

A influência da diluição magnética na
competição entre efeito Kondo e
interação RKKY em sistemas Kondo
concentrados

Antonio Medina Neto

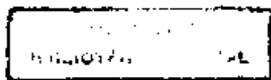
Orientador : Prof. Dr. Flávio César Guimarães Gandra

Este exemplar corresponde à redação final
da tese de doutorado defendida pelo aluno
Antonio Medina Neto e aprovada pela
comissão julgadora.

20 de abril de 1999.

Flávio Gandra

Outubro de 1998



UNIDADE IFGW	
N.º CHAMADA:	
V.:	Es.
T. MO/BC/37819	
P.:	229/99
<input type="checkbox"/>	D <input checked="" type="checkbox"/>
PILCO:	R\$ 11,00
DATA:	08/06/99
N.º CPD:	124/69-E

1175/IF

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP

M468i

Medina Neto, Antonio

A influência da diluição magnética na competição entre efeito Kondo e interação RKKY em sistemas Kondo concentrados. - Campinas, SP : [s. n.], 1998.

**Orientador: Flávio César Guimarães Gandra.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".**

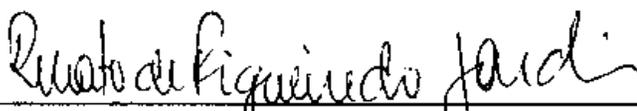
- 1. Kondo, Efeito. 2. Compostos intermetálicos.
3. Ressonância paramagnética eletrônica. 4. Calor específico. I. Gandra, Flávio César Guimarães.
II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.**

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE Antônio Medina Neto, APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN", DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 23 DE OUTUBRO DE 1998.

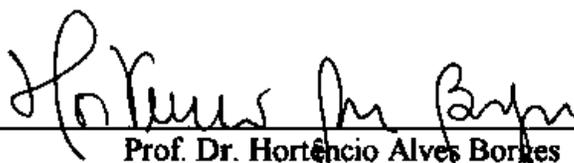
COMISSÃO JULGADORA:



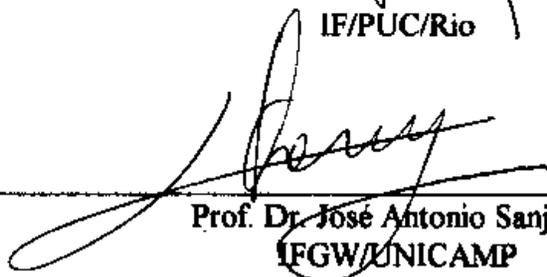
Prof. Dr. Flávio César Guimarães Gandra (Orientador do Candidato)
IFGW/UNICAMP



Prof. Dr. Renato de Figueiredo Jardim
IF/USP



Prof. Dr. Hortêncio Alves Borges
IF/PUC/Rio



Prof. Dr. José Antonio Sanjurjo
IFGW/UNICAMP



Prof. Dr. Edson Corrêa da Silva
IFGW/UNICAMP

**À minha esposa Márcia, pelo apoio e
incentivo de todos esses anos**

Agradecimentos

Gostaria de agradecer, em especial, ao professor Flávio C. G. Gandra, pela dedicação e empenho com que me orientou durante todo este período, e pela amizade de todos estes anos.

A meus pais João e Lourdes, que fizeram todo o possível para tornar este sonho uma realidade.

Ao professor Lisandro Cardoso pelas análises dos difratogramas de raios-x e pelas valiosas discussões.

Ao professor Sérgio Gama, pelas análises metalográficas das amostras.

À Cecília, Paulo e Marcos pela amizade e compreensão de todos estes anos de convivência.

Aos amigos do Grupo de Metais e Ligas : Lobato, Daniel, Vinícius e Alexandre, pela ajuda nas montagens experimentais, sem as quais não seria possível a realização deste trabalho e pelas valiosas sugestões e discussões.

Aos amigos do Grupo de Fototérmica e Ressonância Magnética : Prof. Edson Corrêa da Silva, prof. Antonio Manuel Mansanares, Dinah, Alexandre, José Roberto, Jerias, Paulo, Laura, Douglas, pela amizade de todos estes anos.

Aos amigos do Laboratório de difração de Raio-X, Marcelo Assaoka, Luis Humberto, Alfredo, Wanderson e Alcides, pelos difratogramas de raios-x, pelas sugestões e pela amizade de todos estes anos.

Aos professores Mauro Baesso e Antonio Carlos Bento, pelo incentivo, colaboração e compreensão, principalmente no período final deste trabalho.

À meus familiares e amigos ; João Carlos, José Paulo, Fátima, Valentina (Tina), José Carlos (Carlão), Diva, Eduardo (Du), Zelinda, Venerando (Venê), Sérgio Barroso, Sérgio Morelhão, Sasaki, Nunes, Paulo João, Nasser, Amauri, Sandro José, Marco Aurélio e a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho

Este trabalho foi realizado com suporte financeiro da FAPESP, CNPq, CAPES e FAEP-UNICAMP, através de financiamento a projetos de pesquisa e concessão de bolsas de estudo

SUMÁRIO

<i>Sumário</i>	1
<i>Resumo</i>	3
<i>Abstract</i>	4
I. Introdução	5
1. Aspectos teóricos	9
1.1. Interação “s-d”	9
1.2. Interação RKKY (Ruderman, Kittel, Kasuya e Yosida)	13
1.3. Efeito KONDO - o mínimo na resistividade	16
1.4. Sistemas Kondo concentrados	18
1.5. Competição entre Efeito Kondo e Interação RKKY - modelo de Doniach	21
1.6. Efeito de coerência em sistemas tipo rede de Kondo	24
2. Técnicas experimentais	27
2.1 Resistividade elétrica	27
2.2 Susceptibilidade magnética A.C	29
2.3 Ressonância Paramagnética Eletrônica - R.P.E.	34
2.3.1 Sistema de variação de temperatura:	36
2.4 Calor Específico	38
2.5 Difração de Raios-x	39
3. $(La_{1-x}Ce_x)_3Al$ e $(Ce_{1-x}Y)_3Al$	40
3.1 Introdução	40
3.2 Preparação e caracterização das amostras	42
Preparação das amostras	42
Difração de Raios-x	42
Análise metalográfica	45

3.3 Resultados experimentais	48
Resistividade elétrica	48
Susceptibilidade Magnética AC	55
Calor específico	57
3.4 Discussões	63
3.5 Conclusões	69
4. $(La_{1-x}Ce_x)Pd_2Al_3$	71
4.1 Introdução	71
4.2 Preparação e caracterização das amostras	75
Preparação das amostras	75
Difração de Raios-x	75
4.3 Resultados experimentais	78
Resistividade elétrica	78
Calor específico	87
4.4 Discussões	94
4.5 Conclusões	101
5. $(La_{1-x}Ce_x)Ni$	102
5.1 Introdução	102
5.2 Preparação e caracterização das amostras	105
Preparação das amostras	105
Difração de Raios-x e análise metalográfica	105
5.3 Resultados experimentais	111
Resistividade elétrica	111
Ressonância Paramagnética Eletrônica	115
5.4 Discussões	120
5.5 Conclusões	128
6. Conclusões e perspectivas	129
Referências	132

RESUMO

Neste trabalho apresentamos e discutimos a influência da diluição magnética na competição entre interação RKKY e efeito Kondo nas séries $(La_{1-x}Ce_x)_3Al$, $(Ce_{1-z}Y_z)_3Al$, $(La_{1-x}Ce_x)Pd_2Al_3$ e $(La_{1-x}Ce_x)Ni$. Através do estudo das propriedades estruturais, magnéticas, térmicas e de transporte destas séries, mostramos que a mudança do estado fundamental destes compostos, pode ser explicada considerando a variação do produto do parâmetro de troca (J), entre o elétron 4f do Ce e os elétrons de condução, e a densidade de estados no nível de Fermi ($n(\epsilon_F)$), provocada pela variação do volume da célula unitária. Verificamos que, isoladamente, cada série de compostos obedece um diagrama tipo Doniach.

Para os compostos que apresentam ordenamento magnético (Ce_3Al e $CePd_2Al_3$), observamos que a relação $\gamma \sim 1/T_K$ não é obedecida (para $Jn(\epsilon_F) < (Jn(\epsilon_F))_c$), e a interação entre os elétrons que constituem o pico ressonante de Kondo e o campo médio local, é a responsável pela redução em γ .

No estudo do sistema $(La_{1-x}Ce_x)Ni$, mostramos que a Ressonância Paramagnética Eletrônica é uma técnica útil na determinação da concentração crítica para a transição do regime de impureza de Kondo para rede de Kondo. Esta transição pode ser claramente observada como uma descontinuidade no alargamento térmico ($d(\Delta H)/dT$) e um máximo para g_{eff} para a concentração crítica.

ABSTRACT

In this work we study the influence of the magnetic dilution on the competition between the RKKY interaction and Kondo effect for the series of compounds $(La_{1-x}Ce_x)_3Al$, $(Ce_{1-z}Y_z)_3Al$, $(La_{1-x}Ce_x)Pd_2Al_3$ and $(La_{1-x}Ce_x)Ni$. Measurements of the structural, magnetic, calorimetric and transport proprieties, show that the changes of the ground state these systems can be explained by the variation of the product $Jn(\epsilon_F)$ (J is exchange parameter between 4f Ce and conduction electrons and $n(\epsilon_F)$ is density of state of conduction electrons), induced by the unit cell volume variation. We verify that each system obey the Doniach diagram.

For the systems that present magnetic ordering (Ce_3Al e $CePd_2Al_3$) we found that the relation $\gamma \sim 1/T_K$ does not hold (for $Jn(\epsilon_F) < (Jn(\epsilon_F))_c$) as a consequence of the interaction between the electrons of the Kondo resonant peak with the local field.

In the study of the system $(La_{1-x}Ce_x)Ni$, we show that Electron Spin Resonance (ESR) is a useful technique for the determination of the critical concentration (x_C), where the system changes from Kondo single impurity to Kondo lattice regime. The ESR results show a discontinuity on the thermal broadening and a maximum in the g-value at $x = x_C$.

I. Introdução

Nas últimas décadas compostos intermetálicos baseados em Ce, Yb e U tem sido objeto de extensivos estudos tanto do ponto de vista teórico como experimental.^[1] O enorme interesse por estes compostos se deve às suas propriedades físicas não usuais,^[2-4] tais como: comportamento "heavy-fermion", coexistência de transições magnéticas (ferro ou anti-ferromagnéticas) e supercondutividade, valência intermediária, efeito Kondo, flutuação de spin, transições metamagnéticas, etc.. Muitos estudos realizados nestes compostos mostraram que a forte hibridização entre os elétrons 4f (5f) e os elétrons da banda de condução, afeta significativamente suas propriedades físicas, sendo o fator dominante na competição entre a interação intra-sítio (efeito Kondo) e inter-sítio (interação RKKY) e, conseqüentemente, determinando o estado fundamental do sistema.^[5] Na interação inter-sítio (interação RKKY) os momentos magnéticos acoplam-se, via interação com os elétrons da banda de condução, tendendo a formar um ordenamento magnético de longo alcance, enquanto na interação intra-sítio (efeito Kondo) os elétrons de condução acoplam-se antiferromagneticamente ao momento localizado, provocando um efeito de "blindagem" que tende a reduzir o momento magnético efetivo, suprimindo a ordem magnética.

Para entendermos melhor a existência desta competição vamos comparar a energia de Kondo:^[5,6]

$$W_K = k_B T_K \approx \exp\left(-1/|J|n(\varepsilon_F)\right) \quad (I-1)$$

com a interação RKKY para um estado magneticamente ordenado (ordenamento de longo alcance):^[5,6]

$$W_{RKKY} = k_B T_{RKKY} \approx C J^2 n(\varepsilon_F) \quad (I-2)$$

onde $n(\epsilon_F)$ é a densidade de estados ao nível de Fermi, J é o parâmetro de troca entre o momento localizado e os elétrons da banda de condução e C é uma constante adimensional que depende dos detalhes da estrutura de banda.

Para $|Jn(\epsilon_F)|$ pequeno, a interação RKKY é dominante e um ordenamento magnético é observado ao redor de T_{RKKY} . Quando $|Jn(\epsilon_F)|$ aumenta, T_K aumenta mais rapidamente que T_{RKKY} e o efeito Kondo reduz o momento magnético efetivo, suprimindo o ordenamento ($T_{\text{ord}} \sim \mu_{\text{eff}}^2 \cdot T_{\text{RKKY}}$),^[6] e para valores acima de um valor crítico $|Jn(\epsilon_F)|_C$ um estado não magnético é esperado.

Um fenômeno interessante ocorre em sistemas tipo rede de Kondo com $|Jn(\epsilon_F)| > |Jn(\epsilon_F)|_C$. Com o decréscimo da temperatura, “clusters” de momentos magnéticos compensados pela interação Kondo começam a comportar-se coerentemente,^[7] produzindo alterações significativas nas propriedades de transporte do sistema, as quais são observadas nas medidas de resistividade elétrica e efeito Hall.^[8-10] Esta transição, a qual não é uma transição de fase, ocorre em temperaturas menores que T_K e é resultado de um efeito coletivo. Em geral, esta transição é associada a uma mudança no comportamento do sistema, passando de um estado paramagnético com momento magnético parcialmente compensado para um sistema tipo líquido de Fermi. A natureza desta transição coerente não é completamente entendida, e tem sido objeto de extensivo estudo nas últimas décadas.^[4,11-13]

Portanto, se conseguirmos promover mudanças no produto $Jn(\epsilon_F)$ poderemos modificar o peso de ambas interações, mudando assim o estado fundamental do sistema. Do ponto de vista experimental, podemos estudar o comportamento das propriedades magnéticas e de transporte como função de variáveis externas ou internas ao sistema, como pressão, campo magnético e substituição química.

A substituição química pode ser realizada de duas maneiras : pela substituição do metal não magnético ligado ao Ce (Yb ou U) ou pela diluição magnética, na qual substituem-se os ions de terras raras por ions não magnéticos como La e Y. Ao introduzirmos estes ions com raio iônico diferente, provocamos uma variação no volume da célula unitária, com uma consequente variação das distâncias inter-atômicas, o que resulta em uma mudança em $|Jn(\epsilon_F)|$. Este processo é similar à aplicação de pressão, com a vantagem de que ao substituirmos o Ce por um ion de raio iônico maior, obtemos um aumento do volume o que seria equivalente a aplicarmos uma pressão “negativa”.

O objetivo principal deste trabalho é estudar o efeito desta diluição nas propriedades físicas de compostos intermetálicos de Ce. Para tanto, estudamos três séries de compostos : Ce_3Al diluído com La e Y, $CePd_2Al_3$ e $CeNi$ diluídos com La. Os dois primeiros apresentam um ordenamento antiferromagnético com $T_N \cong 2,8K$, mas com temperatura de Kondo bem diferentes $T_K \sim 3K$ e $19K$, respectivamente, sugerindo que ambos apresentam $|Jn(\epsilon_F)| < |Jn(\epsilon_F)|_C$, enquanto que $CeNi$ é um típico composto de valência intermediária com $T_K \sim 100K$, e que não apresenta ordenamento magnético. Isto sugere que neste ultimo composto, $|Jn(\epsilon_F)| \gg |Jn(\epsilon_F)|_C$, de modo que o estudo destas três séries de compostos nos permite avaliar a influência da diluição magnética na competição entre efeito Kondo e interação RKKY em um grande intervalo de $|Jn(\epsilon_F)| / |Jn(\epsilon_F)|_C$.

Com este objetivo, realizamos medidas de resistividade elétrica (ρ), susceptibilidade magnética (χ), calor específico (c_p) e, para a série $(La_{1-x}Ce_x)Ni$, ressonância paramagnética eletrônica (RPE) utilizando Gd como ion de prova. Todas as medidas foram realizadas em função da temperatura e concentração de Ce. Os resultados são interpretados considerando a variação de $|Jn(\epsilon_F)|$ provocado pela variação do volume da célula unitária (obtido por difração de raios-x), de acordo com o modelo de Lavagna et al.^[14,15]

No capítulo 1, abordamos alguns dos aspectos teóricos necessários para a interpretação física dos resultados, como os modelos de interação entre os momentos localizados e elétrons de condução, contribuição do efeito Kondo à resistividade e calor específico, e a influência do efeito de coerência nas propriedades térmicas e de transporte destes compostos.

No capítulo 2, apresentamos uma descrição sucinta dos aparatos experimentais utilizados e nos capítulos subsequentes (3,4 e 5) são apresentados preparação, caracterização, resultados experimentais e análises para cada série de compostos individualmente. Finalmente, no capítulo 6, apresentamos as conclusões gerais deste trabalho e as perspectivas de novos estudos que devem surgir como uma continuação natural deste.

1. Aspectos teóricos

1.1. Interação "s-d"

Considerando o modelo de Anderson,^[16] espera-se que os íons de terras-raras formem momentos magnéticos localizados, quando diluídos em compostos metálicos. Este momentos localizados interagem com os elétrons de condução, e assim espera-se que as propriedades magnéticas destes íons sejam modificadas.

Zener^[17] propôs um modelo para os metais de transição ferromagnéticos assumindo que os elétrons "d" são localizados e os "s" itinerantes. Este modelo é uma aproximação válida em primeira ordem para os metais de transição e certamente se aplica para os metais de terras-raras pois, os elétrons 4f das terras-raras são confinados em uma pequena distância do núcleo. Kasuya^[18] desenvolveu o modelo proposto por Zener mostrando que a interação entre os elétrons de condução e o momento localizado pode ser escrita como:

$$H_{sd} = - N^{-1} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} J \exp[i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{R}_n] [(a_{\mathbf{k}'\uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}\uparrow} - a_{\mathbf{k}'\downarrow}^\dagger a_{\mathbf{k}\downarrow}) S_{nz} + a_{\mathbf{k}'\uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}\downarrow} S_n^+ + a_{\mathbf{k}'\downarrow}^\dagger a_{\mathbf{k}\uparrow} S_n^-] \quad (1.1)$$

Esta hamiltoniana representa a interação de troca entre os elétrons de condução e os elétrons localizados e é chamada de Hamiltoniana de interação s-d.

Considerando apenas termos de primeira ordem (termos diagonais) na Hamiltoniana s-d temos:

$$H_{sd} = - N^{-1} J(0) (a_{\mathbf{k}'\uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}\uparrow} - a_{\mathbf{k}'\downarrow}^\dagger a_{\mathbf{k}\downarrow}) \sum_n S_{nz} \quad (1.2)$$

$$H_{sd} = - N^{-1} J(0) (n_\uparrow - n_\downarrow) \sum_n S_{nz}$$

Observe que se $(n_{\uparrow} - n_{\downarrow})$ aumenta, a energia decresce, ou seja, se os elétrons de condução estão polarizados ferromagneticamente, obtém-se um estado de menor energia.

Assim, o termo diagonal para energia dos elétrons ao nível de Fermi será:

$$E_{\pm} = (\hbar^2/2m)k_{\pm}^2 mN^{-1} J(0) \sum_n S_{nz} \quad (1.3)$$

onde k_+ e k_- representam o vetor de onda do elétron com spin + e spin -, respectivamente, e estão relacionados com n_+ e n_- por:^[19]

$$n_{\pm} = (V/6\pi^2)k_{\pm}^3 \quad (1.4)$$

Denotando por k o vetor de onda do estado não polarizado e n o número de elétrons tal que $2n = n_+ + n_-$, temos:

$$n = (V/6\pi^2)k^3 \quad (1.5)$$

Assumindo que na presença de um estado localizado, o vetor de onda do elétron é dado por:

$$k_{\pm} = k \pm \Delta k \quad (1.6)$$

então, substituindo (1.6) em (1.3) e (1.4), e considerando apenas termos de primeira ordem em Δk , temos:

$$E_{\pm} = (\hbar^2/2m)(k^2 \pm 2k\Delta k) mN^{-1} J(0) \sum_n S_{nz} \quad (1.7)$$

$$n_{\pm} = (V/6\pi^2)(k^3 \pm 3k^2\Delta k)$$

Considerando que ao nível de Fermi $E_+ = E_-$, tem-se:

$$(\Delta k/k) = (J(0)/2N E_F) \sum_n S_{nz}$$

Assim a diferença entre o número de elétrons com spin + e elétrons com spin - será:

$$(n_{\uparrow} - n_{\downarrow}) = (3nJ(0)/N E_F) \sum_n S_{nz} \quad (1.8)$$

ou rescrevendo em termos de densidade de estado :

$$(n_{\uparrow} - n_{\downarrow}) = 2 J(0) n(\epsilon_F) \sum_n S_{nz} \quad (1.9)$$

Uma observação "direta" desta polarização pode ser obtida pelo experimento de R.P.E. (Ressonância Paramagnética Eletrônica) da impureza: considerando um campo uniforme H na direção z , o termo Zeeman da Hamiltoniana do sistema impureza + elétrons de condução, pode ser expresso como :

$$H_z = g_d \mu_B \sum_n S_{nz} H + g_s \mu_B \sum_k \frac{1}{2} (a_{k\uparrow}^\dagger a_{k\uparrow} - a_{k\downarrow}^\dagger a_{k\downarrow}) H \quad (1.10)$$

onde o primeiro termo é o efeito Zeeman para a impureza e o segundo é o efeito Zeeman dos elétrons de condução. Esta Hamiltoniana pode ser rescrita usando a eq. (1.9):

$$H_z = (g_d + g_s J n(\epsilon_F)) \mu_B \sum_n S_{nz} H \quad (1.11)$$

Isto implica que a separação dos níveis de Zeeman é determinado por $g_d + g_s J n(\epsilon_F)$, o que resulta em um deslocamento na posição da linha de ressonância:

$$\Delta g = g_s J(0) n(\epsilon_F) \quad (1.12)$$

sempre positivo, uma vez que, no modelo proposto por Zener, a interação entre impureza magnética e elétrons de condução é do tipo ferromagnética. No entanto, resultados experimentais apresentaram Δg tanto positivos quanto negativos. Estes resultados motivaram Kondo^[20] a propor um outro mecanismo de interação.

Seguindo o modelo proposto por Anderson, Kondo^[20] mostrou que o termo de mistura covalente, entre os elétrons de condução e o momento localizado, pode ser representado como uma interação de "troca", mas com sinal negativo, ou seja, com caráter antiferromagnético.

Usando teoria de perturbação de segunda ordem, Kondo mostrou que este termo de mistura covalente pode ser rescrito como uma Hamiltoniana efetiva :

$$H = N^{-1} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{R}_n} A_0 P_1(\cos\theta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}) (2s_0 \cdot \mathbf{S}_n) a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}'} \quad (1.13)$$

onde :

$$A_0 = \frac{V_0^2}{2S} \left(\frac{1}{E_- - E_m} + \frac{1}{E_m - E_+} \right) \quad (1.14)$$

na qual, $E_- - E_m$ é a energia necessária para um elétron da banda de condução passar a ocupar um estado localizado "m" e $E_m - E_+$ é a energia necessária para um elétron localizado passar para a banda de condução.

Desta equação observa-se que a configuração de menor energia é obtida quando os elétrons de condução tem polarização antiferromagnética com relação ao momento localizado.

Considerando o termo de troca direto eq.(1.1), e o termo de "mistura covalente" eq.(1.13), a expressão para o Δg será:

$$\Delta g = g_S n(\epsilon_F) (J_0 - A_0) = g_S n(\epsilon_F) J_{\text{eff}} \quad (1.15)$$

Nota-se que J_{eff} pode ser positivo (interação ferromagnética) ou negativo (interação antiferromagnética) dependendo da interação dominante ("troca" ou "mistura covalente"). Observe que, se o estado localizado está muito próximo do nível de Fermi, o termo covalente é dominante, e conseqüentemente Δg será negativo.

A interação s-d (eq. 1.1) é também responsável pelo alargamento térmico das linhas de R.P.E.. Korryngá^[21] calculou o alargamento da linha de Ressonância Magnética Nuclear (R.M.N.), cujo modelo transposto para a R.P.E., propõe que a interação H_{sd} induz uma transição no spin da impureza magnética com $\Delta S_z = \pm 1$, espalhando um elétron inicialmente com vetor de onda \mathbf{k} e spin $+\sigma$ para \mathbf{k}' e spin $-\sigma$.

Para $K_B T \gg g \mu_B H$, a probabilidade de transição de S_z por unidade de tempo é.^[22,23]

$$(2\pi/\hbar) \{ -(J/N) \exp [i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{R}_n] [(S + M_s) (S \pm M_s + 1)]^{1/2} \}^2 \times \delta (\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}'}) \quad (1.16)$$

Somando sobre todos os estados \mathbf{k} ocupados e \mathbf{k}' desocupados, obtém-se :

$$W = (2\pi/\hbar) (J n(\epsilon_F))^2 (S^2 + S - M^2 \pm M) K_B T \quad (1.17)$$

cuja dependência em T indica que a transição é induzida por elétrons termicamente excitados.

Usando a aproximação de regime isotérmico^[24] e $S = 1/2$, o tempo de relaxação longitudinal é dado pela expressão:^[22,23]

$$T_1^{-1} = (2\pi / \hbar) (J n(\epsilon_F))^2 K_B T \quad (1.18)$$

Uma vez que neste processo de relaxação a interação s-d é isotrópica e que T_1 é independente do campo magnético aplicado, temos que os tempos de relaxação transversal (T_2) e longitudinal (T_1) são iguais.^[22] A largura de linha ΔH ($\hbar / g \mu_B T_2$) é dada por:

$$\Delta H = a + b T \quad (1.19)$$

onde :

a : é a largura de linha residual, que depende das interações com as impurezas e defeitos que podem provocar inomogeneidades no campo interno e da concentração da impureza

b: é dado por :

$$b = \frac{4\pi K_B g}{\mu_B} \left(\frac{g_j - 1}{g_j} \right)^2 (Jn(\epsilon_F))^2$$

conhecida como razão de Korringa (g_j é o fator g de Landé).

1.2. Interação RKKY (Ruderman, Kittel, Kasuya e Yosida)

Na seção anterior, observamos que ao considerarmos apenas os termos de primeira ordem na interação entre o momento localizado e os elétrons de condução (hamiltoniana s-d), obtém-se uma polarização uniforme dos elétrons de condução, proporcional ao produto do parâmetro de troca efetivo e a densidade de estados ao nível de Fermi (eq.1.9). A

polarização uniforme é um resultado que contradiz a intuição física do problema, pois, espera-se que à medida que o elétron de condução se afaste do momento localizado, esta polarização diminua. Este resultado sugere a necessidade de considerar termos de perturbação de ordem elevada.

Ruderman e Kittel^[25] calcularam os termos de segunda ordem para a energia usando a Hamiltoniana s-d (eq. 1.1) como perturbação. Cálculos similares foram feitos por Kasuya^[18] e Yosida^[26] usando teoria de perturbação para as funções de onda.

A contribuição de segunda ordem na energia perturbada é obtida por uma excitação virtual do elétron \mathbf{k}' para um estado \mathbf{k} vazio:^[25]

$$H^{(2)} = -N^{-2} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}' \neq \mathbf{k}} \sum_{\mathbf{n}} \sum_{\mathbf{m}} J^2 \exp[i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{R}_{\mathbf{nm}}] / (E_{\mathbf{k}'} - E_{\mathbf{k}}) [2S_{nz} S_{mz} (f_{\mathbf{k}'}^+ (1-f_{\mathbf{k}}^+) + f_{\mathbf{k}'}^- (1-f_{\mathbf{k}}^-)) + S_{m^+} S_{n^-} f_{\mathbf{k}'}^- (1-f_{\mathbf{k}}^+) + S_{m^-} S_{n^+} f_{\mathbf{k}'}^+ (1-f_{\mathbf{k}}^-)] \quad (1.20)$$

que pode ser rescrita como:

$$H^{(2)} = -2N^{-2} \sum_{\mathbf{n}} \sum_{\mathbf{m}} [\sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}' \neq \mathbf{k}} J^2 S_{nz} S_{mz} + \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}' \neq \mathbf{k}} J^2 (S_{nx} S_{my} + S_{ny} S_{mx})] \times f_{\mathbf{k}} \exp(i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot (\mathbf{R}_{\mathbf{n}} - \mathbf{R}_{\mathbf{m}})) / (E_{\mathbf{k}'} - E_{\mathbf{k}}) \quad (1.21)$$

Considerando :

$$\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$$

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}_{\mathbf{n}} - \mathbf{R}_{\mathbf{m}}$$

$$E_{\mathbf{k}} = \hbar^2 \mathbf{k}^2 / 2m$$

$f_{\mathbf{k}}$: a função distribuição de Fermi em $T = 0$

E somando sobre \mathbf{k} obtemos:

$$N^{-1} \sum_{\mathbf{kq}} f_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}} / (E_{\mathbf{k-q}} - E_{\mathbf{k}}) = n(\epsilon_F) / 4 \sum_{\mathbf{q}} H(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}} \quad (1.22)$$

onde :

$$H(q) = 1 + ((4k_F^2 - q^2)/4k_F q) \ln |(q+2k_F)/(q-2k_F)|$$

Introduzindo a equação (1.22) em (1.21), pode-se rescrevê-la como :

$$H = -\sum_n \sum_m J_{nm}(\mathbf{R}) \mathbf{S}_n \cdot \mathbf{S}_m \quad (1.23)$$

onde :

$$J_{nm}(\mathbf{R}) = (2J^2 n(\epsilon_F) / 4N) \sum_q H(q) e^{iq \cdot \mathbf{R}} \quad (1.24)$$

Este tipo de interação é chamado de interação RKKY e pode ser interpretada como uma interação indireta entre os momentos localizados, via a interação de troca com elétrons de condução, ou seja, via polarização dos elétrons de condução.

A dependência desta interação com a distância pode ser observada examinando o parâmetro J_{nm} . Para isto é necessário estimar a somatória em q :

$$\sum_q H(q) e^{iq \cdot \mathbf{R}} = (\Omega/4\pi^2 iR) \int_{-\infty}^{\infty} q H(q) \exp(iqR) dq \quad (1.25)$$

Esta integral foi resolvida por Van Vleck^[27] usando a integração no plano complexo e o parâmetro de troca entre os ions n e m , $J_{nm}(\mathbf{R})$, pode ser então rescrito como:

$$J_{nm}(\mathbf{R}) = 6\pi z J^2 n(\epsilon_F) \left[\frac{\cos 2k_F R}{(2k_F R)^3} - \frac{\text{sen } 2k_F R}{(2k_F R)^4} \right] \quad (1.26)$$

onde :

z : é o número de elétrons de condução por unidade de volume

$n(\epsilon_F)$: a densidade de estado ao nível de Fermi

J : o parâmetro de troca entre momento local e elétron de condução

Pode-se observar que a interação decai com R^3 para grandes valores de R e oscila com período $(2k_F)^{-1}$, o que significa que a polarização induzida nos elétrons de condução não é uniforme. Deste modo, Δg eq(1.15), deverá ser corrigido pela expressão (1.26), o que resulta

em uma diminuição em seu valor, coerente com os dados obtidos experimentalmente.

A interação RKKY, escrita na forma (1.23), pode ser interpretada como uma interação entre os ions magnéticos da rede, com um parâmetro de troca efetivo $J_{nm}(R)$, sendo a responsável pelo alinhamento paralelo ou antiparalelo deste ions, dependendo do sinal de $J_{nm}(R)$, ou seja, é a interação responsável pelo ordenamento ferromagnético ($J_{nm}(R) > 0$) ou antiferromagnético ($J_{nm}(R) < 0$) do sistema. É importante observar que $J_{nm}(R)$ é proporcional ao produto $n(\epsilon_F)J^2$, de modo que a energia da interação RKKY, a qual podemos representar por uma temperatura característica T_{RKKY} , pode ser escrita como:

$$T_{RKKY} = C\eta(\epsilon_F)J^2 \quad (1.27)$$

1.3. Efeito KONDO - o mínimo na resistividade

Em um grande número de ligas magnéticas diluídas, como Cr, Mn e Fe diluídos em Cu, Ag, Au, Mg, a curva de resistividade em função da temperatura apresenta um mínimo bastante pronunciado, em temperaturas da ordem de 10K. Observa-se experimentalmente que estas ligas apresentam uma forte dependência da susceptibilidade com a temperatura, ou seja, há formação de momento localizado. Já para ligas que não apresentam esta dependência da susceptibilidade, o mínimo não é observado, sugerindo que este é consequência direta da interação entre o momento localizado e os elétrons de condução.

Kondo^[28] tratou o problema do espalhamento dos elétrons de condução pela impureza, considerando a Hamiltoniana de interação s-d (1.1) como um potencial de perturbação, assumindo que J pode ter valores tanto positivos quanto negativos, ao considerar o termo de "mistura covalente". Mostrou assim que a contribuição à resistividade, devido ao espalhamento dos elétrons de condução pela impureza é :

$$R = xR_m [1 + 4Jn(\epsilon_F) \ln(k_B T/D)] \quad (1.28)$$

onde :

$$R_m = (2\pi n(\epsilon_F) m / zNe^2\hbar) J^2 S (S + 1)$$

D : largura da banda de condução

x : concentração da impureza

Se J é negativo (interação antiferromagnética), a eq. (1.28) representa uma contribuição predominante na resistividade para a região de baixa temperatura. Assumindo que em um composto metálico a resistividade é dada pela soma da eq. (1.28), com os termos devido à rede ($\sim T^5$), e o termo de resistividade residual (R_a), devido a outros processos de espalhamento com impurezas, teremos:

$$R = aT^5 + R_a + xR_m [1 + 4J n(\epsilon_F) \ln(k_B T/D)] \quad (1.29)$$

Derivando a expressão acima, com relação a temperatura, obtém-se que a curva de resistividade versus temperatura apresenta um mínimo ($dR/dT=0$), para temperatura T_{min} dada por :

$$T_{min} = (4 |J| n(\epsilon_F) R_m D / k_B 5a)^{1/5} x^{1/5} \propto (|J|^3 n(\epsilon_F))^{1/5} x^{1/5} \quad (1.30)$$

Esta dependência de T_{min} com a concentração, já era conhecida experimentalmente e mostrou a boa concordância da teoria de Kondo com os resultados experimentais existentes.

Através deste modelo, Kondo explicou o aumento logarítmico na resistividade com o decréscimo da temperatura, observado para vários sistemas que apresentam momento magnético localizado. Porém, na eq.(1.28) observa-se uma divergência quando a temperatura tende a zero.

Primeiramente, é importante notar que esta equação é obtida considerando um modelo perturbativo de segunda ordem, e outros termos de mais alta ordem podem vir a ser importantes com o decréscimo da temperatura. Usando o método de soma infinita de Abrikosov, Kondo^[23] mostrou que a resistividade em sistemas diluídos pode ser rescrita como:

$$R = xR_m / [1 - 2Jn(\epsilon_F)\ln(k_B T/D)]^2 \quad (1.31)$$

Nesta expressão, observa-se que para $J > 0$, a resistividade decresce monotonicamente e tende a zero com $T \rightarrow 0$ mas, para $J < 0$ R diverge para T igual a :

$$T_K = (D/K_B) \exp (-1/2|J|n(\epsilon_F)) \quad (1.32)$$

que é denominada temperatura de Kondo. Esta divergência indica um colapso na teoria de perturbação, refletindo a importância de uma análise mais detalhada dos conceitos físicos envolvidos.

Durante muitos anos se tentou obter uma solução exata para o problema de Kondo, o qual foi resolvido apenas em 1984 por Andrei et. al.,^[29] usando teoria de renormalização. Neste trabalho mostrou-se que o modelo proposto inicialmente por Kondo, explica razoavelmente bem o comportamento das propriedades magnéticas e de transporte de sistemas magnéticos diluídos para $T > T_K$.

1.4. Sistemas Kondo concentrados

A dependência logarítmica da resistividade elétrica com a temperatura, tem sido observada também em vários compostos intermetálicos de Ce, U e Yb. Observou-se também, que este comportamento na resistividade, é geralmente acompanhado por um grande aumento do coeficiente eletrônico do calor específico (γ).^[4]

Em primeira aproximação, estes compostos podem ser tratados como um conjunto de impurezas magnéticas diluídas em uma matriz metálica, de modo que a resistividade pode ser considerada como o resultado do espalhamento dos elétrons de condução por cada impureza independentemente, e o composto pode ser considerado um sistema Kondo concentrado.^[30] Isto explica a dependência logarítmica da resistividade com a temperatura, no entanto, o modelo de Kondo não explica os grandes valores de γ observados.

Lacroix^[31] mostrou que o termo de “mistura covalente” entre o elétron f e os elétrons de condução, para compostos que não apresentam ordenamento magnético, quando tratada usando teoria de muitos corpos, resulta na formação de um pico na densidade de estados ao nível de Fermi, denominado pico ressonante de Kondo, cuja largura a meia altura é proporcional à temperatura de Kondo (T_K), e cuja intensidade aumenta com a redução da temperatura.

Considerando que γ é proporcional a densidade de estados :

$$\gamma = \left(\frac{\pi^2}{3}\right) k_B^2 \eta(\epsilon_F) \quad (1.33)$$

a presença do pico ressonante de Kondo no nível de Fermi, provoca um aumento na densidade de estados e conseqüentemente em γ . Este modelo forneceu uma explicação qualitativa para os grandes valores de γ obtidos para compostos como $CeCu_2Si_2$ ($\gamma \sim 1100 \text{mJ/K}^2 \text{mol}$) e $CeAl_3$ ($\gamma \sim 1600 \text{mJ/K}^2 \text{mol}$).^[4]

No entanto, para uma análise quantitativa dos resultados experimentais observados nestes sistemas, é necessário levar-se em consideração outras interações que contribuem para suas propriedades físicas, dentre as quais podemos destacar a interação spin-órbita e a interação com o campo cristalino.

Nas décadas de 70 e 80, muitos trabalhos foram realizados a fim de generalizar o modelo de Kondo para estes sistemas concentrados. Coqblin e Schrieffer^[32] mostraram que para um sistema com momento angular total $\mathbf{j} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ ($j > 1/2$), a hamiltoniana de interação entre o momento localizado e os elétrons de condução pode ser escrita como:

$$H = \sum_{\vec{k}} \epsilon_{\vec{k}} c_{\vec{k}}^+ c_{\vec{k}} - \frac{J}{N} \sum_{i,m,m'} f_{im}^+ c_{im} c_{im'}^+ f_{im'} \quad (1.34)$$

onde : $N = 2j + 1$ e $-j < m < j$

Cornut e Coqblin,^[33] considerando a interação Kondo dada pela hamiltoniana (1.34) e a interação com o campo cristalino, para compostos de Ce com momento angular total $j = 5/2$, mostraram que a contribuição magnética à resistividade elétrica $\rho_{mag}(T)$ é dada por :

$$\rho_{mag} = A \cdot J^2 \frac{\lambda_n^2 - 1}{\lambda_n (2j + 1)} + 2 \cdot A \cdot J^3 n(\epsilon_F) \frac{\lambda_n^2 - 1}{2j + 1} \cdot \ln\left(\frac{k_B T}{D}\right) \quad (1.35)$$

onde, $J (<0)$ é o parâmetro de troca entre os elétrons s-f, $n(\epsilon_F)$ é a densidade de estados ao nível de Fermi, λ_n é a degenerescência efetiva do nível 4f ocupado e D é o parâmetro de “cut-off”. Esta expressão mostra que a resistividade para estes sistemas concentrados também apresenta uma dependência com $-\ln(T)$, cujo coeficiente é proporcional a $J^3 n(\epsilon_F)$.

