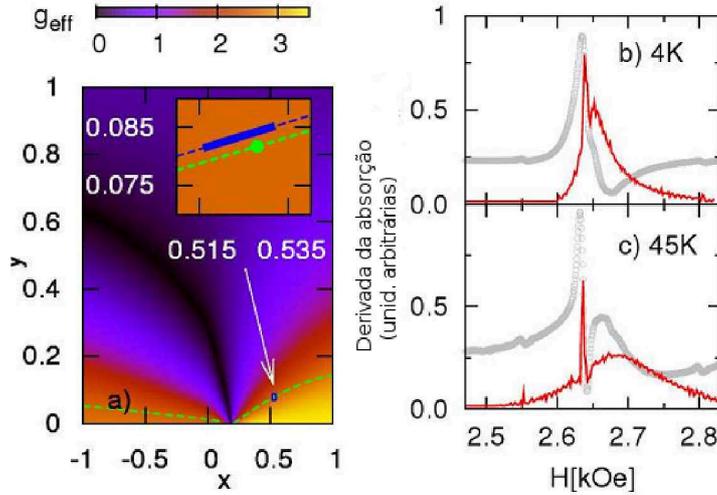


Figura 3.5: Valores de  $g$  do estado fundamental para  $\text{Yb}^{3+}$  ( $J = 7/2$ ;  $g_J = 8/7$ ;  $W > 0$ ) como função de  $(x,y)$ . Em (a), a linha tracejada verde indica o conjunto de valores de  $(x,y)$  que correspondem a  $g = 2.57$ . No quadro a área entre a linha azul sólida e a linha verde tracejada, mostra os valores de  $(x,y)$  apropriados aos valores de  $g$  da linha larga. Já em (b)-(c) mostramos uma comparação entre resultados experimentais e uma simulação teórica com base em uma convolução de espectros com diferentes valores de  $g$  (ver texto).

experimentam valores de campo cristalino levemente diferentes, o que dá origem ao comportamento da ressonância da linha larga. No entanto, uma descrição precisa desta dinâmica deve incluir parâmetros de campo cristalino de mais baixa simetria.

A figura 3.5(b)-(c) mostra ainda uma comparação entre os espectros do experimento e espectros que foram obtidos por simulação teórica. Na teoria, implementamos qualitativamente as idéias discutidas no último parágrafo. Tomamos uma pequena fração de íons ressonantes com  $g = 2.57$  ( $\text{Yb}^{3+}$  no centro da gaiola) e uma grande fração de outros  $\text{Yb}^{3+}$  ressonantes, que se aloca em posições levemente fora do centro, expressando a distribuição de valores de  $g$  que estão mapeados em 3.5(a). Estas ressonâncias seriam igualmente finas ( $\Delta H \approx 8$  Oe), mas a convolução destes espectros resulta na linha relativamente larga observada no experimento. Outras direções são discutidas em nossos trabalhos [13].

### 3.5 Conclusão

Nossos resultados de ESR demonstram a coexistência de dois sítios distintos de  $\text{Yb}^{3+}$  no composto  $\text{Ce}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Fe}_4\text{P}_{12}$ . Cada sítio possui uma dinâmica, *rattling mode*, com características distintas. Vimos que a maioria dos  $\text{Yb}^{3+}$  (95%) está associado a linha larga, numa dinâmica de alta frequência, cuja média é fora do centro da gaiola. Uma pequena parte dos  $\text{Yb}^{3+}$  (5%)

associa-se a uma dinâmica de baixa frequência, com uma média no centro da gaiola. Vimos ainda que estes íons parecem migrar para o sítio da linha larga.

O efeito está ausente nos experimentos feitos com os demais íons de terra rara. Uma resposta pode estar na tabela 2.2 do capítulo, onde mostramos que o estado fundamental do  $\text{Yb}^{3+}$  é o mais afetado (maior  $\Delta g$ ) pela presença do parâmetro  $B_6^t$ . Isto indica que qualquer variação de campo cristalino seria mais facilmente detectada pela ressonância deste íon que dos demais.

Esta parece ser uma resposta satisfatória, mas conjecturamos que uma razão mais fundamental pode ser o verdadeira pivô desta questão: diferente do demais íons, o íon de Yb pode, assim como Ce, apresentar forte hibridização, se correlacionando de maneira mais conspícua com a dinâmica da gaiola.

## 3.6 Artigos relacionados

1. Coexisting on-center and off-center  $\text{Yb}^{3+}$  sites in  $\text{Ce}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Fe}_4\text{P}_{12}$  skutterudites. *Physical Review B* 80, 052401 (2009).
2. Experimental evidence for off-center rattling of  $\text{Yb}^{3+}$  in the skutterudite compounds of  $\text{Ce}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Fe}_4\text{P}_{12}$ . *J. Phys Conference Series* 200, 012045 (2010).

# Capítulo 4

## Evidência para a correlação e dispersão dos *rattling modes* em $\text{CeFe}_4\text{P}_{12}$

### 4.1 Introdução

Com este estudo, inicialmente visamos explorar os prováveis efeitos do campo cristalino da simetria  $T_h$  no espectro de ressonância de sistemas  $S$ , onde  $L = 0$ . Neste contexto, é importante notar que o campo cristalino é um efeito de segunda ordem, que se dá por interação com estados excitados do íon  $S$  para o qual  $L \neq 0$  [7]. Os resultados do experimento apontaram, no entanto, para uma discussão mais geral, que apresentamos neste capítulo.

Nossos resultados anteriores apontam que a dinâmica do íon no interior das gaiolas das *skutterudites* pode levar a dois importantes efeitos, sendo estes o aparecimento de inhomogeneidades de campo cristalino e o estreitamento da estrutura hiperfina. Ambos efeitos estão presentes nos resultados discutidos no capítulo anterior.

Vimos até aqui que a dinâmica destes íons é usualmente compreendida dentro do contexto de duas importantes aproximações. Uma destas considera que o *rattling* pode ser descrito através da dinâmica de um oscilador de Einstein, que é totalmente caracterizado por uma única frequência  $\theta_E$ ; estes seriam fônons localizados (não dispersivos). A outra aproximação considera que esta dinâmica é não correlacionada, ou é fracamente correlacionada, com demais propriedades do sistema. Estes fônons atuam, por exemplo, como centros espalhadores dos fônons de Debye, entretanto, ao menos numa primeira aproximação, não teriam efeitos sob propriedades eletrônicas.

Como já discutido nesta tese, a literatura [4] traz exemplos concretos onde o calor específico de *skutterudites* são entendidos com a adição de um termo de Einstein aos demais termos que contribuem para a energia do sistema. Este cenário é, no entanto, alvo de crítica de experimentos mais recentes e sensíveis [6]. Nestes experimentos, sinais para dispersão

destes modos foram encontrados.

O argumento para a fraca correlação destes modos sustenta-se na idéia que os íons R estão, do ponto de vista químico, fracamente ligados à estrutura da gaiola. Neste sentido, os íons R experimentam um potencial harmônico, dado pelo arranjo de cargas da gaiola, que dá origem à suas excursões. No entanto, a evidência para dispersão destes modos é também evidência que a dinâmica dos íons R não é independente da dinâmica da gaiola (ou da rede, num sentido mais amplo). No mais, *skutterudites*, como as que estudamos neste tese, apresentam fenômenos claramente ligados a forte hibridização dos orbitais dos íons R com os orbitais dos elementos que constituem a gaiola, notadamente com os metais de transição. Este ponto abre caminho para uma correlação entre a dinâmica dos íons R e outras propriedades destes sistemas.

O composto  $\text{CeFe}_4\text{P}_{12}$  é um isolante de Kondo com gap de 0.15 eV. Sua temperatura de Debye ( $\theta_D$ ) é 700 K. Resultados de medidas de resistividade DC nestes materiais revelam que a propriedade depende fortemente da amostra. No entanto, é fato que em todas as medidas, em todo intervalo de temperatura, predomina uma resistividade do tipo ativado. É também um fato comum, que no intervalo  $100 \lesssim T \lesssim 200$  K, o sistema experimenta um enorme aumento da densidade de portadores termicamente ativados. Este aumento é além daquele que seria esperado pela simples promoção de portadores através do gap de 0.15 eV. Este fato abre a possibilidade que outro mecanismo possa estar a atuar na promoção destes elétrons.

No mais, Ogita *et al* [28] em experimentos de espalhamento de Raman, em várias *skutterudites*  $\text{RT}_4\text{X}_{12}$  (T =Fe, Ru, Os; X =P, Sb), encontraram modos ressonantes de fônons de 2ª ordem associados com as vibrações que mudam o comprimento da ligações R-X. No entanto, especificamente no sistema  $\text{CeFe}_4\text{P}_{12}$ , que é um semiconductor, estes modos não são ressonantes. Estes resultados levaram os autores a concluir que deve existir um acoplamento forte entre os modos R-X e os elétrons de condução.

Neste capítulo, apresentamos nossas conclusões no contexto deste cenário para o comportamento do espectro do  $\text{Gd}^{3+}$  neste composto. Para comparação, estudamos também o espectro de  $\text{Gd}^{3+}$  no composto  $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{B}_6$  ( $x \approx 0.001$ ), que é um composto cúbico, semiconductor com gap de 0.8 eV e  $\theta_D \simeq 783$  K.

## 4.2 Experimento

Neste experimento foram utilizados monocristais de  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_4\text{P}_{12}$  ( $x \sim 0.001$ ) crescidos em fluxo de Sn conforme descrito em [20]. A estrutura e pureza de fase foram checadas por medidas de raio-X. No experimento de ESR usamos monocristais com fases cristalográficas bem definidas com tamanho de  $\sim 2 \times 2 \times 2$  mm<sup>3</sup>. Monocristais de  $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{B}_6$  ( $x \sim 0.001$ )

foram crescidos como descrito em [44]. A estrutura cristalográfica foi checada por medidas de raio-X e a orientação da amostra foi determinada pelo método de Laue. Os experimentos de ESR foram feitos em amostras de  $\sim 2 \times 1 \times 0.5 \text{ mm}^3$ . Ambas amostras foram obtidas em colaboração.

As concentrações das amostras foram determinadas pela dependência da magnetização com o campo magnético  $H$  e temperatura  $T$ . Ambas as medidas foram realizadas em um magnetômetro comercial, que se vale de um SQUID para realizar a detecção, de marca Quantum Design. Realizamos medidas de ESR em banda X (9.48 GHz) usando um aparelho comercial Elexsys-500, da marca Bruker.

Para o controle da temperatura, usamos um controlador digital acoplado a um sistema de fluxo de He, este operado manualmente. O experimento foi realizado em todo intervalo de temperatura  $4.2 \lesssim T \lesssim 300 \text{ K}$ , para diferentes orientações do campo magnético aplicado em ambas as amostras. A orientação das amostras foi checada também por experimentos a  $T$  constante, variando a direção do campo magnético aplicado através do uso de um goniômetro. A orientação foi feita de maneira que para  $\theta = 0$ , o campo magnético está ao longo da direção [001] do cristal.

### 4.3 Resultados

As figuras 4.1(a)-(b), 4.2(a)-(b) e 4.3(a)-(b) apresentam a evolução, com a variação da temperatura ( $4.2 \lesssim T \lesssim 300 \text{ K}$ ), do espectro normalizado de ESR do  $\text{Gd}^{3+}$  nos monocristais  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_4\text{P}_{12}$  e  $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{B}_6$  ( $x \lesssim 0.001$ ), para campo magnético  $H$  aplicado ao longo das direções [001],  $\theta = 30^\circ$  e [110], respectivamente. Uma observação direta da figura mostra que, com o aumento da temperatura, a estrutura fina do  $\text{Gd}^{3+}$  evolui de maneira bem distinta nos dois compostos. Em  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_4\text{P}_{12}$ , observamos a coalescência da estrutura fina em uma única linha e ainda um alargamento desta linha com o aumento de  $T$ , em contraste com os espectros obtidos para  $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{B}_6$ , que praticamente não evolui a temperatura.

Outro ponto distinto, mais sutil que o levantado acima, é que mesmo antes da coalescência total do espectro de  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_4\text{P}_{12}$ , pode ser observada para temperaturas intermediárias ( $T \gtrsim 100 \text{ K}$ ) a coalescência de algumas das componentes deste espectro. A linha central deste espectro, associada a transição entre os estados  $\frac{1}{2} \longleftrightarrow -\frac{1}{2}$ , não evolui com a temperatura para todo intervalo de temperaturas até muito perto de  $T \approx 150 \text{ K}$ . Temos ainda, que se observa claramente que a forma de linha deste espectro evolui de Lorentziana (isolante) a baixa temperatura, para Dysoniana (metálica) a alta temperatura.

É importante esclarecer que em um material com alguma condutividade, a presença de alguns, mesmo que poucos, elétrons de condução introduz o efeito de *skin depth*, afetando a

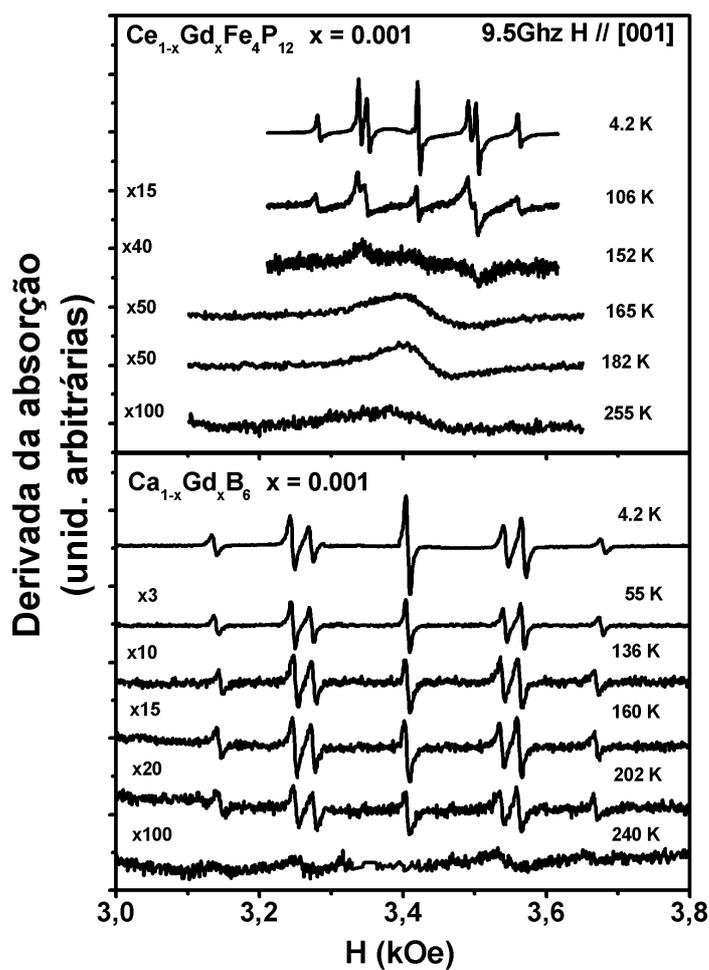


Figura 4.1: Espectro de banda X para o campo magnético aplicado ao longo da direção [100] medido para a)  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_4\text{P}_{12}$  e b)  $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{B}_6$ . A baixa temperatura, o espectro evolui com o aumento de  $T$  de maneira similar até  $T \approx 100$  K. Para  $T \gtrsim 150$  K os dois espectros são totalmente diferentes.

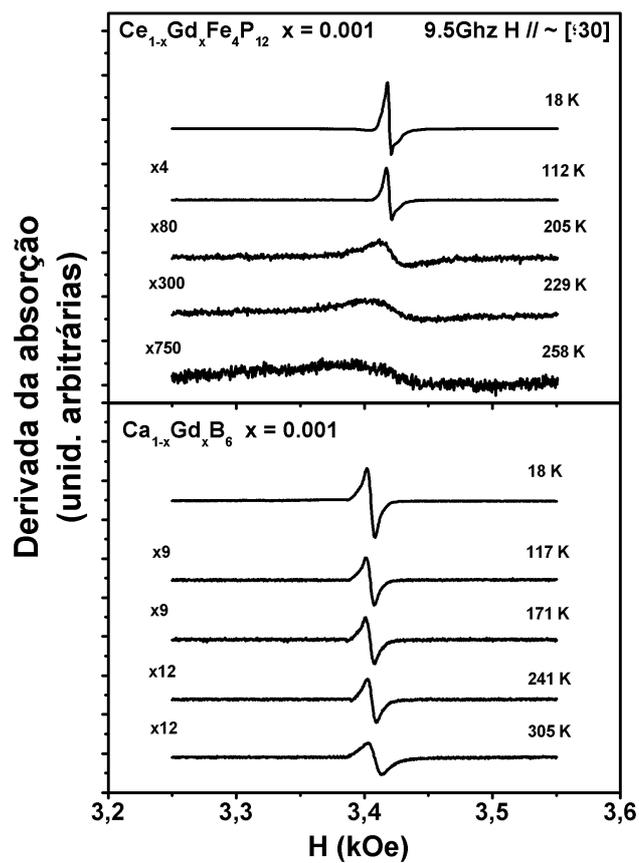


Figura 4.2: Espectro de banda X para o campo magnético aplicado ao longo da direção  $\theta \sim 30^\circ$  medido para a)  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_4\text{P}_{12}$  e b)  $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{B}_6$ . Nesta situação, efeitos de campo cristalino colapsam o espectro em uma única linha em todo intervalo de  $T$ . A diferença de comportamento entre os espectros a alta temperatura é claramente percebida.

forma de linha. Nesta situação, a forma de linha é controlada por um parâmetro no ajuste teórico do espectro do experimento. Este parâmetro é a razão  $D/A$  entre os coeficientes de dispersão e absorção. Em um isolante,  $D = 0$  e a forma de linha é totalmente simétrica.

Em  $\text{CeFe}_4\text{P}_{12}$ , a condutividade varia enormemente com a amostra, o que também se reflete em uma variação do parâmetro  $D/A$ . Neste sentido, o que ocorre no nosso experimento é que  $D/A$  para o  $\text{Gd}^{3+}$  varia de um valor em torno de 0.15 a baixa  $T$  para perto de 0.45 a alta  $T$ . A linha é visivelmente mais assimétrica. As linhas para o  $\text{Dy}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  (capítulo 2) são mais metálicas e não variam no intervalo de  $T$  investigado. As linhas do  $\text{Yb}^{3+}$  (capítulos 2 e 3) são mais isolantes e também variam pouco no intervalo. Acreditamos que estas diferenças, entre as terras raras, não expressam propriedades intrínsecas e são devido a impurezas do composto de referência, embora afirmemos que a variação da amostra dopada com  $\text{Gd}^{3+}$  é significativa.

A orientação das amostras foi verificada pelo estudo da dependência angular do espectro a uma temperatura fixa. Para  $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{B}_6$ , os resultados são os mesmos que foram reportados anteriormente [49] e para  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_4\text{P}_{12}$  nós apresentamos o resultado na figura 4.4.

Afim de termos uma visão melhor dos pontos narrados acima, apresentamos nas figuras 4.5(a)-(c), para ambos os compostos, a variação com a temperatura ( $4.2 \lesssim T \lesssim 300$  K) da largura de linha ( $\Delta H$ ) para várias transições do espectro do  $\text{Gd}^{3+}$  obtidos para diferentes orientações do campo magnético aplicado. Para  $T \lesssim 150$  K, a figura 4.5(a) apresenta  $\Delta H$  para transição  $\frac{1}{2} \longleftrightarrow -\frac{1}{2}$ , com campo magnético aplicado ao longo das 3 principais direções cristalográficas ([001], [111] e [110]) e para  $\theta \sim 30^\circ$  (espectro colapsado). Para  $T \gtrsim 160$  K, e para o campo aplicado nestes mesmas direções, a 4.5(a) mostra  $\Delta H$  para o espectro coalescido. Estes dados revelam, sem ambiguidade, que existem 3 regiões dentro das quais o espectro depende de maneira distinta da temperatura: região I, para  $T \lesssim 150$  K, na qual  $\Delta H$  independe da temperatura e é bastante fina ( $\approx 4$  Oe); região II, onde  $160 \lesssim T \lesssim 200$  K, na qual a estrutura fina coalesce numa única linha larga e anisotrópica; e região III,  $T \gtrsim 200$  K, onde  $\Delta H$  se torna isotrópica e apresenta um alargamento térmico da ordem de 1.1 Oe/K, similar a uma relaxação do tipo Korringa.

As figuras 4.5(b)-(c) mostram, para  $H$  ao longo de [001] e  $\theta \approx 30^\circ$ , a dependência com  $T$  de  $\Delta H$  para várias transições do espectro associado aos compostos  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_4\text{P}_{12}$  e  $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{B}_6$ . Observa-se que um alargamento lento se inicia em  $\Delta H$  em  $T \approx 60$  K em  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_4\text{P}_{12}$  e  $T \approx 120$  K para  $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{B}_6$ . Uma contribuição de fónons para a relaxação poderia causar este fenômeno, mas dado a proximidade das temperaturas de Debye dos materiais é difícil imaginar porque estas temperaturas de ativação são tão distintas. O quadro da figura mostra medidas de resistividade [20, 24] para os compostos. Os resultados para  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_4\text{P}_{12}$  mostram que há alguma diferenciação de comportamento da resistivi-

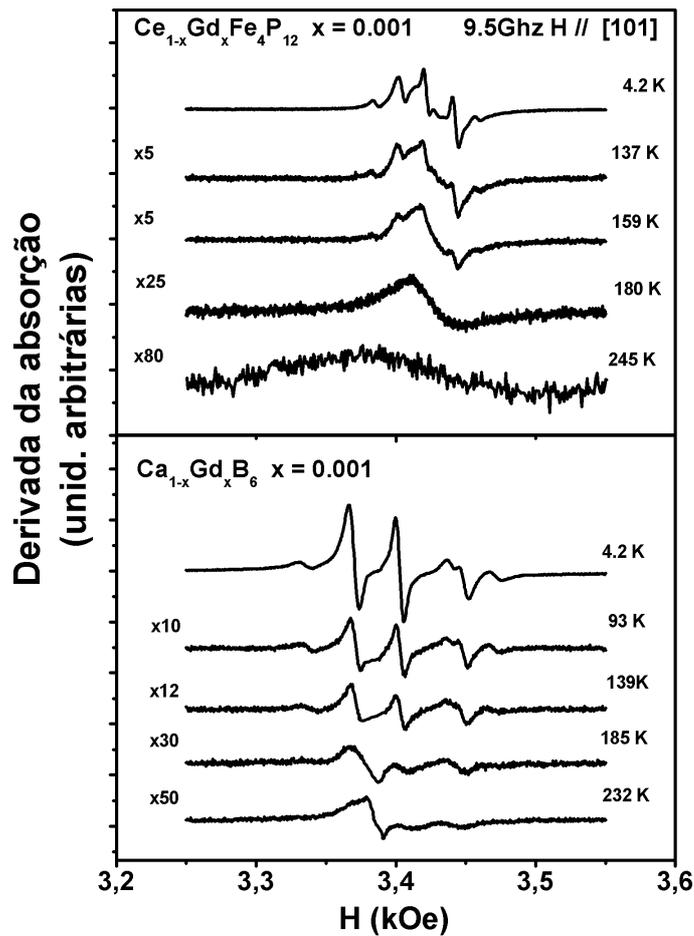


Figura 4.3: Espectro de banda X para o campo magnético aplicado ao longo da direção [101] medido para a)  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_4\text{P}_{12}$  e b)  $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{B}_6$ . Aqui vemos que a temperatura na qual o espectro de  $\text{Gd}^{3+}$  na *skutterudite* colapsa em uma única linha é aproximadamente independente da temperatura..