Outros autores como Coleman^[34] e Read et. al.,^[35] mostraram que ao considerarmos a interação entre os elétrons f e os elétrons da banda de condução, dada pela hamiltoniana (1.34), a temperatura de Kondo permanece inalterada, enquanto T_{RKKY} é reduzida por um fator $1/N^2$, ou seja :

$$T_K \sim \exp(-1/|J|n(\epsilon_F)) \quad \text{e} \quad T_{RKKY} = C n(\epsilon_F) J^2 / N^2$$

Portanto, assim como em um sistema diluído, observamos que o parâmetro fundamental para as propriedades de sistemas Kondo concentrado é o produto $|J n(\epsilon_F)|$.

A contribuição ao calor específico (c) e a susceptibilidade magnética (χ) devido a interação de Kondo para estes sistemas concentrados, foi calculado por Rajan,^[36] utilizando o modelo de Coqblin-Schrieffer, mostrando que c/T e χ para T tendendo a zero são dados por:

$$\chi(T \rightarrow 0) = \frac{N(N^2 + 1)\mu_B g}{24\pi k_B T_0} \quad (1.36)$$

$$\frac{c(T \rightarrow 0)}{T} = \gamma = \frac{(N-1)\pi k_B}{6T_0}$$

considerando que $T_0 \sim T_K / N$ (ref. 20), temos que para sistemas que não apresentam ordenamento magnético $\gamma \sim 1 / T_K$. Rajan mostrou também, que a contribuição do efeito Kondo ao calor específico, pode ser descrito como um pico tipo Schottky, que para o caso de $j=1/2$, apresenta um máximo em $0,25T_K$. Resultados similares foram obtidos independentemente por Oliveira and Wilkins^[36A] e Schotte and Schotte.^[36B]

Estes modelos tem sido aplicados com êxito em muitos compostos intermetálicos de terras-raras. No entanto, em sistemas concentrados a interação RKKY pode favorecer um ordenamento magnético alterando suas propriedades, e para obtermos uma descrição mais completa do sistema, a competição entre esta interação e o efeito Kondo deve ser considerada.

1.5. Competição entre Efeito Kondo e Interação RKKY - modelo de Doniach

Como vimos acima, tanto a temperatura característica da interação RKKY (eq. 1.27), quanto a temperatura de Kondo (eq. 1.32), podem ser descritas em função do parâmetro $|Jn(\epsilon_F)|$. Doniach^[5] mostrou que em sistemas Kondo concentrados, esta dependência leva a uma competição entre estes dois efeitos, a qual resulta em diferentes estados magnéticos, dependendo do valor de $|Jn(\epsilon_F)|$.

Para $|Jn(\epsilon_F)|$ pequeno T_{RKKY} é maior que T_K , a interação RKKY é dominante e, portanto, um estado magneticamente ordenado é esperado. Quando $|Jn(\epsilon_F)|$ aumenta, tanto T_{RKKY} quanto T_K aumentam, porém, a temperatura de Kondo o faz mais rapidamente, devido à sua dependência exponencial, resultando em um aumento na “blindagem” do momento magnético localizado pelos elétrons de condução e conseqüente redução no momento magnético efetivo.

Considerando que a temperatura de ordenamento magnético é proporcional ao

momento efetivo ao quadrado e a T_{RKKY} , ou seja :^[5,7,11]

$$T_M \approx \mu_{eff}^2 T_{RKKY} \quad (1.37)$$

a redução do momento efetivo, provocado pelo aumento do efeito Kondo, resulta em uma diminuição na temperatura de ordenamento.

Usando a aproximação de campo médio, e considerando o estado fundamental do sistema com spin efetivo $S = 1/2$, Doniach mostrou que o momento efetivo de sistemas Kondo, é dado por :

$$\mu_{eff} \approx \sqrt{1 - (Jn(\epsilon_F))^2} \quad (1.38)$$

e assim, para $|Jn(\epsilon_F)|$ maior que um valor crítico $|Jn(\epsilon_F)|_C$, T_M tende a anular-se, e um estado não ordenado magneticamente é esperado.

Para o modelo usado por Doniach, observa-se que $|Jn(\epsilon_F)|_C \cong 1$, porém, trabalhos mais recentes,^[34,35] nos quais incluiu-se a degenerescência do estado f , mostraram que este valor é reduzido por um fator $1/(N \ln N)$, onde N é a degenerescência do estado fundamental.

Flouquet et al.^[37] propuseram que a anisotropia da estrutura cristalina pode resultar em uma anisotropia na interação de troca, podendo reduzir a temperatura de ordenamento e o valor de $|Jn(\epsilon_F)|_C$. Assim em compostos com estrutura cúbica espera-se que $|Jn(\epsilon_F)| < |Jn(\epsilon_F)|_C$ (que é da ordem de 1 se o nível fundamental é um dubleto) e portanto um estado magnético é esperado. Já em compostos anisotrópicos $|Jn(\epsilon_F)|_C$ é reduzido e podemos ter $|Jn(\epsilon_F)| > |Jn(\epsilon_F)|_C$. De fato, muitos compostos de Ce, que comportam-se como sistemas Kondo concentrados com estrutura cúbica, apresentam ordenamento magnético (ex. : $CeAl_2$, CeB_6 , ...) e os compostos não magnéticos (ex. : $CeCu_2Si_2$, $CeAl_3$, ...) apresentam estrutura não cúbica.^[8] No entanto, encontramos na literatura vários exemplos de sistemas que apresentam ordenamento

magnético e que não são cúbicos, de modo que esta não pode ser tomada como uma regra geral.

Na figura 1.1 mostramos um diagrama (conhecido na literatura por diagrama de Doniach) no qual observa-se a dependência de T_K , T_{RKKY} e T_M em função de $|Jn(\epsilon_F)|$, segundo o modelo proposto por Doniach, no qual podemos observar que, ao promovermos mudanças no produto $Jn(\epsilon_F)$, podemos modificar o peso de ambas interações, mudando assim o estado fundamental do sistema.

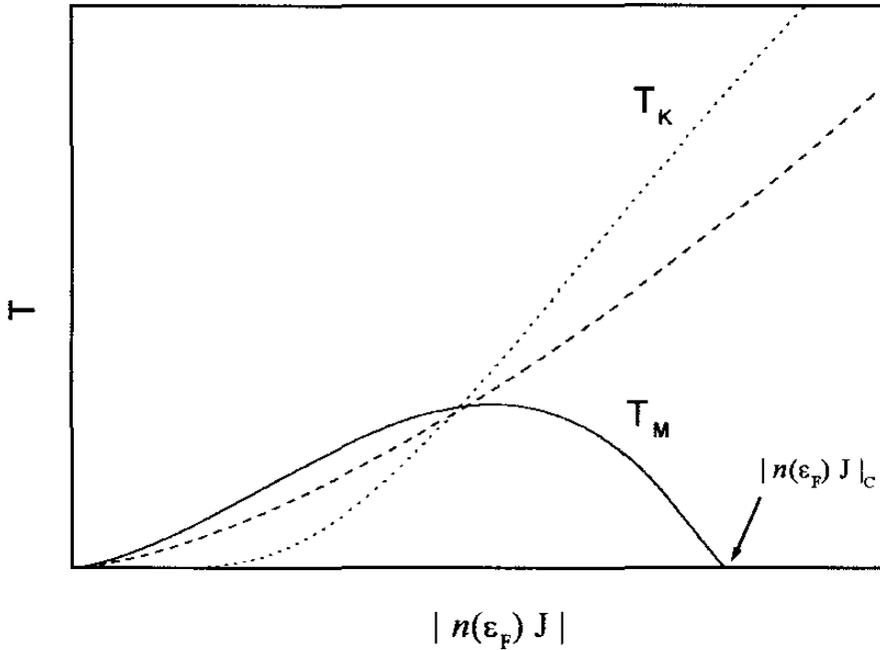


Figura 1-1 : Comportamento das temperaturas características do efeito Kondo ($T_K \sim \exp(-1/|n(\epsilon_F)J|)$), da interação RKKY ($T_{RKKY} \sim n(\epsilon_F)J^2$) e do ordenamento magnético ($T_M \sim \mu_{eff}^2 T_{RKKY}$) em função de $|n(\epsilon_F)J|$. $|n(\epsilon_F)J|_c$ é o valor crítico (descrito no texto) acima do qual o sistema não apresenta ordenamento magnético.

Lavagna et al.^[14,15] mostraram que $Jn(\epsilon_F)$ apresenta uma forte dependência com o volume da célula unitária, de modo que é possível alterar este parâmetro aplicando pressão sobre o sistema, ou pelo processo de substituição química. Este modelo tem sido aplicado com

êxito para explicar vários dos resultados obtidos no estudo de compostos intermetálicos de Ce e U.^[30]

No entanto, anomalias nas propriedades de transporte tem sido observadas para alguns compostos, como a drástica mudança no comportamento da resistividade elétrica em função da temperatura. Ao resfriarmos estes sistemas, a resistividade inicialmente aumenta com uma dependência $-\ln(T)$, característica do efeito Kondo, e é subitamente reduzida, apresentando um máximo em $T = T_{\text{máx}}$. Para muitos destes compostos tem sido observado também, uma dependência com T^2 para $T \ll T_{\text{máx}}$.

Este efeito, o qual recebeu o nome de efeito de coerência, não pode ser explicado considerando o sistema concentrado como um conjunto de impurezas Kondo independentes, sendo necessário considerar que os íons magnéticos não estão aleatoriamente distribuídos, mas sim dispostos em um arranjo periódico regular, e podemos considerar o sistema como sendo formado por uma rede de impurezas tipo Kondo. Por isto, tais compostos são denominados rede de Kondo.

1.6. Efeito de coerência em sistemas tipo rede de Kondo

Lacroix,^[81] através do método de integral funcional, mostrou que em uma rede de Kondo existem duas temperaturas características: uma na região de alta temperatura, que usualmente é denominada de temperatura de Kondo (T_K), acima da qual os íons magnéticos comportam-se como um conjunto de impurezas Kondo independentes, que espalham incoerentemente os elétrons de condução, resultando em uma dependência da resistividade com $-\ln(T)$, e outra em baixa temperatura denominada temperatura de coerência (T_C). Abaixo de T_C o espalhamento coerente dos elétrons de condução pelas impurezas, resulta em um aumento do livre caminho médio e conseqüente redução da resistividade.

Para uma rede de Kondo em $T = 0$, Lacroix considerou que o potencial de espalhamento é o mesmo em todos os sítios, ou seja, temos um potencial periódico e, neste caso, as funções de onda para os elétrons de condução podem ser escritas como funções de Bloch, e o “phase shift” introduzido pelo espalhamento com a impureza é nulo, resultando em um espalhamento coerente pelos diferentes sítios. Esta coerência é destruída por flutuações espaciais deste potencial, as quais podem ser induzidas por flutuações térmicas, mostrando assim que um modelo dinâmico, no qual o tempo de flutuação de spin dos íons de Ce é considerado, nos leva a uma transição do regime coerente ($T < T_C$) para um regime incoerente tipo impureza de Kondo ($T > T_K$). Considerando este modelo encontra-se que $T_C/T_K \approx 0,1$.

Lacroix et. al.,^[8,38,39] mostraram também que para uma rede de Kondo em $T = 0$, forma-se um “gap” de largura T_K tanto na banda de condução, quanto no pico ressonante de Kondo localizado no nível de Fermi. Com o aumento da temperatura, considerando a presença das flutuações espaciais, este “gap” é substituído por um mínimo na densidade de estados ao nível de Fermi $n(\epsilon_F)$, o qual diminui com o aumento da temperatura, resultando que para $0 < T < T_C$, $n(\epsilon_F)$ aumenta linearmente com a temperatura. Para $T > T_C$, a densidade de estados tem uma forma lorentziana centrada ao redor do nível de Fermi, cuja intensidade decresce logarithmicamente com T .

Na figura 1.2, mostramos a densidade de estados devido a presença do pico de Kondo para diferentes temperaturas. Considerando que o coeficiente eletrônico do calor específico é proporcional a $n(\epsilon_F)$, espera-se um aumento linear de c/T para $0 < T < T_C$, passando por um máximo em $T \cong T_C$. Este comportamento de c/T tem sido encontrado para vários compostos intermetálicos de Ce, como $CeAl_3$ ($T_C \approx 0,5K$),^[37,40] $CeCu_2Si_2$ ($T_C \approx 0,5K$)^[40] e $CeCu_6$ ($T_C \approx 0,1K$),^[30] mostrando a boa concordância deste modelo com os resultados experimentais.

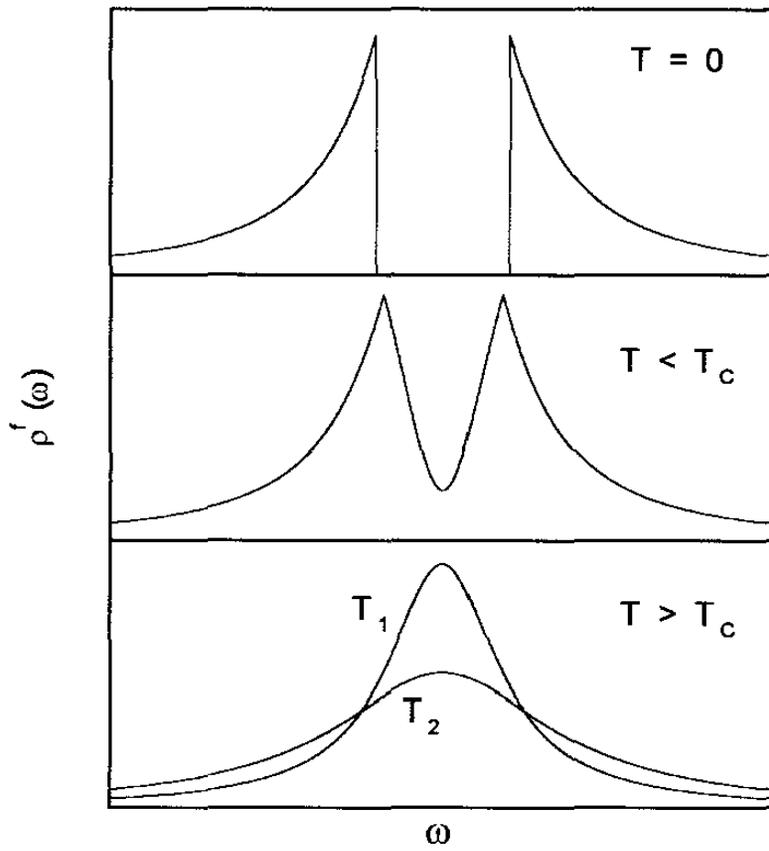


Figura 1-2 : Densidade de estados para compostos tipo rede de Kondo em diferentes temperaturas (referência 8)

2. Técnicas experimentais

Como grande parte dos equipamentos utilizados neste trabalho foram construídos no laboratório de Metais e Ligas na UNICAMP, descrevemos, sucintamente, neste capítulo as metodologias e os aparatos empregados nas medidas experimentais, visando mostrar seu funcionamento, precisão e limitações

2.1 Resistividade elétrica

Para realizarmos as medidas de resistividade elétrica usamos o método de quatro-pontas (com corrente DC). Este método consiste em fazer passar pela amostra uma corrente de intensidade I , e medir a diferença de potencial (U) entre dois pontos da amostra. Esta diferença de potencial, em um metal, é dada pela lei de Ohm:

$$U = \frac{\rho L}{A} I \quad (2.1)$$

onde :

L : distância entre os dois pontos entre os quais se mede U .

A : área transversal da amostra, perpendicular à direção da corrente

I : corrente elétrica

ρ : resistividade elétrica do material.

As amostras usadas nestas medidas foram cortadas na forma de lâmina, usando uma serra de diamante (0,2mm), com espessura na ordem de $300\mu\text{m}$, comprimento de 5-7mm e largura de 2-3mm. Os contatos foram feitos com fios de ouro (0,05mm) e a distância L da ordem de 2mm.

A corrente utilizada nos experimentos foi de 4-20mA com estabilidade de 0,001mA, correspondendo a uma densidade de corrente entre 0,4 e $3\text{A}/\text{cm}^2$. A fonte de corrente foi construída no próprio laboratório e possui controle de liga/desliga via saída paralela do

computador, possibilitando a automação do sistema. A tensão foi medida com um nanovoltímetro Keithley (modelo 182), cuja comunicação com o microcomputador é feita via interface GPIB.

Para medida e controle da temperatura usamos um controlador LakeShore modelo: DRC-91CA. Para $T \geq 2K$ foi usado um sensor carbon-glass (CGR 2000) com precisão de 0,01K, para $1,5 \leq T < 2K$ foi utilizado um resistor de carvão calibrado através da medida de pressão de vapor do He⁴. O suporte é envolto por um “shield” metálico onde enrolamos o aquecedor feito com fio resistivo de Ni-Cr (25 Ω). O sistema é então colocado em um Criostato de He líquido. Um esquema da montagem é mostrado na figura 2.1

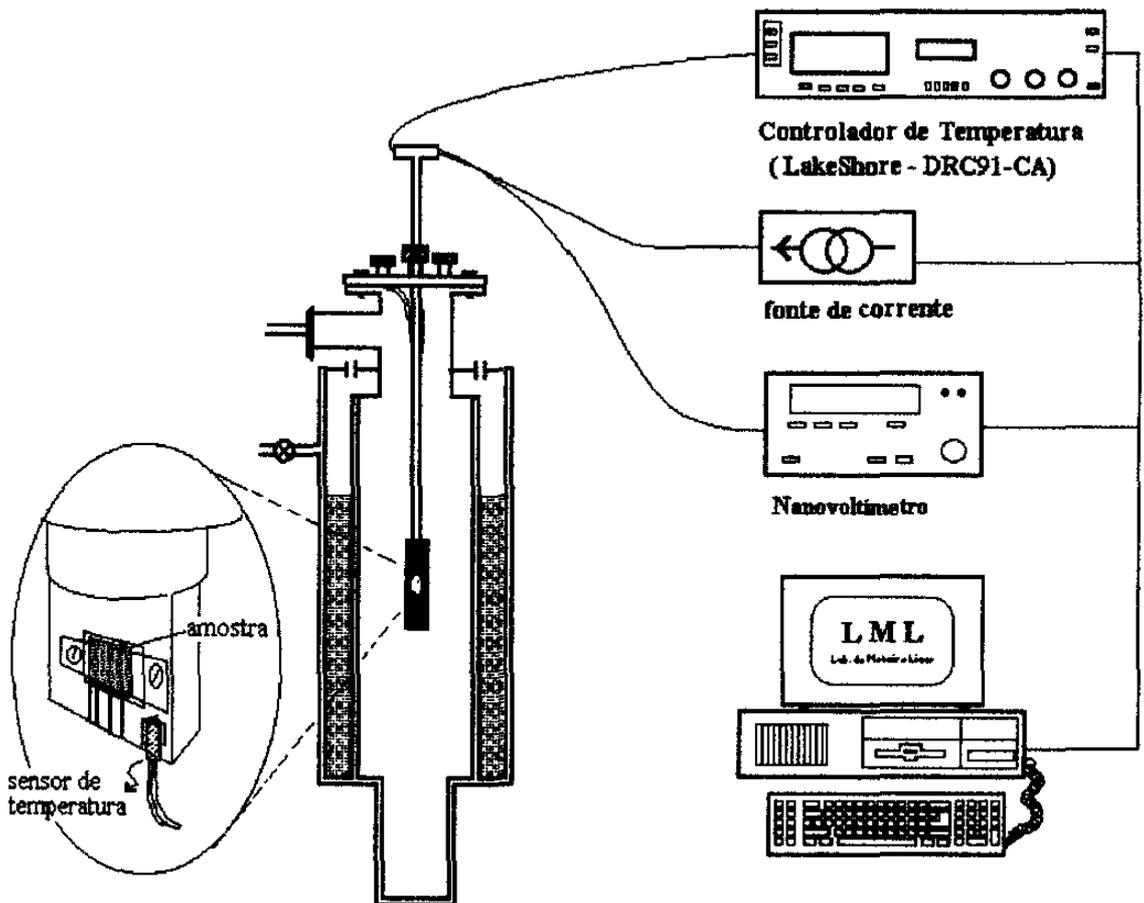


Figura 2-1 - Diagrama do equipamento de medida de resistividade elétrica em função de temperatura

Um programa em linguagem BASIC compilado, foi desenvolvido para a automatização do equipamento. Isto nos permite realizar um grande conjunto de medidas para uma mesma temperatura, possibilitando realizar um tratamento estatístico a fim de diminuir os erros envolvidos na medida. Este sistema nos permite realizar medidas em um intervalo de temperatura entre 1,5 e 300K, com precisão de $0,1 \mu\Omega.cm$.

2.2 Susceptibilidade magnética A.C

As medidas de susceptibilidade magnética apresentadas neste trabalho foram realizadas usando um susceptômetro A.C. Este método consiste em fazer passar uma corrente A.C. por um solenóide de modo a produzir em seu interior um campo magnético que varia no tempo com uma dependência senoidal :

$$H \propto In \cos(\omega t) \quad (2.2)$$

onde :

I : amplitude de corrente (A.C.)

n : número de espiras por unidade de comprimento

ω : a frequência da corrente do solenóide

No interior deste solenóide inserimos um conjunto de bobinas chamadas bobinas "pick-up", de modo que teremos um fluxo magnético no interior destas bobinas :

$$\phi_m = \oint \vec{H} \cdot d\vec{S} \quad (2.3)$$

Pela lei de Faraday, obtemos uma diferença de potencial ε dada pela variação no fluxo magnético :

$$\varepsilon = - \frac{\partial \phi_m}{\partial t} \propto In \omega \text{sen}(\omega t) \quad (2.4)$$

Somando em contra fase os sinais obtidos nas duas bobinas "pick-up", devemos obter como resposta uma diferença de potencial nula. Colocando então uma amostra magnética

(paramagnética) no interior de uma das bobinas, os momentos magnéticos desta tendem a se orientar na direção do campo externo produzido pelo solenóide, de modo que teremos uma contribuição ao campo externo. Esta contribuição é proporcional ao número de momentos magnéticos da amostra, ou seja, proporcional à susceptibilidade magnética :

$$\vec{H} = \vec{H}_{\text{externo}} + \vec{H}_{\text{amostra}} \quad (2.5)$$

Substituindo o campo total (2.5) nas equações (2.3) e (2.4), obtemos uma contribuição adicional ao sinal da bobina que contém a amostra. Esta contribuição provoca uma descompensação no sinal total, de modo que a diferença de potencial não é mais nula. Este sinal é então detectado por um amplificador "Lock-in" que nos dá como saída um sinal DC cuja amplitude é proporcional a susceptibilidade magnética da amostra.

$$\varepsilon = C\chi \quad (2.6)$$

A constante de proporcionalidade C depende da geometria do sistema, da intensidade de corrente, do número de espiras do solenóide e das bobinas "pick-up" e da frequência utilizada. Sendo, assim, muito difícil de ser calculada exatamente. Para determiná-la, mantemos todos estes parâmetros fixos e medimos o sinal produzido por uma amostra cuja susceptibilidade magnética é bem conhecida (amostra padrão). Em nosso caso usamos uma amostra de Dy.

Uma vez determinada a constante de proporcionalidade, a susceptibilidade magnética da amostra a ser estudada, por unidade de massa, pode ser obtida por:

$$\chi_m = \frac{\varepsilon}{Cm} \quad (2.7)$$

Pequenas diferenças entre as bobinas resultando em diferenças de amplitude e fase do sinal podem interferir no processo de medida, uma vez que estamos interessados em medidas de amostra cuja susceptibilidade é muito pequena, da ordem de 10^{-6} emu. Para evitar que isto

ocorra, nosso sistema foi construído com quatro bobinas "pick-up", sendo somado em contra fase o sinal de duas a duas e o resultado é somado usando um sistema eletrônico que nos possibilita um ajuste de amplitude e fase de cada sinal, afim de obtermos como resposta uma diferença de potencial nula na ausência da amostra. Este circuito foi denominado por A-B.

Para obtermos a contribuição da amostra, adotamos o seguinte procedimento: (i) ajustamos o circuito A-B para obtermos um sinal nulo na ausência de amostra, (ii) introduzimos a amostra no interior de uma bobina, na posição de máximo sinal e fazemos a leitura, (iii) retiramos a amostra e fazemos a leitura de "zero" tomando então o sinal da amostra como sendo a diferença entre a leitura e o "zero".

Em medidas de susceptibilidade A.C. quando aplicamos um campo magnético cuja variação temporal é dada pela expressão (2.2), a magnetização resultante na amostra é dada por :

$$M \propto m_0 \cos(\omega t + \theta) \propto \chi' \cos(\omega t) + \chi'' \text{sen}(\omega t) \quad (2.8)$$

onde χ' é a componente real (ou em-fase) da susceptibilidade e χ'' é a componente imaginária (ou fora-de-fase) da susceptibilidade, o que reflete que a susceptibilidade deve ser tratada como uma grandeza complexa.

A componente χ'' é uma medida de processos dissipativos que ocorrem em sistemas magnéticos, ou seja, se algum processo dependente do tempo ou processos de relaxação ocorrem no sistema, o momento magnético não segue instantaneamente o campo externo. Com isso θ é não nulo e teremos uma contribuição fora de fase no sinal. Um exemplo onde isto ocorre são amostras supercondutoras como o Nb, cuja susceptibilidade em função da temperatura é mostrada na figura 2.2.

Para determinarmos as duas componentes da susceptibilidade usamos como referência para o "Lock-in" o sinal de uma bobina enrolada externamente ao solenóide, de maneira que

mesmo que a fase do sinal seja alterada (por exemplo pela variação na temperatura) a fase do sinal de referência sempre acompanhará esta variação. Assim usando dois "Lock-in" (EG&G - modelo 5104) ligados em quadratura, podemos medir tanto a componente real quanto a imaginária.

O sistema de bobinas é envolto por um aquecedor e inserido em um criostato de Helio líquido. A leitura e controle de temperatura é feita usando um controlador de temperatura da LakeShore (modelo DRC-91CA), com sensor de carbon-glass. Este sistema nos permite realizar medidas em um intervalo de 2.0 a 40K. Um esquema do equipamento é mostrado na figura 2.3 e na tabela 2.I apresentamos as principais características do equipamento.

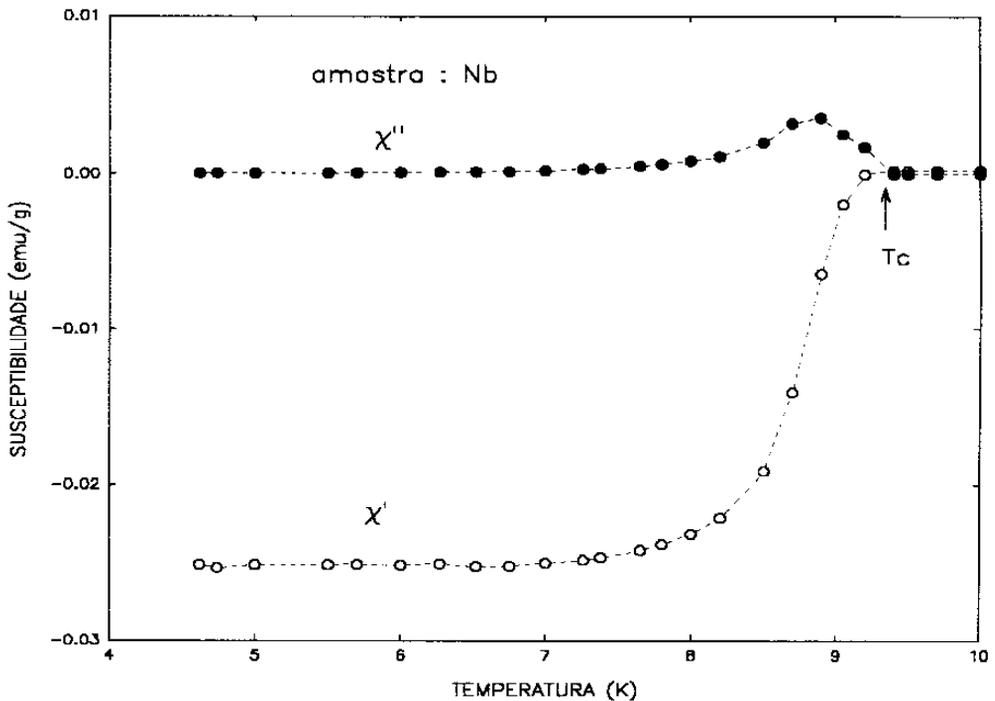


Figura 2-2 Componente real (χ') e imaginária (χ'') da susceptibilidade em função da temperatura para amostra de Nb (supercondutor com $T_c = 9,2K$).

Susceptômetro A.C.	
intervalo de temperatura	2,0 a 40 K ($\pm 0,05$)
sensibilidade (máxima)	$5 \cdot 10^{-7}$ emu
precisão (na escala máxima)	$2 \cdot 10^{-7}$ emu
frequência	50 Hz a 1KHz
constante de calibração (freq. = 400 Hz)	$1,64 \cdot 10^7 \mu\text{V}/\text{emu}$
(amostra padrão : Dy na forma de pó, diluído em parafina; massa = 80 mg)	

Tabela 2-1 Principais características do susceptômetro AC

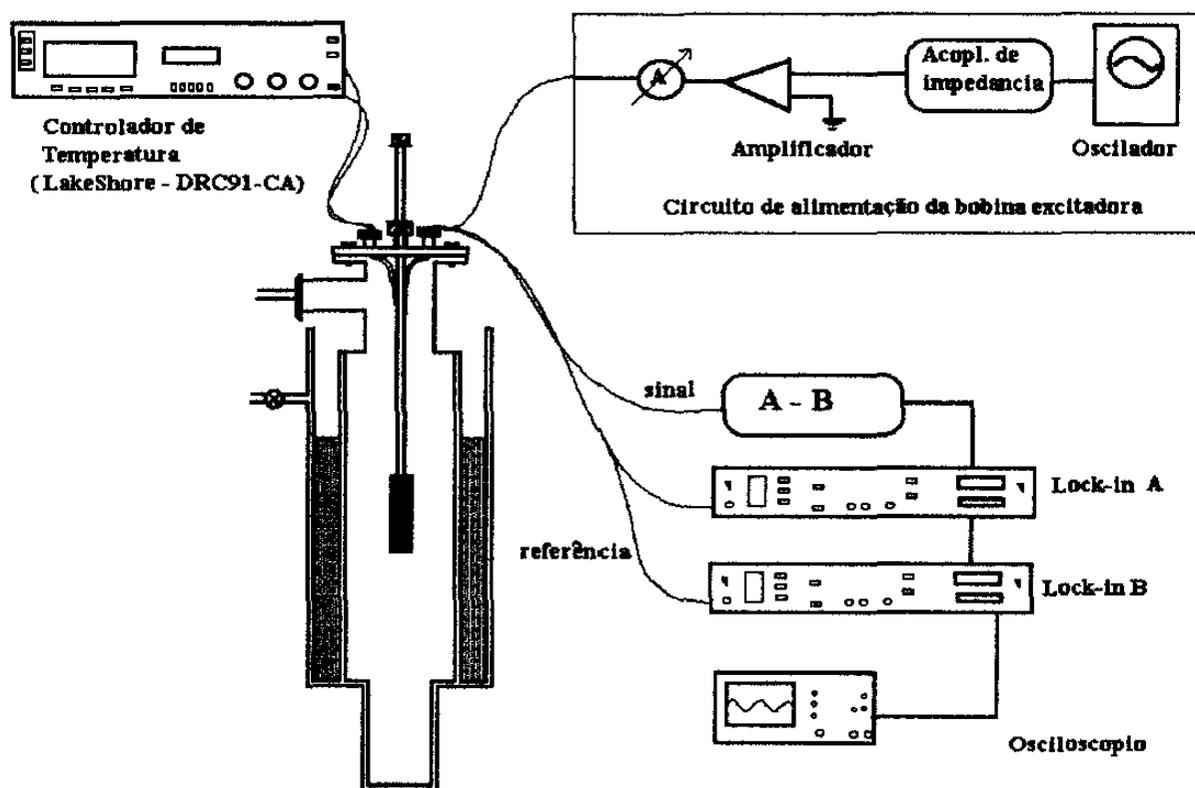


Figura 2-3 - Diagrama do susceptômetro AC.

2.3 Ressonância Paramagnética Eletrônica - R.P.E.

A figura 2.4 mostra o diagrama do espectrômetro de RPE utilizado neste trabalho, o qual foi construído no laboratório, e seu princípio de funcionamento é descrito a seguir.

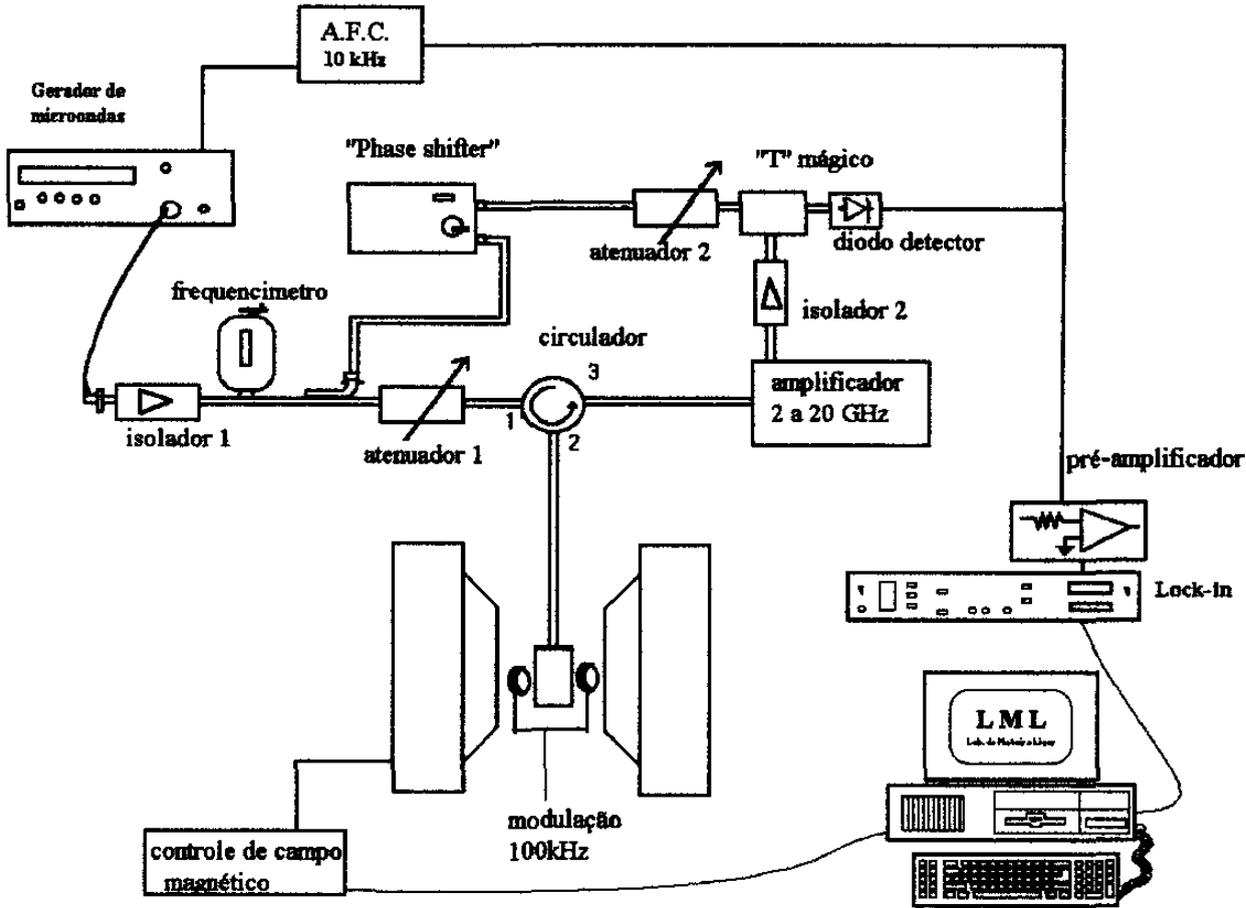


Figura 2-4 Diagrama do espectrômetro de Ressonância Paramagnética Eletrônica (R.P.E)

A cavidade utilizada é uma cavidade retangular TE_{102} (VARIAN) com frequência de ressonância de 9,5GHz, quando vazia. Devido à introdução do sistema de variação de temperatura a frequência de ressonância do sistema fica ao redor de 9,3GHz.

O gerador de microondas consiste em um gerador RF - "plug-in" (HP 6450) com frequências no intervalo de 8 a 12 GHz, ao qual foi acoplado um circuito de controle automático de frequência (A.F.C.), cuja finalidade é fazer pequenas correções na frequência, de modo a acompanhar a frequência de ressonância da cavidade durante o experimento .

A microonda gerada atravessa um isolador, o qual tem um funcionamento semelhante a um diodo, permitindo que a microonda passe em uma única direção, evitando assim que possíveis reflexões venham a danificar o gerador. Em seguida a microonda passa por um frequencímetro e segue para um acoplador direcional, de onde parte da potência é retirada para ser usada como referência. O restante é levado a um atenuador variável, de 0 a 40dB, utilizado para controle do nível de potência na cavidade.

A microonda agora atenuada entra no ramo 1 de um circulador e é transmitida (através do ramo 2) para a cavidade. O sinal que retorna da cavidade, modulado na frequência do campo de modulação (100kHz), é então levado através do ramo 3 do circulador a um amplificador de microondas (com ganho fixo de 16dB), passando em seguida por um isolador (2) e finalmente entra no ramo 1 do "T" mágico.

A parte da microonda que foi retirada no acoplador direcional é levada a um "phase-shifter", passa através de um atenuador (2) e entra no ramo 4 do "T" mágico, onde é "misturada" ao sinal oriundo da cavidade. Este sinal tem como função polarizar o cristal detetor, colocado no ramo 2 do "T" mágico, de modo a trabalharmos na região linear do mesmo, otimizando também a relação sinal/ruído do detetor.

A saída do diodo detetor é um nível de tensão DC, proporcional a potência de microonda incidente e modulado na frequência do campo de modulação, contendo, assim, o sinal da R.P.E.. Este sinal passa por um filtro "passa alta" e por um pré-amplificador de ganho 10, sendo então enviado a um amplificador Lock-in sintonizado na frequência do campo de modulação.

O controle de campo magnético é feito através de um circuito eletrônico que envia à fonte do ímã um sinal proporcional ao campo desejado. Este circuito gera uma rampa linear a partir de uma tensão fixa que define o campo inicial, e o intervalo de campo é definido pelo intervalo de tensão gerado pela rampa. O campo máximo obtido é de 12kG.

O sinal proporcional ao campo magnético é enviado ao microcomputador via um cartão conversor analógico-digital (A/D), enquanto a comunicação entre o "Lock-in" e o microcomputador é feita via interface GPIB. Um programa em linguagem BASIC compilado, foi desenvolvido para a automatização da aquisição de dados.

2.3.1 Sistema de variação de temperatura:

O sistema de variação de temperatura usado é um sistema Heli-tran de fluxo contínuo de Hélio, o qual foi adaptado para as medidas de R.P.E.. Neste sistema a amostra é presa a um dedo frio de cobre, sobre o qual é feita uma prateação para evitar problemas de oxidação e, para garantir um bom contato térmico entre a amostra e o dedo frio, usamos uma pasta térmica.

O dedo frio fica em contato com um reservatório de He líquido (4,2K) e possui um enrolamento de fio resistivo (Ni-Cr) que é utilizado como aquecedor. Este sistema é mantido em vácuo dentro de uma "camisa" de aço inox com "rabo" de quartzo, de modo que a cavidade é mantida em temperatura ambiente.

A temperatura da amostra é determinada por um termopar de Au:Fe(0,07at%)-Cromel, colocado próximo à amostra através de um orifício na extremidade do dedo frio. Devido ao gradiente de temperatura estamos limitados à temperatura de 5,5K. Na figura.2.5 mostramos um esquema do sistema de temperatura descrito a cima.

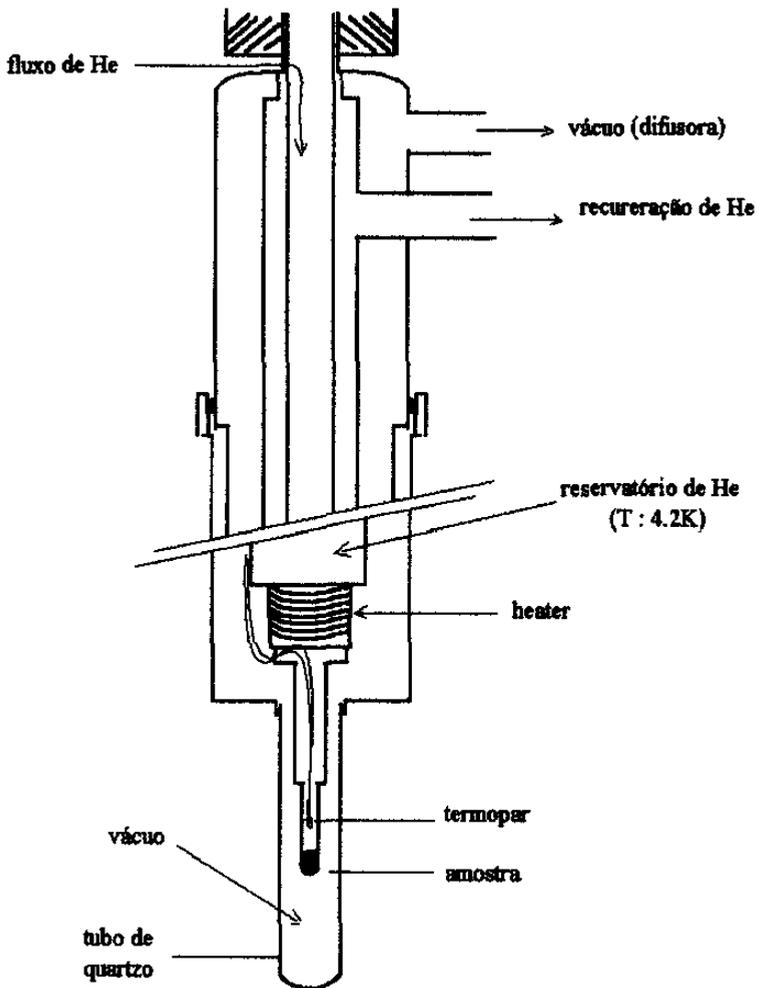


Figura 2-5 - Sistema de variação de temperatura utilizado nas medidas de R.P.E

2.4 Calor Específico

As medidas de calor específico foram realizadas em um calorímetro para pequenas amostras, que utiliza o método de relaxação térmica. Este método consiste na análise da variação da temperatura da amostra em função do tempo, após a aplicação de um pulso de calor.

Supondo inicialmente que o sistema (substrato + amostra) está a uma temperatura T_0 , ao aplicarmos o pulso de calor, parte da energia será absorvida pelo sistema, aquecendo-o de modo que sua temperatura passa a ser $T(t) > T_0$. Devido à diferença de temperatura entre sistema e reservatório térmico, teremos uma condução de calor através dos vínculos térmicos existentes entre eles, como fios de sustentação e termopares. Assim teremos:

$$P = C \frac{d(\Delta T)}{dt} + k\Delta T \quad (2.9)$$

onde : P é a potência fornecida, C é a capacidade térmica total do sistema, k é a condutância térmica efetiva dos vínculos térmicos e ΔT é a diferença de temperatura entre sistema e reservatório.

À medida que o substrato absorve energia, ΔT aumenta e, conseqüentemente, maior é a quantidade de energia conduzida para o reservatório de calor. Após um tempo suficientemente longo, toda a energia fornecida ao substrato será conduzida pelos “links” térmicos e a temperatura do sistema ficará estável. Teremos então:

$$P = k\Delta T_{max} \quad (2.10)$$

Se nesse instante fazemos $P = 0$, os “links” térmicos conduzirão apenas a energia acumulada no sistema. Assim a temperatura T diminuirá gradativamente até $T = T_0$. Assim considerando $\Delta T(0) = \Delta T_{max}$ teremos :

$$\Delta T = \Delta T_{max} e^{-t/\tau} \quad (2.11)$$

onde $\tau = C / k$.

Conhecendo a potência P e medindo a diferença de temperatura máxima $\Delta T_{\text{máx}}$, obtemos a condutância térmica k (eq. 2.10) e através de um ajuste do decaimento de $\Delta T \times t$, determinamos τ , e conseqüentemente a capacidade térmica do sistema:

$$C = \tau k = \frac{\tau P}{\Delta T_{\text{max}}} \quad (2.12)$$

Conhecendo a capacidade térmica do substrato (sem amostra) em função da temperatura, podemos então determinar a capacidade térmica da amostra.

O calorímetro utilizado neste trabalho, foi desenvolvido no laboratório de Metais e Ligas (IFGW - Unicamp) e detalhes de sua construção e operação podem ser encontrados nas referências [41] e [42]. Este calorímetro está otimizado para medidas em baixas temperaturas, entre 1,5 e 40K, apresentando neste intervalo de temperatura uma precisão de 5% com repetibilidade de 2% no valor do calor específico.

2.5 Difração de Raios-x

Espectros de difração de raios-x foram obtidos usando um difratômetro Philips PW1730, do laboratório de difração de raios-x (IFGW- Unicamp), usando radiação $\text{CuK}\alpha$ com um monocromador secundário de grafite, em temperatura ambiente. Os espectros foram obtidos em amostras na forma de lâminas ou de pó.

3. $(La_{1-x}Ce_x)_3Al$ e $(Ce_{1-z}Y_z)_3Al$

3.1 Introdução

Entre os compostos de Ce-Al, $CeAl_3$ e $CeAl_2$ têm sido extensivamente estudados. O primeiro é um clássico sistema “heavy-fermion”,^[4] apresentando um $\gamma \sim 1600 \text{ mJ/K}^2 \text{ mol de Ce}$, e o segundo é um sistema “dense - Kondo” com um estado antiferromagnético em baixa temperatura ($T_N \sim 3,9\text{K}$).^[43] Outros compostos da série, como Ce_3Al e Ce_3Al_{11} , têm sido menos estudados apesar de apresentarem propriedades tão interessantes quanto os anteriormente citados. O composto Ce_3Al apresenta uma transição estrutural em 520K, podendo ser obtido em duas estruturas cristalinas diferentes^[44-47] dependendo das condições de tratamento térmico: $\alpha\text{-Ce}_3Al$, que apresenta estrutura hexagonal tipo Ni_3Sn (grupo espacial $P6/mmc$), que pode ser obtida com tratamento térmico abaixo da temperatura de transição, e $\beta\text{-Ce}_3Al$ que apresenta uma estrutura cúbica tipo Cu_3Au (grupo espacial $Pm3m$) obtida com tratamento térmico em alta temperatura ($T > 550\text{K}$) seguido de um resfriamento rápido.

Para a fase $\beta\text{-Ce}_3Al$ medidas de susceptibilidade magnética, resistividade elétrica e “thermopower” em função da temperatura^[45] mostraram que o Ce apresenta um elétron 4f bem localizado com momento efetivo de $2,5\mu_B$, como esperado para o íon Ce^{3+} . A resistividade elétrica mostra um comportamento linear para $T > 10\text{K}$, com uma queda abrupta para temperaturas inferiores, enquanto que medidas de “thermopower” mostram uma forte mudança na inclinação nesta temperatura. Tal comportamento foi atribuído a um ordenamento antiferromagnético ($T_N \sim 9\text{K}$).

Medidas de resistividade e calor específico^[44-46] para a fase $\alpha\text{-Ce}_3Al$, mostraram uma transição estrutural ao redor de 100K, uma dependência da resistividade com $\ln T$, para $T < 20\text{K}$, com um mínimo ao redor de 22K, comportamento característico de um sistema tipo

impureza de Kondo, com T_K estimado em 3K. Para $T = 2,8K$ observa-se um pico no calor específico e uma mudança na dependência da resistividade com a temperatura, ambos atribuídos a um ordenamento antiferromagnético.^[48]

A proximidade da temperatura de Kondo ($T_K \sim 3K$) e da temperatura de transição magnética ($T_N \sim 2,8K$) fazem do composto α - Ce_3Al um excelente candidato para, através da diluição em um composto isoestrutural não magnético (La_3Al), estudarmos a competição entre interação RKKY e efeito Kondo que é o principal objetivo deste trabalho. No entanto, há na literatura alguma controvérsia sobre a estrutura do composto La_3Al . Iandelli,^[49] encontrou que La_3Al seria cúbico com parâmetro de rede $a = 5,093\text{Å}$, enquanto uma estrutura hexagonal com parâmetros de rede $a = 7,195$ e $c = 5,503$ foi encontrada por Buschow.^[50] Mais recentemente, Garde et al.^[51] encontraram para o composto uma estrutura hexagonal e relataram a presença de uma transição supercondutora com $T_C = 5,8K$. Contudo, de acordo com Suzuki et al.^[45] a estrutura hexagonal é obtida para a série $(La_{1-x}Ce_x)_3Al$ apenas para $x > 0,33$.

Nesta parte do trabalho, preparamos e caracterizamos através de difração de raios-x e metalografia as séries de compostos $(La_{1-x}Ce_x)_3Al$, para $0 \leq x \leq 1$, e $(Ce_{1-z}Y_z)_3Al$, para $0 \leq z \leq 0,1$. Estudamos a dependência do volume da célula unitária com a concentração de Ce e Y, e através de medidas de resistividade elétrica, susceptibilidade magnética e calor específico estudamos o comportamento de T_K , T_N e T_C como função da compressão da célula unitária com o aumento da concentração de Ce e Y. Os resultados são analisados sob o ponto de vista do diagrama proposto por Doniach.^[5]

3.2 Preparação e caracterização das amostras

Preparação das amostras

Para este estudo preparamos uma série de compostos $(La_{1-x}Ce_x)_3Al$, com $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.07, 0.10, 0.20, 0.40, 0.50, 0.70, 0.85, 1$ e $(Ce_{1-z}Y_z)_3Al$ com $z = 0, 0.025, 0.05, 0.10$, onde utilizamos Ce, La e Y com 99,99% e Al com 99,999% de pureza. Amostras policristalinas foram preparadas por fusão em forno de arco, em atmosfera de argônio, sendo fundidas três vezes afim de propiciar uma maior homogeneização durante o processo de fusão. A perda de massa durante o processo pode ser desprezada, sendo inferior a 0,2% para toda a série de compostos preparada. Após a fusão as amostras foram seladas em tudo de quartzo, em atmosfera de argônio e submetidas a um tratamento térmico a 500°C, por 3 semanas, seguido de um tratamento de 7 dias a 200°C.

O primeiro tratamento é importante para reduzir a presença de fases espúrias na região rica em La (LaAl e a fase eutética La-La₃Al),^[50] enquanto o segundo é realizado para eliminar a fase cúbica (β -Ce₃Al) na região rica em Ce.^[45,47]

Difração de Raios-X

Espectros de difração de raios-x foram obtidos em amostras na forma de lâminas, cortadas com serra de diamante, sendo a superfície das mesmas lixada antes do experimento para evitar a presença de óxidos, e também na forma de pó obtido limando as lâminas citadas acima, sendo que o resultado obtido foi o mesmo para ambos os casos.

As medidas de difração de raios-x para a série $(La_{1-x}Ce_x)_3Al$ foram realizadas em amostras com $x = 0, 0.05, 0.10, 0.40, 0.50, 0.70, 0.85$ e 1 e na série $(Ce_{1-z}Y_z)_3Al$ para amostras com $z = 0, 0.025, 0.05, 0.10$. Na figura 3.1, mostramos os difratogramas para La₃Al

e $\alpha-Ce_3Al$. Apesar do prolongado tratamento térmico realizado notamos a existência de picos associados à fase LaAl (ref. 50), que foi confirmada pela análise metalográfica.

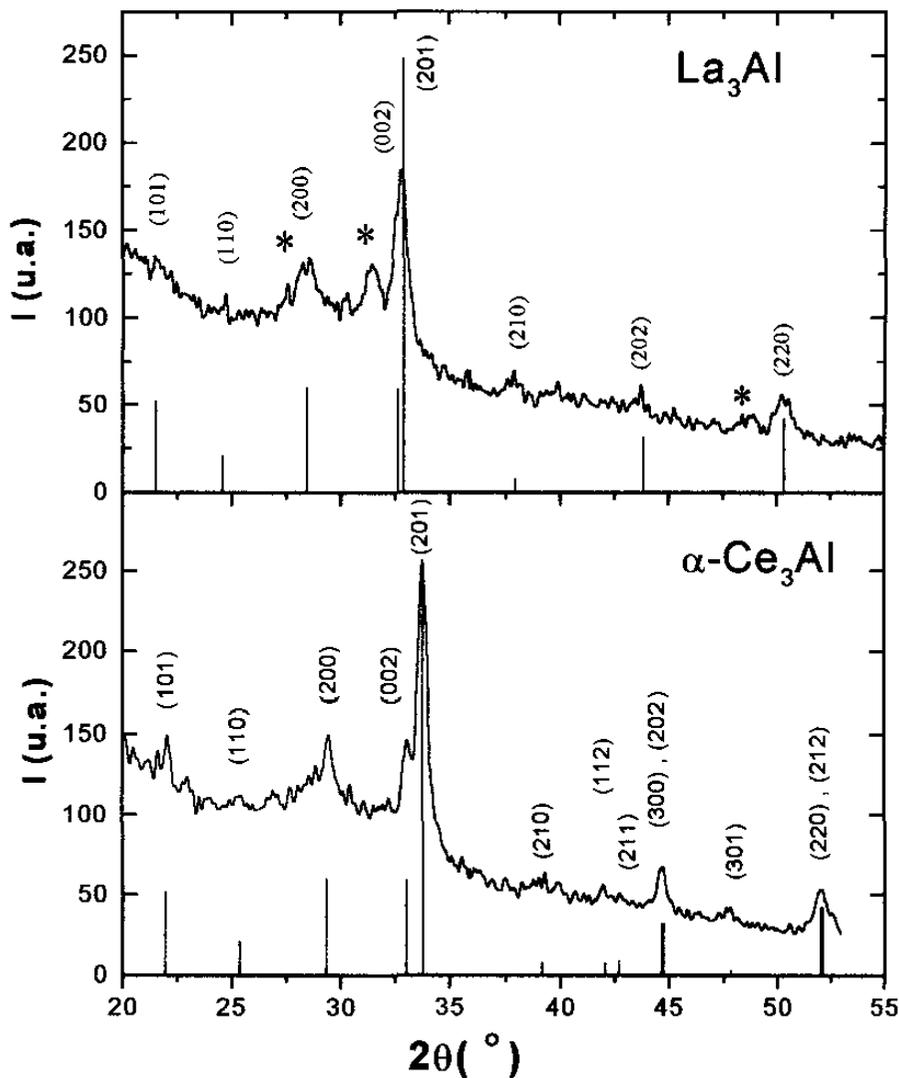


Figura 3.1 Difratoograma de raio-x para La_3Al e $\alpha-Ce_3Al$ em temperatura ambiente. As linhas verticais representam as posições dos picos calculados para a estrutura hexagonal com as intensidades calculadas na ref. 47. (*) - picos associados à fase LaAl (ref. 50)

A estrutura hexagonal foi encontrada para todos os compostos de ambas as séries. Para alta concentração de Ce ($x > 0,10$ e $0 \leq z \leq 0,10$) os picos (002) e (201) foram usados para a determinação dos parâmetros de rede, enquanto, para a região de baixa concentração de

Ce, $x \leq 0,10$, foram usados os picos (201) e (220). Os parâmetros de rede obtidos estão listados na tabela 3.I., onde podemos notar o decréscimo dos mesmos com o aumento da concentração de Ce e Y.

$(La_{1-x}Ce_x)_3Al$	a (Å) (±0,01)	c (Å) (±0,01)	V (Å ³) (±0,3)	T _K (K) ^(b)	T _N (K) ^(a) (±0,2)
x = 0	7,25	5,49	249,7		
0,05	7,21	5,51	248,0		
0,10	7,23	5,45	246,8	1 (±1)	
0,40	7,15	5,46	241,7	1,8 (±1)	
0,50	7,14	5,46	240,9	2,1 (±1)	1,8
0,70	7,08	5,44	237,0	2,2 (±0,5)	1,8
0,85	7,06	5,43	234,8	2,5 (±0,5)	2,1
1,00	7,03	5,43	232,6	2,8 (±0,5)	2,7
$(Ce_{1-z}Y_z)_3Al$					
z = 0,025	7,03	5,40	231,5	2,9 ^a (±0,5)	3,0
0,05	7,03	5,40	231,4	3,1 ^a (±0,5)	2,8
0,10	7,02	5,41	231,1	3,2 ^a (±0,5)	2,6

Tabela 3.I - Parâmetros de rede, volume da célula unitária, temperatura de Kondo T_K e temperatura de transição antiferromagnética T_N como função da concentração de Ce e Y.

(a) - dado estimado da resistividade elétrica (b) - dado estimado pelo calor específico.

O volume da célula unitária como função da concentração de Ce e Y é mostrado também na tabela 3.I e na figura 3.2, onde podemos ver claramente que o volume decresce linearmente quando passamos do lado rico em La para o lado rico em Ce, seguindo a lei de Vegard. Assim, nós esperamos que o produto $J\eta(\epsilon_F)$, e conseqüentemente T_K, aumente^[30] com a concentração de Ce.

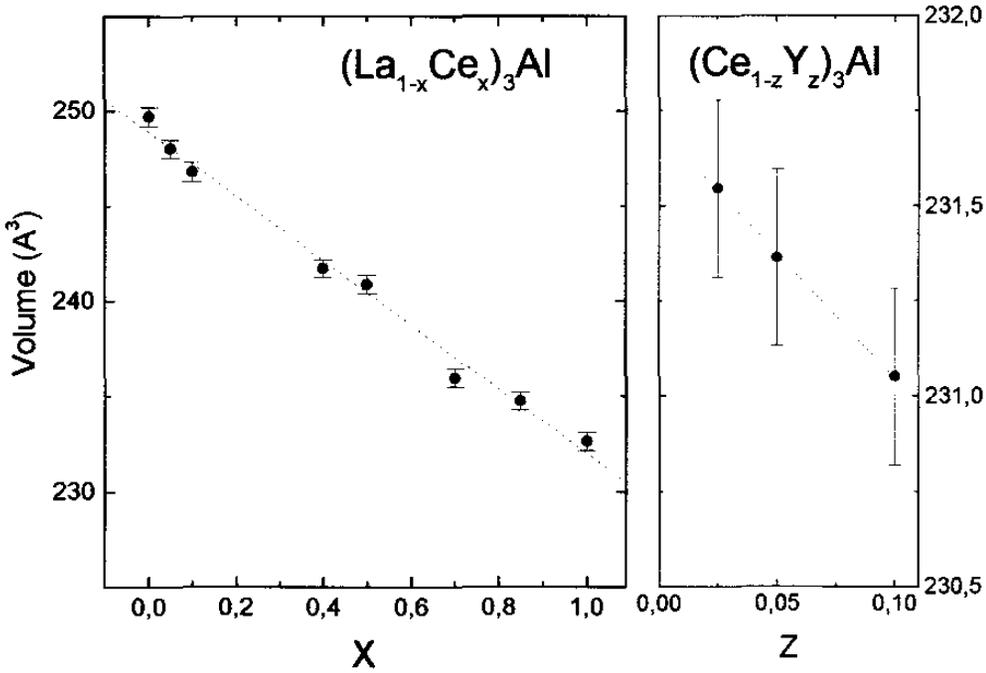


Figura 3.2 - Dependência do volume da célula unitária com a concentração de Ce e Y para as séries $(La_{1-x}Ce_x)_3Al$ e $(Ce_{1-z}Y_z)_3Al$.

Análise metalográfica

Na figura 3.3, mostramos as fotos obtidas na análise metalográfica para as amostras $(La_{1-x}Ce_x)_3Al$ com $x = 0, 0.5$ e 1 . Para $x = 0$ (fig. 3.3.a) observamos a presença de três fases: i) um precipitado primário que identificamos como sendo a fase $LaAl$ (fase clara - A), ii) uma fase eutética $La-La_3Al$ (fase escura - B) e iii) a fase La_3Al que é a fase majoritária na qual estamos interessados (fase C).

Para $x = 0,50$ e 1 (fig.3.3 b e c) observamos a presença de duas fases, a majoritária $(La_{0,5}Ce_{0,5})_3Al$ e Ce_3Al e uma outra fase que não conseguimos identificar (fase clara - A). Para a concentração intermediária acreditamos que esta fase pode ser devido à presença de uma fase eutética semelhante ao que ocorre na região rica em La. Para $x = 1$, baseando-nos no diagrama

de fase encontrado na literatura, esperávamos obter uma única fase, uma vez que a fase Ce_3Al deveria formar-se de maneira congruente. Assim, acreditamos que o diagrama de fase para $Ce-Al$, é mais complicado que o apresentado na literatura e um estudo mais detalhado deste diagrama, bem como do sistema ternário $La-Ce-Al$, mostra-se necessário.

Apesar, da existência destas fases, observamos que a parte majoritária das amostras é composta da fase de interesse e, como estamos interessados nas medidas de resistividade, susceptibilidade magnética e calor específico, que são técnicas macroscópicas, ou seja, ao realizarmos estas medidas obtemos um valor médio sobre toda a amostra, teremos assim a maior contribuição da fase $(La_{1-x}Ce_x)_3Al$.

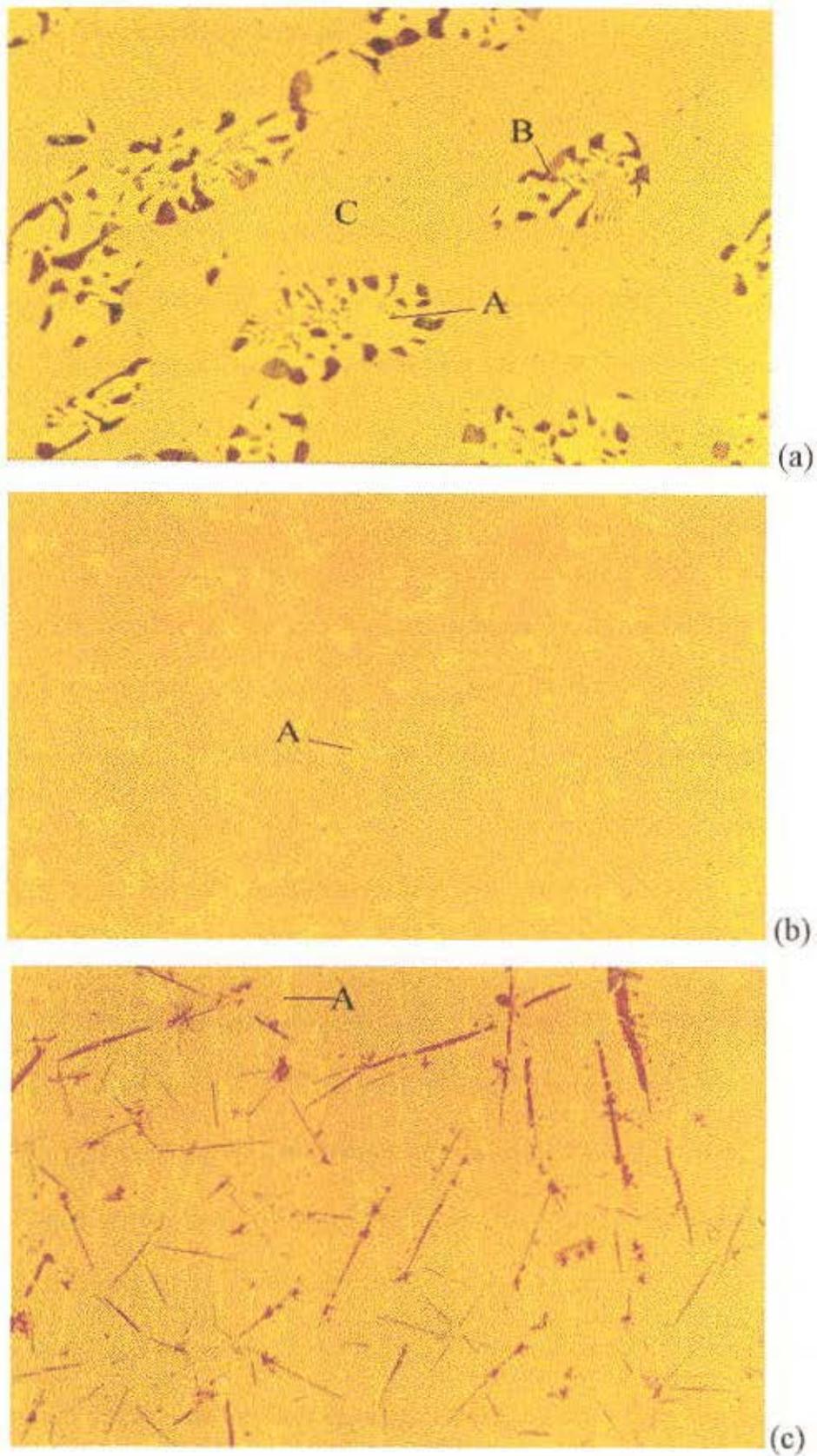


Figura 3-3: Fotos obtidas na análise metalográfica para as amostras $(La_{1-x}Ce_x)_3Al$ com $x = 0$ (a), 0,5 (b) e 1(c). Obs. : todas as imagens estão com aumento de 500 vezes.

3.3 Resultados experimentais

Resistividade elétrica

A dependência da resistividade elétrica com a temperatura $\rho(T)$ é mostrada na figura 3.4 para algumas concentrações de Ce, onde várias propriedades do sistema podem ser observadas : (1) a transição supercondutora para pequenas concentrações de Ce, (2) a transição estrutural em T_S , (3) um salto na resistividade em T_S^* , similar ao que ocorre em T_S , (4) uma região com derivada negativa, com uma dependência em $-\ln T$ e, (5) um pico em baixa temperatura.

A transição em alta temperatura T_S , foi atribuída a uma transição isoestrutural com uma contração de $\sim 1.8\%$ no volume da célula unitária.^[45,46] No entanto, Lawson et al,^[52] usando difração de neutrons, atribuíram à transição uma mudança de estrutura hexagonal para monoclinica. Uma transição similar é observada em T_S^* na resistividade elétrica para a região rica em La, a qual foi reportada anteriormente por Garde et al,^[51] porém em temperatura mais baixa e não tão evidente quanto em nossos dados. Acreditamos que a diferença é consequência do tratamento térmico prolongado realizado em nossas amostras, resultando em amostras de melhor qualidade. Uma evidência da melhor qualidade de nossa amostra pode ser obtida comparando a razão da resistividade residual definida como $RRR = \rho(300K) / \rho(\geq T_C)$, nós obtivemos $RRR=12$ que é aproximadamente três vezes maior que o reportado na referência 51.

Pela similaridade entre a transição em T_S (na região rica em Ce) e T_S^* (na região rica em La) acreditamos que ambas tem a mesma origem, ou seja, ambas são transições estruturais, porém um estudo de difração de raios-x (ou neutrons) em função de temperatura é necessário afim de clarificar esta questão.

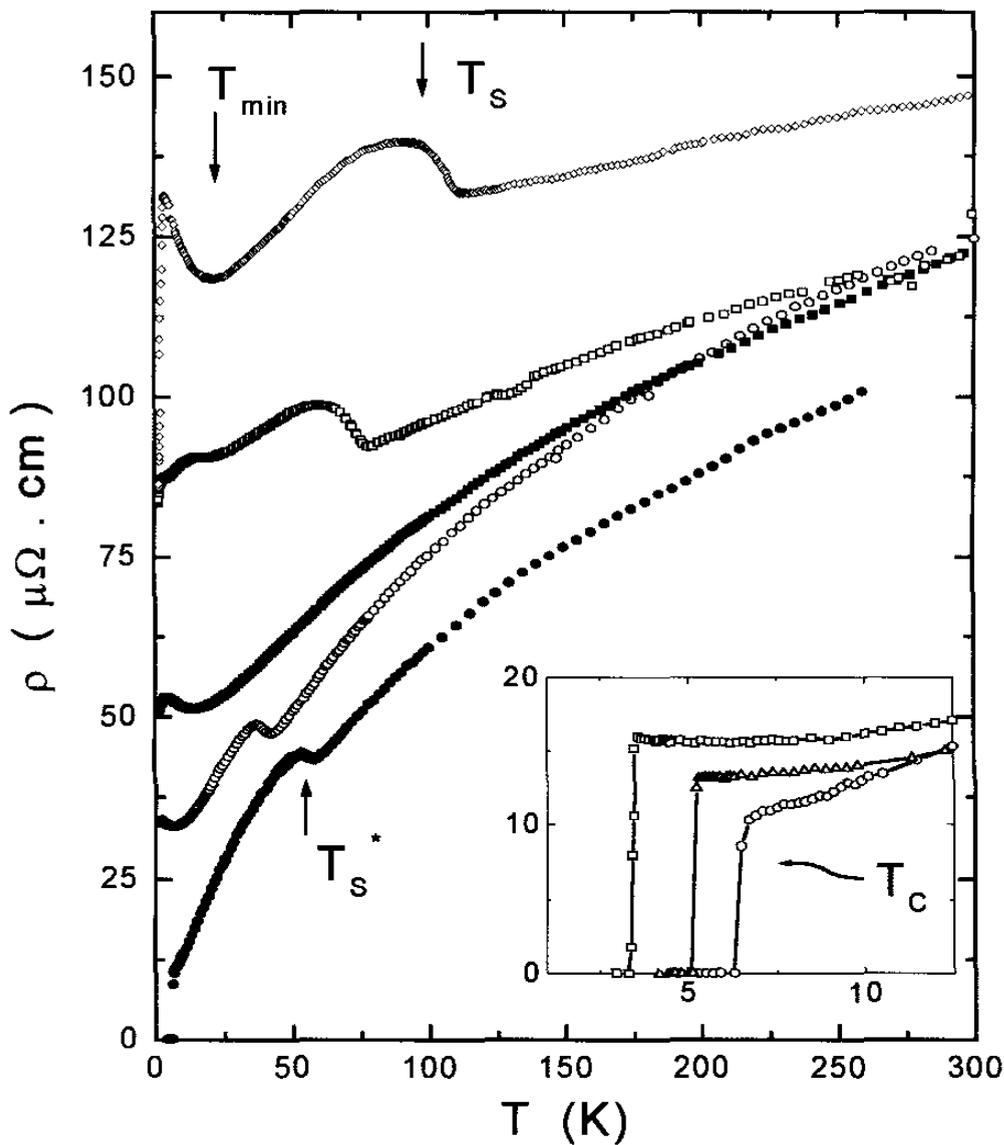


Figura 3.4 - Resistividade vs. temperatura para $(La_{1-x}Ce_x)_3Al$ para $x=1$ (\diamond); $x=0,85$ (\square); $x=0,40$ (\blacksquare); $x=0,10$ (\circ) e $x=0$ (\bullet). T_S é a temperatura onde ocorre a transição estrutural observada para compostos na região rica em Ce e T_S^* é a temperatura para uma transição similar observada na região rica em La. T_{min} é a temperatura para a qual o mínimo na resistividade devido à presença do efeito Kondo é observado. No detalhe mostramos a transição supercondutora para $x=0$ (\circ), $x=0,01$ (\triangle) e $x=0,03$ (\square).

Para a amostra com $x = 0$ observamos uma transição supercondutora em $T_C = 6,3K$, um pouco maior que o reportado por Garde et al.^[51] que obtiveram $T_C = 5,8K$, provavelmente esta diferença é proveniente das diferentes condições de tratamento térmico. Com o aumento da concentração de Ce observamos uma diminuição linear de T_C , coerente com o esperado pelo modelo de Coqblin e Schrieffer.^[32]

$$\Delta T_C = - \frac{\pi n(\epsilon_F) J^2 2 \tilde{j} (\tilde{j} + 1)}{K_B (2 \tilde{j} + 1)^2} \cdot x \quad (3.1)$$

onde :

$n(\epsilon_F)$: densidade de estado ao nível de Fermi

J : Parâmetro de troca entre o íon de Ce e os elétrons de condução

\tilde{j} : momento angular efetivo do estado fundamento do íon de Ce^{3+} .

Para compostos, com simetria hexagonal, o campo cristalino quebra a degenerescência do multiplete $j = 5/2$, resultando em três dubletos^[44,53] (Γ_7 , Γ_8 e Γ_9) de modo que podemos considerar $\tilde{j} = 1/2$. Aplicando então a equação (3.1), aos resultados de ΔT_C obtidos da resistividade elétrica obtemos :

$$n(\epsilon_F)J^2 = 7,2 (\pm 0,8) \text{ meV} \quad (3.2)$$

Com o aumento da concentração de Ce, um mínimo na resistividade pode ser observado para $x > 0,03$, bem como uma dependência com $-\ln T$ característica de um espalhamento incoerente dos elétrons da banda de condução em um sistema tipo impureza de Kondo. Este comportamento pode ser claramente observado na figura 3.5 onde mostramos a

resistividade elétrica normalizada $(\rho - \rho_{\min}) / \rho_{\min}$ como função de $\log(T)$. Para $x > 0,1$, a resistividade mostra um máximo em $T = T_{\max}$ seguida de um desvio da dependência de $\ln T$ para $T < T_{\max}$, o qual pode ser atribuído à três possíveis explicações : efeito de coerência, ordenamento magnético ou uma contribuição da transição estrutural T_s e T_s^* , que deslocam-se para baixa temperatura com a variação da concentração de Ce.

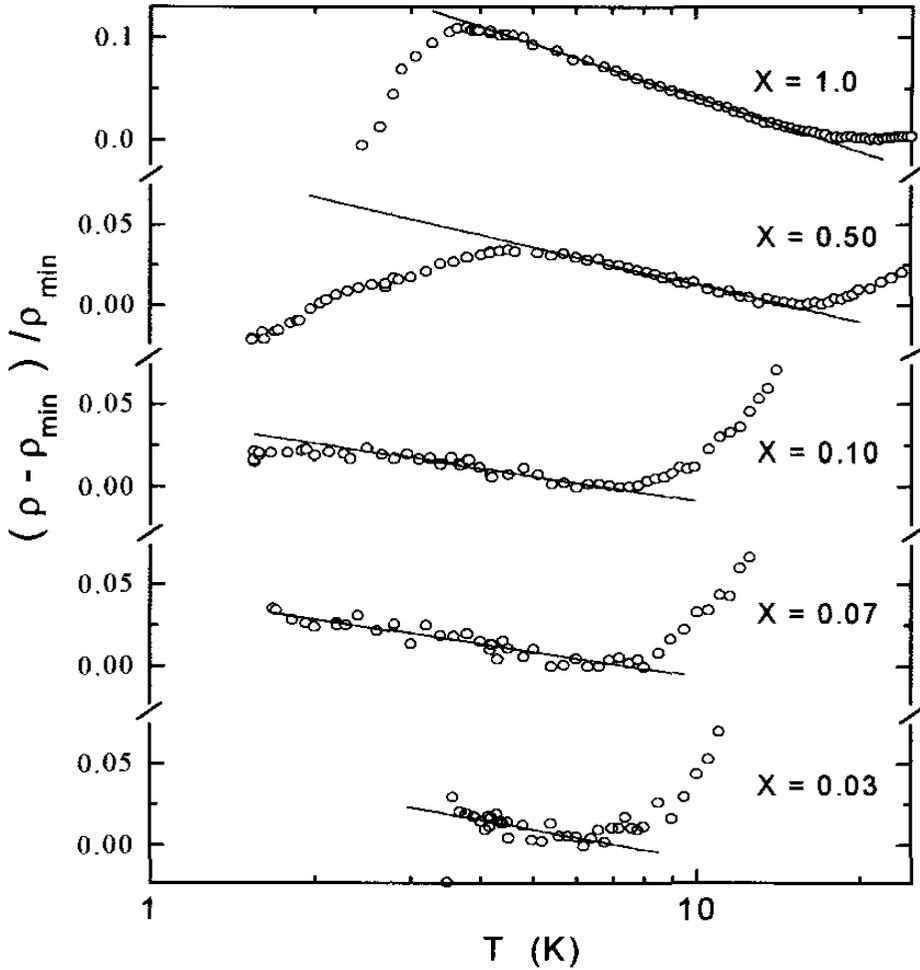


Figura 3.5 - Resistividade normalizada vs $\log(T)$ para $(La_{1-x}Ce_x)_3Al$, onde mostramos a região linear na qual o sistema pode ser tratado como um sistema tipo impureza de Kondo.

Para $x > 0,50$, $T_{m\acute{a}x}$ está muito próximo da temperatura de ordenamento antiferromagnético (T_N), estimada pela mudança na inclinação da resistividade em função da temperatura, que foi confirmada pelas medidas de susceptibilidade magnética AC e calor específico para $x = 1$, como pode ser observado na figura 3.6. E o máximo poderia então, ser atribuído a algum tipo de ordenamento de curto alcance, que pode ocorrer próximo da temperatura de ordenamento. Para concentrações intermediárias $x = 0,40$ e $x = 0,50$, T_N e $T_{m\acute{a}x}$ mostram-se bem mais separadas, o que nos leva a rejeitar a hipótese anterior. No entanto, para estas concentrações, T_S e T_S^* são deslocadas para baixas temperaturas e, este máximo poderia ser devido a contribuições destas transições.

Examinando agora o comportamento da resistividade para a amostra $(La_{0,8}Ce_{0,2})_3Al$ observamos que T_S^* está ao redor de 20K, o ordenamento magnético, se houver, ocorre em temperatura bem inferior a 1,5K, o que nos leva a assumir que o máximo na resistividade observado em $T_{m\acute{a}x} \sim 3K$ é uma indicação de um estado coerente, característico de sistema tipo rede de Kondo, cuja evolução com a concentração pode ser observada na figura 3.6.

A existência deste estado coerente foi sugerido anteriormente por Garde et al^[54] através do estudo de resistividade elétrica e “thermopower” do sistema diluído com La. No entanto, como foram utilizadas apenas concentrações maiores que 0,60, os efeitos do ordenamento magnético e da transição estrutural não permitiram a comprovação da existência deste estado, como descrito acima. Nosso estudo vem ao encontro da confirmação da existência do regime de coerência para este sistema. Medidas de resistividade elétrica como função da pressão^[44,55] para o Ce_3Al , mostraram que para pequenos valores de pressão aplicado (4,5kbar), a região de derivada negativa ($\partial\rho / \partial T < 0$) desaparece e a resistividade passa a ter um comportamento característico de uma rede de Kondo, similar ao encontrado para os compostos Ce_3Sn e Ce_3In .