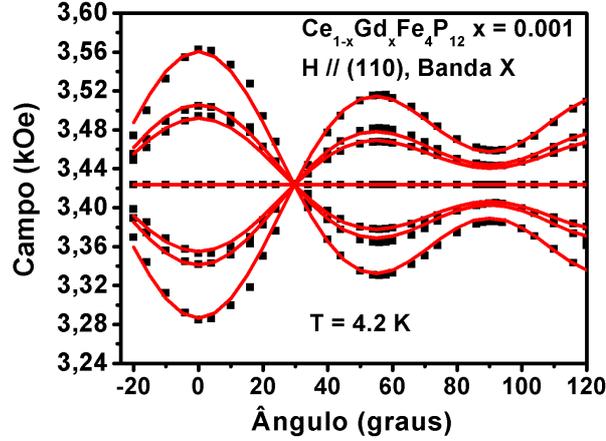


Figura 4.4: Estudo da dependência angular do espectro de  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_4\text{P}_{12}$  a  $T = 4.2$  K. A linha sólida em vermelho é uma simulação teórica do espectro usando o valor  $b_4 = 7$  Oe. Os dados desta figura mostram como variam as posições dos campos das ressonâncias  $|S_Z\rangle \iff |S_Z + 1\rangle$  entre os estados puros de spin ( $S = \frac{7}{2}$ ). A linha central mostra que a transição  $|-\frac{1}{2}\rangle \iff |\frac{1}{2}\rangle$  é isotrópica.

dade na faixa de temperaturas entre  $100 \lesssim T \lesssim 200$  K. Em particular, Meisner et al [20], reporta uma mudança gigantesca na quantidade de portadores do material, em torno de 4 ordens de grandeza.

Na figura 4.6, apresentamos a dependência angular de  $\Delta H$  para temperaturas dentro das regiões II e III. Seguindo a análise de Urban, *et al* [50], para o fenômeno de *exchange narrowing* da estrutura fina de ESR do  $\text{Gd}^{3+}$  em metais de simetria cúbica, encontramos que o comportamento da largura de linha é explicado pela seguinte expressão, dada no regime de acoplamento intermediário:  $\Delta H = A(T) + B(T)p^2(\theta)$  onde  $p^2(\theta) = 1 - 5[\sin^2(\theta) + (3/4)\sin^4(\theta)]$ . A figura 4.5(a) mostra que há um estreitamento de  $\Delta H$  para  $T \rightarrow 200$  K e que a anisotropia da linha diminui ( $B(T \rightarrow 200 \text{ K}) \rightarrow 0$ ). Para  $T \gtrsim 200$  K,  $\Delta H$  torna-se isotrópica e aumenta linearmente com uma taxa de 1.1 Oe/K. Estes pontos evidenciam que uma relaxação do tipo Korrington parece estar acontecendo, i.e., os íons de  $\text{Gd}^{3+}$  relaxam para a rede através de uma interação de troca,  $J_{fs}S.s$ , entre o momento localizado do  $\text{Gd}^{3+}$  e os elétrons de condução ativados pela temperatura.

Voltando a atenção para a parte de baixa  $T$ , vemos que para  $T \lesssim 10$  K, a figura 4.7 mostra a transição ( $\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}$ ) satura devido ao longo tempo  $T_1$  de relaxação spin-rede. A partir dos fatores de saturação, podemos estimar  $T_1 \approx 10$  ms e  $T_1 \approx 4$  ms para o  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_4\text{P}_{12}$  e  $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{B}_6$ , respectivamente. No mais, a partir da largura de linha, o tempo de relaxação spin-spin pode ser estimado em  $T_2 \approx 0.1\mu\text{s}$  nos dois compostos. Note que a relaxação tipo Korrington não existe neste intervalo de  $T$  (região I), onde os compostos comportam-se como

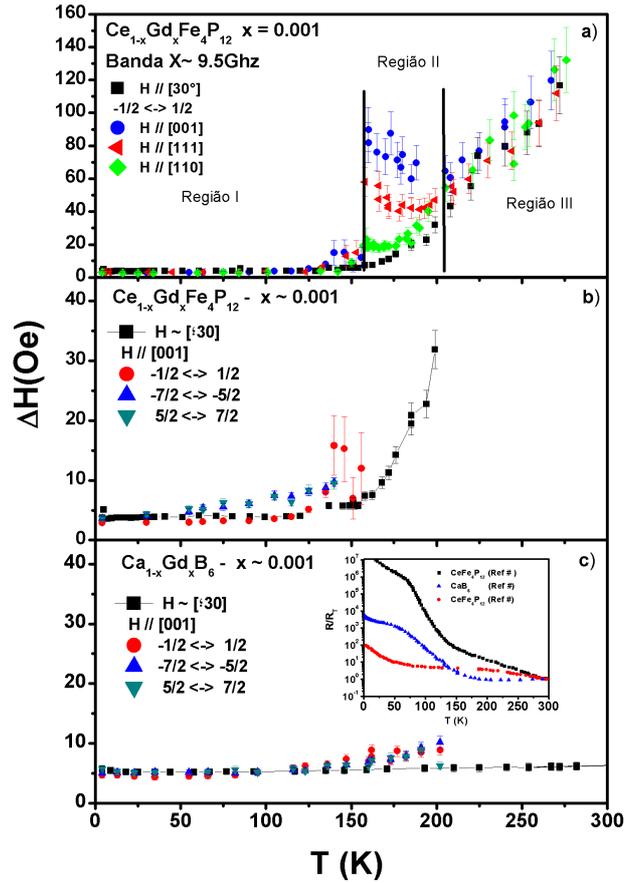


Figura 4.5: Estudo com a variação de  $T$  da largura de linha de ESR de diferentes transições e direções do campo magnético aplicado. a) Mostra variação com  $T$  para a linha central e o espectro colapsado ( $\theta \approx 30^\circ$ ) do  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_4\text{P}_{12}$ . Acima de 160 K, apresentamos  $\Delta H$  para a única linha que passa a ser observada. A figura põe em evidência a existência de 3 regiões na quais o espectro comporta-se de maneira distinta. b) e c) apresentam a evolução de  $\Delta H$  das transições externas, da linha central, e do espectro colapsado para ambos os compostos.

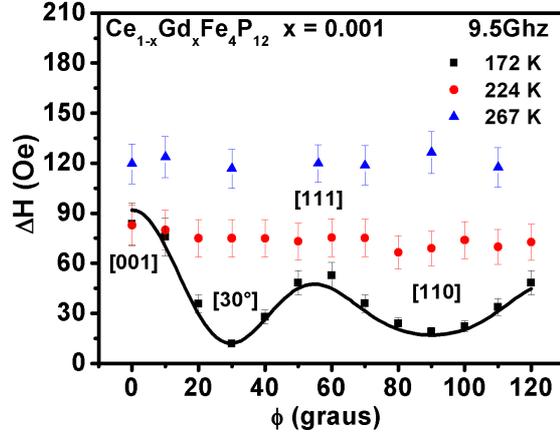


Figura 4.6: Dependência angular de  $\Delta H$  do espectro de  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_4\text{P}_{12}$  nas regiões II e III. A linha sólida é um modelo teórico deduzido para a anisotropia do espectro no regime de acoplamento intermediário durante o fenômeno de *exchange narrowing*. Na região III o espectro parece ser isotrópico.

isolantes. A partir de  $\Delta H$  em  $T \approx 280$  K, como na figura 4.5(a), podemos estimar o valor de  $T_1 \approx 0.002 \mu\text{s}$  para  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_4\text{P}_{12}$ , valor muito menor que o achado a baixa temperatura para  $T_2$ . Portanto, a alta temperatura,  $T_1 \sim T_2$ , o que é mais uma indicação que o composto se comporta como uma metal nesta região. A mudança da forma de linha também é uma evidência direta para mudança de comportamento do sistema, e, assim como o acima exposto em relação aos tempos de relaxação  $T_1$  e  $T_2$ , também independe de modelo específico para o comportamento metálico ou isolante.

## 4.4 Discussão

Em geral, nossos resultados mostram que, na região de baixa temperatura  $T \lesssim 160$  K, o espectro devido ao  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_4\text{P}_{12}$  evolui como é esperado em um composto isolante e, que na região de alta temperatura  $T \gtrsim 160$  K, evolui como é esperado em um metal. Essas idéias são corroboradas pela mudança da forma de linha e regime de relaxação (figuras 4.1, 4.2, 4.3, 4.5 e 4.7) observados com o aumento da temperatura, e também pela dependência angular do espectro na região I (II), que estão em acordo com o comportamento esperado para o espectro de  $\text{Gd}^{3+}$  de um isolante (metal no regime de acoplamento intermediário) de simetria cúbica (figuras 4.4 e 4.6). Chamamos ainda atenção para o fato que algumas das componentes do espectro devido ao  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_4\text{P}_{12}$  coalescem e sofrem alargamento para temperaturas  $T \lesssim 150$  K (figuras 4.1, 4.2, 4.3 e 4.5).

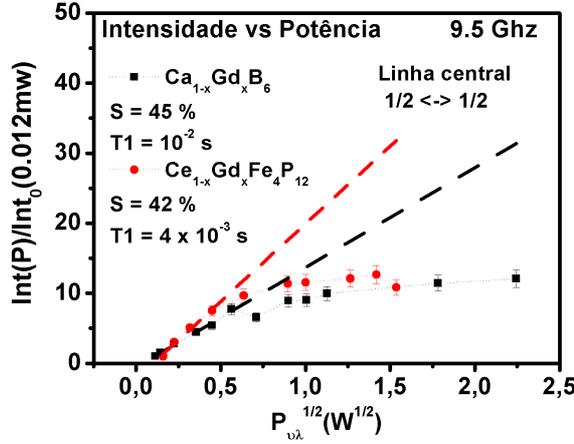


Figura 4.7: Experimento de saturação do espectro de ambos os compostos. A figura mostra que os espectros saturam com o aumento da potência incidente devido ao longo tempo  $T_1$  de relaxação spin-rede.