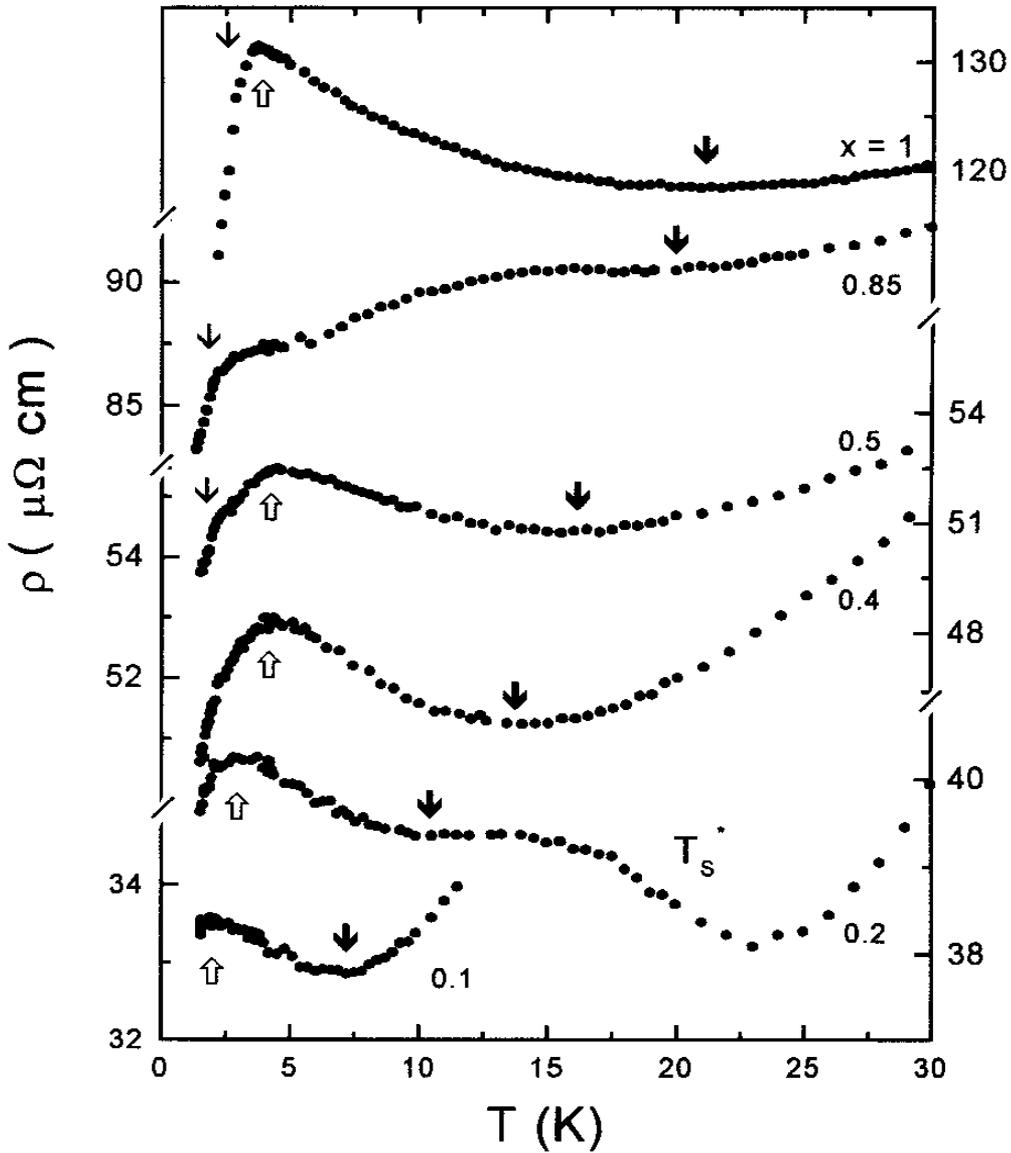


Figura 3.6 - Detalhe da resistividade elétrica para a região de baixa temperatura, mostrando a evolução de T_{min} (\blacktriangledown), T_{max} (\blacktriangleup) e T_N (\blacktriangledown).

Apesar do desvio da dependência de $\log(T)$, podemos ver claramente na figura 3.5 que a inclinação aumenta com o aumento de x , bem como o deslocamento do mínimo na resistividade para altas temperaturas, evidenciando o aumento de T_K com o aumento da concentração de Ce.

As resistividades para as amostras de $(Ce_{1-z}Y_z)_3Al$ mostram as mesmas características observadas para o Ce_3Al , com um pequeno deslocamento na posição do mínimo para temperaturas maiores, com o aumento da concentração de Y, refletindo o aumento da temperatura de Kondo. Por outro lado, T_N inicialmente aumenta passando por um máximo para $z = 0,025$ ($T_N = 3K$) e volta a decrescer para concentrações maiores, como mostramos na figura 3.7.

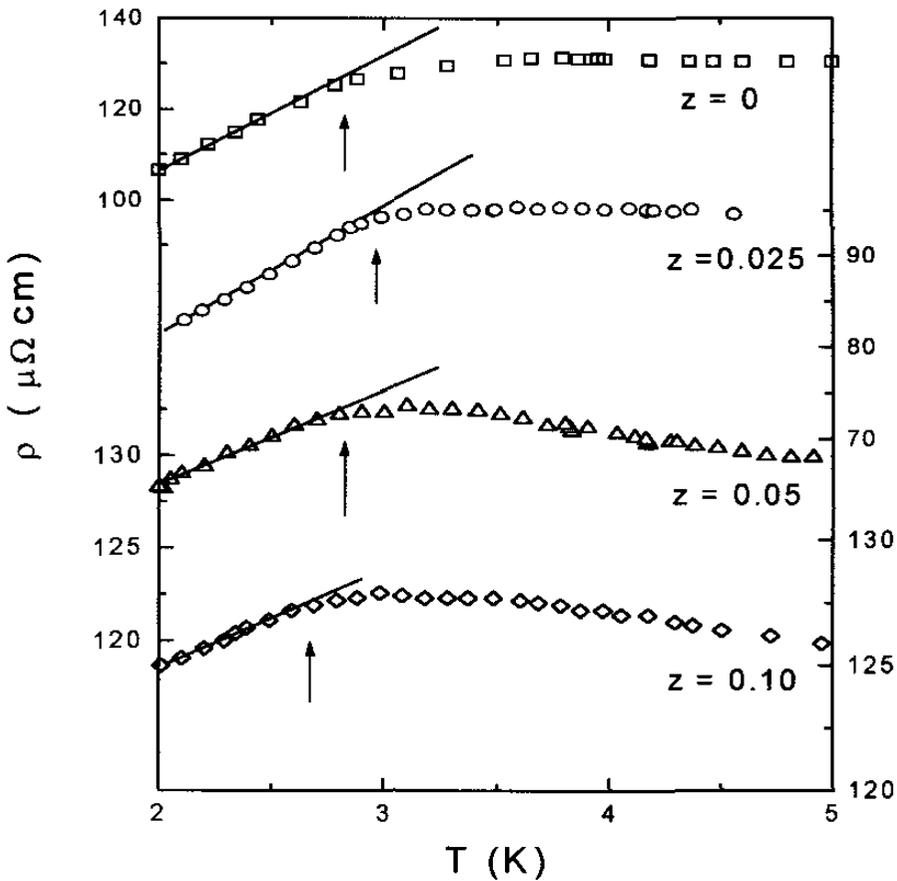


Figura 3.7 - Detalhe da resistividade vs. T para amostras de $(Ce_{1-z}Y_z)_3Al$. (\uparrow) indica a posição de T_N .

Susceptibilidade Magnética AC

A susceptibilidade magnética para algumas concentrações de Ce é mostrada na figura 3.8, onde podemos observar a transição antiferromagnética apenas para a amostra de Ce_3Al ($x=1$), pois T_N para as demais concentrações está abaixo da nossa temperatura limite que é de 2K, como foi estimado da resistividade e que estão em acordo com dados de calor específico reportados por Suzuki et al.^[45]

Para amostras com concentrações menores que 10% de Ce, os valores da susceptibilidade são essencialmente os mesmos e está de acordo com os valores calculados para a susceptibilidade de Van Vleck para o íon de Ce^{3+} na presença de um campo cristalino hexagonal, com estado fundamental Γ_8 ($|\pm 3/2\rangle$) e $\Delta_1 \sim 15K$ para a separação do primeiro estado excitado ($\Gamma_9 = |\pm 5/2\rangle$).^[53] Com o aumento da concentração observamos uma forte redução do momento magnético efetivo μ_{eff} , que fica evidente no gráfico de $T\chi$ vs. T , mostrado na figura 5.8(b). Esta redução é atribuída ao efeito de blindagem dos elétrons da banda de condução ao elétron 4f do Ce, decorrente do aumento do efeito Kondo, como esperado pelos resultados de resistividade elétrica.

Ajustando os dados por uma lei de Curie-Weiss $C/(T - \theta_p)$, obtemos para $x=0,02$ uma constante de Curie $C = 1,08$ emuK/mol Ce que decresce para $C = 0,5$ emuK/molCe para $x = 1$, enquanto θ_p aumenta de um fator três para o mesmo intervalo de concentração, como é mostrado no detalhe da figura 3.8. Considerando que θ_p é proporcional à T_K (ref. 30), podemos esperar o mesmo aumento para T_K .

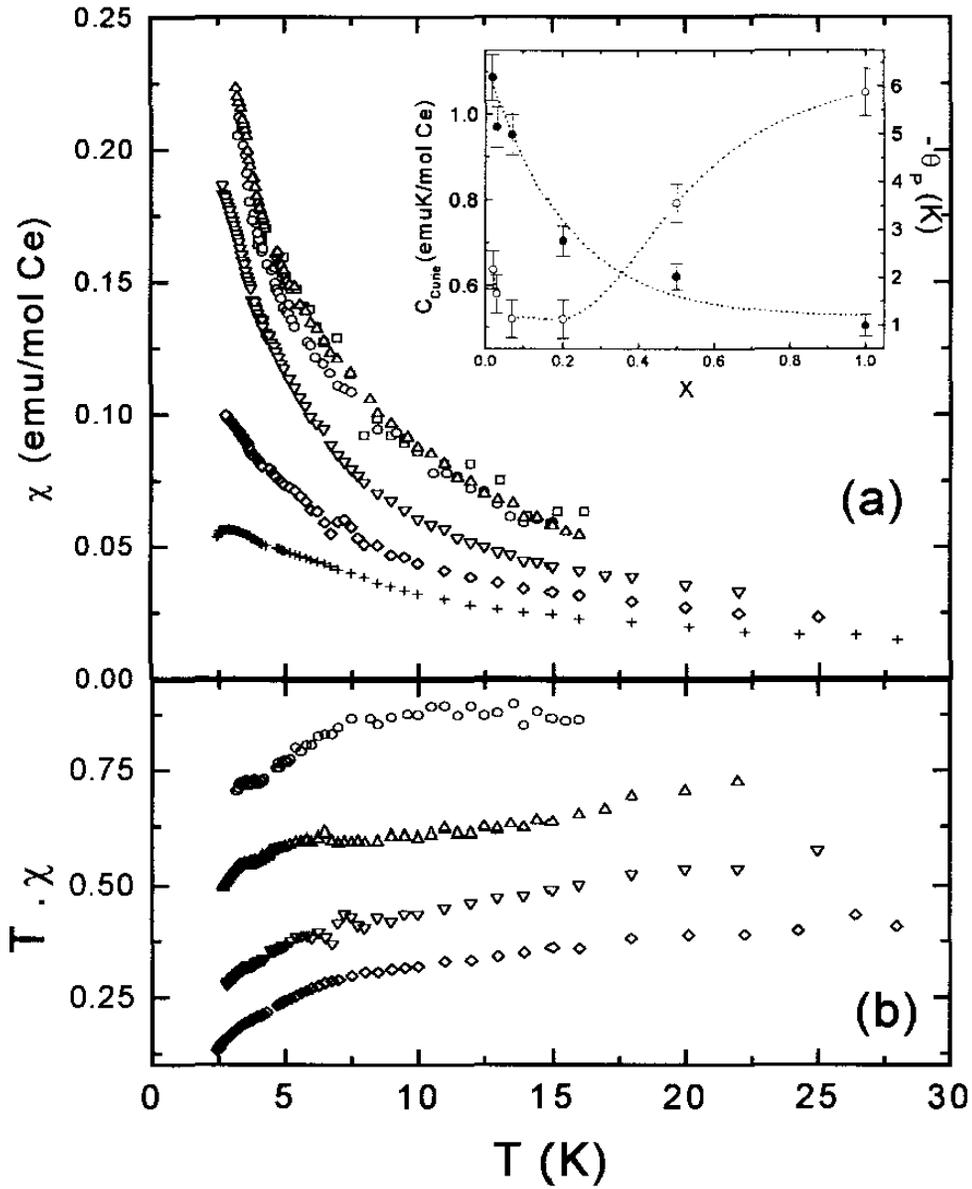


Figura 3-8 - (a) : Susceptibilidade magnética para algumas concentrações de Ce na série $(La_{1-x}Ce_x)_3Al$: $x = 0,02$ (\square), $x = 0,03$ (Δ), $x = 0,07$ (\circ), $x = 0,20$ (∇), $x = 0,50$ (\diamond) e $x = 1$ ($+$). No detalhe mostramos a constante de Curie e θ_p (K) como função da concentração. (b) : $T \cdot \chi$ vs. T mostrando a redução do momento efetivo com o aumento da concentração de Ce.

Calor específico c_p

O calor específico como função da temperatura ($2K \leq T \leq 40K$) é mostrado na figura 3.9, para algumas concentrações de Ce. Onde podemos observar para La_3Al a transição supercondutora, mostrada no detalhe, esta transição pode ser acompanhada até $x = 0,03$. Para $x = 0,70$ um pico é observado ao redor de 30K que é atribuído a transição T_S já mencionada acima.

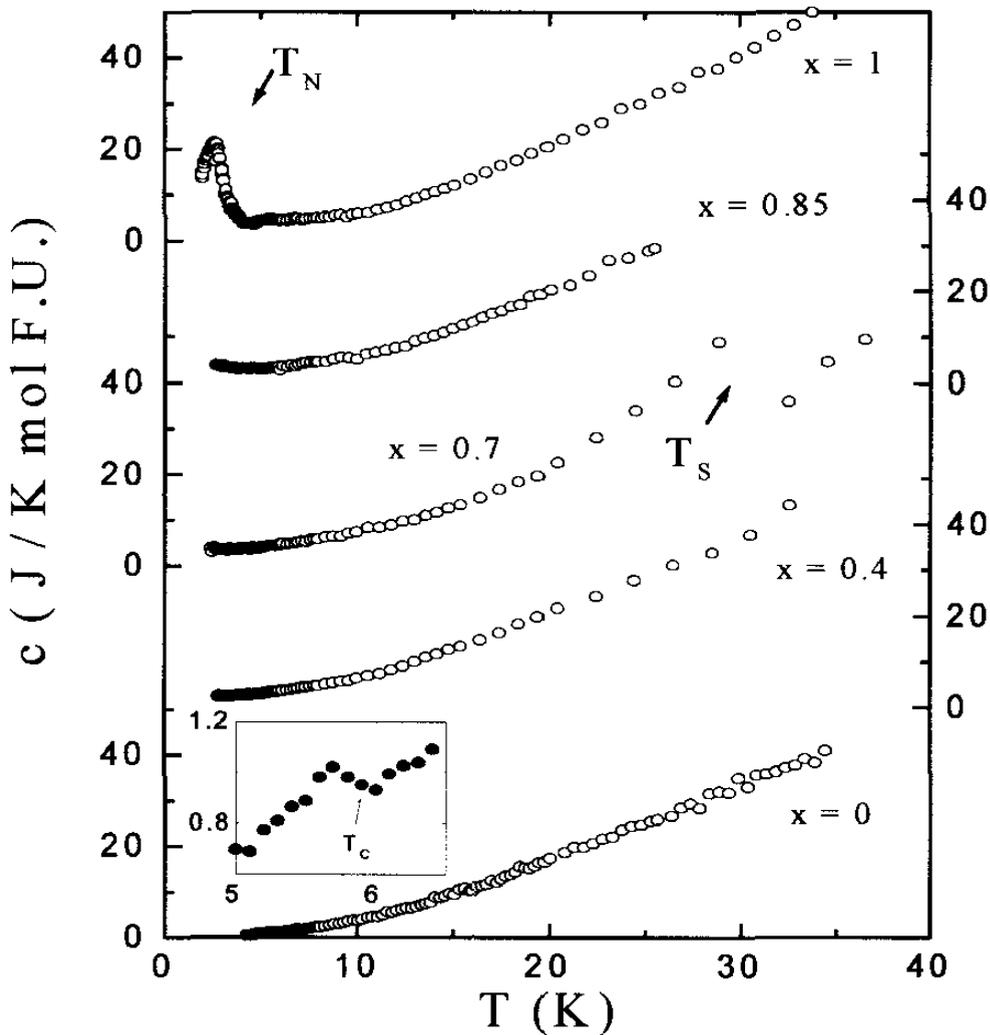


Figura 3-9 - Calor específico como função da temperatura para algumas concentrações de Ce, T_N é a temperatura da transição antiferromagnética e T_S é a transição estrutural descrito no texto. Detalhe : transição supercondutora para a amostra La_3Al .

Para Ce_3Al , a transição antiferromagnética ($T_N = 2,8K$) pode ser claramente observada.

Para concentrações menores T_N está abaixo de $2K$ e conseqüentemente fora de nosso intervalo de temperatura, portanto o aumento observado no calor específico em baixa temperatura não é relacionado com a transição magnética, mas obviamente está associada à inclusão dos elétrons $4f$ do Ce .

Considerando que o calor específico em baixa temperatura é dado por $c = \gamma T + \beta T^3$, onde γ e β são as contribuições ao calor específico devido aos elétrons de condução e aos fonons, respectivamente. Obtivemos o coeficiente eletrônico efetivo γ_{eff} através de um ajuste da região linear de c/T vs. T^2 . Os resultados são listados na tabela 3.II, e o comportamento de γ_{eff} é mostrado na figura 3.10.

Usualmente altos valores de γ_{eff} são característicos de sistemas Kondo^[56] e são atribuídos a existência do pico ressonante nas proximidades do nível de Fermi (pico de Kondo), o qual pode ser calculado considerando-se teorias de muitos corpos.^[30] Usando este modelo Rajan^[36] calculou a contribuição ao calor específico para um sistema tipo impureza de Kondo, com $S = 1/2$ e encontrou a relação $\gamma \approx 1/T_K$. Esta relação parece estar em acordo com alguns compostos como $CeAl_3$, $CeCu_6$, etc., que são compostos “heavy-fermions” que apresentam γ_{eff} na ordem de $1.500mJ/K^2mol$ Ce e que não apresentam ordenamento magnético. No entanto, para compostos que se ordenam magneticamente, como $CeAl_2$, γ_{eff} é muito menor ($\approx 200mJ/K^2mol$ Ce) enquanto T_K permanece basicamente o mesmo.^[43]

Como podemos observar na figura 3.10, os valores de γ_{eff} inicialmente aumentam com a concentração de Ce , $\gamma_{eff} \approx 50mJ/K^2mol$ Ce para $x = 0,03$, passando por um máximo de $410mJ/K^2mol$ Ce para $x = 0,40$ e volta a diminuir para altas concentrações, chegando a $140mJ/K^2mol$ Ce para $x = 1$, enquanto que, pelos resultados de resistividade elétrica e susceptibilidade magnética, é esperado que T_K aumente monotonicamente com x , mostrando

uma aparente violação da relação $\gamma \approx 1/T_K$. Comportamento similar foi observado para outros sistemas^[43,57,58] como $(La,Ce)Al_2$, $Ce(Ni,Pt)$ e $Ce(Pd,Ni)$, mostrando que para sistemas com ordenamento magnético alguma correção nesta relação faz-se necessária.

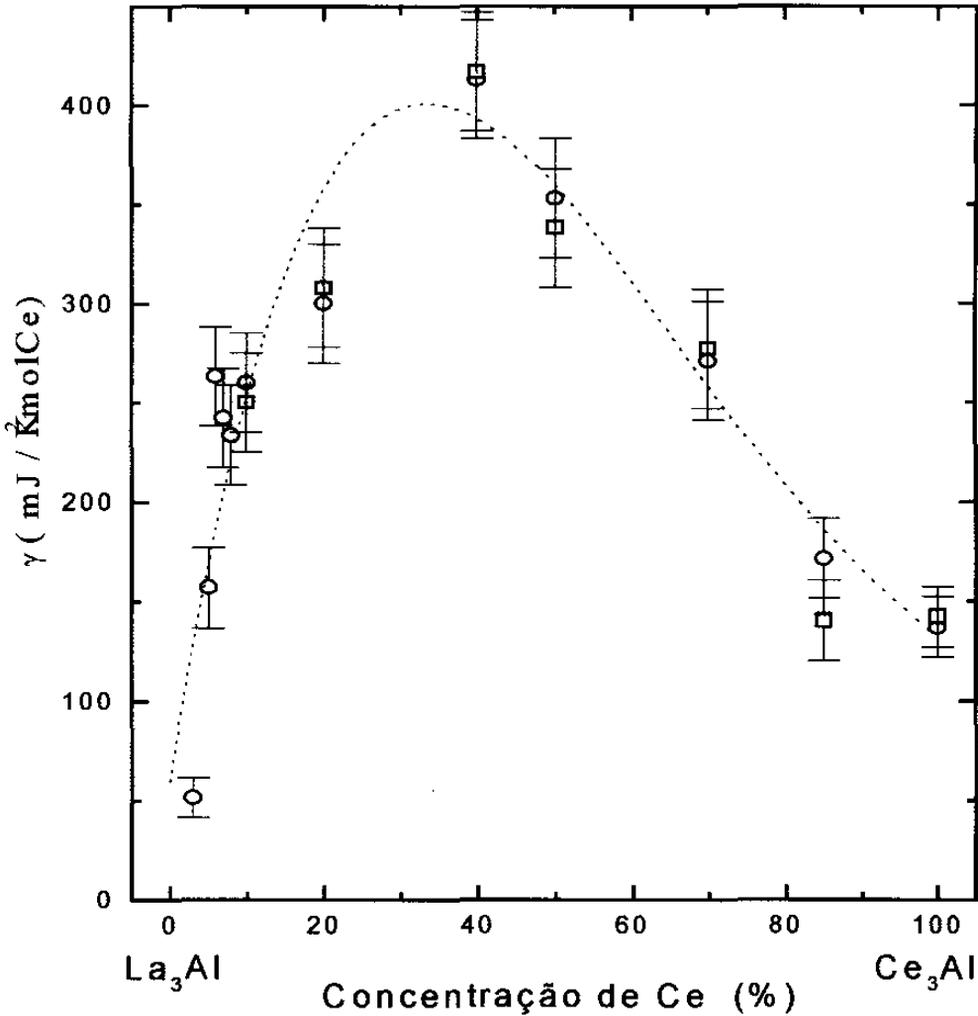


Figura 3.10 : Coeficiente do calor específico eletrônico γ como função da concentração de Ce. (O) são os valores obtidos pelo ajuste com $\gamma T + \beta T^3$ e (□) são os resultados considerando as contribuições de Debye, CC e Kondo. A linha pontilhada é apenas um guia para os olhos

É prática comum subtrair o calor específico de um composto de referência para obter o calor específico magnético c_{mag} , para assim determinar as contribuições de Campo Cristalino

(CC) e de Kondo. No entanto, este procedimento assume que a contribuição de fonons (Debye) é a mesma para todos os compostos da série, o que não é o nosso caso (veja tabela 3.II). Assim, nós optamos por fazer um ajuste dos dados considerando a soma das contribuições^[36,41] de Kondo, CC, Debye e mais um termo γT devido aos elétrons da banda de condução. Os ajustes obtidos para algumas concentrações são mostrados na figura 3.11 e os resultados obtidos destes ajustes encontram-se na tabela 3.II.

concentração de Ce (x)	γ_{eff} (mJ/K ² .molCe) ($\pm 10\%$)	θ_{Deff} (K) ($\pm 40K$)	γ (mJ/K ² .molCe) ($\pm 20\%$)	θ_D (K) ($\pm 20\%$)	Δ_1 (K) ($\pm 20K$)	Δ_2 (K) ($\pm 40K$)	T_K (K)
0	14*	123					
0,10	260	135	250	150	50	130	1 (± 2)
0,20	300	165	308	180	65	130	1 (± 1)
0,40	413	175	417	238	74	76	1,8 (± 1)
0,50	353	183	338	270	74	90	2,1 (± 1)
0,70	271	182	277	216	97	174	2,2 ($\pm 0,5$)
0,85	171	175	142	238	73	137	2,5 ($\pm 0,5$)
1,0	137	166	140	226	85	183	2,8 ($\pm 0,5$)

Tabela 3-II : Parâmetros obtidos dos ajustes dos dados de calor específico em função da concentração de Ce, γ_{eff} e θ_{eff} foram obtidos a partir do ajuste com a expressão $c_p = \gamma_{eff} T + \beta T^3$. Os demais parâmetros são resultados do ajuste incluindo as contribuições de Kondo, CC e Debye, conforme explicado no texto. () γ_{eff} para o La_3Al é dado em mJ/K².mol.*

Os valores encontrados para a separação do primeiro estado excitado (Δ_1), não variam significativamente com a concentração, como era esperado, visto que a simetria local do sistema não é alterada pela substituição química. Os valores encontrados estão de acordo com

os reportados por Suzuki et al.^[45] O parâmetro Δ_2 , listado na tabela 3.II, é apenas uma estimativa visto que o ajuste não é sensível a este parâmetro para esta região de temperatura.

O resultado dos ajustes mostraram $T_K \sim 1K$ para $x \leq 0,20$ e que aumenta para $T_K = 2,8K$ para $x = 1$, ou seja, aumenta da ordem de 3 vezes, em acordo com o estimado usando os valores de θ_p obtidos da susceptibilidade magnética. Nós podemos checar o valor de T_K usando o salto no calor específico magnético (Δc_{mag}) na temperatura de ordenamento T_N (ref 57). Para o Ce_3Al nós obtemos $\Delta c_{mag} \cong 6 J/K \text{ mol Ce}$ e usando os cálculos da referência 57 obtemos $T_K / T_N \approx 0,9$, o que resulta em $T_K = 2,5K$, em boa concordância com resultado obtido pelo ajuste dos dados de c_p .

Apesar da incerteza nos valores de T_K para a região de baixa concentração, claramente esta aumenta com a concentração de Ce, o que é esperado pela redução do volume da célula unitária com um conseqüente aumento do produto $|Jn(\epsilon_F)|$. Este resultado está em desacordo com os estudos reportado anteriormente por Suzuki et al.^[45] no qual relatam uma redução na temperatura de Kondo com o aumento da concentração de Ce.

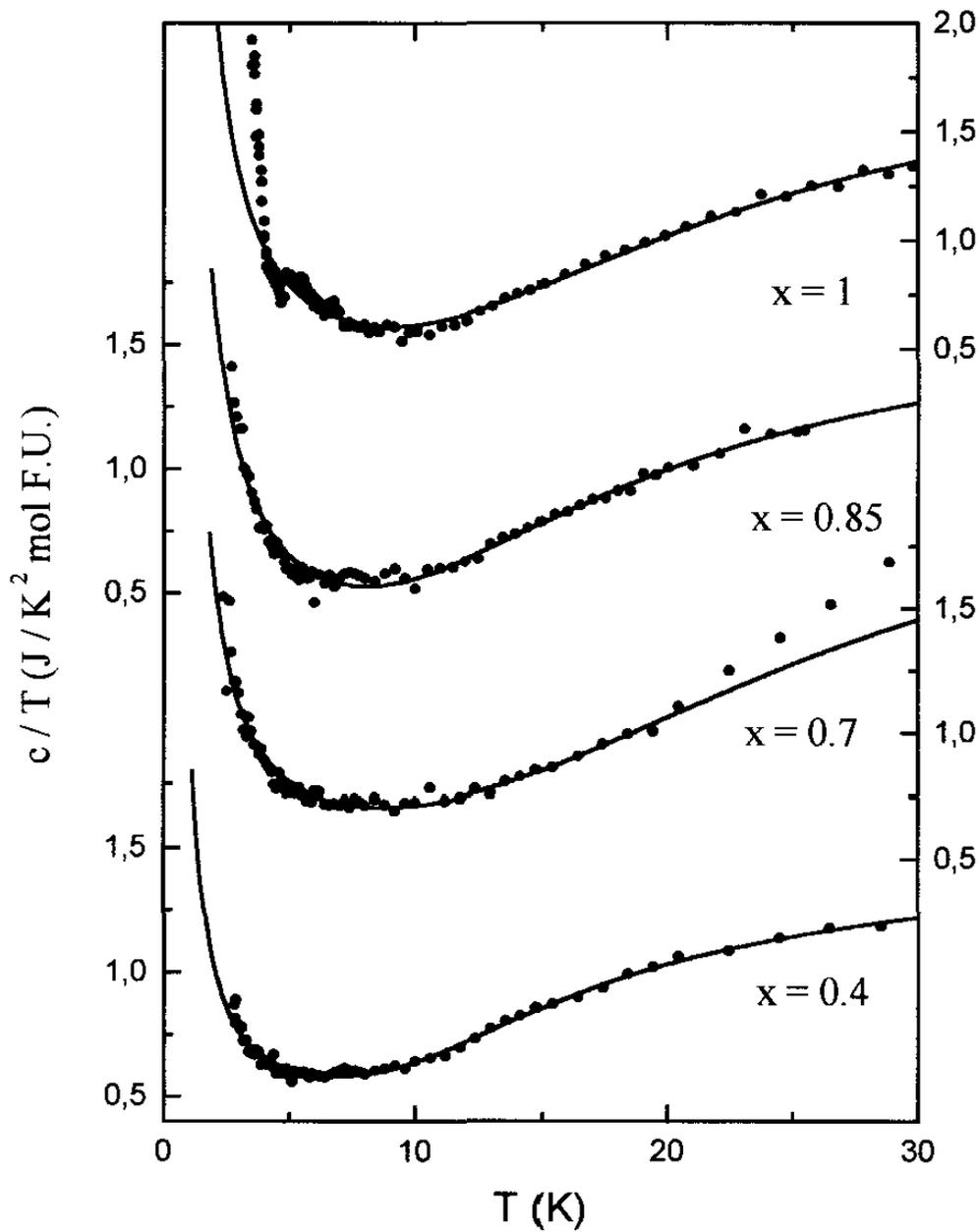


Figura 3.11 : c/T vs. T para os compostos $(La_{1-x}Ce_x)_3Al$. As linhas sólidas são resultados dos ajustes descrito no texto.

3.4 Discussões

Vamos discutir inicialmente o comportamento de γ em função da concentração de Ce (figura 3.10), como mencionado acima este comportamento, também observado para outros compostos com ordenamento magnético, parece violar a relação $\gamma \sim 1/T_K$. No entanto, Bredl et al.^[43] realizaram um detalhado estudo de $CeAl_2$ na presença de campo magnético e propuseram que a posição do pico de Kondo é deslocado de uma energia $E = g\mu_B B$ (energia Zeeman) com relação ao nível de Fermi, assumindo este modelo encontraram $\gamma \sim T_K / (T_K^2 + E^2)$. Se considerarmos a amostra na ausência de um campo magnético externo, podemos tratar B como o campo molecular médio, de modo que a energia Zeeman pode ser descrita como $E = \vec{\mu}_{eff} \cdot \vec{M} \approx \mu_{eff}^2$. Considerando que a susceptibilidade magnética pode ser descrita como uma lei de Curie Weiss $\chi = C / (T - \theta_p)$, onde $C \sim \mu_{eff}^2$, podemos então escrever :

$$\gamma \approx \frac{T_K}{(T_K^2 + C^2)} \quad (3.3)$$

Usando os valores de C obtidos da susceptibilidade magnética e T_K obtido do calor específico, podemos calcular o comportamento de γ como função da concentração de Ce, cujo resultado é mostrado na figura 3.12, onde vemos que qualitativamente podemos reproduzir os resultados experimentais.

É interessante observar que em sistemas Kondo que não apresentam ordenamento magnético, o efeito de blindagem dos elétrons da banda de condução aos elétrons 4f do Ce, faz com que o momento efetivo seja bastante reduzido, de modo que $C/T_K \ll 1$ e podemos escrever a equação (3.3) como :

$$\gamma \approx \frac{1}{T_K} \left(\frac{1}{1 + \left(\frac{C}{T_K} \right)^2} \right) \approx \frac{1}{T_K} \left(1 - \left(\frac{C}{T_K} \right)^2 + O(4) \right) \quad (3.4)$$

tomando termos até primeira ordem em C/T_K recuperamos a relação $\gamma \sim 1/T_K$, o que explica o fato desta relação ser observada para vários compostos como $CeAl_3$, $CeCu_6$, etc.

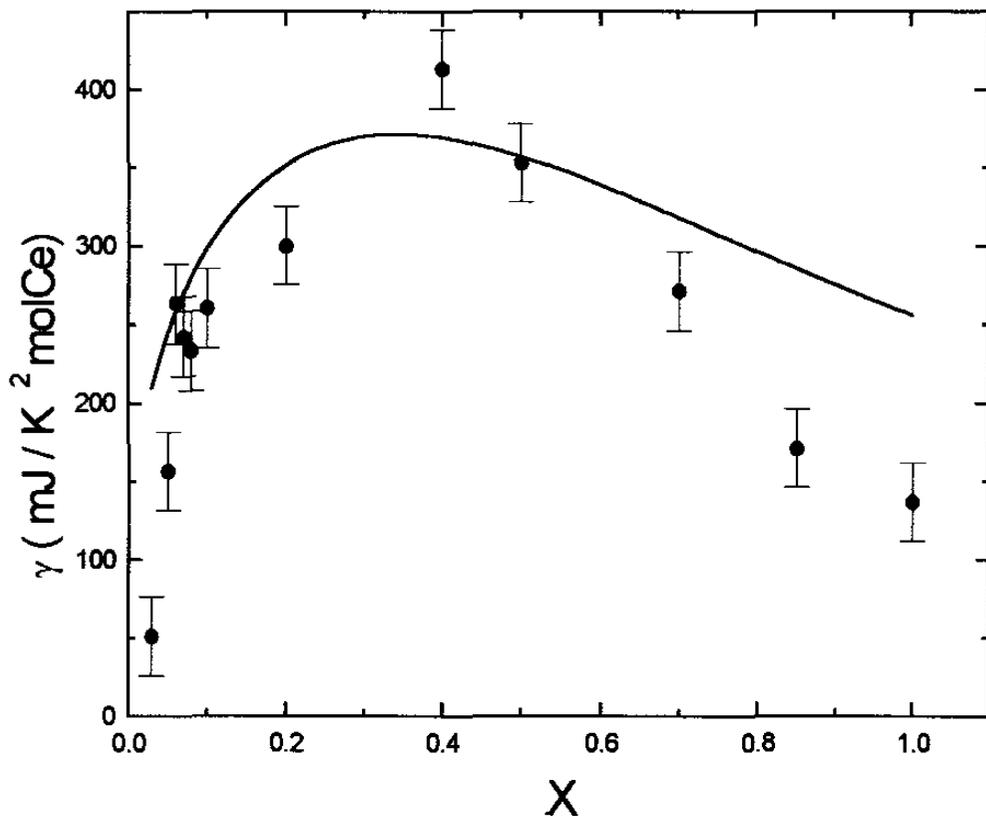


Figura 3.12 : Calor específico eletrônico para $(La_{1-x}Ce_x)_3Al$ como função da concentração de Ce. A linha sólida é o calculado usando $\gamma = 800.T_K / (T_K^2 + 6,25.C^2)$

A observação do máximo na resistividade na região de baixas temperaturas, parece ser uma evidência de efeitos de coerência. Acima da temperatura do máximo ($T_{m\acute{a}x}$) uma

dependência da resistividade com $-\ln(T)$ é observada para todas as amostras, indicando que, para este intervalo de temperatura, o sistema comporta-se como um sistema tipo impureza de Kondo, mesmo para alta concentração de Ce. Em outras palavras, o sistema apresenta uma transição de um regime impureza de Kondo para um estado coerente, quando reduzimos a temperatura. No entanto, uma caracterização completa do sistema neste sentido torna-se difícil, devido a presença da transição antiferromagnética, e estudos mais detalhados fazem-se necessários.

O deslocamento do mínimo da resistividade, o aumento de θ_p e os resultados dos ajustes de calor específico mostram que T_K aumenta monotonicamente com o aumento da concentração de Ce. Este resultado é coerente com a diminuição do volume da célula unitária observado pelas medidas de difração de raios-x.

A dependência do produto $Jn(\varepsilon_F)$ com o volume da célula unitária foi deduzida por Lavagna et al.^[14,15] e pode ser escrita como :

$$|Jn(\varepsilon_F)| = |Jn(\varepsilon_F)|_0 \exp[-q(V - V_0)/V_0] \quad (3.5)$$

onde : q é um parâmetro cuja o valor está entre 6 e 8, $|Jn(\varepsilon_F)|_0$ e V_0 são os valores para o Ce_3Al . Assim, assumindo que $T_K \sim \exp(-1 / |Jn(\varepsilon_F)|)$, podemos escrever a temperatura de Kondo como função do volume da célula unitária :

$$T_K = T_{K(Ce_3Al)} \exp\left[\frac{1 - \exp[q(V - V_0)/V_0]}{|Jn(\varepsilon_F)|_0}\right] \quad (3.6)$$

Usando $T_{K(Ce_3Al)} = 2,8K$, determinado pelo calor específico, $V_0 = 232,6\text{\AA}^3$ e deixando $|Jn(\varepsilon_F)|_0$ como parâmetro de ajuste, nós simulamos T_K como função do volume usando a

equação (3.6). O melhor ajuste com os dados experimentais foi encontrado para $q = 8$ e $|Jn(\epsilon_F)|_0 = 0,60$ e o resultado é mostrado na figura 10.13.

Conhecendo o valor de $|Jn(\epsilon_F)|_0$ podemos retornar à equação (3.5) e estimar o valor de $|Jn(\epsilon_F)|$ como função do volume, ou equivalentemente como função da concentração x . Este procedimento mostra que $|Jn(\epsilon_F)|$ decresce para 0,45 em $x = 0,50$ e 0,37 para $x = 0,10$.

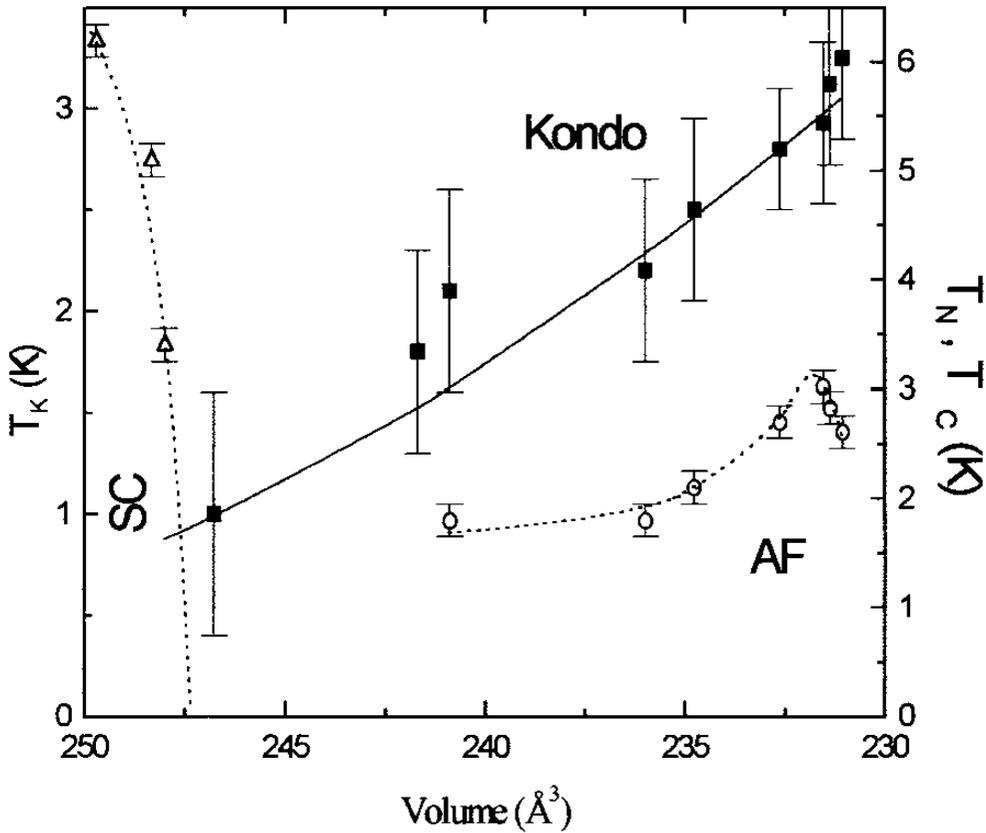


Figura 3.13: T_K , T_C e T_N vs. volume da célula unitária. A linha sólida representa os valores obtido para T_K usando a equação (3.6) com $q = 8$ e $|Jn(\epsilon_F)|_0 = 0,60$. As linhas pontilhadas são apenas guias para os olhos.

Usando o fato que a inclinação do termo em $\ln(T)$ da resistividade^[33,59] é proporcional a $n(\epsilon_F)J^3$, podemos estimar a variação relativa de J para as diferentes concentração :

$$\left(\frac{J}{J_0}\right)^2 = \frac{S \cdot |n(\epsilon_F)J|_0}{S_0 \cdot |n(\epsilon_F)J|} \quad (3.7)$$

onde S é o coeficiente angular da região linear de ρ vs. $\log(T)$, obtido da figura 3.5. Assim pudemos obter, por exemplo, $J = 0,69J_0$ e $J = 0,77J_0$ para $x = 0,10$ e $0,50$, respectivamente.

Conhecendo a variação relativa de J e o produto $|Jn(\epsilon_F)|$, podemos facilmente calcular a variação relativa da densidade de estado, para a qual obtemos $n(\epsilon_F) = 0,89 n(\epsilon_F)_0$ para $x = 0,10$ e $n(\epsilon_F) = 0,97n(\epsilon_F)_0$ para $x = 0,50$.

Usando a equação (3.5), podemos estimar $|Jn(\epsilon_F)|$ no limite de baixa concentração ($|Jn(\epsilon_F)| \sim 0,33$ para $x < 0,05$) e lembrando, que a partir do decréscimo da temperatura de transição supercondutora (eq.3.1) obtivemos $n(\epsilon_F)J^2 = 7,2\text{meV}$ (eq. 3.2), podemos estimar $|J|_{x<0,05} \cong 0,022 \text{ eV}$ e, conseqüentemente obtemos $n(\epsilon_F)_{x<0,05} \sim 15\text{estados/eV}$. Como conhecemos a variação relativa de J e $n(\epsilon_F)$, podemos estimar os valores destes parâmetros para toda a série, estes resultados encontram-se na figura 3.14. Observamos que para baixas concentrações $n(\epsilon_F)$ varia aproximadamente 25% enquanto J permanece praticamente constante, enquanto que para $x > 0,20$ a variação relativa de $n(\epsilon_F)$ é da ordem de 5% enquanto J varia aproximadamente 30%.

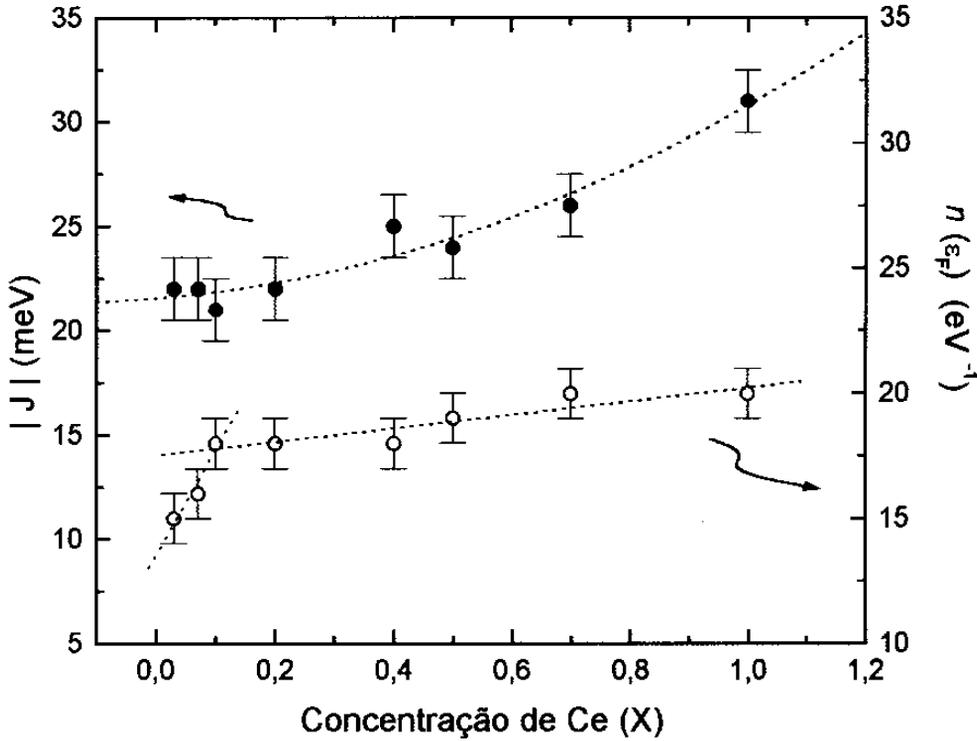


Figura 3.14: Parâmetro de troca e densidade de estado ao nível de Fermi em função da concentração de Ce. As linhas pontilhadas são apenas guias para os olhos.

Na figura 3.13 mostramos também o comportamento de T_N como função do volume da célula unitária. Observamos que T_N inicialmente aumenta passando por um máximo para $(Ce_{0,975}Y_{0,025})_3Al$ em contraste com um contínuo aumento de T_K , o que está em acordo com diagrama de Doniach^[5] e mostra claramente a competição entre a interação RKKY e efeito Kondo.

Uma estimativa do volume crítico V_C , definido como o volume para o qual o sistema deixa de ser magnético, pode ser obtido através de uma extrapolação linear dos valores de T_N na figura 3.13. Assim encontramos $V_C = 229,5\text{\AA}^3$ e usando a equação (3.5) podemos calcular $|Jn(\epsilon_F)|_C = 0,67$.

3.5 Conclusões

Através de medidas de difração de raios-x, encontramos uma estrutura hexagonal para toda a série de compostos $(La_{1-x}Ce_x)_3Al$ e pudemos também determinar a variação do volume da célula unitária promovido pela substituição química.

Usando os resultados de resistividade elétrica, susceptibilidade magnética e calor específico mostramos que a temperatura de Kondo aumenta monotonicamente com a concentração de Ce, em oposição aos resultados reportados anteriormente por Suzuki et al.^[45] Este resultado é coerente com o aumento do produto $|Jn(\epsilon_F)|$ devido à redução do volume da célula unitária. Observamos também que T_N inicialmente aumenta com a compressão passando por um máximo para $z = 0,025$, mostrando que a partir deste ponto o efeito Kondo passa a ser dominante com relação à interação RKKY. Este comportamento revela a importância desta competição nas propriedades físicas destes sistema, como descrito pelo modelo de Doniach.^[5]

Usando o comportamento de T_K como função do volume pudemos estimar os valores do produto $|Jn(\epsilon_F)|$ para as diferentes concentrações, e a partir da dependência da resistividade com $\ln(T)$ e do deslocamento da transição supercondutora, pudemos estimar os valores de $n(\epsilon_F)$ e $|J|$ como função da concentração. Observamos que $|J|$ permanece praticamente constante no regime de baixa concentração aumentando significativamente para $x > 0,20$. Em trabalho anterior^[60] estudamos a RPE do Gd neste sistema, onde, através do comportamento da largura de linha com a temperatura, para a região de baixa concentração ($x < 0,10$), encontramos $(Jn(\epsilon_F))_{Gd} = 0,040$. Neste trabalho, encontramos $|Jn(\epsilon_F)|_{Ce} \cong 0,35$ ($x < 0,10$), resultando que $|Jn(\epsilon_F)|_{Ce} \sim 9 \cdot (Jn(\epsilon_F))_{Gd}$.

Considerando que J pode ser escrito como:^[30]

$$J \approx \frac{V_{cf}^2}{E_f - \epsilon_F} \quad (3.8)$$

onde :

V_{cf} é o potencial de hibridização entre o elétron f e os elétrons da banda de condução

E_f é a energia do nível f

ϵ_F é a energia do nível de Fermi,

o aumento de J , pode ser então atribuído a dois possíveis efeitos: (1) a diminuição da diferença de energia entre o nível f e o nível de Fermi e, (2) ao aumento da hibridização entre o elétron $4f$ do Ce os elétrons da banda de condução.

Ambos os efeitos podem estar contribuindo para o aumento do parâmetro de troca e resultam em alterações similares nas propriedades físicas do composto, de modo que os resultados obtidos pelas medidas de resistividade, susceptibilidade e calor específico, não nos permite determinar a influência de cada um separadamente. No entanto, esperamos que a influência na superfície de Fermi devido a substituição do La pelo Ce seja muito pequena, uma vez que os compostos são isomorfos e não estamos alterando a composição do outro metal (no caso o Al). Assim acreditamos que a diferença de energia entre o nível f e o nível de Fermi seja pouco alterada e o efeito predominante é o aumento da hibridização.

4. $(La_{1-x}Ce_x)Pd_2Al_3$

4.1 Introdução

Compostos intermetálicos de terras-raras (TR) e actinídeos que exibem estrutura do tipo $CaCu_5$ e estruturas derivadas, tem sido objeto de extensivos estudos ao longo dos últimos anos. A razão desde grande interesse é a variedade de fenômenos físicos observados para esta classe de compostos, envolvendo desde materiais utilizados para a produção de magnetos permanentes^[61] até compostos “heavy fermions” supercondutores.^[62,63]

Nos últimos anos tem sido mostrado que a substituição de elementos situados no sítio do Cu, em compostos de Ce e Yb, promove notáveis alterações nas propriedades do estado fundamental do sistema.^[64] Alguns dos exemplos mais interessantes aparecem em compostos derivados do $CeCu_5$ e $YbCu_5$, com a substituição do Cu por Al ou Ga. Um dos mais notáveis exemplos é o composto $CeCu_4Al$, para o qual foi encontrado um valor de $\gamma \sim 2800 \text{ mJ/K}^2 \text{ mol}$, para temperatura na ordem de centenas de miliKelvin.^[64] A substituição de até dois Cu pelo Al, não alteram a estrutura cristalina^[65,66] e, desde que a fase $CaCu_5$ possui dois sítios de Cu não equivalentes, o composto formado pela substituição não seria necessariamente ordenado. No entanto, análise de raio-x^[66] mostraram que o Al ocupa exclusivamente o sítio 3(g), formando uma estrutura composta de camadas de Ce-Cu separadas por camadas de Al ou Al-Cu, dependendo da concentração de Al.

O estudo de sistemas com estrutura hexagonal tipo $CaCu_5$ ordenados, como $PrNi_2Al_3$, culminaram recentemente com a descoberta de dois novos “heavy fermions” supercondutores^[62,63] UNi_2Al_3 e UPd_2Al_3 , que apresentam uma transição para um estado antiferromagnético em $T_N = 4,6\text{K}$ e 14K , passando a um estado supercondutor em $T_C = 1,1\text{K}$ e

2K respectivamente. Esta descoberta motivou a investigação de compostos similares como UPd₂Ga₃, CeNi₂Al₃, CePd₂Al₃, CePd₂Ga₃, etc.^[1]

O composto CePd₂Al₃ é isoestrutural ao composto UPd₂Al₃, apresentando uma estrutura hexagonal composta de planos formados por Ce-Pd, separados por planos formados por átomos de Al. Entretanto, no composto de Ce não foi observada transição supercondutora^[67] até a temperatura de 0,3K. Medidas realizadas em amostras policristalinas tratadas termicamente^[67,68] mostraram que, para altas temperaturas ($T > 100\text{K}$), a susceptibilidade é descrita por uma lei de Curie-Weiss com momento efetivo $\mu_{\text{eff}} = 2,4\mu_{\text{B}}$, que está de acordo com valor $2,54\mu_{\text{B}}$ esperado para um estado fundamental $^2F_{5/2}$ para o ion Ce^{3+} . Entre 40 e 300K, a parte magnética da resistividade, ρ_m , mostra uma dependência com $-\ln T$, característica de sistemas Kondo e com o decréscimo da temperatura, ρ_m passa por um máximo ao redor de 30K seguido de uma queda acentuada, evidenciando a formação de um estado coerente.

Medidas de calor específico^[67,68] nestas amostras mostram um ordenamento antiferromagnético com $T_N = 2,7\text{K}$ e a extrapolação de c/T , para $T = 0\text{K}$, resulta em um coeficiente eletrônico do calor específico $\gamma \sim 380\text{mJ/K}^2\text{mol}$. Este valor de γ e o valor reduzido da entropia em T_N , $S_{\text{ord}} = 0,4.R.\ln 2$, são evidências da importância do efeito Kondo ($T_K = 19\text{K}$)^[68] nas propriedades CePd₂Al₃.

Estudos de difração de neutrons^[69] em CePd₂Al₃ comprovaram a estrutura hexagonal tipo PrNi₂Al₃, com uma estrutura antiferromagnética similar à encontrada para UPd₂Al₃. Os momentos magnéticos do Ce apresentam um alinhamento ferromagnético nos planos Ce-Pd, com um vetor de ordenamento $k(0,0,1/2)$, e estes planos acoplam-se antiferromagneticamente ao longo do eixo c. Além disto observou-se uma redução do momento magnético do Ce medido em 1,5K ($\mu_{\text{Ce}} = 0,47\mu_{\text{B}}$), refletindo a forte influência do efeito Kondo no estado

fundamental do sistema.

Mentink et al.^[68] demonstraram a grande dependência das propriedades magnéticas do composto $CePd_2Al_3$ com a preparação da amostra. As amostras policristalinas preparadas por um rápido resfriamento (“splat cooling”), mostram um grande grau de desordem e o ordenamento magnético não foi observado, para temperaturas tão baixas quanto 1,8K. Um efeito similar foi observado para amostras monocristalinas crescidas pelo método Czochralski e tratadas termicamente,^[70] medidas de microanálise realizadas nestas amostras mostraram um excesso de alumínio e a ausência do ordenamento antiferromagnético foi confirmada até 1,3K. Medidas de difração de raios-x, realizadas em outra amostra monocristalina feitas por Kitazawa et al,^[71] mostraram a vacância de aproximadamente 4% de Pd e também a ausência do ordenamento magnético.

Na tentativa de explicar estes resultados, Mentink et al.^[68] sugeriram que o composto $CePd_2Al_3$ está muito próximo da transição magnético - não magnético do diagrama de fases para uma rede de Kondo (diagrama de Doniach), de modo que um pequeno aumento no parâmetro de troca, induzida pela desordem provocada pelo excesso de Al ou vacância de Pd, faz com que $|Jn(\epsilon_F)|$ fique maior que $|Jn(\epsilon_F)|_C$ provocando o desaparecimento do ordenamento magnético de longo alcance. No entanto, o estudo do efeito de pressão nos compostos $CePd_2Al_3$ ^[72] e $CePd_2(Al,Ga)_3$ ^[73] mostraram que T_N inicialmente aumenta com a pressão, passando por um máximo ao redor de 1GPa e decrescendo para pressões maiores, enquanto T_K aumenta monotonicamente.^[74] Aqui podemos concluir que $|Jn(\epsilon_F)|$ para este composto é bem menor que $|Jn(\epsilon_F)|_C$, e a hipótese da proximidade da transição magnético - não magnético do diagrama de Doniach deve ser descartada.

Com o objetivo de entender melhor os efeitos físicos apresentados por este composto, propusemo-nos a investigar a série $(La_{1-x}Ce_x)Pd_2Al_3$ a fim de estudarmos o efeito da diluição

na competição entre interação RKKY e efeito Kondo e, conseqüentemente, no estado fundamental do sistema. Para tanto, preparamos e caracterizamos através da difração de raios-x, a série de compostos $(\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{Pd}_2\text{Al}_3$, com $0 \leq x \leq 1$. Utilizando-nos de medidas de resistividade elétrica e calor específico em função da temperatura, estudamos o comportamento de T_K e T_N como função da compressão da célula unitária com o aumento da concentração de Ce.

4.2 Preparação e caracterização das amostras

Preparação das amostras

Para este estudo preparamos uma série de compostos $(La_{1-x}Ce_x)Pd_2Al_3$, com $x = 0, 0.20, 0.40, 0.50, 0.60, 0.70, 0.80, 1$, onde utilizamos La e Ce com 99,99%, Pd com 99,95% e Al com 99,999% de pureza. Amostras policristalinas foram preparadas por fusão em forno de arco, em atmosfera de argônio, sendo fundidas três vezes afim de proporcionar uma maior homogeneização durante o processo de fusão. A perda de massa durante o processo pode ser desprezada, sendo inferior a 0,1% para toda a série de compostos preparada. Após a fusão as amostras foram seladas em tubo de quartzo em atmosfera de argônio e submetidas a um tratamento térmico a 900 °C por 120hs. As amostras utilizadas para as medidas de resistividade elétrica e calor específico foram cortadas na forma de lâminas com serra de diamante, sendo a superfície das mesmas lixadas antes do experimento para evitar a presença de óxidos.

Difração de raios-x

Espectros de difração de raios-x foram obtidos usando um difratômetro Philips PW1730, usando radiação $CuK\alpha$ com um monocromador secundário de grafite, em temperatura ambiente. Os espectros foram obtidos em amostras na forma de pó.

Na figura 4.1, mostramos os difratogramas para as diferentes concentrações de Ce. As posições dos picos estão em acordo com as calculadas para o espectro de difração da estrutura hexagonal tipo $PrNi_2Al_3$,^[75] sendo que nenhuma outra fase foi observada para todas as amostras.

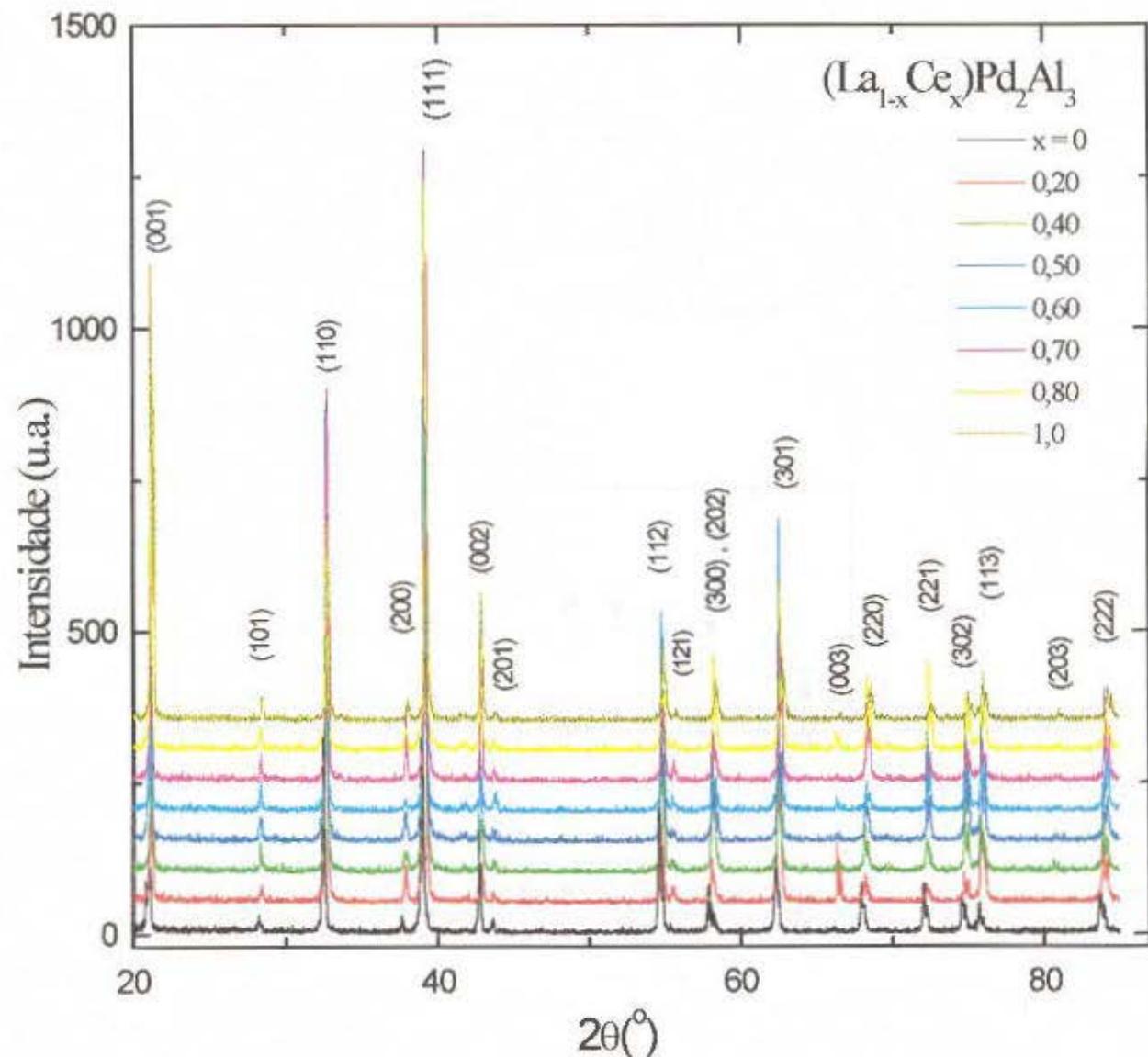


Figura 4.1 - Difratoograma de raios-x para $(La_{1-x}Ce_x)Pd_2Al_3$ na forma de pó e em temperatura ambiente. $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ (Cu K_α)

Os parâmetros de rede obtidos pela indexação dos picos de difração, bem como o volume da célula unitária, estão listados na tabela 4.I, e seu comportamento em função da concentração de Ce é mostrado na figura 4.2, na qual podemos notar o decréscimo dos mesmos com o aumento da concentração de Ce.

$(La_{1-x}Ce)Pd_2Al_3$	a (Å) (±0,005)	c (Å) (±0,005)	V (Å ³) (±0,2)
x = 0	5,507	4,227	111,0
0,20	5,490	4,227	110,3
0,40	5,492	4,218	110,2
0,50	5,489	4,218	110,1
0,60	5,488	4,215	109,9
0,70	5,484	4,220	109,9
0,80	5,483	4,218	109,8
1,00	5,469	4,211	109,1

Tabela 4.1 - Parâmetros de rede e volume da célula unitária para as amostras de $(La_{1-x}Ce_x)Pd_2Al_3$ em função da concentração de Ce.

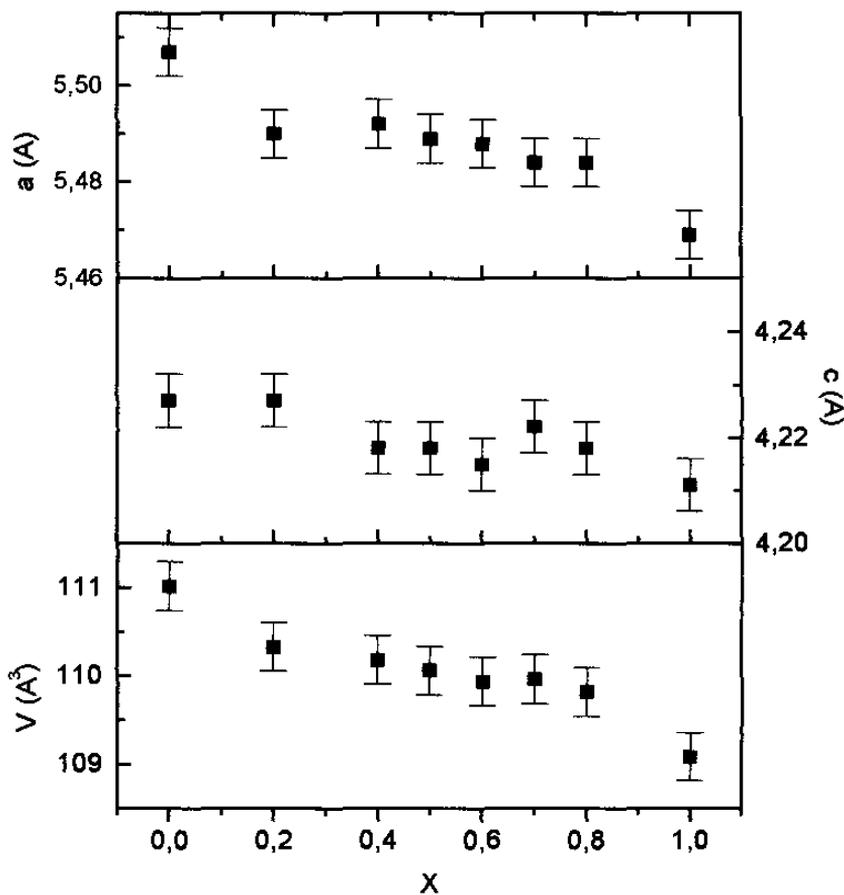


Figura 4.2 - Parâmetros de rede e volume da célula unitária em função da concentração de Ce, para as amostras de $(La_{1-x}Ce_x)Pd_2Al_3$, obtidos pela análise da difração de raios-x.

4.3 Resultados experimentais

Resistividade elétrica

Na figura 4.3 mostramos a dependência da resistividade elétrica $\rho(T)$ em função da temperatura para o composto $CePd_2Al_3$, na qual podemos observar um mínimo bastante alargado ao redor de 100K e um máximo ao redor de 30K, seguido de uma queda acentuada para baixas temperaturas, em acordo com os dados reportados na literatura.^[67,68]

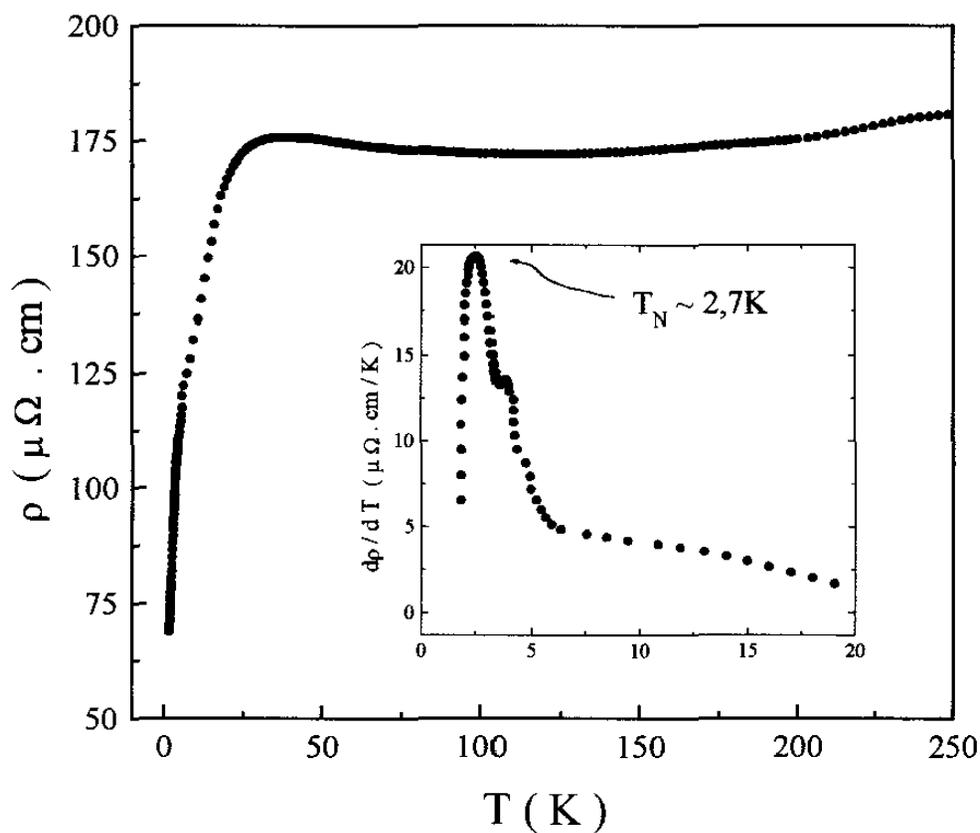


Figura 4.3 - Resistividade vs. temperatura para o composto $CePd_2Al_3$. No Detalhe mostramos $d\rho/dT$ vs. T , para a região de baixa temperatura, onde observamos a transição antiferromagnética em $T_N=2,7K$

Para temperaturas abaixo de 6K, observamos uma mudança no comportamento de $\rho(T)$, a qual pode ser claramente observada na derivada $d\rho/dT$ em função de T , como mostrado no detalhe da figura 4.3, que é atribuída à presença de um ordenamento antiferromagnético ($T_N = 2,7K$).

Na figura 4.4 é mostrado o comportamento da resistividade normalizada (ρ / ρ_{300K}) vs. Temperatura, para as diferentes concentrações de Ce, na qual podemos observar para concentrações menores que 0,60, o aparecimento de um mínimo largo em baixa temperatura, característico de sistema tipo impureza de Kondo. Este mínimo desloca-se para alta temperatura com o aumento da concentração de Ce, sugerindo um aumento de $|Jn(\epsilon_F)|$ e consequente aumento da temperatura de Kondo.

Para concentrações maiores ($x > 0,60$), observamos a presença do mínimo para temperaturas maiores que 70K, e abaixando a temperatura, observamos que a resistividade passa por um máximo para $T \approx 30K$, seguido de uma queda bastante acentuada para temperaturas menores, o que sugere a existência de um estado coerente em baixas temperaturas, para esta região de concentração, sugerindo a transição de um regime tipo impureza de Kondo para um regime tipo rede de Kondo.

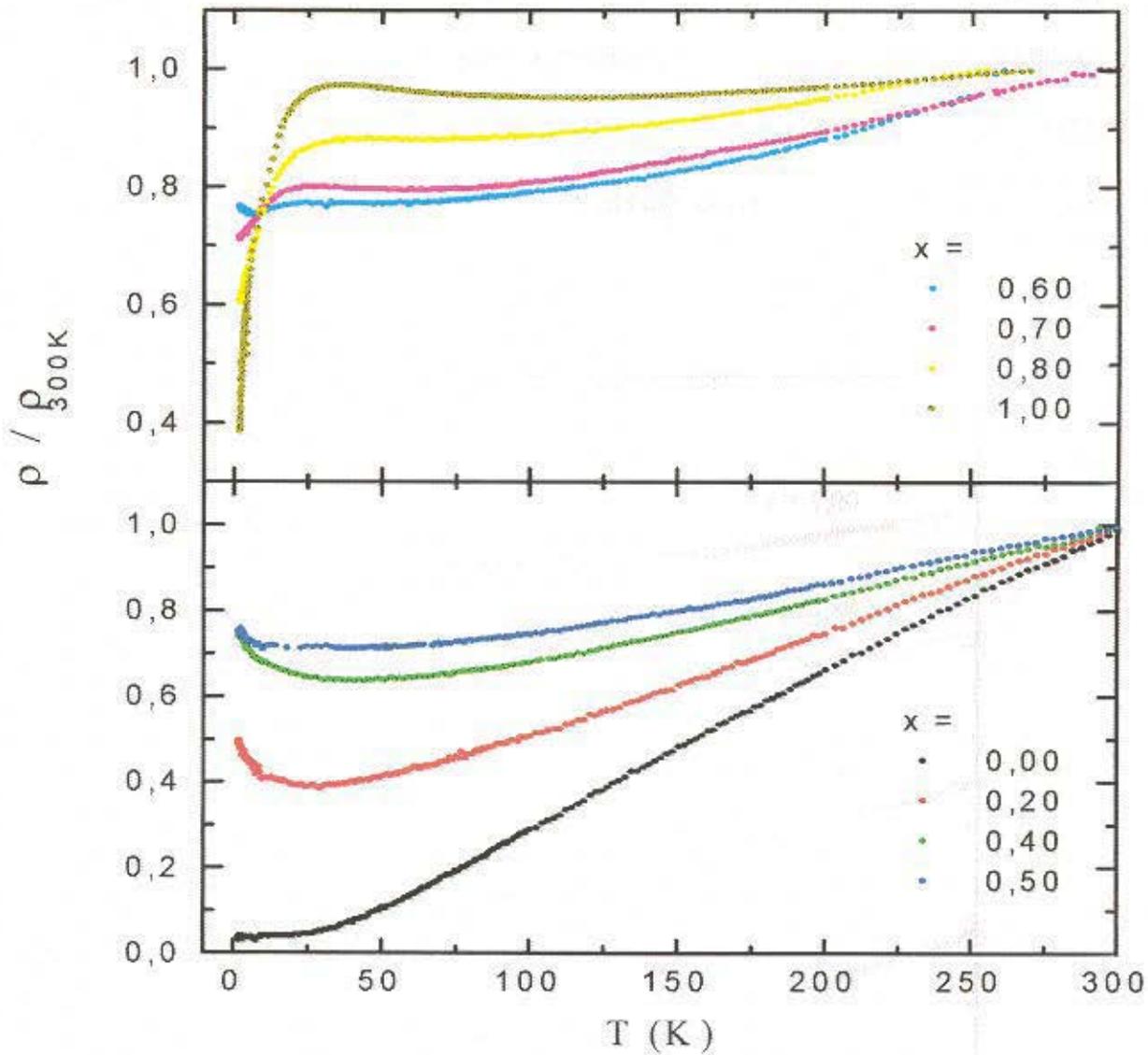


Figura 4.4 Resistividade normalizada ρ / ρ_{300k} para a série $(La_{1-x}Ce)_Pd_2Al_3$

O composto de referência $LaPd_2Al_3$ exibe um comportamento da resistividade com a temperatura característico de um metal, que pode ser descrito considerando a interação entre os elétrons de condução e fonons termicamente excitados, usando o modelo de Bloch-Grüneisen^[76] dado por :

$$\rho_{ph} = 4R\theta_D \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^5 \int_0^{\theta_D/T} \frac{z^5 dz}{(\exp(z)-1)(1-\exp(-z))} \quad (4.1)$$

onde θ_D é a temperatura de Debye e R é uma constante proporcional à magnitude da interação elétrons-fonons. Na figura 4.5, mostramos a simulação obtida para o composto $LaPd_2Al_3$, considerando a contribuição de fonons dada pela eq. (4.1) com $\theta_D = 240K$ e $R=0,234 \mu\Omega.cm.K^{-1}$ e uma resistividade residual $\rho_0 = 2,75 \mu\Omega.cm$, devido a impurezas e imperfeições na rede cristalina.

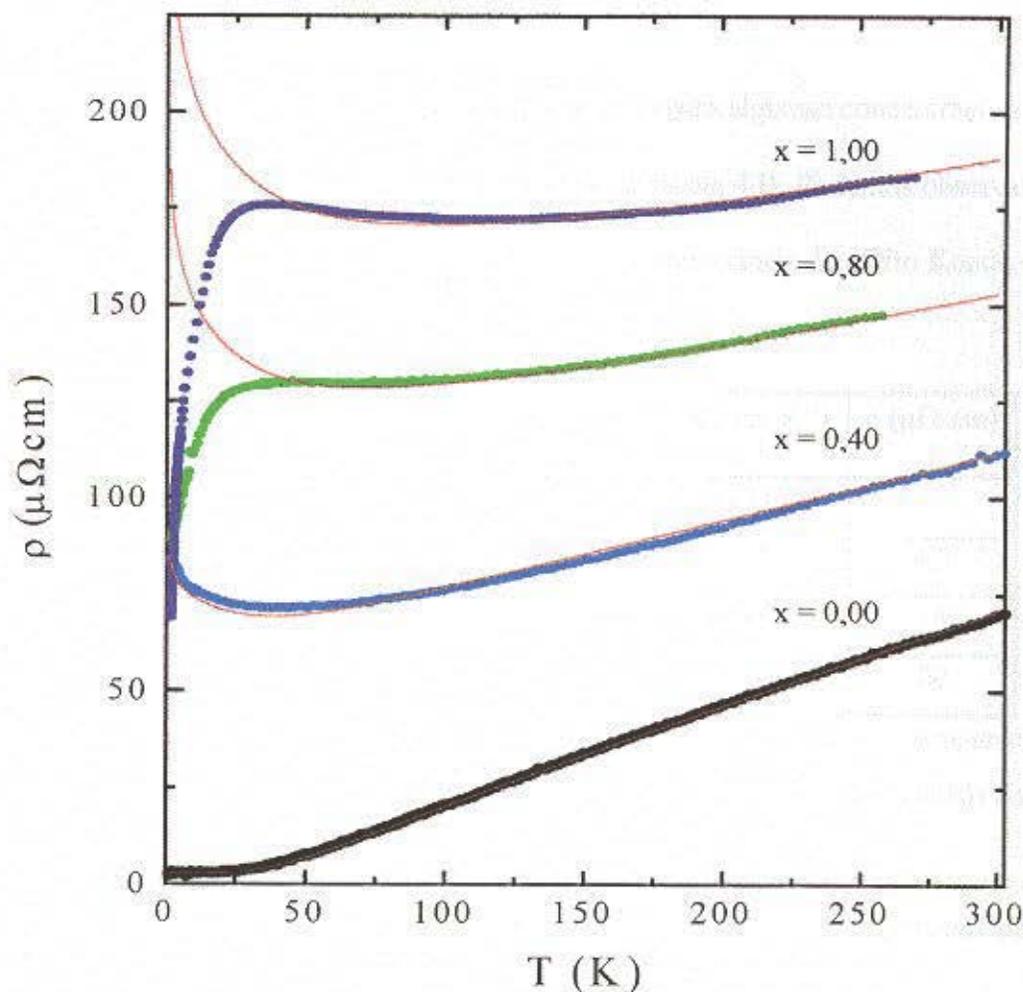


Figura 4.5 - Dependência da resistividade em função da temperatura para algumas concentrações de Ce. As linhas sólidas representam as simulações obtidas através da eq. (4.2)

Para as demais amostras a resistividade em alta temperatura exibe uma contribuição logarítmica, originária do efeito Kondo, de modo que os dados experimentais podem ser descritos como :

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_{ph} - c \cdot \ln(T) \quad (4.2)$$

onde ρ_0 é a resistividade residual, que é independente da temperatura, e ρ_{ph} é a contribuição da interação elétrons-fonons, dado pela eq.(4.1).

Na figura 4.5 mostramos uma simulação de $\rho(T)$ para algumas concentrações de Ce, na qual usamos a eq.(4.2), com os parâmetros listados na tabela 4.II. Podemos observar uma boa concordância com os dados experimentais, refletindo a importância do efeito Kondo para estes compostos.

$(La_{1-x}Ce_x)Pd_2Al_3$	ρ_0 ($\mu\Omega \cdot cm$)	θ_D (K)	R ($\mu\Omega \cdot cm K^{-1}$)	c ($\mu\Omega \cdot cm$)
x = 0	2,75	240	0,234	-
0,40	85	245	0,185	4,7
0,80	185	240	0,185	14
1,00	250	250	0,180	20

Tabela 4.II - Parâmetros usados na simulação da resistividade vs temperatura para diferentes concentrações de Ce, c é o parâmetro relativo ao termo $-\ln T$, obtido da parte de alta temperatura.

É interessante observar que, enquanto os parâmetros ρ_0 e c mostram um notável aumento com a concentração de Ce, R e θ_D permanecem praticamente constantes, indicando que a contribuição da interação elétrons-fonons é essencialmente a mesma para toda a série de compostos. Assumimos então, que a contribuição magnética à resistividade (ρ_{mag}), devido ao elétron 4f do Ce, pode ser obtida subtraindo a resistividade do $LaPd_2Al_3$ dos valores obtidos para as demais amostras, cujo resultado é mostrado na figura 4.6.