Ao comparar estes espectros com aqueles obtido no experimento do  $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{B}_6$ , um composto similar mas que não apresenta o comportamento de *rattling*, acreditamos que demos forte evidência que sugere os *rattling modes* em  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_4\text{P}_{12}$ , através de uma intrincada interação com os elétrons de condução ( $c - e$ ), desempenham um papel central na evolução do espectro de ESR nestes compostos.

A substituição dos íons de  $\text{Ce}^{3+,4+}$ , em um estado moderado de valência mista, por uma pequena quantidade de íons de  $\text{Gd}^{3+}$ , supostamente não traria grandes modificações ao potencial local ao qual está submetido os íons R no interior das gaiolas. Portanto, espera-se que o *rattling* do  $\text{Gd}^{3+}$  seja similar ao *rattling* do  $\text{Ce}^{3+,4+}$ , cujo comportamento já discutimos nesta tese. É certo que pequenas diferenças são esperadas devido a diferença de massa e tamanho destes íons [27]. Neste sentido, espera-se que, dentro do cenário dos osciladores de Einstein, o  $\text{Gd}^{3+}$  desenvolva uma dinâmica numa frequência próxima a  $\theta_E = 150$  K, determinada para os íons de  $\text{Ce}^{3+,4+}$ . Esta frequência é muito maior que a frequência do nosso experimento e esperamos que as inomogeneidades de campo cristalino decorrentes desta dinâmica sejam observadas apenas através de algum fenômeno que envolvam médias destas excursões.

Não obstante, a coalescência de algumas componentes da estrutura fina do  $\text{Gd}^{3+}$  observada no espectro para  $T \gtrsim 100$  K, e também o alargamento de algumas destas componentes observado para  $T \gtrsim 60$  K, pode ser explicada por uma distribuição de parâmetros  $b_4$  na Hamiltoniana de campo cristalino. Trata-se de uma distribuição Gaussiana, centrada no valor 7(1) Oe que determinamos experimentalmente. Conjecturamos que esta distribuição expressa, ao menos ao nível fenomenológico, a distribuição de parâmetros de campo cristalino

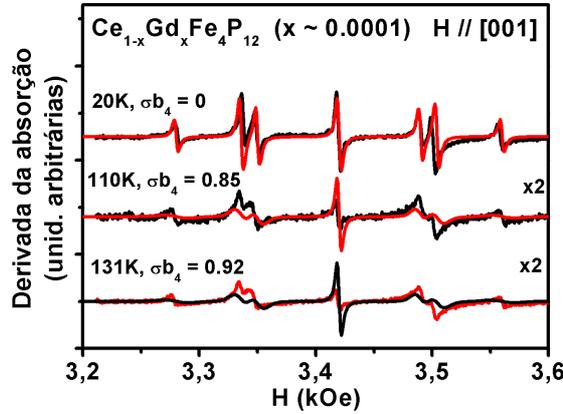


Figura 4.8: Comparação do experimento de ESR em  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_4\text{P}_{12}$  com simulação teórica das linhas de espectro para o campo aplicado ao longo da direção [001]. Os dados a baixa  $T$  são muito bem reproduzidos por nosso modelo e uma comparação dos espectro de alta  $T$  com as simulações mostra que o comportamento para  $T$  na região II pode ser entendido, ao menos qualitativamente, em termos de uma distribuição de parâmetros  $b_4$ .

que se espera que sejam testemunhadas pelos  $\text{Gd}^{3+}$  em uma dinâmica de baixa frequência. Assim, concluímos que este espectro expressa *rattling modes* de baixa frequência associados as excursões do  $\text{Gd}^{3+}$ . Na figura 4.8 apresentamos uma comparação entre os espectros e estas simulações teóricas.

No entanto, uma distribuição de parâmetros  $b_4$  não leva o espectro a tornar-se uma única linha como observado para  $T \gtrsim 160$  K. Em particular, esta distribuição não altera a dinâmica da linha devido a transição ( $\frac{1}{2} \longleftrightarrow -\frac{1}{2}$ ). De fato, acima desta temperatura o espectro evolui como num metal, com todas as características de um fenômeno de *exchange narrowing*. O cenário mais natural é propor que os elétrons localizados passam a interagir com os  $c - e$  que foram promovidos pelo aumento da temperatura através do gap de  $\Delta_G = 0.15$  eV. Mas é notável que o fenômeno ocorre numa escala de  $T$  ( $T \approx 150$  K), bastante inferior a escala de energia do gap  $\Delta_G \approx 1500$  K.

Cálculos da estrutura eletrônica deste material [45], indicam que no nível de Fermi os elétrons  $4f$  dos átomos de Ce hibridizam fortemente com orbitais  $3d$  do Fe e  $p$  do P. Esta hibridização dá origem ao gap presente no material. A contribuição de elétrons  $4f$  do Ce ao nível de Fermi resulta em uma densidade de estados relativamente grande para este material. No entanto, espera-se que o nível de ocupação destes estados, dado pela função de Fermi-Dirac, seja extremamente baixa para  $T \approx 150 \approx \frac{\Delta_G}{10}$  K.

Uma vez que uma baixa ocupação da banda de condução é esperada neste material, ficamos com a opção que o fenômeno de *exchange narrowing*, e posterior relaxação tipo

Korringa, ainda poderia se desenvolver na presença de uma constante de acoplamento  $J_{fs}$  que fosse grande o suficiente, a ponto de compensar a baixa ocupação do nível de Fermi. Uma estimativa deste  $J_{fs}$  pode ser feita usando o resultado para a taxa de Korringa  $b = 1.1(1)$  Oe/K encontrada no experimento (ver figura 4.5) .

Para fazer tal estimativa, lembramos que em metais [23]  $b = 2 \times 10^{-4}(J_{fs}\eta(E_F))^2$ , onde  $\eta(E_F)$  é a densidade de estados no nível de Fermi do material (em metais, este valor é trivial uma vez que o nível de Fermi está totalmente ocupado, ou seja  $T_F \gg T_{\text{experimento}}$ );  $\eta(E_F)$  pode ser estimado usando o cálculo da estrutura eletrônica [45] e multiplicando este valor pela função de Fermi-Dirac; um valor de  $J_{fs} = 10$  eV é obtido. Este valor é, obviamente, não condizente com um material do mundo real.

Somando todas estas evidências, cremos que uma intrincada interação dos elétrons termicamente ativados e os *rattling modes* dos íons de  $\text{Ce}^{3+,4+}$  promove a relaxação do íon de  $\text{Gd}^{3+}$ . Neste sentido, os *rattling modes* estão correlacionados com a estrutura eletrônica do  $\text{CeFe}_4\text{P}_{12}$ . Associamos este fenômeno à dinâmica dos  $\text{Ce}^{3+,4+}$  uma vez que alguma hibridização é necessária para ligar os *rattling modes* à estrutura eletrônica do composto. Note ainda, que todo fenômeno ocorre numa temperatura próxima a  $\theta_E \approx 150$  K, tal qual foi obtida para este material em experimentos de EXAFS [27] e que nada parecido ocorre no espectro de  $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{B}_6$ .

## 4.5 Conclusão

De acordo com experimentos de Raman em várias *skutterudites*, existe a perspectiva que os *rattling modes* podem interagir com os  $c - e$  em algumas *skutterudites*. Neste trabalho, apresentamos forte evidência que em  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_4\text{P}_{12}$  o *rattling* dos íons de  $\text{Ce}^{3+,4+}$  abre um caminho para a relaxação do  $\text{Gd}^{3+}$  ao interagir com elétrons termicamente ativados. Esta interação efetivamente aumenta a densidade de portadores ao redor do  $\text{Gd}^{3+}$  levando a uma espécie de transição isolante metal fraca, ou local, no sentido que, no que concerne nossos resultados de ESR, o sistema se comporta como um isolante para  $T \lesssim 150 \approx \theta_E$  K e como um metal acima desta temperatura.

Acreditamos que a presente evidência para a correlação dos modos de vibração dos íons no interior das gaiolas das *skutterudites* com suas propriedades eletrônicas abre importante perspectiva para o estudo da interação elétron-fônon localizado nestes compostos.

## 4.6 Artigos relacionados

1. Gd<sup>3+</sup> rattling triggered by a “weak” M-I transition at 140-160 K in the Ce<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>Fe<sub>4</sub>P<sub>12</sub> ( $x \approx 0.001$ ) skutterudite compounds: an ESR study. Phys Status Solid B 247, 647-649 (2010).
2. Experimental evidence for dispersive and correlated rattling modes in CeFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub> skutterudite compounds. *In preparation* for Phys Rev B.

# Capítulo 5

## Comportamento tipo *spin glass* em *skutterudites*

### 5.1 Introdução

Este capítulo apresenta nosso trabalho com os compostos tipo *skutterudite*  $\text{EuT}_4\text{Sb}_{12}$  ( $T = \text{Fe, Ru, Os}$ ), incluindo um estudo comparativo com o composto tipo *clathrate*  $\beta\text{-Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ . Em ambos sistemas, o íon de  $\text{Eu}^{2+}$  reside no interior de uma gaiola dentro da qual realiza excursões, também entendidas como *rattling modes*. Nosso objetivo é apresentar um novo conjunto de medidas, em uma classe distinta de sistemas, onde o fenômeno de *rattling* se relaciona com demais propriedades de sistema.

O presente estudo se distingue daqueles apresentados no capítulo anterior uma vez que os sistemas aqui estudados são metálicos. O aparecimento de fônons localizados em metais abre uma nova perspectiva para o estudo da interação de elétrons e fônons em sólidos. Seja do ponto de vista experimental, ou teórico, são poucas as contribuições na qual o tema é abordado. *Skutterudites* são compostos que abrigam grande diversidade de propriedades eletrônicas e, desta maneira, são sistemas onde este acoplamento pode ser estudado em diferentes contextos.

No capítulo anterior, apresentamos um problema cuja compreensão está relacionada ao entendimento do problema de Kondo na situação em que o íon Kondo realiza estas excursões. Um caminho razoável pode ser explorado com a inclusão de um termo de fônons junto com o termo de hibridização no Hamiltoniano de Anderson [53].

Nunca é demais lembrar que o presente entendimento para a dinâmica dos íons no interior das gaiolas de sistemas como *skutterudites* e *clathrates* se dá em termos de modos não dispersivos e isolados. A busca por correlação e dispersão destes modos é, portanto, de grande interesse.

Em sistemas gaiola, de modo geral, os *rattling modes* promovem uma desordem do espectro dos fônons de Debye, baixando a condutividade térmica do sistema. Este é o chamado *phonon glass*, já mencionado nesta tese. A correlação dos *rattling modes* nestes materiais, pode levar ao aparecimento de outros estados desordenados, relacionados, por exemplo, aos estados eletrônicos ou de spin do sistema.