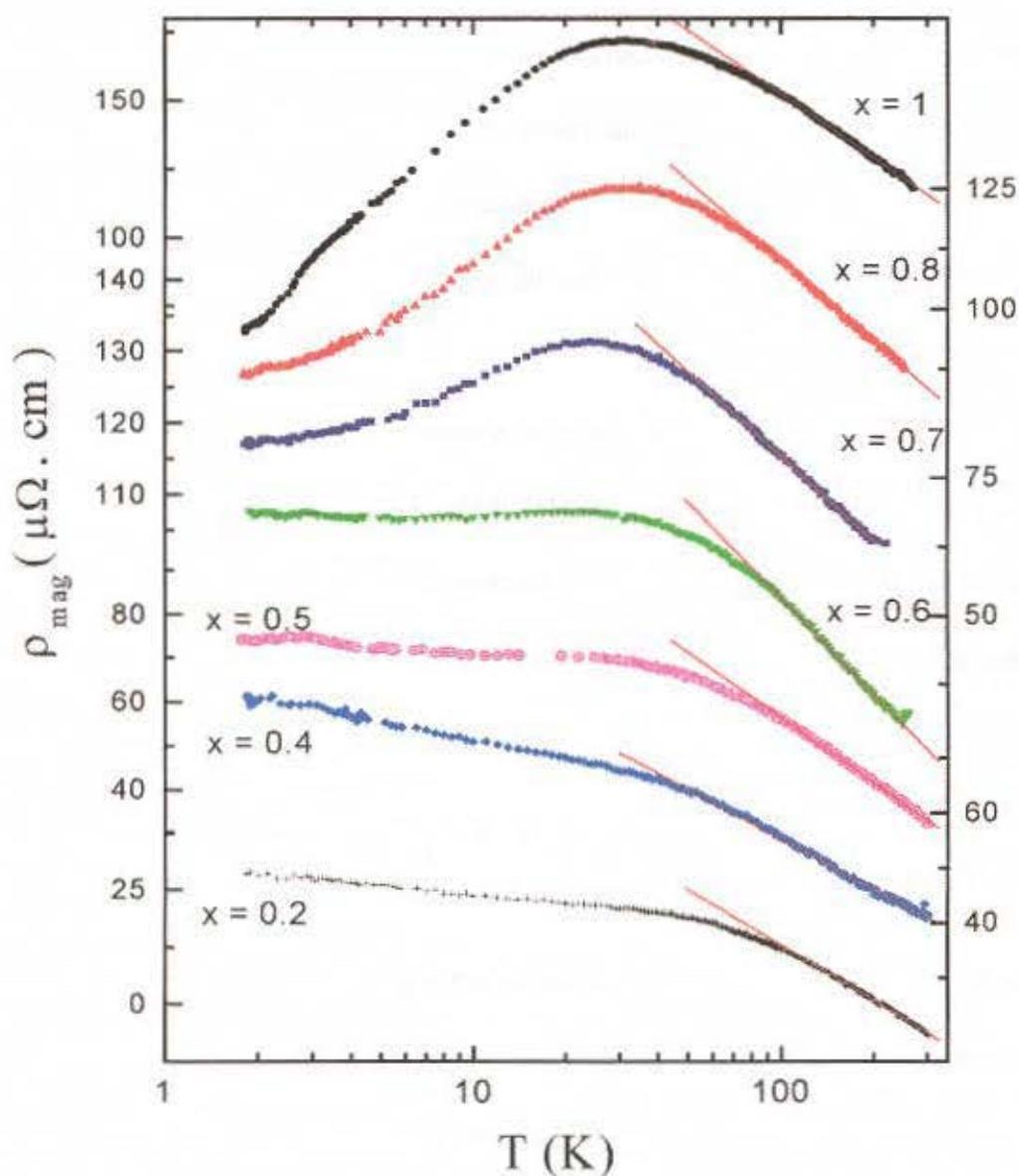


Figura 4.6 - Dependência da contribuição magnética da resistividade elétrica em função da temperatura para as diferentes concentrações de Ce.

Na região de alta temperatura $\rho_{\text{mag}}(T)$ mostra uma dependência com $-\ln(T)$ para todas as concentrações, refletindo claramente a interação tipo Kondo. Observa-se também um aumento da inclinação do termo $-\ln(T)$ com a concentração de Ce, sugerindo o aumento da hibridização que origina o efeito Kondo.

Para a região de baixa concentração, $x < 0,60$, observa-se outro intervalo de temperatura ($T < 30K$) no qual a resistividade apresenta a dependência de $-\ln(T)$, porém com diferente inclinação daquela obtida em alta temperatura. Já para $x > 0,60$ observamos um decréscimo acentuado na resistividade para $T < 30K$, que atribuímos à combinação do “splitting” de campo cristalino e ao efeito de coerência presente em sistemas tipo rede de Kondo.

Cornut e Coqblin,^[33] considerando a combinação do efeito Kondo e do “splitting” do campo cristalino para compostos de Ce com momento angular total $j = 5/2$, mostraram que a contribuição magnética à resistividade elétrica $\rho_{mag}(T)$ é dada pela soma de um termo de “spin disorder”, que é independente da temperatura, e o termo de Kondo ($-\ln(T)$), podendo ser escrita como :

$$\rho_{mag} = A \cdot J^2 \frac{\lambda_n^2 - 1}{\lambda_n (2j + 1)} + 2 \cdot A \cdot J^3 n(\epsilon_F) \frac{\lambda_n^2 - 1}{2j + 1} \cdot \ln\left(\frac{k_B T}{D}\right) \quad (4.3)$$

onde, $J (<0)$ é o parâmetro de troca entre os elétrons s-f, $n(\epsilon_F)$ é a densidade de estados ao nível de Fermi, λ_n é a degenerescência efetiva do nível 4f ocupado e D é o parâmetro de “cut-off”, proporcional a largura da banda de condução.

Considerando que ρ_m é dado pela eq. (4.3), observamos que o aumento na resistividade residual ρ_0 (tabela 4.II e figura 4.5) reflete a variação do termo de “spin disorder” causado pelo aumento de J^2 , enquanto o aumento na inclinação de $\ln(T)$, parâmetro c listado tabela 4.II, é consequência do aumento de $|J^3 n(\epsilon_F)|$.

A diferença de inclinação na dependência da resistividade com $-\ln(T)$ para baixas temperaturas em relação à de alta, observada para $x < 0,60$, é reflexo da mudança de λ_n causada pelo “splitting” de campo cristalino. Usando resultados de calor específico,^[68] susceptibilidade magnética^[67] e espalhamento de neutrons,^[77,78] foram encontrados para o

composto $CePd_2Al_3$ $\Delta_1 \cong 35K$ e $\Delta_2 \geq 800K$, para as separações do primeiro e segundo estados excitado respectivamente. Portanto, considerando que o campo cristalino não é alterado significativamente com a concentração de Ce, temos, para $T < 35K$, que apenas o dubleto fundamental é ocupado ($\lambda_0 = 2$), enquanto que para alta temperatura o elétron 4f pode ocupar tanto o dubleto fundamental quanto o primeiro dubleto excitado, resultando em uma degenerescência $\lambda_n = 4$ e a razão entre a inclinação de alta e baixa temperatura é dada por :

$$\frac{\delta_{HT}}{\delta_{LT}} = \frac{\lambda_n^2 - 1}{\lambda_0^2 - 1} = 5 \quad (4.4)$$

que é muito próxima do valor $5,8 \pm 0,5$, encontrado para o composto $(La_{0,8}Ce_{0,2})Pd_2Al_3$.

Destes resultados, concluímos que a contribuição magnética à resistividade $\rho_m(T)$, em alta temperatura, é bem descrita pela eq.(4.3) e do ajuste destes dados com a expressão $\rho_{mag}(T) = \rho_{sd} + C \cdot \log(T)$, podemos estimar o comportamento J^2 e $|J^3 n(\epsilon_F)|$ através de ρ_{sd} e C respectivamente, como função da concentração de Ce, cujos resultados são mostrados na figura 4.7, onde podemos ver claramente o aumento destes parâmetros com a concentração de Ce.

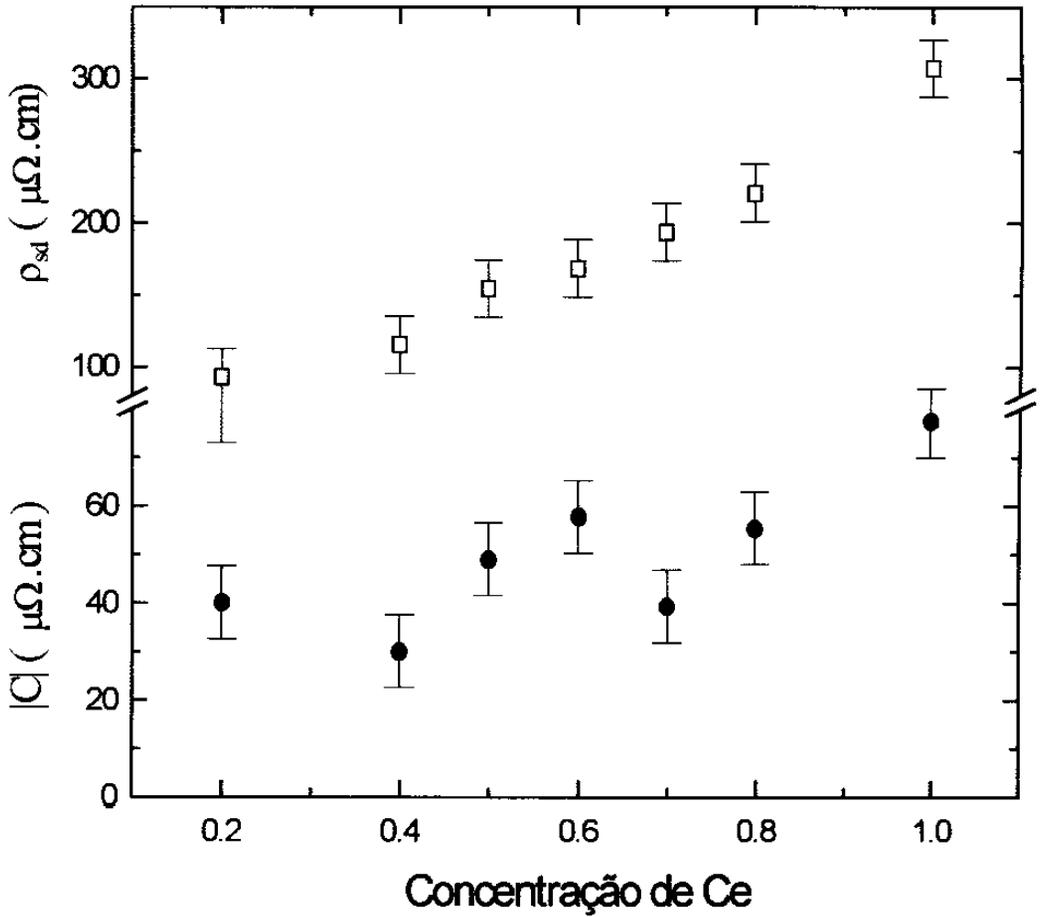


Figura 4.7 Parâmetros obtidos pelo ajuste dos dados da contribuição magnética à resistividade em alta temperatura ($T > 80K$), em função da concentração de Ce. Assumindo $\rho_{mag}(T) = \rho_{sd} + C \cdot \log(T)$, onde ρ_{sd} é proporcional a J^2 e $|C|$ é proporcional a $|J^3 n(\epsilon_F)|$.

Calor específico

Na figura 4.8 mostramos as medidas de calor específico (c_p) em função da temperatura ($T < 45K$), para as diferentes amostras, na qual pode-se observar que c_p aumenta com o aumento da concentração de Ce.

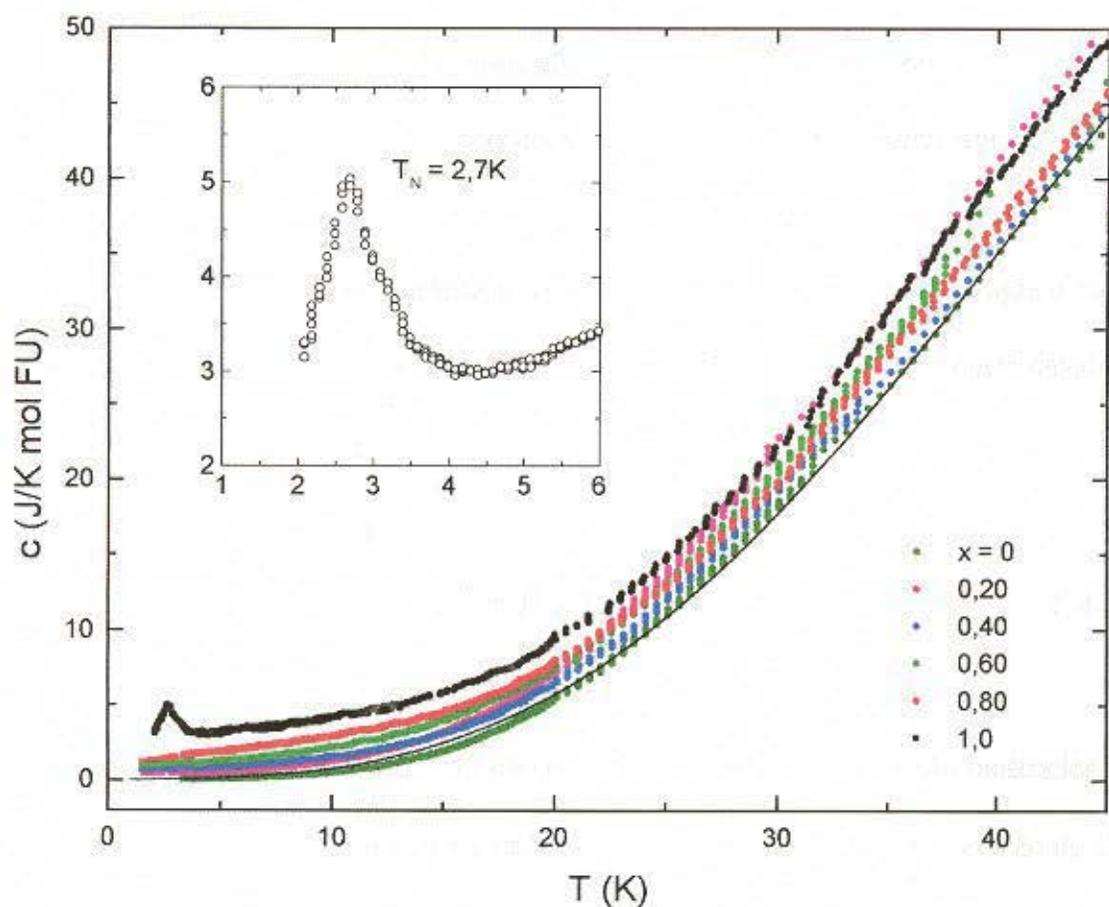


Figura 4.8 - Calor específico em função da temperatura para as diferentes concentrações de Ce. (—) : simulação para o composto $LaPd_2Al_3$, com $\gamma = 7 \text{ mJ/K}^2 \text{ mol}$ e $\theta_D = 256K$. Detalhe : Transição antiferromagnética para o composto $CePd_2Al_3$

Para o composto $CePd_2Al_3$ ($x = 1$) observamos a transição antiferromagnética ($T_N = 2,7K$) que é mostrada no detalhe da figura 4.8. Para as demais concentrações não foi

observada nenhuma transição no limite de temperatura estudado. Tanto a resistividade, quanto o calor específico para estas amostras, mostram que a transição antiferromagnética (se existir) está abaixo de 1,5K, o que está em acordo com o decréscimo na temperatura de ordenamento observado por Kitazawa et al.^[71] para a amostra $La_{0,1}Ce_{0,9}Pd_2Al_3$ ($T_N = 1,9K$).

A contribuição magnética ao calor específico fica evidente no gráfico de c/T vs. T^2 mostrado na figura 4.9, no qual observa-se que c/T aumenta significativamente conforme a temperatura diminui, desviando-se da linearidade esperada para um composto metálico comum. Este aumento é resultado da contribuição do efeito Kondo, como veremos mais adiante.

No entanto, em um intervalo pequeno de temperatura, podemos considerar que o calor específico é descrito pela soma de um termo devido à contribuição de fonons e outro devido a uma contribuição eletrônica efetiva:

$$c = \gamma_{eff} T + \beta_{eff} T^3, \quad (4.5)$$

e da região linear de c/T vs. T^2 podemos estimar γ_{eff} e β_{eff} . Estes resultados são mostrados na tabela 4.III, na qual podemos notar que γ_{eff} ($mJ / K^2 mol$) aumenta com a concentração de Ce, refletindo o aumento da contribuição magnética. No entanto, se tomarmos γ_{eff} por mol de Ce, este permanece praticamente constante como mostrado no “inset” da figura 4.9. Cabe aqui observar que o valor que encontramos para o composto $CePd_2Al_3$ ($\gamma_{eff} = 245 mJ/K^2 mol$) é menor que o reportado anteriormente por Kitazawa et al.^[67] e Mentink et al.^[68] ($\gamma \sim 380 mJ/K^2 mol$), visto que obtivemos este valor da região linear de c/T vs. T^2 , enquanto que o apresentado na literatura foi obtido pela extrapolação de c/T para $T = 0K$, abaixo da temperatura de transição magnética.

A partir dos valores de β_{eff} podemos estimar os valores da temperatura de Debye θ_D para as diferentes amostras, os quais não variam significativamente com a concentração, como mostrado na tabela 4.III. Para $x = 0$ obtivemos $\theta_D = 256\text{K}$ ($\pm 30\text{K}$), que está em excelente acordo com o resultado estimado pela resistividade ($\theta_D = 245\text{K}$).

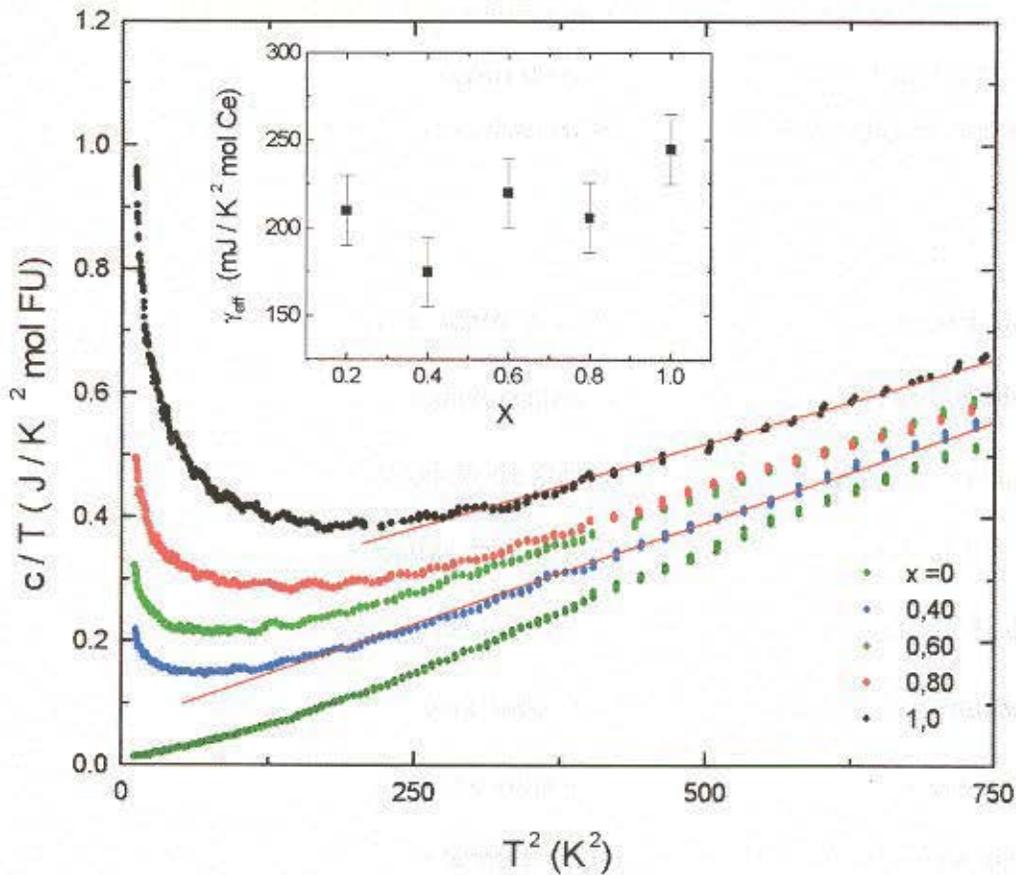


Figura 4.9- c/T vs. T^2 para as amostras da série $(La_{1-x}Ce_x)Pd_2Al_3$. Detalhe : γ_{eff} ($\text{mJ}/\text{K}^2 \text{ mol de Ce}$) em função da concentração x .

$La_{1-x}Ce_xPd_2Al_3$	γ_{eff} (mJ/K ² mol) (± 10%)	β_{eff} (mJ/K ⁴ mol) (± 20%)	γ_{eff} (mJ/K ² molCe) (± 10%)	θ_{Deff} (K) (± 30K)	T_K (K)
x = 0	7	0,696	-	256	-
0,20	42	0,797	210	245	13* (±2)
0,40	70	0,653	175	261	15 (±1)
0,60	132	0,609	220	267	15,6 (±0,6)
0,80	165	0,563	206	275	16,8 (±0,6)
1,00	245	0,547	245	277	19,2 (±0,8)

Tabela 4.III - Parâmetros γ_{eff} , β_{eff} e θ_{Deff} obtidos da região linear de c/T vs. T^2 e T_K obtido a partir do máximo da contribuição magnética ao calor específico ($T_{max} = 0,25T_K$).(*) T_K para $x = 0,2$ foi estimado pela razão entre o mínimo na resistividade desta amostra com relação à $x = 0,4$.

A fim de obter informações sobre o campo cristalino e temperatura de Kondo, tentamos fazer um ajuste dos dados experimentais considerando a soma das contribuições de Kondo, campo cristalino, fonons (modelo de Debye) e elétrons de condução (γT), de modo análogo ao que fizemos para as amostras de $(La_{1-x}Ce_x)_3Al$, mostrado no capítulo 3.

Para a amostra com $x = 0$, os parâmetros γ_{eff} e θ_{eff} obtidos pela eq. (4.5) descrevem muito bem os dados experimentais, para todo o intervalo de temperatura estudado, como pode-se ver na figura 4.8 (linha sólida). No entanto, para as demais amostras não conseguimos um ajuste dos dados experimentais utilizando os modelos descritos anteriormente, o que poder ser atribuído a duas causas: (i) proximidade da temperatura de Kondo (T_K) e o parâmetro de campo cristalino (Δ_1) e (ii) o efeito de coerência observado na região de baixas temperaturas e altas concentrações de Ce.

Desgranges e Rasul,^[79,80] usando o modelo de Coqblin-Schrieffer, calcularam a contribuição magnética ao calor específico para compostos de Ce com campo cristalino de simetria não cúbica, mostrando que para o limite de Δ_2 infinito, este apresenta uma grande dependência da razão Δ_1/T_K . O calor específico apresenta um único pico para $\Delta_1/T_K \rightarrow 0$, o

qual separa uma região com comportamento tipo líquido de Fermi, para temperaturas menores que a do máximo ($T_{m\acute{a}x}$), de uma região com comportamento tipo momento localizado para $T > T_{m\acute{a}x}$. No entanto, à medida em que se aumenta a razão Δ_1/T_K o pico torna-se bastante alargado e assimétrico, e uma nova estrutura começa a aparecer para temperaturas abaixo do máximo. Um segundo pico pode ser observado para $\Delta_1/T_K > 2$, sendo que para $\Delta_1/T_K \geq 4$ obtém-se uma estrutura composta de dois picos distintos, cujas posições estão em acordo com as calculadas para a contribuição de Kondo para o dubleto fundamental ($spin = 1/2$) e para o pico tipo Schottky devido à contribuição do campo cristalino, porém, suas intensidades e larguras não coincidem com estes.

O segundo pico mostra-se mais largo e com uma intensidade menor quando comparado com o resultado para o pico Schottky. Esta redução na intensidade é atribuída por Desgranges e Rasul, a entropia requerida pelo sistema para formação do pico de Kondo. Este comportamento é similar ao observado em nossos resultados e pode ser responsável por não conseguirmos o ajuste dos dados experimentais.

Segundo o modelo proposto por Lacroix,^[8] o efeito de coerência provoca o aparecimento de um “gap” no pico ressonante de Kondo, provocando uma redução no valor de c/T para temperaturas menores que a temperatura de coerência ($T < T_C$), o que não é observado em nossos resultados experimentais (fig 4.9). Desta forma, podemos concluir que o efeito de coerência não pode explicar o fato de não conseguirmos um ajuste adequado dos dados de calor específico com os modelos usuais.

Como não conseguimos fazer o ajuste dos dados experimentais para obter os parâmetros de campo cristalino e temperatura de Kondo, seguimos o procedimento utilizado por Mentink et al.^[68] para o composto $CePd_2Al_3$, no qual a contribuição magnética ao calor específico c_{mag} é obtida pela subtração do calor específico de um composto de referência, neste

caso $LaPd_2Al_3$. Neste procedimento, assume-se que a contribuição de fonons é a mesma para ambos os compostos, o que não é necessariamente verdade. Porém, pelos valores de θ_D estimados tanto pela resistividade (tabela 4.II) quanto pela parte linear de c/T vs. T^2 (tabela 4.III), observamos que esta contribuição não varia significativamente para toda a série $(La_{1-x}Ce_x)Pd_2Al_3$ e, neste caso, esta aproximação é razoável.

Na figura 4.10, mostramos c_{mag} em função da temperatura para as amostras com $x = 0,80$ e $0,40$, na qual podemos observar um máximo bastante alargado e assimétrico ao redor de $14K$, que segundo o modelo de Desgranges e Rasul é formado pela composição de um pico Schottky e a contribuição de Kondo.

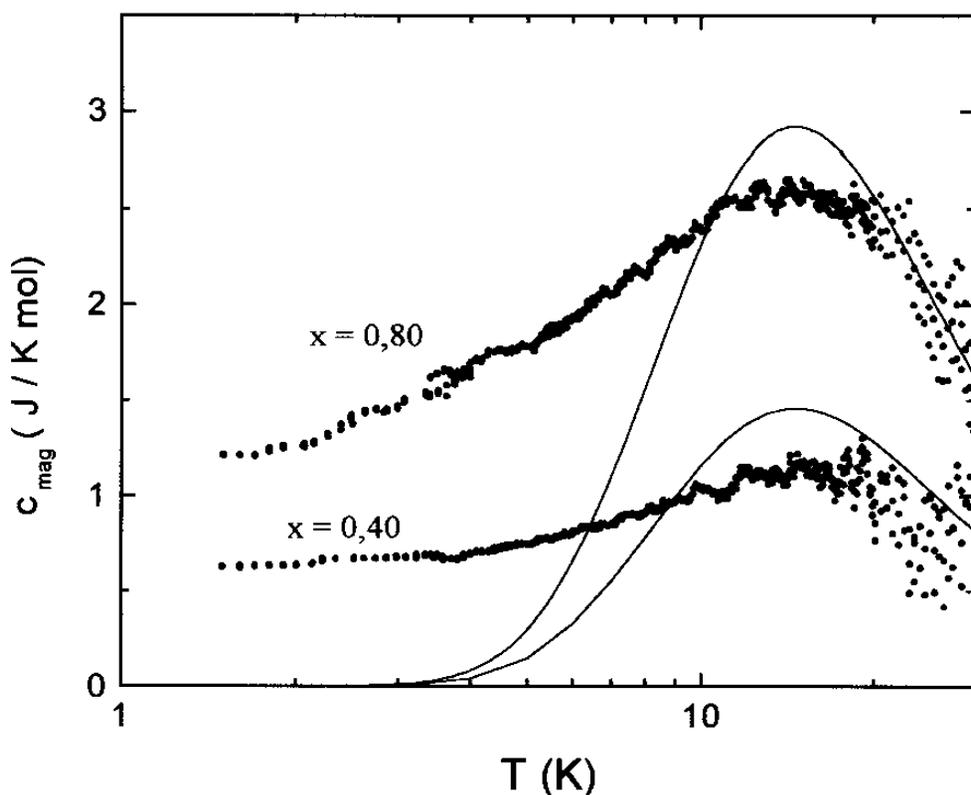


Figura 4.10 - Contribuição magnética ao calor específico c_{mag} em função de temperatura para $x = 0,40$ e $0,80$. (—) pico de Schottky calculado com $\Delta_1 = 35K$ e $\Delta_2 \rightarrow \infty$.

A partir da posição do máximo e usando um modelo tipo Schottky com Δ_2 infinito (linha sólida na figura 4.10) pudemos estimar o parâmetro de campo cristalino $\Delta_1 = 35(\pm 5)K$, que é independente da concentração de Ce. Depois de subtrairmos o pico de Schottky, um segundo máximo aparece para baixas temperaturas, como é mostrado na figura 4.11, o qual é atribuído ao efeito Kondo. Usando o modelo de Rajan^[36] para a contribuição de Kondo, considerando o dubleto fundamental com spin efetivo $S=1/2$, sabemos que o máximo ocorre para $T_{max} \cong 0,25T_K$, e assim pudemos estimar T_K para as diferentes concentrações de Ce, cujo resultado é mostrado na tabela 4.III.

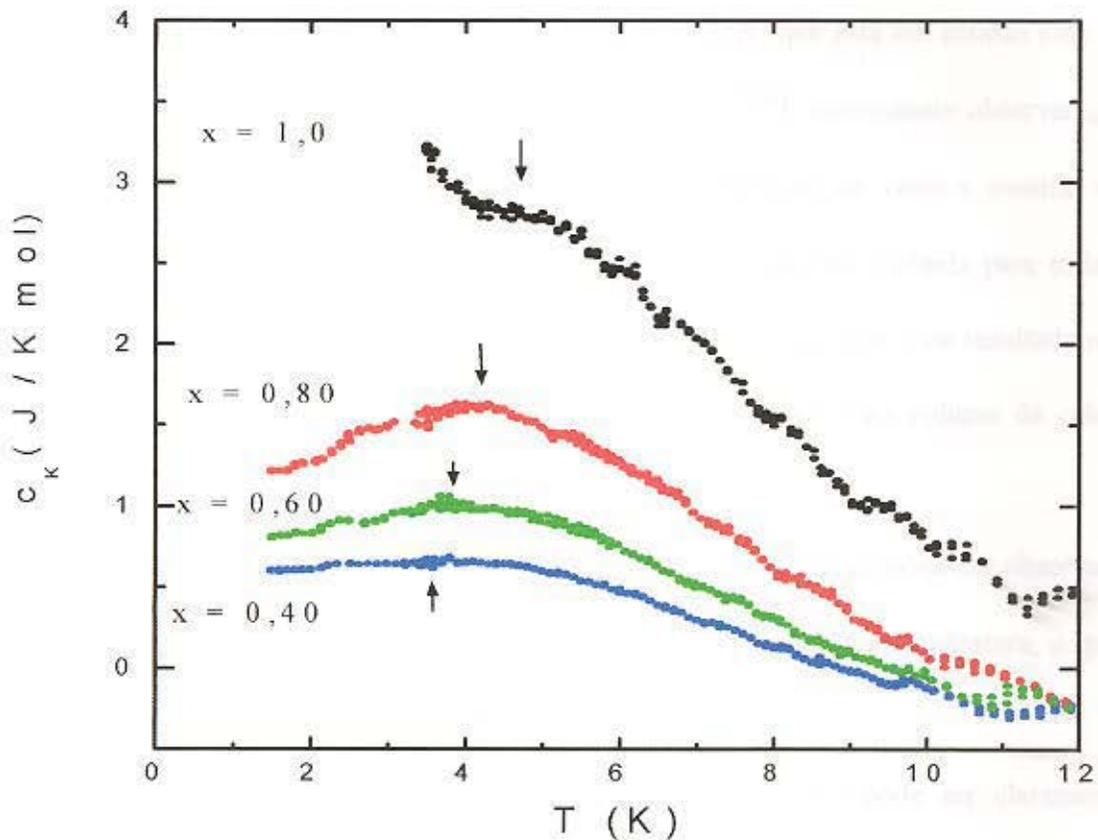


Figura 4.11 Contribuição de Kondo ao calor específico c_K vs. temperatura obtida subtraindo a contribuição do campo cristalino de c_{mag} , para as diferentes concentrações de Ce. As setas indicam a posição dos máximos ($T_{max} \cong 0,25T_K$)

4.4 Discussões

A análise dos dados de resistividade e calor específico, revelaram a importância da contribuição magnética nas propriedades térmicas e de transporte da série $(La_{1-x}Ce_x)Pd_2Al_3$. Esta contribuição é oriunda da combinação de três efeitos : (i) campo cristalino, (ii) ordenamento antiferromagnético e (iii) efeito Kondo, os quais analisaremos com mais detalhes a partir de agora.

(i) - a contribuição magnética ao calor específico revela um máximo ao redor de 14K, para todas as amostras da série, independente da concentração de Ce. A partir da posição deste máximo estimamos um parâmetro do campo cristalino $\Delta_1 \cong 35K$, que está em acordo com os dados encontrados na literatura para o composto com $x = 1$.^[67-69] É interessante observar que Δ_1 não varia com a concentração de Ce. A análise da difração de raios-x mostra um decréscimo no volume da célula unitária, porém a estrutura hexagonal é obtida para toda a série de modo que a simetria local não é alterada pela substituição química. Este resultado nos mostra que o campo cristalino para este composto, é pouco sensível ao volume da célula unitária.

A contribuição do campo cristalino nas propriedades de transporte pode ser observada na figura 4.6, na qual mostramos o comportamento de ρ_{mag} em função da temperatura, o qual pode ser descrito pelo modelo de Cornut e Coqblin.^[33]

(ii) - para $CePd_2Al_3$, a transição antiferromagnética ($T_N = 2,7K$) pode ser claramente observada através do pico no calor específico e da mudança de inclinação na resistividade em função da temperatura, porém para as demais amostras não observamos nenhuma transição até temperatura de 1,5K, o que revela uma forte dependência de T_N com a substituição química.

Esta forte dependência pode ser devido a dois fatores: a redução de $|Jn(\epsilon_F)|$ e a uma

possível desordem provocada pela substituição química.

O estudo da transição antiferromagnética do composto CePd₂Al₃ como função da pressão, mostrou que T_N inicialmente aumenta, passando por um máximo ao redor de 1GPa, sendo novamente reduzida para pressões superiores, levando-nos a conclusão que este composto encontra-se no lado esquerdo do máximo no diagrama de Doniach. Assim ao diluirmos este composto com La, obtemos um aumento do volume da célula unitária e esperamos obter uma redução de $|Jn(\epsilon_F)|$ e como consequência uma diminuição tanto em T_N quanto em T_K.

Os dados de calor específico revelam uma variação suave de T_K com a diluição, coerente com a variação do volume da célula unitária, como veremos mais abaixo, um comportamento similar era esperado para T_N, devido a dependência com $n(\epsilon_F)J^2$. No entanto, observamos que esta varia muito mais rapidamente, tanto que, para x = 0,80 já não pudemos observá-la, o que sugere que apenas a diminuição de $|Jn(\epsilon_F)|$ não é suficiente para explicar o comportamento de T_N como função da concentração de Ce.

Mentink et al.^[68] mostraram que as propriedades magnéticas do composto CePd₂Al₃ apresenta uma forte dependência com a preparação da amostra, para a amostra preparada por um rápido resfriamento (“splat cooling”) não foi observado nenhum ordenamento magnético, o que foi atribuído ao alto grau de desordem cristalina da amostra, quando comparado com a estrutura completamente ordenada tipo PrNi₂Al₃.

De acordo com eles, o grau de desordem pode ser calculado pela intensidade das reflexões (001) e (003) do espectro de raios-x, sendo que pequenas intensidades implicam e um alto grau de desordem. Para nossas amostras, observamos uma redução na intensidade da reflexão (001) com a diluição (figura 4.1), podendo significar um aumento no grau de desordem e conseqüente desaparecimento do ordenamento magnético. No entanto, uma

análise mais detalhada, com um refinamento tipo Rietveld, do dados de difração de raios-x faz-se necessário para que esta hipótese seja confirmada.

(iii) a contribuição do efeito Kondo nas propriedades térmicas e de transporte destes compostos, é claramente observada a partir da dependência com $-\ln(T)$ na resistividade e o aumento do calor específico na região de baixa temperatura, o qual fica evidente no gráfico de c/T vs. T^2 (fig 4.9).

O comportamento do termo de “spin disorder” ρ_{sd} , e da inclinação de $\ln(T)$ obtidos da resistividade na região de alta temperatura, revelam o aumento de J^2 e de $|J^3n(\epsilon_F)|$, respectivamente, como função da concentração de Ce e conseqüente redução do volume da célula unitária. Assim espera-se que T_K aumente com concentração de Ce, devido ao aumento de $|Jn(\epsilon_F)|$, o que está em acordo com os valores estimados para T_K através do calor específico.

Analogamente ao que fizemos para a série $(La_{1-x}Ce_x)_3Al$, usando os valores de T_K obtidos do calor específico, os volumes da célula unitária obtidos dor difração de raios-x e a equação (3.6) obtida a partir do modelo de Lavagna et al.^[14,15] pudemos estimar os valores de $q = 7$ e $|Jn(\epsilon_F)|_0 = 0,30 (\pm 0,05)$. A simulação de T_K como função do volume usando estes parâmetros na eq.(3.6) é mostrado na figura 4.12, na qual podemos observar a boa concordância com os dados experimentais.

Conhecendo o valor de $|Jn(\epsilon_F)|_0$ podemos estimar o valor de $|Jn(\epsilon_F)|$ em função do volume, ou equivalentemente como função da concentração de Ce, usando a eq. (3.6). Este procedimento mostra uma pequena redução em $|Jn(\epsilon_F)|$, decrescendo de 0,30 em $x = 1$ para 0,28 em $x = 0,20$ ($\Delta|Jn(\epsilon_F)| / |Jn(\epsilon_F)|_0 \approx -7\%$), que é muito menor que a obtida na série $(La_{1-x}Ce_x)_3Al$, para a qual obtivemos uma variação $\Delta|Jn(\epsilon_F)| / |Jn(\epsilon_F)|_0 \approx -35\%$ no mesmo intervalo de concentração.

Este resultado é esperado se analisarmos a variação do volume da célula unitária, na série $(La_{1-x}Ce_x)_3Al$ obtivemos uma variação no volume da ordem de 6% enquanto para $(La_{1-x}Ce_x)Pd_2Al_3$ obtemos uma variação de aproximadamente 1%, no mesmo intervalo de concentração, o que explica a maior variação de $|Jn(\epsilon_F)|$ em $(La_{1-x}Ce_x)_3Al$ que em $(La_{1-x}Ce_x)Pd_2Al_3$.

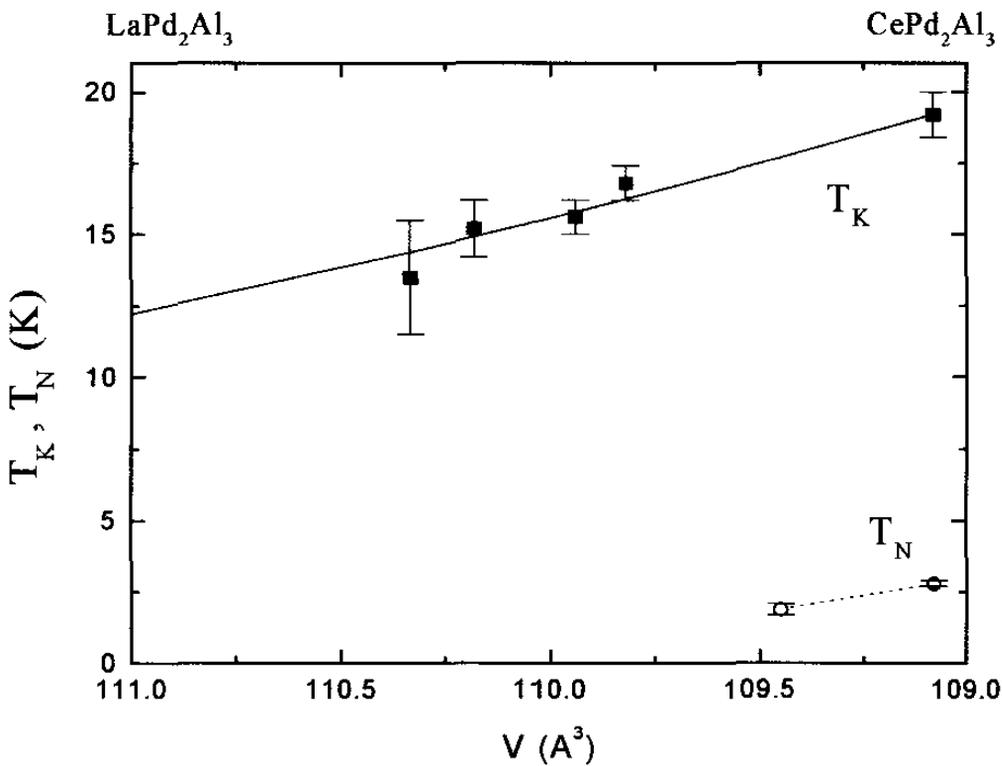


Figura 4.12 : T_K e T_N em função do volume da célula unitária. A linha sólida representa os valores de T_K obtidos pela eq. (3.6) usando $|Jn(\epsilon_F)|_0 = 0,30$ e $q = 7$. T_N para $x=0,90$ foi obtido da referência 71.

Analogamente ao que fizemos no capítulo 3, conhecendo a inclinação do termo com dependência em $-\ln(T)$ da resistividade, podemos estimar a variação de J em função da concentração de Ce, usando a eq. (3.7), e a partir deste, determinar a variação da densidade de estado $n(\epsilon_F)$.

Podemos também estimar a variação de J usando o termo de “spin disorder” ρ_{sd} , o qual é proporcional a J^2 , e teremos :

$$J = J_0 \sqrt{\frac{\rho_{sd}}{(\rho_{sd})_{x=1}}} \quad , \quad (4.6)$$

e assim, determinar a variação da densidade de estado $n(\epsilon_F)$.

Usando $J_0 = 180K (\cong 16meV)$, obtido por Fujiwara et al.^[81] através do estudo de ressonância magnética nuclear para o composto $CePd_2Al_3$, podemos estimar $|J|$ e $n(\epsilon_F)$ para toda a série, cujo resultado é mostrado na figura 4.13, na qual observamos um aumento de $|J|$ e uma redução em $n(\epsilon_F)$ com o aumento da concentração de Ce.

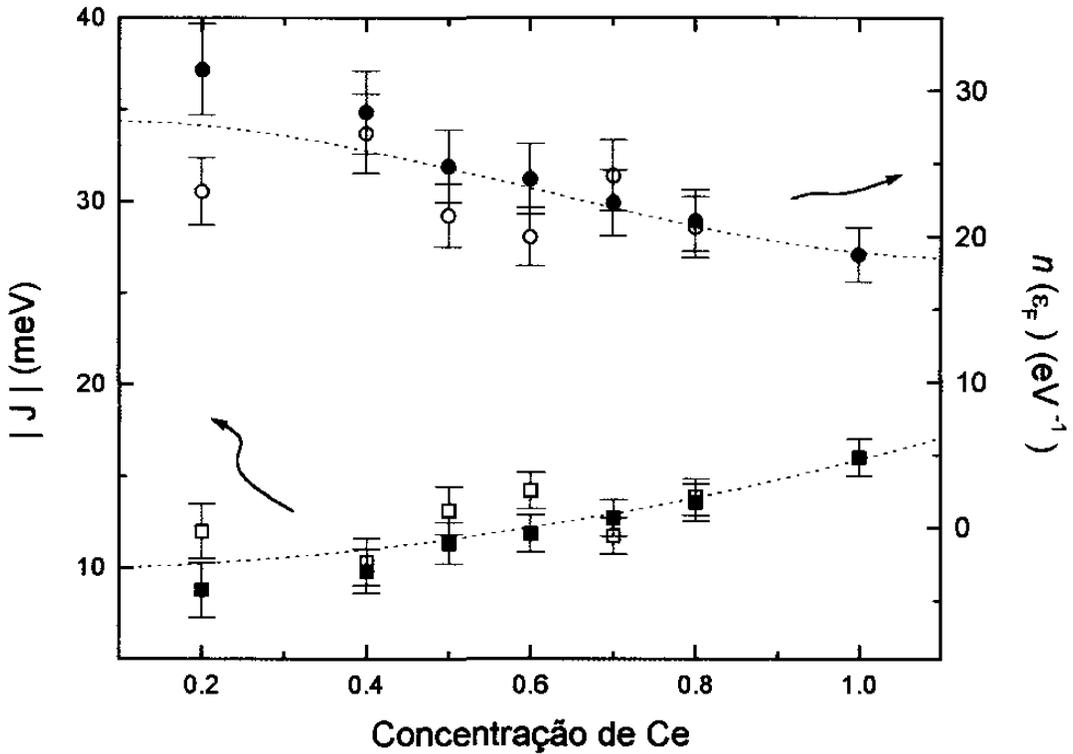


Figura 4.13 - Parâmetro de troca e densidade de estado ao nível de Fermi em função da concentração de Ce para $(La_{1-x}Ce_x)Pd_2Al_3$. Os símbolos cheios representam os parâmetros obtidos usando o termo de “spin disorder” (eq. 4.6) e os vazios a inclinação do termo $-\ln T$. As linhas pontilhadas são apenas guia para os olhos.

O comportamento de $|J|$ está em acordo com o esperado pela redução do volume promovido pela substituição química, e uma possível explicação para a diminuição de $n(\epsilon_F)$ pode ser a formação de um “gap” no pico ressonante de Kondo, devido a formação do estado coerente como descrito por Lacroix,^[8] no entanto, estudos mais detalhados destes compostos são necessários para comprovar esta hipótese.

A formação deste estado coerente revela-se claramente nas medidas de resistividade em função de temperatura, onde observamos uma queda abrupta para temperaturas menores que $T_{m\acute{a}x} = 22K, 25K, 31K$ e $30K$ para $x = 0.60, 0.70, 0.80$ e 1 respectivamente. De acordo com a

teoria de Yoshimori e Kasai,^[82] $T_{\text{máx}}$ deve ser proporcional a T_K , o que parece estar de acordo com nossos dados, pois se compararmos com os valores de T_K (tabela 4.III) verificamos que $T_{\text{máx}} \approx 1,6T_K$ para todas as amostras.

Na figura 4.14, mostramos a contribuição magnética a resistividade ρ_m normalizada pelo valor de pico em função da temperatura reduzida $T / T_{\text{máx}}$, na qual podemos observar a redução na resistividade para $T < T_{\text{máx}}$ em função da concentração de Ce. Este comportamento é característico de sistemas que apresentam uma transição de um regime tipo impureza de Kondo para um regime tipo rede de Kondo, e foi observado para vários sistemas “heavy-fermions” em função da concentração como $La_{1-x}Ce_xCu_6$ ^[11,83] e $La_{1-x}Ce_xNi$.^[84]

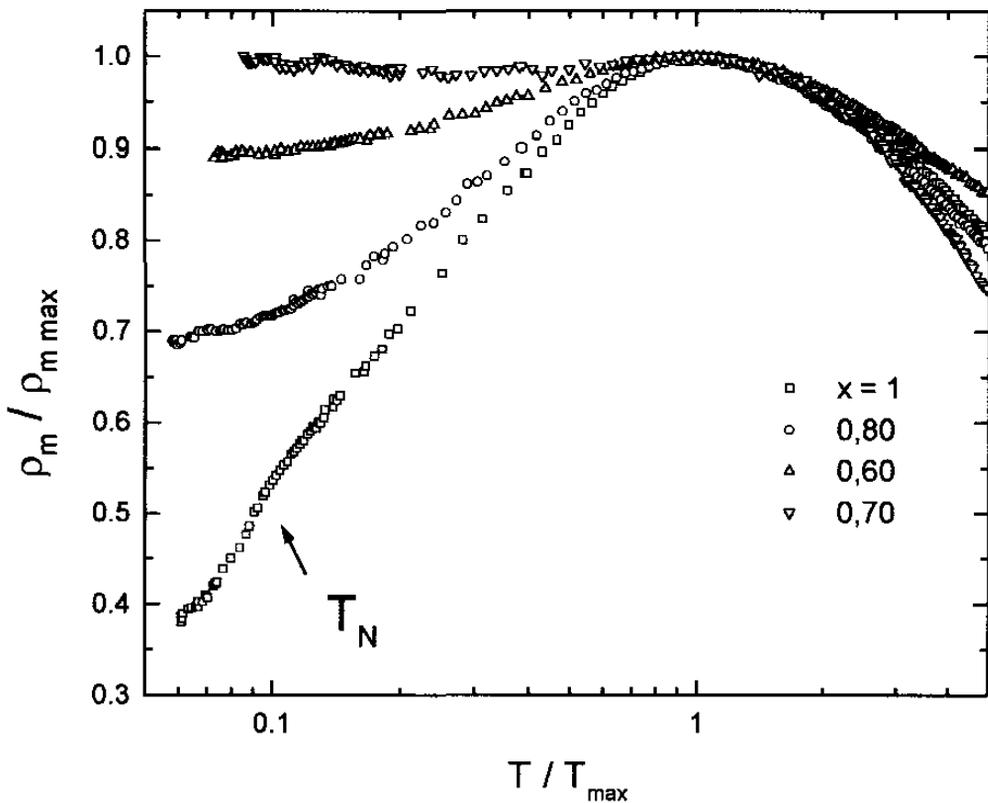


Figura 4.14 Contribuição magnética a resistividade normalizada como função da temperatura reduzida $T / T_{\text{máx}}$, para a série de compostos $(La_{1-x}Ce_x)Pd_2Al_3$, com $x \geq 0,60$.

4.5 Conclusões

A partir da contribuição magnética ao calor específico c_{mag} , estimamos o parâmetro de campo cristalino $\Delta_1 \approx 35K$, o qual mostrou-se independente da concentração de Ce. Pudemos também estimar os valores de T_K , que aumenta com a concentração de Ce. Este resultado está em acordo com o aumento de $|Jn(\epsilon_F)|$ provocado pela redução do volume da célula unitária, observado nas medidas de difração de raios-x.

Conhecendo o comportamento de T_K como função do volume, obtivemos os valores de $|Jn(\epsilon_F)|$ para as diferentes concentrações, a partir destes e da contribuição magnética a resistividade estimamos os valores de $|J|$ e $n(\epsilon_F)$. Observamos que $|J|$ aumenta, enquanto $n(\epsilon_F)$ diminui com a concentração, o que pode estar relacionado a formação de um “gap” no pico ressonante de Kondo devido a transição para um estado coerente.

Para um composto que não exhibe efeito Kondo ou ordenamento magnético, podemos estimar $n(\epsilon_F)$ usando o coeficiente eletrônico do calor específico $\left(\gamma = \frac{2}{3}\pi^2 N_a K_B^2 n(\epsilon_F)\right)$, assim para o composto de referência $LaPd_2Al_3$, estimamos a densidade de estado $n(\epsilon_F) \cong 1,5eV^{-1}$, que quando comparado aos valores estimados para as amostras com Ce, essas apresentam valores 10 a 20 vezes maiores, refletindo a presença do pico ressonante de Kondo.

A presença do máximo na resistividade seguido de uma queda acentuada em ρ_m para baixas temperaturas, revelam a existência de um estado coerente para $x \geq 0,60$, refletindo transição de um regime tipo impureza de Kondo para um regime tipo rede de Kondo.

5. $(La_{1-x}Ce_x)Ni$

5.1 Introdução

Entre os compostos de Ce, os que apresentam estrutura tipo CrB (grupo espacial CmCm), como CeNi, CePt, CePd e CeRh são particularmente interessantes, por manterem a mesma estrutura quando substituímos tanto o metal “d”, quanto o Ce, por ions não magnéticos como La e Y. Isto viabiliza o estudo das propriedades magnéticas e de transporte do sistema em função da variação do volume da célula unitária. Observou-se que para estes sistemas a hibridização entre os elétrons 4f e a banda de condução aumenta com a diminuição do volume,^[57] o que foi claramente observado para o sistema $CeNi_xPt_{1-x}$ e ligas diluídas com La e Y.^[59,85]

Para este sistema, as variações de T_K e T_C acompanham a variação da hibridização de acordo com o diagrama de Doniach. No composto CePt, o ion de Ce apresenta uma valência 3+ bem definida, com uma transição ferromagnética em $T_C = 6,2K$. Com a substituição de Pt por Ni, o sistema evolui passando por um estado tipo rede de Kondo, com comportamento “heavy fermion”, para um estado de valência intermediária em CeNi.^[59]

A diferença entre CePt e CeNi é atribuída à separação entre o nível de Fermi e o nível 4f.^[59] Para o primeiro composto o nível de Fermi estaria bem acima do nível 4f de forma que o Ce apresenta uma valência 3+ bem definida e, devido à interação RKKY, se ordena como ferromagnético. Em contraste, no composto CeNi, o nível de Fermi e o 4f estariam muito próximos, resultando em um composto de valência intermediária. Estudos de parâmetros de rede e expansão térmica sugerem que a valência do Ce em CeNi varia com a temperatura,^[86] de 3,5 para 3,3 entre 4 e 300K.

A substituição do Ce por La no composto CeNi, tem um efeito de pressão negativa e tem se mostrado um excelente método para alterar a interação de troca no estudo da competição entre efeito Kondo e interação RKKY. A dependência com a temperatura da resistividade elétrica, da susceptibilidade magnética^[84] e do calor específico^[87] para a série $(La_{1-x}Ce_x)Ni$, sugerem um diagrama de fase em função da concentração x com três regiões distintas.^[84,88] A região I ($0 \leq x < 0,6$), apresenta um comportamento tipo impureza de Kondo, onde os íons de Ce comportam-se como íons $3+$ isolados, resultando em uma susceptibilidade com comportamento descrito por uma lei tipo Curie. Na região II ($0,6 \leq x \leq 1$ e $T > 100K$) a dependência da resistividade elétrica com $-\ln(T)$, característica do efeito Kondo, aparece somente para altas temperaturas e a susceptibilidade magnética mostra um comportamento tipo Curie-Weiss com θ_p negativo e determina-se um momento efetivo (μ_{eff}) menor que o calculado para o íon Ce^{3+} . Esta redução de μ_{eff} é consequência do efeito Kondo, e também mostra que o íon Ce não se encontra em um estado trivalente, mas sim em um estado intermediário entre Ce^{3+} e Ce^{4+} . Na região III ($0,6 \leq x \leq 1$ e $T < 100K$), a contribuição magnética da resistividade é proporcional a $A + BT^2$, e o valor de A tende a zero quando x aproxima-se de 1. Nesta região a susceptibilidade diminui ao abaixarmos a temperatura, tendendo a um comportamento tipo Pauli (“enhanced”) com um valor constante χ_0 , o qual diminui com a concentração de Ce. Este estado é atribuído a delocalização dos elétrons $4f$ provocado pela hibridização com os elétrons da banda de condução.

Usando a aproximação de carga pontual, podemos considerar que a contribuição para o campo cristalino no sítio do Ce é determinada principalmente pelos primeiros vizinhos que, no caso deste composto, são sete íons de Ni. Os íons de terra-rara localizam-se na segunda esfera de coordenação e assim, em primeira aproximação, é esperado que o efeito da

substituição de Ce por La no campo cristalino possa ser negligenciado, o que está de acordo com os resultados de espalhamento de neutrons obtidos por Lazukov et al.^[89]

A Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) tem sido utilizada no estudo das propriedades magnética locais deste tipo de sistemas,^[90-95,60] pois sendo uma técnica “microscópica” pode nos fornecer informações sobre o campo cristalino e sobre as interações entre o ion dopante com os outros ions magnéticos vizinhos, através da interação de troca. Estas informações são obtidas através do deslocamento de g (g-shift) e da dependência da largura de linha com a temperatura (processos de relaxação térmica).

Como o campo cristalino para a série $(La_{1-x}Ce_x)Ni$ é independente da concentração de Ce, as alterações observadas nas medidas de RPE podem ser atribuídas diretamente à variação da interação de troca. Isto faz com que este sistema seja um excelente candidato para o estudo desta interação via RPE, tanto no regime tipo impureza de Kondo, quanto no regime rede de Kondo com valência intermediária, bem como a definição da transição entre este regimes. Com este objetivo preparamos e caracterizamos uma série de amostras $(La_{1-x}Ce_x)Ni$, com $0 \leq x \leq 1$, utilizando o Gd como ion de prova para as medidas de RPE, nas quais acompanhamos o comportamento do valor de g e largura de linha da ressonância em função da temperatura e concentração de Ce. Realizamos também medidas de resistividade elétrica em função da temperatura a fim de acompanhar a evolução do efeito Kondo e a transição entre os dois regimes.

5.2 Preparação e caracterização das amostras

Preparação das amostras

Para este estudo preparamos uma série de amostras (La_{1-x}Ce_x : Gd(0,5%))Ni, $0 \leq x \leq 1$ (em intervalo de 0,1) para as quais utilizamos como material de partida elementos químicos com 99,99% de pureza da Johnson Matthey. Preparamos inicialmente ligas de La:Gd(5%) e Ce:Gd(5%), e, a partir destas os compostos com a estequiometria desejada. Um excesso de 2^{at}% de TR foi utilizado a fim de evitar a formação da fase TR₂Ni₃, como discutiremos mais abaixo.

Amostras policristalinas foram preparadas por fusão em forno de arco, em atmosfera de argônio, fundidas três vezes a fim de obter uma maior homogeneização das mesmas. As amostras foram preparadas com massa na ordem de 500mg e a perda de massa durante o processo é muito pequena (< 0,3%). Após a fusão as amostras foram seladas em tubo de quartzo, em atmosfera de argônio e submetidas a tratamento térmico a 620°C por duas semanas. Para as medidas de resistividade elétrica as amostras foram cortadas na forma de lâminas com serra de diamante, e para as medidas de RPE foram usadas amostras na forma de pó.

Difração de raios-x e metalografia

Durante as medidas de RPE observamos a existência de outra ressonância além da de Gd, sugerindo a existência de uma fase magnética. Com o objetivo de investigar a presença desta fase, preparamos três amostras não dopadas com Gd : La_{0,94}Ni_{1,06}, LaNi, La_{1,06}Ni_{0,94}, as quais foram submetidas a um tratamento térmico de 30 dias, a 620°C.

Na figura 5.1 mostramos as fotos da metalografia para a amostra LaNi como fundida e

após tratamento térmico, na qual podemos observar a presença de uma segunda fase, visível principalmente na interface entre grãos. Análise de microsonda eletrônica mostraram para esta fase uma concentração de 41% de La e 59% de Ni, coerente com a fase La_2Ni_3 .

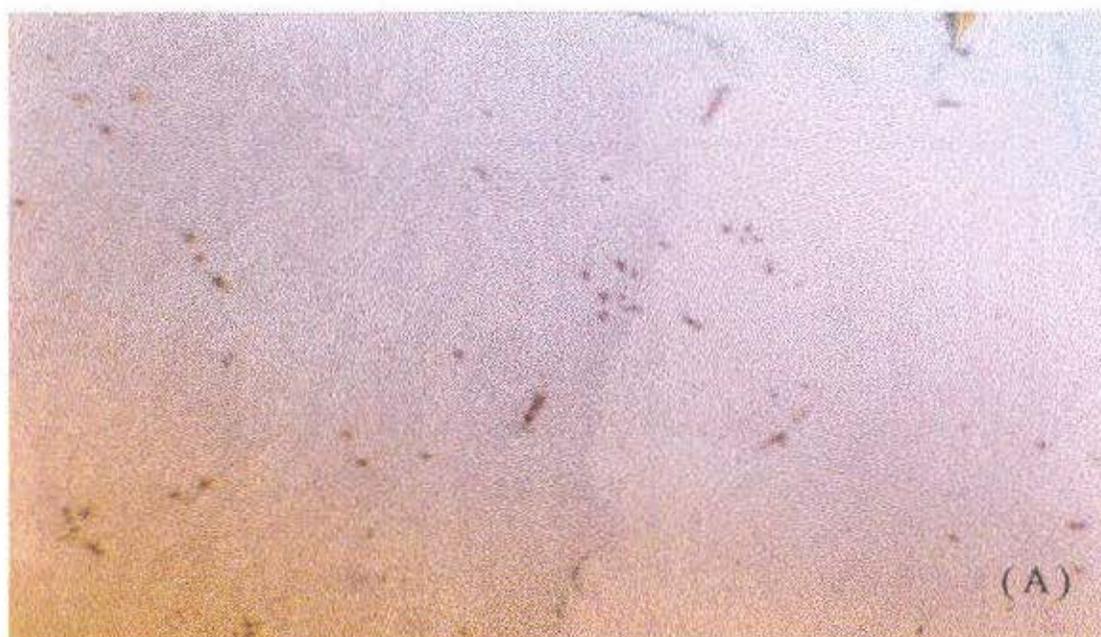


Figura 5.1- Análise metalográfica para a amostra LaNi sem tratamento térmico (A) e com tratamento térmico(B), onde as setas indicam a presença da segunda fase

Esta segunda fase não foi observada na amostra com excesso de La tratada termicamente, mas aumenta significativamente com a concentração de Ni. Isto foi confirmado através de difração de raios-x, cujo resultado é mostrado na figura 5.2.

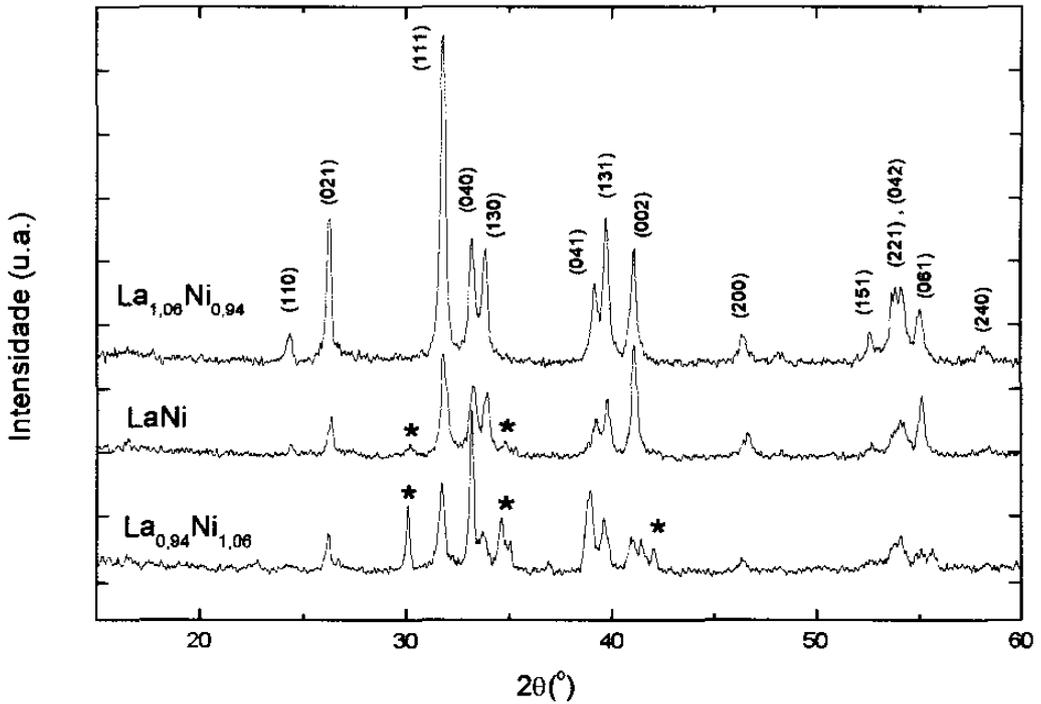


Figura 5.2 - Espectros de difração de raios-x para as amostras : $La_{0,94}Ni_{1,06}$, $LaNi$, $La_{1,06}Ni_{0,94}$, onde mostramos a evolução dos picos associados a fase La_2Ni_3 (*).

Com base nestes resultados preparamos as amostras com 2% de excesso de TR. Porém, como mostraremos mais abaixo, apesar de não observarmos a presença desta segunda fase nos espectros de difração de raios-x, uma segunda ressonância ainda é observada nos espectros de RPE, devido à grande sensibilidade da técnica com a qual podemos detectar impurezas magnéticas da ordem de centenas de ppm.

Os difratogramas para $x = 0, 0.5$ e 1 são mostrados na figura 5.3. As posições dos picos estão em acordo com as calculadas para a estrutura ortorrômbica tipo CrB, e os parâmetros de rede obtidos pela indexação destes picos são listados na tabela 5.I, os quais mostram uma excelente concordância com dados da literatura. [59,84,96]

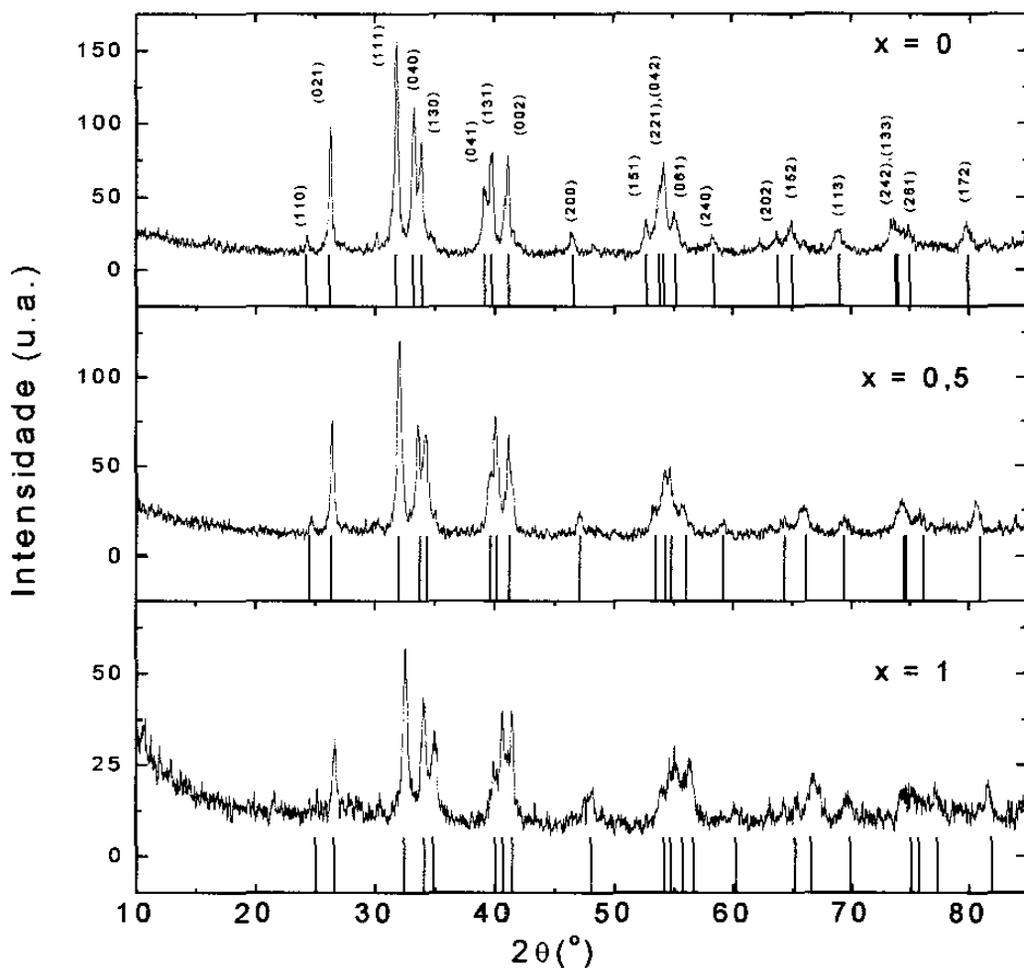


Figura 5.3 - Espectros de difração de raios-x para $(La_{1-x}Ce_x)Ni:Gd$, com $x = 0, 0.5$ e 1 . As barras verticais representam as posições dos picos calculadas para a estrutura ortorrômbica tipo CrB.

O volume da célula unitária em função da concentração de Ce é mostrado também na tabela 5.I e na figura 5.4 (b), onde se observa um decréscimo não linear com o aumento da concentração de Ce. A grande redução no volume para a região rica em Ce $x > 0,6$ ($\approx 6\%$ para $x = 1$) é atribuída à mudança de valência do Ce.

$(La_{1-x}Ce_x)Ni$	a (Å) ($\pm 0,01$)	b (Å) ($\pm 0,03$)	c (Å) ($\pm 0,01$)	V (Å ³) ($\pm 0,7$)
x = 0	3,90	10,78	4,39	184,6
0,1	3,90	10,76	4,38	183,8
0,2	3,89	10,73	4,38	182,8
0,3	3,88	10,68	4,37	181,7
0,4	3,87	10,68	4,37	180,6
0,5	3,86	10,62	4,38	179,6
0,6	3,85	10,63	4,37	178,8
0,7	3,84	10,60	4,37	177,9
0,8	3,82	10,56	4,36	176,8
0,9	3,81	10,55	4,35	174,9
1	3,79	10,51	4,36	173,7

Tabela 5.1 - Parâmetros de rede e volume da célula unitária para as diferentes concentrações de Ce

É interessante observar que a variação relativa do parâmetro de rede “c” ($\Delta c/c_0 \approx 1\%$) é aproximadamente três vezes menor que a dos parâmetros de rede “a” e “b” ($\approx 3\%$), como mostrado na figura 5.4(a). Este comportamento sugere a existência de uma forte anisotropia nas interações entre os átomos no plano “ab” com relação à direção “c”. Medidas de susceptibilidade magnética em amostras monocristalinas reportadas por Isikawa et al.^[84] revelaram uma grande anisotropia magnética, com eixo fácil de magnetização na direção do eixo “c”, cuja magnetização é aproximadamente o dobro da medida nas outras direções.

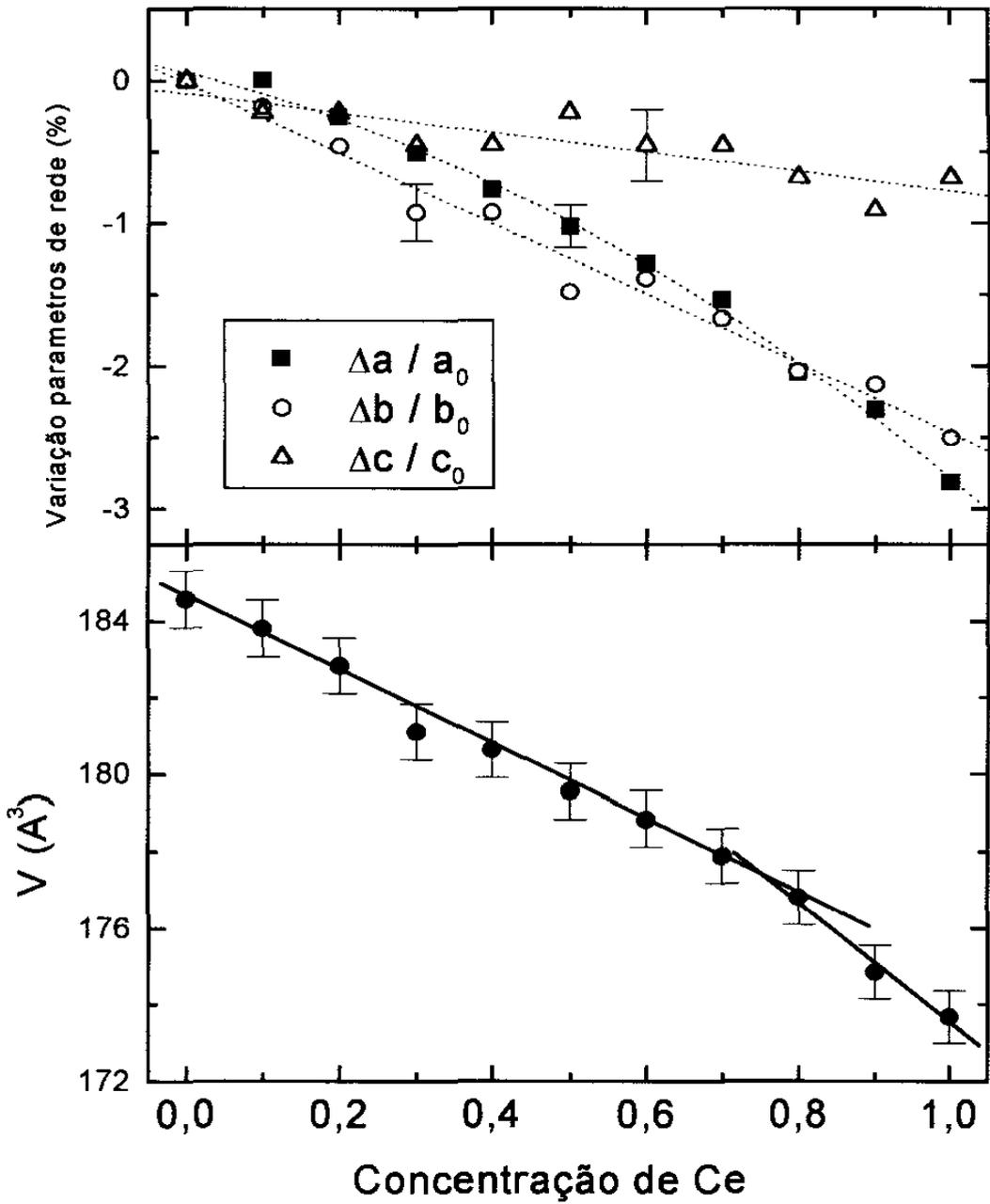


Figura 5.4 - (a) Variação relativa dos parâmetros de rede e (b) volume da célula unitária em função da concentração de Ce para a série $(La_{1-x}Ce_x)Ni$.

5.3 Resultados experimentais

Resistividade elétrica

Na figura 5.5 mostramos o comportamento da resistividade normalizada em função da temperatura para várias concentrações de Ce. Para $x = 0$ a resistividade apresenta um comportamento característico de um composto metálico, o qual pode ser descrito considerando a contribuição de espalhamento elétrons - fonons e uma resistividade residual ρ_0 , devido a impurezas e imperfeições na rede cristalina. Na figura 5.5, mostramos o ajuste do dados experimentais para LaNi, considerando a contribuição de fonons dada pela eq. (4.1) com $\theta_D = 190\text{K}$, $R = 0,078\mu\Omega.\text{cm.K}^{-1}$ e $\rho_0 = 1,73\mu\Omega.\text{cm}$.

Na região de baixa concentração ($x < 0,6$) observamos um comportamento característico de um sistema tipo impureza de Kondo, caracterizado pela presença do mínimo em baixa temperatura e abaixo deste, uma dependência com $-\ln(T)$, a qual fica evidente no gráfico da resistividade em função de $\log(T)$ mostrado na figura 5.6(a). Com o aumento da concentração, o mínimo desloca-se para temperaturas maiores e um aumento na inclinação do termo em $-\ln(T)$ é observado, como mostrado nas figuras 5.5 e 5.6(a) e na tabela 5.II, sugerindo o aumento da temperatura de Kondo.

Com o aumento da concentração de Ce ($x > 0,6$), observa-se uma queda acentuada na resistividade em baixas temperaturas, atribuída à presença do efeito de coerência^[84,88] característico de sistema tipo rede de Kondo. No limite de alta concentração, $x = 0,9$ e 1 , a resistividade é proporcional a $\rho_0 + AT^2$, como mostrado na figura 5.6(b), e no detalhe da figura 5.5, no qual mostramos a contribuição magnética a resistividade (ρ_m) para CeNi, observamos que tanto ρ_0 quanto A decrescem quando x tende a 1 .

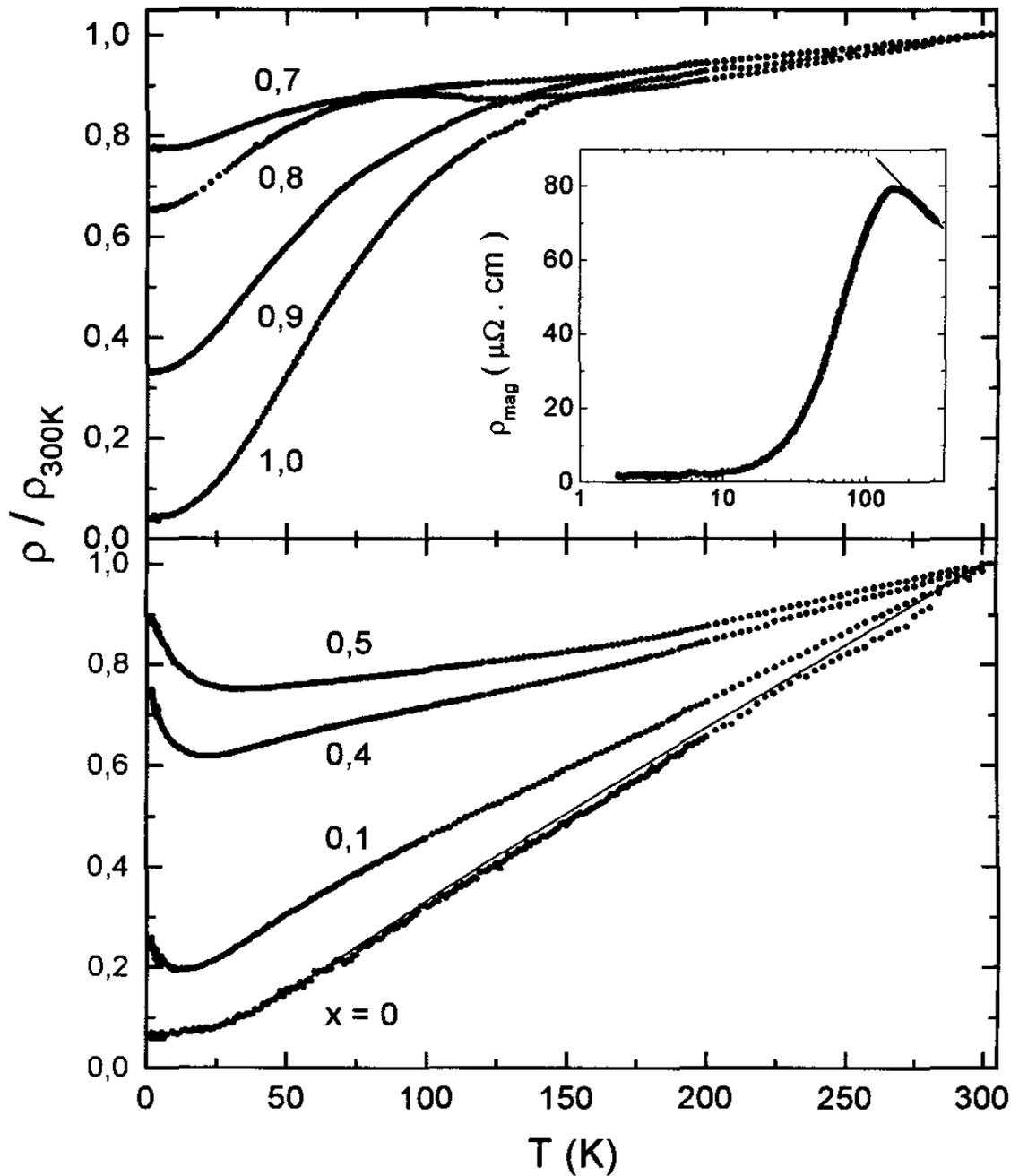


Figura 5.5 Resistividade normalizada (ρ / ρ_{300K}) vs. temperatura para $(La_{1-x}Ce_x)Ni$. A linha sólida representa o ajuste para $x = 0$ com $\theta_D = 190K$. Detalhe: Resistividade magnética para $CeNi$.