Os compostos  $\text{EuT}_4\text{Sb}_{12}$  ( $T = \text{Fe, Ru, Os}$ ) são sistemas metálicos que ordenam ferromagneticamente nas temperaturas  $T_C = 90 \text{ K}$ ,  $T_C = 2 \text{ K}$  e  $T_C = 9 \text{ K}$ , respectivamente. Para  $T = \text{Fe}$ , o sistema na verdade ordena ferrimagneticamente, como consequência de um acoplamento antiferromagnético entre os momentos do Fe e Eu [46]. O comportamento de *rattling* destes sistemas foi investigado por meio de estudos de refinamento de raio-X [22] e também por medidas estruturais de raio-X estendidos, EXAFS [27]. Os resultados de ambos os métodos concordam razoavelmente. AS temperaturaS de Einstein  $\theta_E$  encontradaS nestes experimentos para  $T = \text{Fe, Ru e Os}$  foram  $\theta_E = 84 \text{ K}$ ,  $78 \text{ K}$  e  $74 \text{ K}$ , respectivamente nos experimentos de refinamento de raio-X. Nos experimentos de EXAFS, encontrou-se valores levemente maiores. Os dois métodos não encontraram sinal para um deslocamento estático dos íons de  $\text{Eu}^{2+}$  nestes materiais (*off center rattling*). A valência do Eu nestes compostos foi estudado por espectroscopia de absorção de raio X, e aponta para uma valência  $\nu = 2+$ , embora um estado levemente hibridizado não pode ser totalmente excluído ( $\nu \lesssim 2.1$ ) [22].

O *clathrate*  $\beta\text{-Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  é um composto metálico ferromagnético com  $T_C = 35 \text{ K}$ . Em *clathrates* estão presentes, em geral, dois tipos de gaiolas, que eventualmente podem estar associadas a uma dinâmica distinta dos *rattling modes*. Em particular, neste compostos, a maior parte dos íons de  $\text{Eu}^{2+}$  estão sujeitos a um potencial com 4 mínimos fora do centro da gaiola. A dinâmica dos  $\text{Eu}^{2+}$  inclui não apenas uma dinâmica térmica (*off center rattling mode*) mas também tunelamento quântico entre estes mínimos [47, 48].

Neste capítulo, mostraremos uma evolução não trivial do espectro de banda-X dos compostos  $\text{EuT}_4\text{Sb}_{12}$  ( $T = \text{Ru, Os}$ ). Nossa discussão mostrará que esta dinâmica está ligada a uma correlação dos *rattling modes* com a dinâmica dos spins dos íons de  $\text{Eu}^{2+}$ . Esta correlação dá origem a uma dinâmica inhomogênea destes spins, que se manifesta no comportamento da largura de linha  $\Delta H$ . Também vamos discutir resultados de medidas de banda Q nestes sistemas e como estes resultam dão suporte ao quadro descrito acima.

## 5.2 Experimento

Neste experimento, crescemos monocristais de  $\text{EuT}_4\text{Sb}_{12}$  de maneira similar ao descrito por Bauer *et al* [22]. Fizemos uma mudança no tratamento térmico, usando uma “rampa de descida” mais lenta, afim de obter monocristais de maior qualidade. A estrutura resultante

foi checada por medidas de difração de raio-X.

Para os experimentos de ESR, esmagamos e peneiramos pequenos pedaços dos monocristais resultantes da síntese para obter um pó bastante homogêneo. O experimento de ESR foi feito em banda X e banda Q, utilizando para tal as cavidades e ressonadores apropriados para cada frequência. A temperatura foi controlada por um sistema de fluxo de He, operado manualmente, com o auxílio de um controlador digital. O experimento foi feito no intervalo de temperatura de  $4.2 \lesssim T \lesssim 300$  K. Para comparação, fizemos experimentos de banda X em um monocristal de  $\beta$ -Eu<sub>8</sub>Ga<sub>16</sub>Ge<sub>30</sub>.

### 5.3 Resultados e discussão

As figuras 5.1(a)-(b) e 5.2(a)-(b) apresentam os resultados experimentais relevantes para os compostos do tipo *skutterudite* e na figura 5.4(a)-(b) apresentamos um resumo dos resultados devido aos experimentos com o *clathrate*. Nas figuras 5.1(a)-(b) mostramos uma visão geral do espectro de ESR em banda X obtido para EuT<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> (T = Ru, Os). Vê-se claramente que o ativamento térmico induz um alargamento rápido do espectro até  $T \approx 75$  K, quando se inicia um processo de *narrowing* até que se atinge  $T \approx 150$  K. Acima desta temperatura, o espectro alarga como numa relaxação tipo Korringa.

Estes espectros são muito largos e não permitem uma análise precisa dos deslocamento dos valores de  $g$  ( $\Delta g$ ). Os valores de  $g$  medidos são 1.95(4) e  $g = 1.98(8)$  para T=Ru e Os, respectivamente, para  $T \gtrsim 150$  K. Estes valores são compatíveis com uma ressonância spin com origem num íon de Eu<sup>2+</sup>. Observa-se que a baixa  $T$  estes valores crescem, sendo um indicativo que a transição ferromagnética se aproxima (presença de campo interno) [22].

Como apontado na figura, existem 3 regiões dentro das quais o espectro comporta-se de maneira diversa. O comportamento na região III ( $T \gtrsim 150$  K) é encontrado em qualquer metal, mas o comportamento nas regiões I e II é único. A baixa  $T$ ,  $\Delta H$  escala, como mostrado em detalhe para  $T = 4.2$  K, com a temperatura da transição ferromagnética ( $\Delta H_{Ru}/\Delta H_{Os} \approx T_C^{Ru}/T_C^{Os}$ ), refletindo os efeitos das interações magnética do composto. Neste sentido,  $\Delta H$  em baixa  $T$  para T=Fe seria da ordem de 8 kOe, o que impossibilita sua observação. Neste composto, observamos apenas os modos ferromagnéticos (para  $T \lesssim T_C = 90$  K).

As figuras 5.2(a)-(b) dão uma visão mais clara das regiões que discutimos acima, apresentando o comportamento de  $\Delta H$  para os dois compostos. O comportamento tem bastante similaridade com um pico de coerência, usualmente encontrado em experimento de NMR nas proximidades de uma temperatura de transições de fase. A partir da região, para ambos os compostos, tem que com o aumento da temperatura  $\Delta H$  alarga cerca de 800 Oe (região I). Seguido deste alargamento, vemos que a partir de 75K,  $\Delta H$  estreita cerca de 300 Oe (região

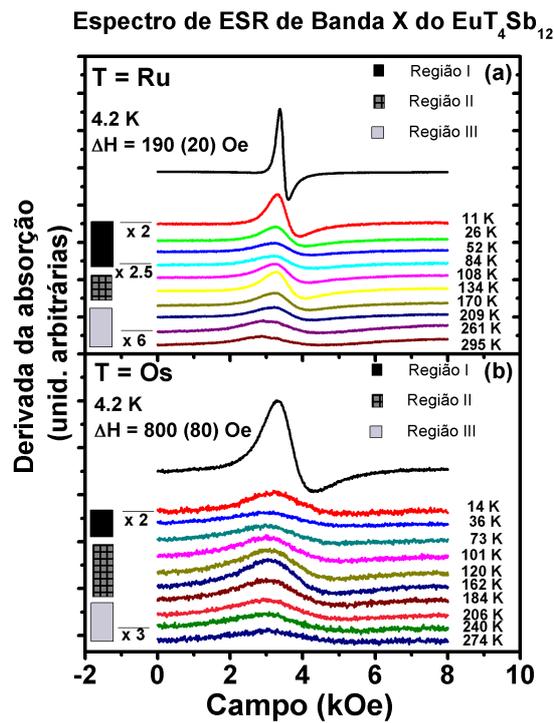


Figura 5.1: Espectro da banda X para o  $\text{EuT}_4\text{Sb}_{12}$  ( $T = \text{Ru}, \text{Os}$ ). As figuras 5.1(a)-(b) dão uma visão geral da evolução do espectro no intervalo de temperatura  $4.2 \lesssim T \lesssim 300$  K e mostram em detalhe a linha do espectro para  $T = 4.2$  K. Como o aumento da temperatura, o espectro alarga (região I) e então sofre um processo de estreitamento (região II) e atinge uma temperatura (região III) na qual um processo de relaxação tipo Korringa descreve o comportamento de  $\Delta H$  com o aumento da temperatura.

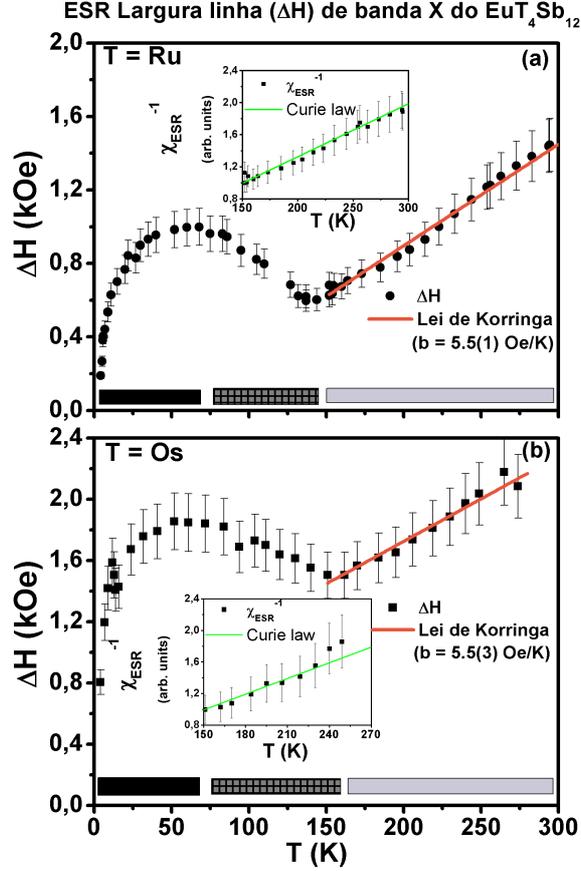


Figura 5.2: Largura de linha de banda X para  $\text{EuT}_4\text{Sb}_{12}$  ( $T = \text{Ru}, \text{Os}$ ). As mesmas regiões I, II e III discutidas nas figuras 5.1(a)-(b) estão indicadas na figura acima. Os dados mostram de maneira clara a existência destas regiões distintas. Nos quadros das figuras 5.2(a)-(b), nós comparamos a inversa da intensidade de ESR ( $\chi_{ESR}^{-1}$ ) na região III com a lei de Curie. O resultado mostra que nessa região nossa ressonância se comporta como que originária de um spin localizado.

II). Em  $T \approx 150\text{K}$ ,  $\Delta H$  alarga como numa relação tipo Korringa, com  $b = 5.5(1)\text{Oe/K}$  para  $T=\text{Ru}$  e  $b = 5.5(3) \text{ Oe/K}$ ,  $T=\text{Os}$ .

Os quadros da figura trazem a inversa da intensidade normalizada de ESR ( $\chi_{ESR}^{-1}$ ) na região III. Uma comparação com a lei de Curie mostra que nesta região o espectro se comporta como uma ressonância originada de um estado eletrônico localizado. É apenas nesta região que o espectro se comporta desta maneira. Isto evidencia que para  $T \lesssim 150 \text{ K}$  a ressonância se origina não inteiramente de estados localizados e pode indicar algum comportamento coletivo ocorrendo nesta região.

Nestes composto, as temperaturas  $\theta_E$  associada aos *rattling modes* são próximas de  $75 \text{ K}$ . Esta temperatura é também próxima das temperaturas onde  $\Delta H$  atinge o valor máx-

imo. Sugerimos, portanto, que a ativação térmica da dinâmica dos  $\text{Eu}^{2+}$  é responsável pelo comportamento de  $\Delta H$  nas regiões I e II.

A ativação térmica tem origem na dispersão de um oscilador de Einstein (harmônico)  $E = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega_E$  ( $\omega_E = \frac{k_B\theta_E}{\hbar}$ ) que, junto com a distribuição estatística apropriada, dá o número de osciladores ativos a uma dada temperatura. Logo, na região I, existem íons estáticos e alguns não estáticos; na região II, boa parte dos íons já desenvolve sua dinâmica e na região III quase não há íons estáticos. Essa origem incoerente da ressonância da origem a uma dinâmica inhomogênea dos spins dos  $\text{Eu}^{2+}$  que se reflete na largura de linha  $\Delta H$ .

Um cenário plausível para a origem da correlação dos *rattling modes* e  $\Delta H$  pode ser formulado tomando como base a interação de Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY), que descreve o acoplamento de troca entre os spins de momentos localizados em metais. Em *skutterudites*, os spins localizados oscilam na frequência de Einstein associada aos *rattling modes*. Esta oscilação pode dar origem a uma anisotropia aleatória no valor do acoplamento de troca  $J$  da interação RKKY. O resultado é uma dinâmica inhomogênea dos spins do  $\text{Eu}^{2+}$ .

Este fenômeno, junto com a ativação térmica do *rattling* leva o sistema a se comportar de maneira similar a *vidro de spin*, quando sondado por um experimento de ESR [51], com uma temperatura de transição para o estado de vidro  $T_G \approx \theta_E$ . Para uma temperatura bem abaixo de  $\theta_E$ , o *rattling* não está ativado e  $\Delta H$  a baixa  $T$  reflete apenas os efeitos das interações magnéticas, como notamos acima. Entretanto, assim que a temperatura aumenta, o estado tipo *vidro de spin* se manifesta no comportamento de  $\Delta H$ . Neste cenário, os picos de  $\Delta H$  mostrados nas figuras 5.2(a)-(b) são, de fato, picos de coerência, mas observamos que não podemos afirmar que os *rattling modes* atuam como um novo mecanismo para o estabelecimento de um estado de *vidro de spin* verdadeiro. Estamos aqui utilizando uma analogia para explicar nossos resultados.

Em contraste com o espectro da banda X, o espectro de banda Q (fig 5.3(a)-(b)) não apresenta esta influência notável da dinâmica dos íons de  $\text{Eu}^{2+}$ . Para  $T \gtrsim 45$  K, o espectro tem  $\Delta H \approx 250$  Oe e evolui com como numa relaxação tipo Korringa com  $b = 6.8(2)$  Oe/K e  $b = 10.6(3)$  Oe/K para T =Ru e T =Os, respectivamente. Nessa região de temperaturas, os valores de  $g$  medidos são  $g = 1.961(3)$ , para T=Ru e  $g = 1.92(1)$ , para T=Os. Ambos valores apresentam um  $\Delta g$  gigantesco, quando comparados com  $g = 1.993(2)$  obtido para experimentos em isolantes. O valor negativo de  $\Delta g$  aponta para uma ligação tipo covalente entre os orbitais atômicos  $4f$  do  $\text{Eu}^{2+}$  e orbitais  $d$  da banda de condução [23].

Para metais, na simples situação de uma única banda de condução e  $J_{fs}$  independente de  $q$ , temos que:  $\Delta g = J_{fs}\eta(E_F)$  e  $b = 2 \times 10^4 (J_{fs}\eta(E_F))^2$  [23]. Neste cenário, os  $\Delta g$  obtidos experimentalmente implicam em  $b \approx 24$  Oe/K e  $b \approx 124$  Oe/K para T=Ru e T=Os, respectivamente. Este é um importante contraste em relação aos resultados experimentais

Experimento de ESR de banda Q para  $\text{EuT}_4\text{Sb}_{12}$

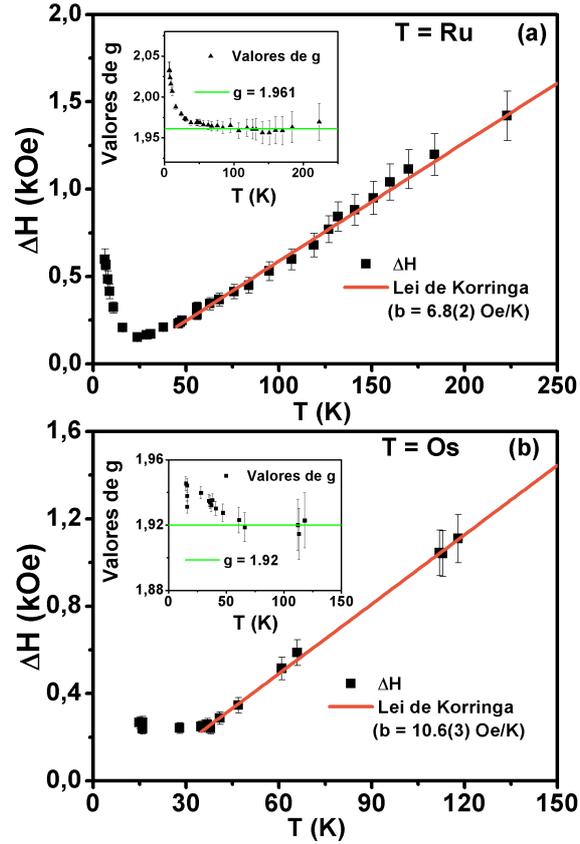


Figura 5.3: Resumo dos resultados para o experimento de band Q para  $\text{EuT}_4\text{Sb}_{12}$ . Como descrito no texto, não há uma assinatura clara da influência dos *rattling modes* neste experimento. Em 5.3(a) mostramos  $\Delta H$  para  $T = \text{Ru}$  e no quadro apresentamos os valores de  $g$ . Em 5.3(b), mostramos  $\Delta H$  para  $T = \text{Os}$  e, também no quadro, apresentamos os valores de  $g$ . Em ambas as figuras, os valores mostram com clareza o aparecimento de um campo interno ferromagnético para  $T \lesssim 45$  K.

uma vez que indicam dependência em  $q$  do acoplamento de troca  $J$ . Este achado dá suporte ao cenário de uma interação RKKY inhomogênea entre os spins de  $\text{Eu}^{2+}$ , conforme propomos.

Acreditamos ser importante esclarecer a falta de assinaturas claras da influência dos *rattling modes* no espectro de banda Q. Acreditamos que isto ocorre devido aos campos magnéticos relativamente altos usados neste tipo de experimento ( $H \approx 1$  T). Estes atuam em dois sentidos: i) provocando um ordenamento dos spins, o que evita o aparecimento do estado tipo *vidro de spin*; ii) congelando a contribuição das anisotropias aleatórias do acoplamento de troca  $J$ , suprimindo o alargamento de  $\Delta H$  associado a aproximação do sistema da temperatura de transição para o estado vítreo, como é observado em *vidros de spin* verdadeiros [51]. O primeiro ponto é sustentado pela observação do alargamento de  $\Delta H$  e  $\Delta g$  positivo em banda Q que expressam a aproximação do estado ferromagnético, mas numa temperatura  $T \approx 45$  K, bem acima de  $T \approx 4.2$  K, como observamos em banda X (ver fig 5.3(a)-(b)).

As figuras 5.4(a)-(b) mostram que nenhum fenômeno similar ocorre no *clathrate*. A figura 5.4(a) mostra que o espectro é anisotrópico, fato devido a transição magnética do material ( $T_C = 35$  K [47]). Acima desta região de baixa  $T$  ( $T \gtrsim 70$  K), o espectro é isotrópico com  $g = 1.999(3)$ , e  $\Delta H$  alarga como esperado em uma relaxação do tipo Kórringa. Figura 5.4(b) põe em evidência que as linhas do espectro são relativamente finas quando comparadas com  $\Delta H$  obtido para os *skutterudites*. Ao aproximar-se de temperatura de transição, e abaixo desta temperatura,  $\Delta H$  alarga continuamente. Os valores de  $g$ , mostrados no quadro, também refletem claramente a anisotropia de baixa temperatura e a transição magnética.

Nenhuma conexão com os *rattling modes* dos íons de  $\text{Eu}^{2+}$  é observada no experimento. Dada as especificidades do comportamento dinâmico dos íons nas gaiolas deste *clathrate*, cujo centro de equilíbrio do potencial é deslocado de centro da gaiola (*off center rattling*), seria esperado que assinaturas devido a inhomogeneidade e baixa simetria de campo cristalino seriam mais claramente observáveis neste composto. Isso nos faz excluir efeitos de campo cristalino com uma explicação dos fenômenos mostrados nas figuras 5.1(a)-(b) e 5.2(a)-(b). Embora uma relaxação metálica seja observada, nota-se que o processo é lento com  $b = 0.86$  Oe/K, o que está em acordo com o fato que  $\beta\text{-Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  é um metal de baixa densidade de portadores [47]. Interessante notar que esta taxa é totalmente compatível com o valor  $\Delta g = 0.006(5)$  obtido experimentalmente, o que aponta para  $J_{fs}$  independente de  $q$  e ausência de efeitos multi-banda.

A ausência da contribuição de estados orbitais de maior ordem para a superfície de Fermi do *clathrate* pode explicar porque não há assinatura clara dos *rattling modes* nos resultados mostrados em 5.4(a)-(b). A contribuição para o orbital  $d$  da banda de condução do *skutterudite*, pode originar do orbitais atômicos  $d$  do do Ru (ou Os), indicando que as gaiolas dos

*skutterudites* são mais rígidas (mais correlacionadas) que as gaiolas do *clathrate*. Em todo caso, a análise dos  $\Delta g$ s nos mostra que há maior acoplamento entre os estados itinerantes e localizados nas *skutterudites*, que pode ter um papel central em correlacionar o *rattling* com a interação Eu-Eu.

## 5.4 Conclusão

Fornecemos evidência, a partir de medidas de ESR em banda X, para uma dinâmica inhomogênea dos spins do  $\text{Eu}^{2+}$  nos compostos  $\text{EuT}_4\text{Sb}_{12}$  (T =Ru, Os), que emerge a partir da ativação térmica dos *rattling modes*. Em seguida, discutimos resultados dos experimentos de banda Q (fig 5.3(a)-(b)), onde encontramos evidência para uma dependência em  $q$  do acoplamento de troca  $J_{fs}(q)$  e para uma ligação tipo covalente dos orbitais  $4f$  localizados e orbitais  $d$  da banda de condução. Esses achados foram relacionados, respectivamente, a dinâmica inhomogênea dos spins dos íons de  $\text{Eu}^{2+}$  e para explicar porque nenhum fenômeno similar foi encontrado nos experimentos com  $\beta\text{-Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ .

Em uma analogia com o cenário de vidro de fônons discutido para sistemas gaiola, relacionamos nossos resultados a uma dinâmica tipo *vidro de spin* como um cenário plausível para discutir nossos experimentos. Outros estudos experimentais, e mesmo teóricos, se mostram necessário para entender este estado tipo *vidro de spin* e também para explorar a perspectiva de outros fenômenos que emergem da interação entre elétrons de condução e modos de fônons localizados.

## 5.5 Artigos relacionados

1. Spin-glass like state in skutterudite compounds. Submitted to PRB-Rapid Communication (2010).

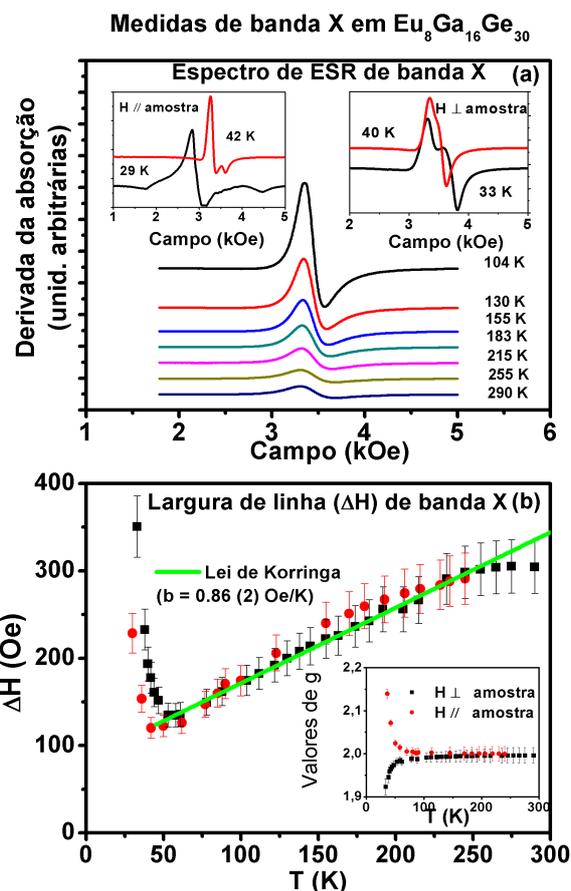


Figura 5.4: Medidas de ESR em banda-X para  $\beta\text{-Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ . A figura 5.4(a) mostra uma visão geral do espectro no intervalo de temperatura investigado. Em alta temperatura, o espectro é isotrópico e a intensidade de ESR (não mostrado) segue a lei de Curie. Aproximando-se da transição magnética, uma forte anisotropia emerge no espectro, como demonstrado nos dois quadros da figura. A figura 5.4(b), mostra que acima de  $T = 50$  K, uma relaxação do tipo Korringa domina o comportamento de  $\Delta H$ , enquanto que a baixa  $T$ ,  $\Delta H$  alarga devido a flutuações magnéticas. O quadro mostra a anisotropia de baixa  $T$ , também devido ao aparecimento do magnetismo, refletida nos valores de  $g$ .

# Capítulo 6

## Conclusões

No capítulo 2, mostramos em detalhe como o esquema clássico do trabalho de Lea, Leask & Wolf [40] deve ser modificado para o estudo de sistemas com simetria  $T_h$ . É importante notar que esta modificação não é de forma alguma fechada para interpretação de trabalhos que usem a técnica de ESR. A priori, qualquer estudo de efeitos de campo cristalino em *skutterudites* deve, ao menos, considerar a possibilidade que um novo parâmetro de campo cristalino  $B_6^t$  é necessário para a correta determinação do estado fundamental de estados  $4f$  neste material. O conhecimento deste estado fundamental tem grande importância no entendimento de propriedades magnéticas e eletrônicas destes compostos [19].

É importante notar que a aplicação da técnica de ESR no contexto do estudo de estados de campo cristalino é um procedimento já muito bem compreendido [7]. Percebe-se, no entanto, que permanece sendo tema de grande atualidade, notadamente impulsionada pela busca do entendimento de novos materiais. Neste caso, é certo que as primeiras *skutterudites* [17] foram sintetizadas já há algum tempo, mas os últimos 10 anos testemunharam um grande acréscimo no número de diferentes compostos desta família.

Em um estudo similar, em experimentos com o composto  $\text{CoSb}_3$ , com um pequeno preenchimento de Er [11], também foi possível verificar a importância do parâmetro  $B_6^t$  na posição da ressonância. Uma sequência natural deste trabalho seria obter amostras com pequenas quantidades de Dy, Yb e Gd e comparar os resultados com nosso trabalho anterior com o  $\text{CeFe}_4\text{P}_{12}$ . De fato, sucessivas sínteses foram tentadas mas não tivemos sucesso em incorporar os íons de terra rara na estrutura do  $\text{CoSb}_3$ . De toda forma, a observação direta dos efeitos do parâmetro  $B_6^t$  em uma classe diferente de *skutterudites*, é forte indicação que a correta descrição do campo cristalino em toda família requer a utilização deste novo parâmetro. Na figura 6.1. mostramos os espectros em baixa temperatura ( $T = 4.2$  K) para o  $\text{Er}^{3+}$  nos compostos  $\text{CeFe}_4\text{P}_{12}$  e  $\text{CoSb}_3$ , de maneira a evidenciar a grande diferença na posição da ressonância destes espectros. É notável que a influência do parâmetro de  $B_6^t$  se manifesta

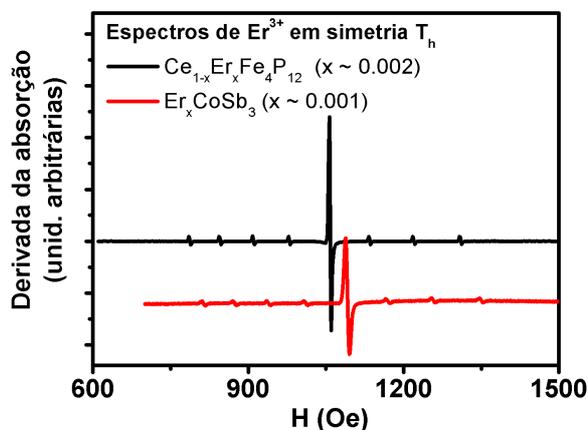


Figura 6.1: Ressonância do  $\text{Er}^{3+}$  em simetria  $T_h$  a temperatura  $T = 4.2$  K. Na figura, percebe-se claramente o influência do parâmetro  $B_6^t$  de campo cristalino.

de maneira clara no espectro de ESR, o que não é necessariamente verdadeiro para o estudo de uma grandeza macroscópica como a magnetização.

Ainda com referência a sequências mais diretas de nosso trabalho com  $\text{CeFe}_4\text{P}_{12}$ , seria de grande interesse estudar este composto com pequenas dopagens de La (entre 1% e 10%) que transforma o semiconductor  $\text{CeFe}_4\text{P}_{12}$  em um metal. Este seria o primeiro passo para um entendimento mais profundo do campo cristalino em *skutterudites* metálicas.

Nosso trabalho poderia ser expandido para o estudo de sistemas Vlan Vleck que possuem momento angular  $J$  inteiro. De fato, alguns dos sistemas de maior interesse da família das *skutterudites* são baseados em Pr (um íon Vlan Vleck), como o  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ . Este composto possui propriedades físicas totalmente não triviais [19], onde o campo cristalino pode estar relacionado com fases magnéticas exóticas e mesmo supercondutividade [52]. Nesta situação, a separação de campo cristalino em simetria  $T_h$  induz o aparecimento de um estado singleto e um tripleto.

Um campo magnético não pode quebrar a degenerescência de um singleto e nenhuma ressonância poderia vir de tal estado. Duas ressonâncias poderiam ser observadas no estado tripleto para campos moderados. Campos altos poderiam induzir ainda uma terceira ressonância, com  $\Delta m = 2$ . No entanto, em alguma configuração particular, os estados singleto e tripleto podem estar separados por uma pequena escala de energia. Neste caso, poderia ser possível observar a transição entre as duas configurações. De fato, fizemos uma tentativa neste sentido estudando o  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ , mas mesmo depois de muitos esforços experimentais, a natureza das ressonâncias que observamos no composto permanece elusiva.

O uso de ESR para o estudo do campo cristalino permanece uma área de grande importân-

cia, dado que muitas destas propriedades são locais e escapam aos resultados obtidos com o uso de técnicas macroscópicas. Especificamente, embora já seja tema relacionado aos *rattling modes*, cabe discutir que os efeitos de campo cristalino que observamos devido a ressonância do  $\text{Yb}^{3+}$  parecem sugerir cenários mais interessantes do que aquele que foi reportado nos trabalhos relacionados ao capítulo 3.

De fato, nos escapou que os modos de Einstein do  $\text{CeFe}_4\text{P}_{12}$  ( $\theta_E \approx 150$  K) requerem uma energia de ativação maior do que a escala de temperatura do experimento. Desta maneira, temos duas possibilidades: a) os  $\text{Yb}^{3+}$  são sondas para o potencial do sítio do Ce, de maneira que descrição do potencial do Ce deve ser revista (tal como no experimento do capítulo 4) ou b) a inclusão do Yb modifica sobremaneira o potencial local que este tem características que diferem totalmente das características do potencial do Ce. Nesta situação, nosso experimento é também o primeiro a usar uma sonda microscópica que demonstra porque a técnica de “preenchimento múltiplo” parece levar a maiores níveis de desordem do material e melhorar suas características como material termoelétrico.

Devido a grande diferença eletrônica e geométrica (tamanho) dos íons dos elementos Ce e Yb, o cenário “b” parece ser, de fato, o mais provável. O Yb em substituição ao Ce experimenta um potencial radicalmente diferente que leva o Yb a uma dinâmica diferente daquela associada ao Ce e as características de *rattling* não são as mesmas para os dois elementos.

Certamente temos que chamar atenção que o comportamento singular do espectro do íon de  $\text{Yb}^{3+}$ , não está, de maneira alguma, presente nos espectros dos íons de  $\text{Dy}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$ . Neste ponto, conjecturamos que se trata de forte evidência que a hibridização dos estados  $4f$ , tanto do Ce quanto do Yb, tem importante papel no acoplamento do *rattling mode* com demais propriedades. Neste sentido, acreditamos que a hibridização do Yb modifica significativamente o potencial local ao qual está sujeito o elemento R. Esta hibridização implica tanto numa modificação das frequências de *rattling* como é também responsável pelo aparecimento de centros *off-center*. Neste cenário, no caso dos demais íons e mesmo no caso do  $\text{Gd}^{3+}$ , qualquer efeito dos *rattling modes* só seria observado em temperaturas da ordem de  $\theta_E \approx 150$  K, como determinado para o Ce em  $\text{CeFe}_4\text{P}_{12}$ , como de fato se verifica no experimento apresentado no capítulo 4.

O estudo dos *rattling modes* iniciou-se em nossa tese a partir da possibilidade de mapear as inhomogeneidades de campo cristalino causados por estes modos, como mostramos no capítulo 3 (figura 3.5). Este mapa exige a compreensão dos efeitos de campo cristalino, que obtivemos em nosso estudo do capítulo 2. Do ponto de vista de ESR somos, até onde sabemos, os primeiros a fazê-lo. Este fenômeno tem sido estudado, notadamente nos últimos 10 anos, sempre no contexto do aperfeiçoamento das propriedades termoelétricas destes compostos.

De fato, para este propósito, sua descrição em termos de fónons localizados e não dispersivos, que proporcionam um espalhamento incoerente dos fónons de Debye, parece ser suficiente para guiar o intrincado caminho da comunidade de físicos, e engenheiros, interessados no aperfeiçoamento de propriedades termoelétricas destes materiais.

No entanto, no contexto daqueles que, como o autor, consideram esta família de compostos como uma grande fonte de estados fundamentais exóticos e intrigantes propriedades emergentes, uma expansão deste cenário parece desejável. De fato, acreditamos que nossas contribuições apontam para a perspectiva do aparecimento de um *novo estado acoplado da interação elétron-fónon* em sistemas fortemente correlacionados. Nesta tese, sustentamos essa opinião com o nosso extenso trabalho sob o composto  $Ce_{1-x}Gd_xFe_4P_{12}$ , do capítulo 4, e o trabalho com  $EuT_4Sb_{12}$  ( $T = Fe, Ru, Os$ ), do capítulo 5.

O precedente que se abre com estes estudos é bastante interessante. De fato, tais considerações já são desenvolvidas no contexto de outros sistemas do tipo gaiola [53], e mesmo em *skutterudites* [54]. Neste sentido, acreditamos que um programa de estudos que investigue a intrincada relação do *rattling* de terras raras em gaiolas, cujos estados eletrônicos estejam hibridizados, e as propriedades eletrônicas destes materiais é de grande interesse.

A presente tese sugere que a aplicação da técnica de ESR em sistemas do tipo gaiola pode ser uma importante ferramenta nesta direção. Ainda como parte de nossos estudos, demos início a algumas investigações teóricas, mas não temos o que dizer sobre o assunto no momento.

Em resumo, concluímos que o estudo dos efeitos de campo cristalino em *skutterudites* requer a utilização de um novo parâmetro  $B_6^t$ , cuja origem está no fato que a simetria local dos estados  $4f$  em *skutterudites* é  $T_h$  [9] e não  $O_h$  como no clássico trabalho de Lea, Leask & Wolf [40]. Acreditamos ter somado quantidade suficiente de evidência experimental para introduzir a técnica de ESR como uma importante ferramenta para o estudo de *rattling modes* [13]. Por fim, nossos estudos [15, 16] apontam que uma descrição completa do *rattling* dos íons de terras raras requer uma expansão do cenário comumente associado a esta dinâmica .

# Referências Bibliográficas

- [1] M. B. Maple *et al*, Physica B 404, 2924-2929 (2009).
- [2] G. J. Snyder and E. S. Toberer, Nature Mat. **7**, 105 (2008).
- [3] K. Takegahara, H. Harima and A. Yanase, J. Phys. Soc. Japan, **70**, 1190 (2001).
- [4] Keppens V, Mandrus D, Sales BC, Chakoumakos BC, Dai P, Coldea R, Maple MB, Gajewski DA, Freeman EJ, Bennington S, Nature 395, 876-878 (1998).
- [5] C. H. Lee, I. Hase, H. Sugawara, H. Yoshizawa and H. Sato, J. Phys. Soc. Jpn. **75** 123602 (2006).
- [6] Koza, MM Johnson, MR Viennois, R Mutka, H Girard, L Ravot, D AF Koza, Michael Marek Johnson, Mark Robert Viennois, Romain Mutka, Hannu Girard, Luc Ravot, Didier TI, Nature Materials **7**, 805-810 (2008).
- [7] A. Abragam and B. Bleaney, *EPR of Transition Ions* (Clarendon Press, Oxford, 1970).
- [8] N. Phuang Ond and Ravin N. Bhatt, *More is different: fifty years of condensed matter physics* (Princeton University Press, Princeton, 2001).
- [9] D. J. Garcia, F. A. Garcia, J. G. S. Duque, P. G. Pagliuso, C. Rettori, P. Schlottmann, M. S. Torikaschvili and S. B. Oseroff, Phys. Rev. B **78**, 174428 (2008).
- [10] F. A. Garcia, D. J. Garcia, J. G. S. Duque, P. G. Pagliuso, C. Rettori, P. Schlottmann, M. S. Torikachvili and S. B. Oseroff, Physica B 404, 3281-3284 (2009).
- [11] J. M. Vargas *et al*, Physica B 404, 3035-3037, (2009).
- [12] P. W. Anderson, J. Phys. Soc. of Japan **9**, 316 (1954).
- [13] F. A. Garcia, D. J. Garcia, M. A. Avila, J.M. Vargas, P.G. Pagliuso, C. Rettori, M.C.G. Passeggi, S.B. Oseroff, P. Schlottmann, B. Alascio, Z. Fisk, Phys Rev B **80** 052401

- (2009). see also F. A. Garcia *et al*, J. Phys.: Conf. Ser. 200 012045 (2010), for further discussions.
- [14] F. A. Garcia, J. G. S. Duque, P. G. Pagliuso, C. Rettori, Z. Fisk, S. B. Oseroff, *Physica Status Solid B, Basic Research* 247, 589-591, (2010).
- [15] F. A. Garcia *et al.*, *in preparation* (2010).
- [16] F. A. Garcia, *et al.*, *Phys Rev B*, *submitted* (2010).
- [17] W. Jeitschko and D. Braun, *Acta Crystallogr. B* **33**, 3401 (1977).
- [18] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, (Wiley, New York, 1995).
- [19] M. B. Maple *et al* *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* 19, 3-5 (2006).
- [20] G. P. Meisner, M. S. Torikachvili, K. N. Yang, M. B. Maple and R. P. Guertin, *J. Appl. Phys.* **57**, 3073 (1985).
- [21] P. A. Rayjada *et al*, *J. Phys.: Condensed Matter* 22, 095502 (2010).
- [22] E D Bauer, A Slebarski, N A Frederick, W M Yuhasz, MB Maple, D Cao, F Bridges, G Giester and P Rogl, *J. Phys.: Cond. Matt.* **16**, 5095 (2004).
- [23] S. E. Barnes, *Advances in Physics* 30 (6), 801-936 (1981).
- [24] Sato H, Abe Y, Okada H, Matsuda TD, Abe K, Sugawara H, Aoki Y, *Phys. Rev. B* **62**, 15125 (2000).
- [25] H. Sugawara, S. Osaki, M. Kobayashi, T. Namiki, S. R. Saha, Y. Aoki, H. Sato, *Phys. Rev. B* **71**, 125127 (2005).
- [26] I. Shirotnani , N. Araseki, Y. Shimaya, R. Nakata, K. Kihou, C. Sekine and T. Yagi, *J. Phys. Condens. Matter* 17 (2005) 4383-4391.
- [27] D. Cao, F. Bridges, P. Chesler, S. Bushart, E. D. Bauer and M. B. Maple, *Phys. Rev. B* **70**, 094109 (2004).
- [28] N Ogita, R Kojima, Y Takasu, T Hasegawa, T Kondo, M Udagawa, N Takeda, T Ikeno, K Ishikawa, H Sugawara, D Kikuchi, H Sato, C Sekine, I Shirotnani, *J. Phys. Soc. Jpn. Supplement A* **77**, pp. 251-253 (2008).
- [29] M. Matsunami *et al*, *Phys Rev B* 77, 165126 (2008).

- [30] M. Matsumami *et al*, J. Phys. Soc. Japan 77 (Suppl A) 315.
- [31] A.P. Grosvenor *et al*, Chemistry of Materials 18, 1650-1657 (2006).
- [32] Robert M. White, *Quantum theory of magnetism* (McGraw-Hill, New York, 1970).
- [33] M. T. Hutchings, Solid State Phys. **16**, 227 (1964).
- [34] T. Inui, Y. Tanabe, Y. Onodera, *Group theory and its applications in Physics* (Springer-Verlag, Berlin, 1996).
- [35] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Quantum Mechanics: non relativistic theory* (Butterworth-Heinemann, Oxford, 1977).
- [36] A. Tari, *The specific heat of matter at low temperatures* (Imperial College Press, London, 2003).
- [37] J. J. Sakurai, *Modern Quantum Mechanics, revised edition* (Addison-Wesley, New York, 1994).
- [38] K. J. Standley, R. A. Vaughan, *Electron spin relaxation phenomena in solids* (Plenum Press, New York, 1969).
- [39] W. J. Capers, *Monographs in Statistical Physics and Thermodynamics Vol 6: Theory of spin relaxation* (Interscience Publishers 1964).
- [40] K. R. Lea, M. J. M. Leask, and W. P. Wolf, J. Phys. Chem. Solids **23**, 1381 (1962).
- [41] D. Davidov, C. Rettori, A. Dixon, K. Baberschke, E. P. Chock, and R. Orbach, Phys. Rev. B **8**, 3563 (1973).
- [42] G. E. Barberis, D. Davidov, J. P. Donoso, C. Rettori, and J. F. Suassuna and H. D. Dokter, Phys. Rev. B **19**, 5495 (1979).
- [43] R. E. Freeman and A. J. Watson, Phys. Rev. **127**, 2058 (1962).
- [44] D.P. Young, D. Hall, M.E. Torelli, Z. Fisk, J.L. Sarrao, J.D. Thompson, H. R. Ott, S.B. Oseroff, R.G. Goodrich, R. Zysler, Nature **397**, 412 (1999).
- [45] L. Nordstrom, D. J. Singh, Phys Rev B **53**, 1103 (1996).
- [46] V. V. Krishnamurthy, J. C. Lang, D. Haskel, D. J. Keavney, G. Srajer, J. L. Robertson, B. C. Sales, D. G. Mandrus, D. J. Singh, and D. I. Bilc, Phys Rev Letters **68**, 126403 (2007).

- [47] B. C. Sales, B. C. Chakoumakos, R. Jin, J. R. Thompson, and D. Mandrus, Phys. Rev. B **63**, 245113 (2001).
- [48] R. Baumbach, F. Bridges, L. Downward, D. Cao, P. Chesler, and B. Sales, Phys. Rev. B **70**, 024202 (2005).
- [49] R. R. Urbano, C. Rettori, E. G. Barberis, M. Torelli, A. Bianchi, Z. Fisk, P. G. Pagliuso, A. Malinowski, M. F. Hundley, J. L. Sarrao, and S. B. Oseroff, Phys. Rev. B **65**, 180407(R) (2002).
- [50] P. Urban, D. Davidov, B. Elschner, T. Plefka, and G. Sperlich, Phys. Rev. **12**, 72 (1975).
- [51] E. D. Dahlberg, M. Hardiman, R. Orbach, and J. Souletie, Phys Rev Letters **42**, 401 (1979).
- [52] M. Koga et al, Journal of the Physical Society of Japan **75**, 014709 (2006).
- [53] T. Dahm and K. Ueda, Phys Rev Letters **99**, 187003 (2007).
- [54] T. Hotta, Journal of the Physical Society of Japan **77**, 103711 (2008). E outras referências citadas no trabalho.