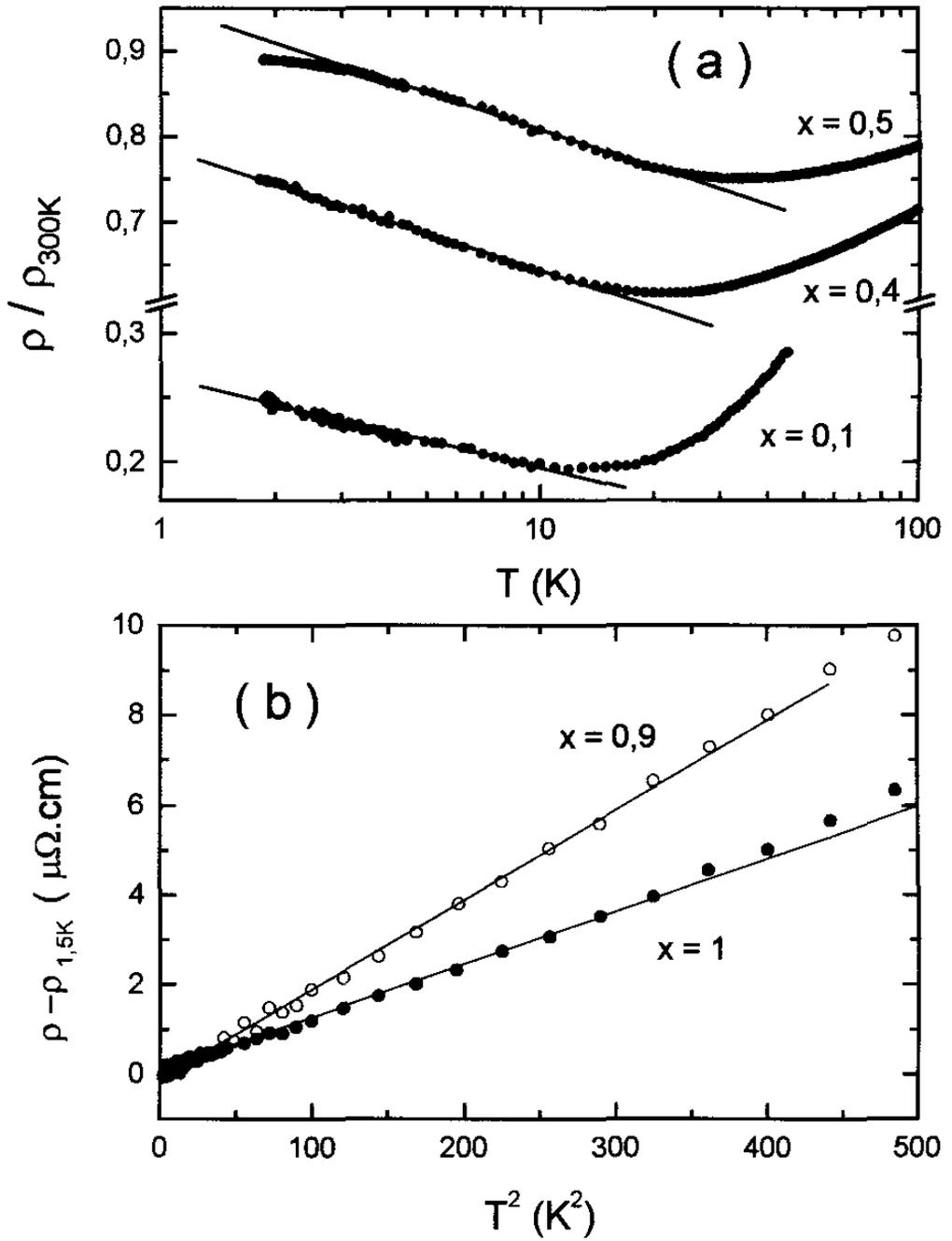


Figura 5.6- (a) $-\rho / \rho_{300K}$ vs T , mostrando a dependência com $-\log(T)$ para $x = 0,1, 0,4$ e $0,5$.

(b) $\rho - \rho_{1,5K}$ vs. T^2 para $x = 0,9$ e 1

$(La_{1-x}Ce_x)Ni$	T_K (K) ^(a)	C ($\pm 0,001$)	A ($\cdot 10^{-8} \Omega cm/K$) ($\pm 0,1$)	γ ^(b) ($mJ/K^2 molCe$)
0,1	-	-0,071	-	-
0,2	3	-	-	-
0,4	11	-0,146	-	-
0,5	19	-0,144	-	-
0,7	37	-	-	250
0,8	59	-	-	170
0,9	72	-	2,0	-
1	100	-	1,2	85

Tabela 5.II. Temperatura de Kondo (T_K), coeficiente do termo com dependência em $\log(T)$ da resistividade (C), coeficiente do termo T^2 da resistividade (A) e coeficiente eletrônico do calor específico (γ). (a) - T_K obtido da referência [88]. (b) - γ obtido da referência [87].

Ressonância Paramagnética Eletrônica

Como mencionado anteriormente, apesar de não observarmos a presença de nenhuma outra fase por difração de raios-x, a RPE apresenta claramente uma segunda ressonância, como se pode observar para a amostra de LaNi na figura 5.7.

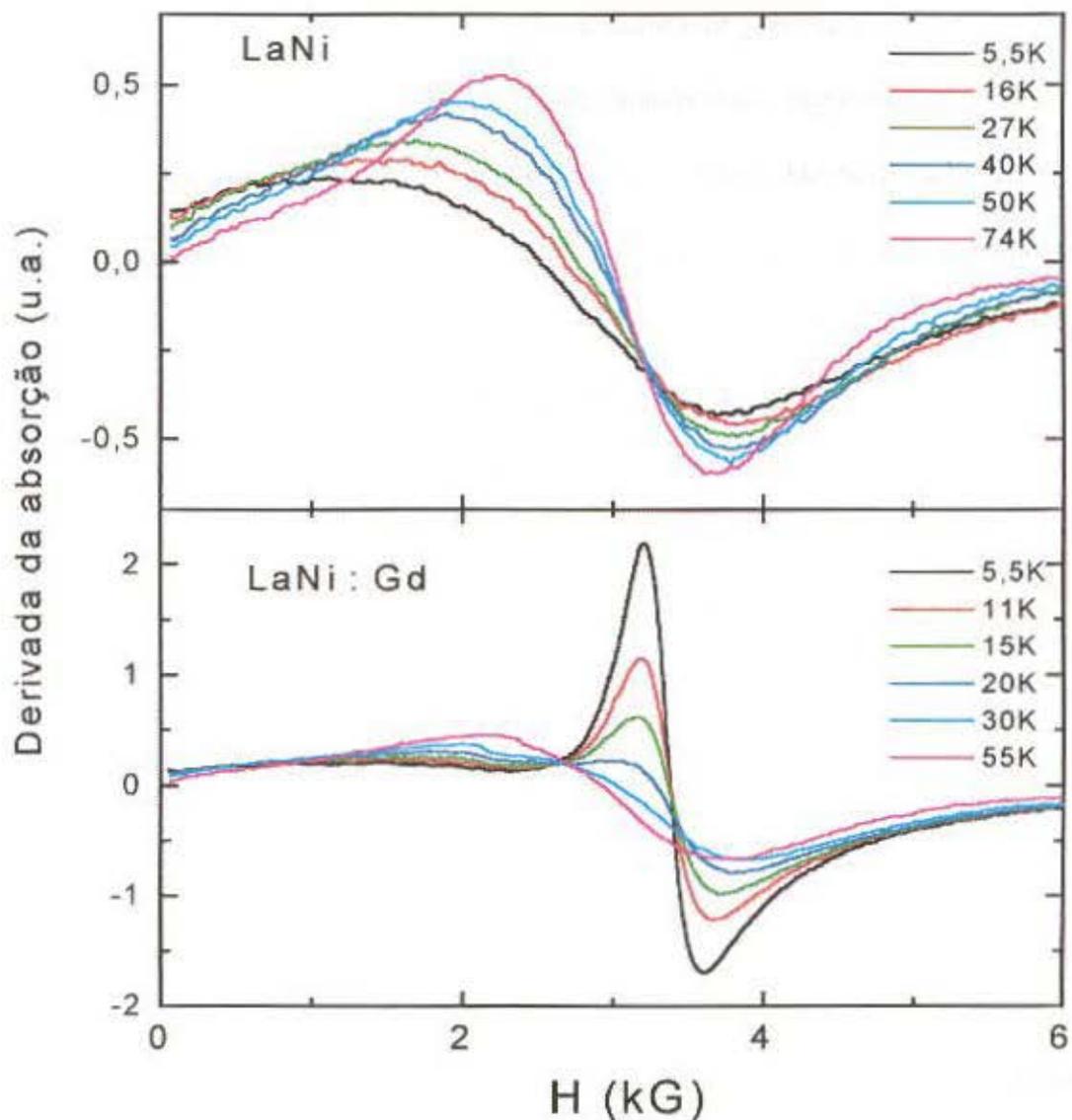


Figura 5.7 - Espectros de RPE para as amostras LaNi e LaNi : Gd(0,5%).

Esta ressonância apresenta o comportamento característico de uma ressonância ferromagnética, ou seja, apresenta uma linha bastante alargada e distorcida em baixa

temperatura ($T < T_C$) devido à distribuição aleatória de tamanho e forma de partículas, uma vez que estamos utilizando amostras na forma de pó. Quando T aproxima-se de T_C , a linha torna-se mais simétrica com forma de linha Lorentziana, estreita-se e aumenta de amplitude (I), mostrando um mínimo na largura de linha (ΔH) para temperaturas um pouco acima da temperatura de transição. No entanto, o produto $I\Delta H^2$, que é proporcional a magnetização,^[97,98] mostra um valor praticamente constante para baixas temperaturas e um decréscimo acentuado com o aumento desta. Estas características sugerem a existência de uma pequena quantidade de uma fase ferromagnética com $T_C \sim 100K$, diluída na matriz LaNi.

Para as amostras dopadas com Gd, observamos a presença de uma ressonância bem mais intensa e estreita, com forma de linha Dysoniana e que apresenta um alargamento térmico linear com a temperatura, características de impurezas magnéticas diluídas em sistemas metálicos. Como mostramos na figura 5.7, esta ressonância pode ser acompanhada até temperaturas da ordem de 20K, pois acima desta, a diminuição da sua intensidade e o aumento da largura de linha não nos permite separá-la da ressonância anteriormente citada.

Considerando a presença da segunda ressonância, os dados experimentais foram ajustados usando duas Dysonianas independentes, acrescidas de uma linha de base linear ($\alpha + \beta H$). Para tanto usamos um programa específico de ajuste, feito em FORTRAN, no qual utilizamos como critério o método de quadrados mínimos.

Na figura 5.8 mostramos os espectros de RPE para algumas concentrações de Ce, em 5,5K, bem como os ajustes obtidos (linha sólida). Os espectros mostram uma linha com g_{eff} próximo de 2, como esperado para o Gd^{3+} ($J = 7/2$).

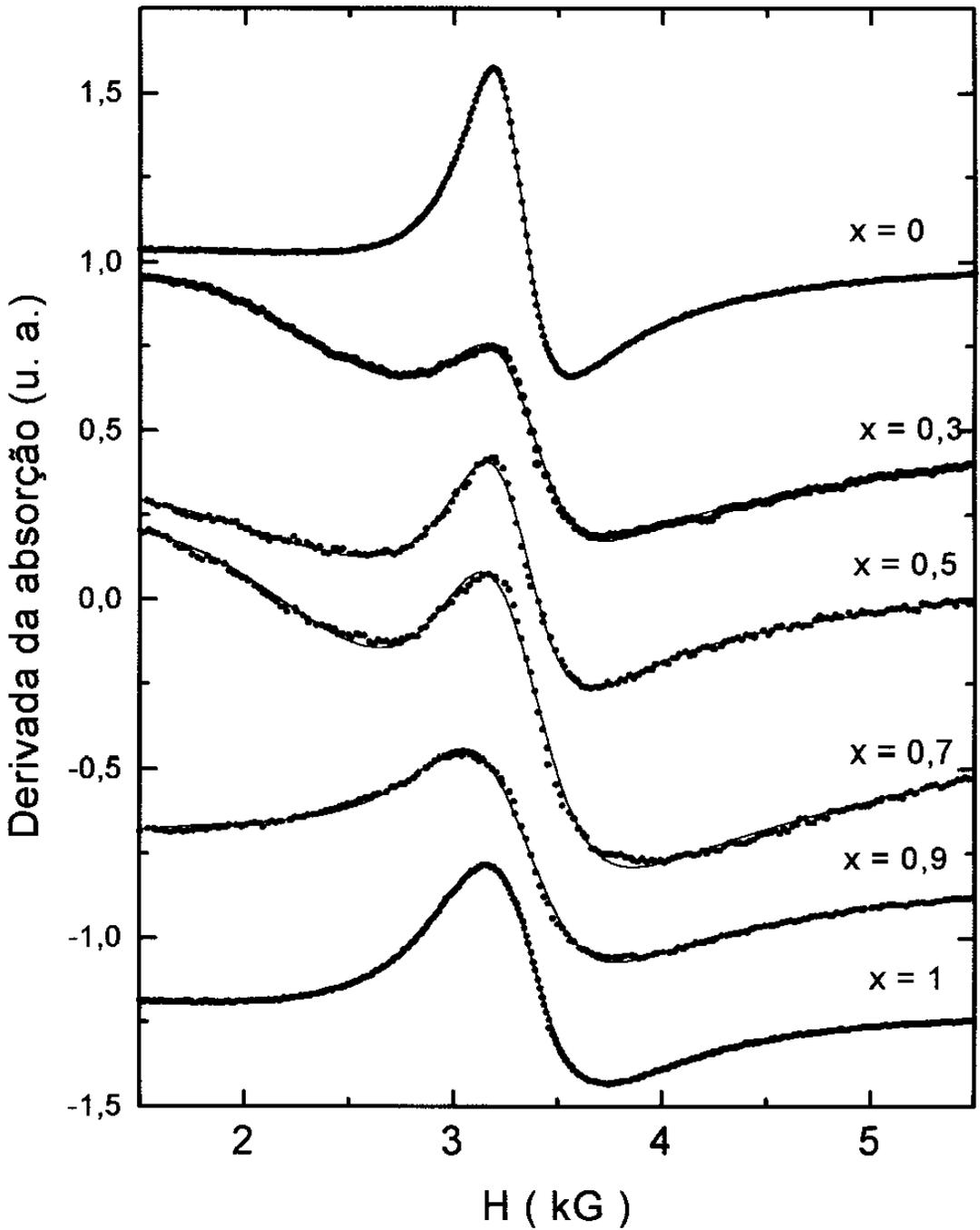


Figura 5.8 - Espectros de RPE para $(La_{1-x}Ce_x)Ni : Gd$ em 5,5K. Os pontos são dados experimentais e a linha, o ajuste.

Para $x = 0$ observamos um $g_{\text{eff}} = 2,002$ (figura 5.9) e um comportamento tipo Koringa para a largura de linha em função da temperatura (figura 5.10), com $\Delta H_0 = 186G$ e $d(\Delta H)/dT = 17G/K$. Com o aumento da concentração de Ce, observa-se inicialmente um aumento no

sistemas que apresentam interação magnética entre as impurezas. Assim, o valor encontrado para a amostra com $x = 0,7$, revela a existência de uma forte interação magnética entre os íons de Gd^{3+} e Ce^{3+} para esta concentração.

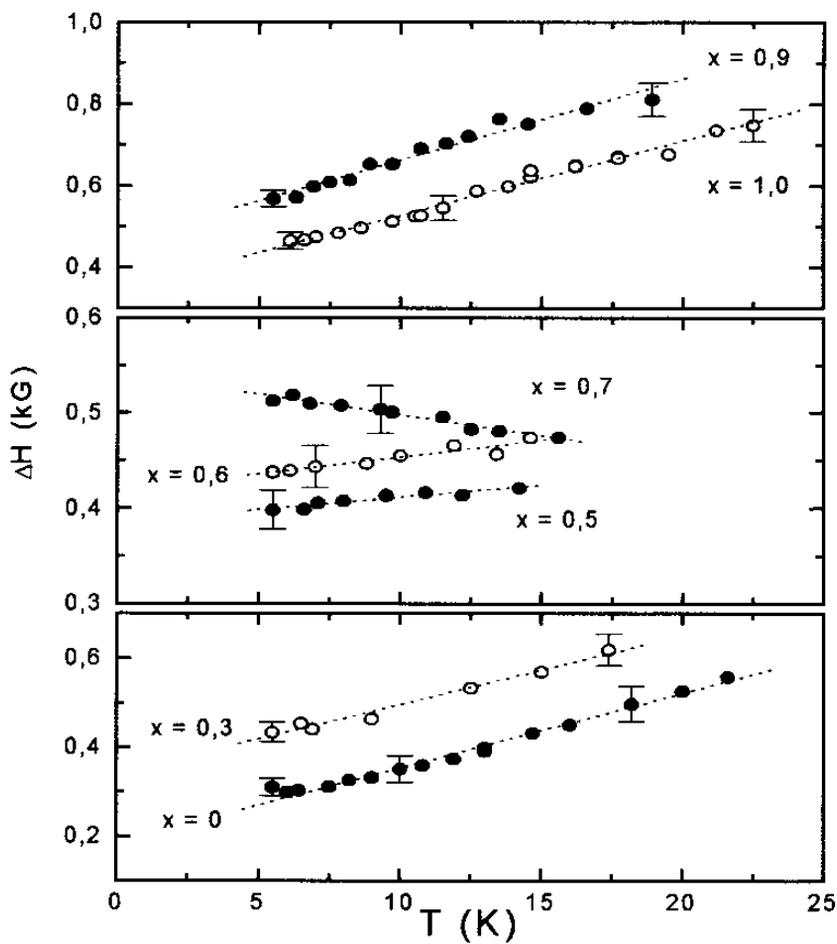


Figura 5.10 - Largura de linha (ΔH) vs. temperatura para $(La_{1-x}Ce_x)Ni : Gd$

5.4 Discussões

Através das medidas de resistividade elétrica pudemos observar a importância da contribuição de Kondo nas propriedades do sistema $(La_{1-x}Ce_x)Ni$. Para baixas concentrações ($x < 0,6$) um mínimo seguido de uma dependência com $-\ln(T)$ pode ser claramente observado, características de um sistema de impureza de Kondo. Dentro deste regime, observamos um aumento tanto na temperatura na qual ocorre o mínimo quanto na inclinação do termo $-\ln(T)$ com a concentração de Ce.

Seguindo o modelo de Cornut e Coqblin^[33] (eq. 4.3) o aumento da inclinação do termo $-\ln(T)$ é consequência do aumento de $|n(\epsilon_F)J^3|$ e assim, espera-se que T_K aumente com a concentração, o que está em acordo com os valores reportados por Sato et al.,^[88] listados da tabela 5.II.

Para altas concentrações ($x > 0,7$) a resistividade elétrica mostra um comportamento característico de sistemas tipo rede de Kondo, mostrando uma queda acentuada em baixas temperaturas que indicam a presença de um estado coerente nesta região. Quando x tende a 1, observamos uma dependência quadrática com a temperatura ($\rho = \rho_0 + AT^2$), sugerindo que no limite de alta concentração o sistema pode ser tratado usando o modelo de líquido de Fermi,^[57,59,85] segundo o qual $T_K \sim A^{-1/2}$. O comportamento tipo líquido de Fermi é confirmado pela susceptibilidade tipo Pauli observada para esta região de concentração.^[84,87,88]

Analogamente ao que fizemos para $(La_{1-x}Ce_x)_3Al$ e $(La_{1-x}Ce_x)Pd_2Al_3$, ajustamos os valores de T_K obtidos da referência [88] como função do volume da célula unitária, obtidos da difração de raios-x, usando a equação (3.6), e assim pudemos estimar para $(La_{1-x}Ce_x)Ni$ os valores $q = 7$ e $|Jn(\epsilon_F)|_0 = 0,16(\pm 0,03)$. O resultado é mostrado na figura 5.11, na qual mostramos o comportamento de T_K , A^{-2} e γ^{-1} normalizados com relação à $x = 1$, e podemos

observar que para a região de alta concentração a relação $\gamma \sim 1/T_K$ se verifica.

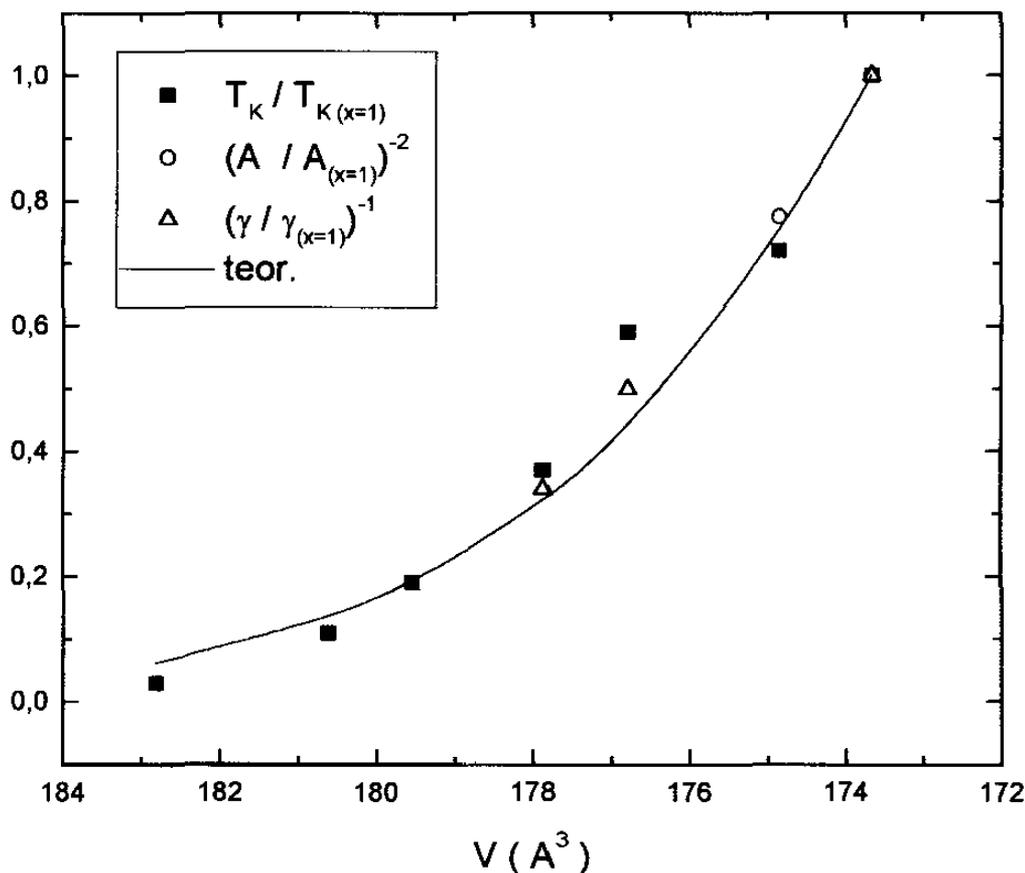


Figura 5.11 - T_K , $1/\sqrt{A}$ e $1/\gamma$ normalizados com relação aos valores de $x=1$. (—) simulação usando equação (3.6) com $q = 7$ e $|Jn(\epsilon_F)|_0 = 0,16$

A análise dos espectros de RPE em função da temperatura mostram uma mudança no comportamento de g_{eff} e $d(\Delta H)/dT$ para $x \sim 0,7$, como mostrado na figura 5.12, este resultado é compatível com a mudança do regime de impureza de Kondo para rede de Kondo, observado nas medidas de resistividade elétrica.

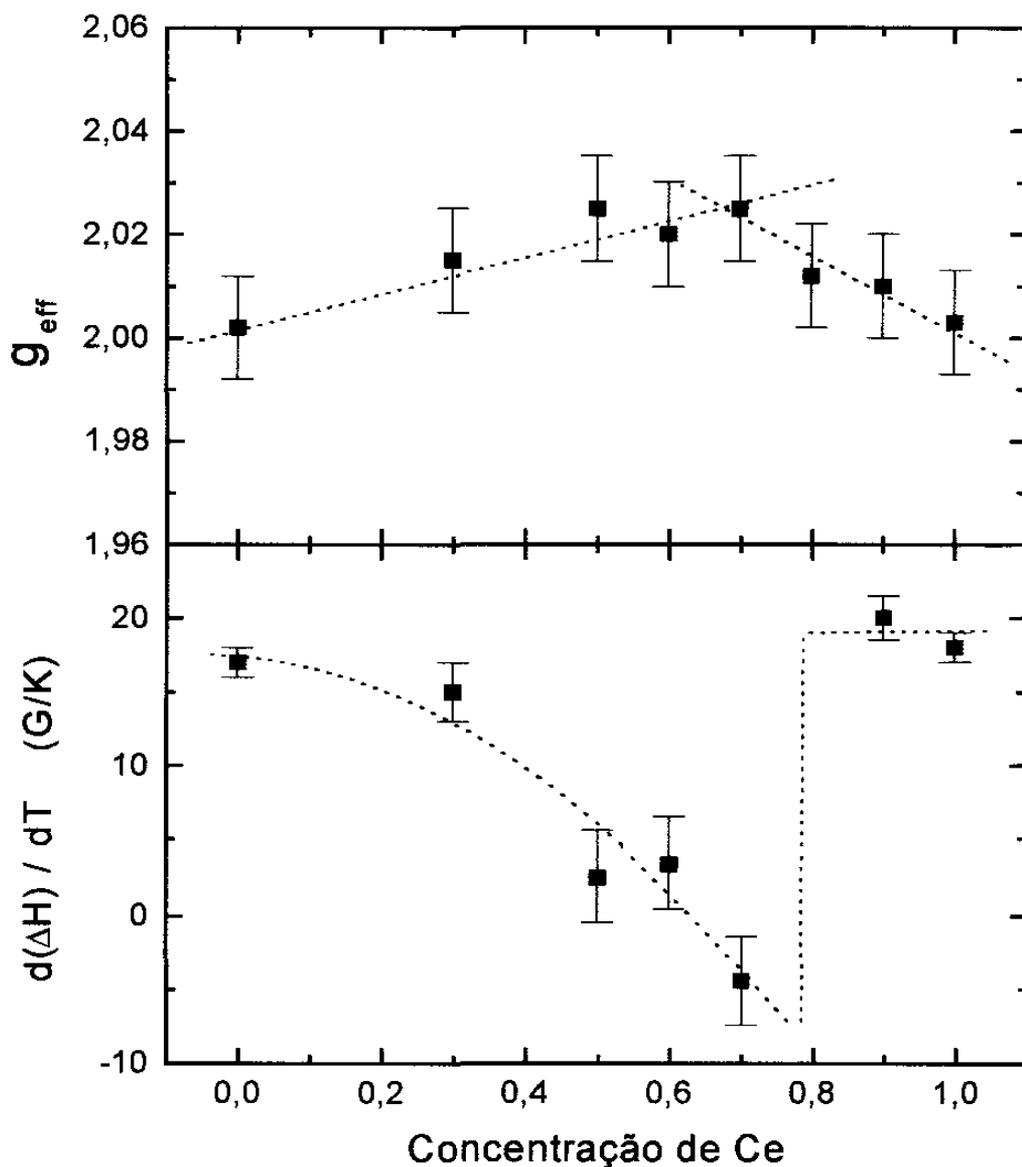


Figura 5.12- Valor g e $d(\Delta H)/dT$ como função da concentração de Ce, mostrando a transição do regime de impureza de Kondo para valência intermediária ($x \sim 0,7$)

Para o composto de referência LaNi, obtivemos um comportamento linear da largura de linha (ΔH) em função da temperatura, como esperado para um composto metálico, usando o modelo de Korringa^[21,90] temos :

$$b = \frac{d(\Delta H)}{dT} = \frac{4\pi K_B g}{\mu_B} \left(\frac{g_j - 1}{g_j} \right)^2 \left(J_{Gd} n(\epsilon_F) \right)^2 = 17 \pm (1) \text{ G/K} \quad (5.1)$$

onde g_j é o fator g de Landé, que para o caso do Gd^{3+} $g_j = 2 \cong g$, e assim podemos estimar

$J_{Gd} n(\epsilon_F) = 0,027$, que é muito menor que o valor calculado para o Ce.

Ao adicionarmos Ce ao sistema, este interage com o Gd via os elétrons de condução (interação RKKY), de modo que ao colocarmos a amostra na presença de um campo externo H_0 , podemos escrever a Hamiltoniana para o ion de Gd como:^[92,93]

$$H_{Gd} = -g_{Gd} \mu_B \vec{S}_{Gd} \cdot \vec{H}_0 - \vec{S}_{Gd} \cdot \sum_i J_{ij} \vec{S}_{Ce}^i \quad (5.2)$$

onde :

$$J_{ij} = J_0 \left(\frac{\cos(2K_F R_{ij})}{(2K_F R_{ij})^3} - \frac{\text{sen}(2K_F R_{ij})}{(2K_F R_{ij})^4} \right)$$

$$J_0 = -3\pi z (J_{Gd} n(\epsilon_F)) J_{Ce}$$

tomando H_0 na direção z teremos:

$$H_{Gd} = -g_{Gd} \mu_B S_{Gd}^z (H_0 + H_i) \quad (5.3)$$

$$H_i = \frac{\langle S_{Ce}^z \rangle}{g_{Gd} \mu_B} \sum_i J_{ij}$$

Assim o campo de ressonância será deslocado de um valor H_i , proporcional a $\langle S_{Ce}^z \rangle$, ou seja, espera-se um “g-shift” proporcional à susceptibilidade do Ce:^[93,99]

$$\Delta g = \frac{\chi_{Ce}}{g_{Gd} \mu_B^2} \cdot x \cdot \sum_i J_{ij} \quad (5.4)$$

Dos valores de g_{eff} em função da concentração de Ce (figura 5.12) temos $\Delta g > 0$,

implicando em $\sum_i J_{ij} > 0$, o que sugere que a interação de “troca” indireta Gd - Ce é ferromagnética.

No regime de baixa concentração, o Ce apresenta-se no estado trivalente, comportando-se como um momento localizado, e a susceptibilidade (por mol de Ce) não varia significativamente com a concentração.^[84] Assim esperamos que Δg tenha um aumento proporcional a x .

Quando x tende a 1, o sistema passa para um regime de valência intermediária, e a susceptibilidade apresenta um comportamento tipo Pauli, com um valor de saturação χ_0 que diminui com o aumento da concentração de Ce.^[84,87] Portanto, esperamos que Δg passe por um máximo ao redor da concentração na qual ocorre a transição do regime impureza de Kondo para valência intermediária, reduzindo-se quando x aproxima-se de 1, em acordo com o resultado de g_{eff} mostrado na figura 5.12.

Como os íons de Gd e Ce estão aleatoriamente distribuídos e a somatória em i envolve uma soma sobre a função oscilatória de RKKY, que depende diretamente da distância R_{ij} entre os íons, o deslocamento no campo de ressonância apresenta uma dispersão^[92], resultando em um alargamento na linha de RPE do Gd.

Esta distribuição foi calculada por Al'tshuler et al.^[95] e a contribuição à largura de linha devido a mesma pode ser escrita como:^[92,95]

$$\Delta H_1(x, T) = \frac{|J_0| H_{\text{res}} \chi_{\text{mol Ce}}}{6 N_a \mu_B^2} \cdot x \quad (5.5)$$

onde H_{res} é o campo de ressonância, $\chi_{\text{mol Ce}}$ é a susceptibilidade por mol de Ce e J_0 é o parâmetro de “troca” entre Gd e Ce definido na equação (5.2).

Coldea et al.^[93] propuseram uma contribuição adicional à largura de linha devido ao acoplamento dos íons de Gd e Ce via RKKY : flutuações de spin do Ce, com tempo de

flutuação τ , são transferidas ao sítio do Gd pela interação indireta via elétrons de condução, atuando como um campo magnético flutuante efetivo que contribui no processo de relaxação do Gd, originando uma contribuição à largura que pode ser escrita como:^[60,93,94,100]

$$\Delta H_2(x, T) = \frac{2K_B \chi_{Ce}}{g_{Gd} g_{Ce}^2 \mu_B^3 \hbar} \cdot x \cdot \tau \cdot T \cdot \sum_j J_{ij}^2 = A \cdot \chi_{Ce} \tau \cdot x \cdot T \quad (5.6)$$

Deste modo, a largura de linha da ressonância do Gd como função da temperatura e concentração de Ce pode ser escrita como :

$$\Delta H(x, T) = \Delta H_0 + bT + \Delta H_1(x, T) + \Delta H_2(x, T) \quad (5.7)$$

Analisando a expressão para ΔH_2 , notamos que com o aumento da concentração de Ce, esta deveria contribuir para um aumento de $d(\Delta H)/dT$, o que está em desacordo com nossos resultados como mostrados na figura 5.12. isto nos leva a concluir que esta contribuição não é significativa para o sistema (La_{1-x}Ce_x)Ni:Gd e podemos considerar que o alargamento térmico para as amostras com Ce é dado pela soma do valor encontrado para o composto de referência ($\Delta H_0 + bT$) com a contribuição ΔH_1 , cuja dependência com a temperatura é dada pela susceptibilidade magnética do Ce ($\chi_{mol Ce}$).

Para baixas concentrações, onde o sistema comporta-se como impureza de Kondo, $\chi(T)$ pode ser descrito por uma lei tipo Currie, de modo que $\Delta H_1 \sim C / T$. Para altas concentrações^[84], para x perto de 1, $\chi(T) = \chi_0$ e podemos escrever $\Delta H_1 \sim |J_0| \cdot \chi_0$. A partir destes resultados podemos simular $\Delta H(T)$ para as diferentes concentrações de Ce, cujo resultado é mostrado na figura 5.13. Observe que $\Delta H(T)$ diminui quando x aumenta de 0,9 para 1, em acordo com a redução de χ_0 .^[84,87]

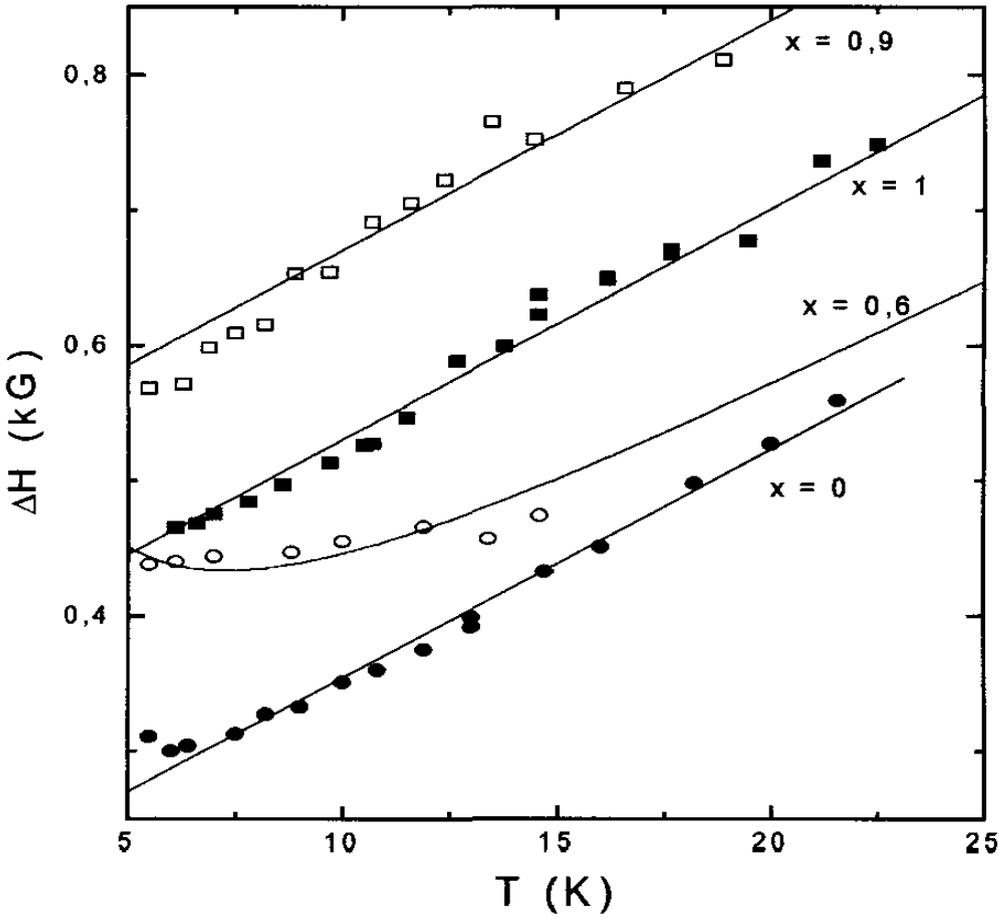


Figura 5.13 - Largura de linha vs. T para $(La_{1-x}Ce_x)Ni :Gd$. Os pontos são dados experimentais e as linhas são simulações usando a equação(5.7), na qual desprezamos a contribuição ΔH_2 , e usamos $\Delta H_0 = 185G$, $b = 17G/K$ e $\Delta H_1 = 900 \cdot T^{-1}$, 315 e 175G para $x = 0,6, 0,9$ e 1 respectivamente.

Para $x = 1$ o melhor valor encontrado foi $\Delta H_1 = 175G$, independente da temperatura.

Substituindo ΔH_1 , H_{res} e o valor da susceptibilidade magnética encontrado na literatura^[84,87] ($\chi = 2 \cdot 10^{-3}$ emu/mol Ce) na equação (5.5) encontramos :

$$|J_0| = 4,8meV \quad (\approx 55K) \quad (5.8)$$

Usando o valor de $J_{Gd}n(\epsilon_F)$ obtido para a amostra de referência e a definição de J_0 (eq. 5.2), encontramos :

$$|J_{Ce}| = 19meV \quad (5.9)$$

Conhecendo o valor de $|Jn(\epsilon_F)|$ para CeNi, obtido da análise de T_K em função do volume da célula unitária, estimamos $n(\epsilon_F) = 8,5 \text{ eV}^{-1}$, o qual é bem menor que os valores encontrados para Ce_3Al (capítulo 3) e CePd_2Al_3 (capítulo 4), o que está em acordo com o grande valor de T_K e o menor valor de γ para o CeNi, quando comparado a ambos os compostos.

5.5 Conclusões

A partir do comportamento de T_K como função do volume da célula unitária, obtido através de difração de raios-x, pudemos estimar os valores de $|Jn(\epsilon_F)|$ para as diferentes concentrações de Ce, sendo que para $x=1$ obtivemos $|Jn(\epsilon_F)| = 0,16$.

Através da RPE do Gd^{3+} , usado como ion de prova, pudemos observar tanto nos valores de g_{eff} , quanto em $d(\Delta H)/dT$ a transição do regime de impureza de ($x \leq 0,7$) para o regime tipo rede de Kondo com valência intermediária ($x > 0,7$), confirmando as medidas de resistividade elétrica e susceptibilidade magnética.

O comportamento de g_{eff} em função da concentração de Ce, foi explicado considerando a contribuição da interação de “troca indireta” entre o Gd e o Ce, descrito como um campo local H_i que, somado ao campo magnético externo, resulta em um deslocamento Δg proporcional à susceptibilidade magnética dos íons de Ce.

Analogamente, o comportamento de ΔH em função da temperatura e concentração, foi interpretado adicionando ao termo de relaxação de Korringa uma contribuição ΔH_1 , oriunda da distribuição do campo de ressonância devido à interação de “troca indireta” entre o Gd e o Ce, resultando em uma contribuição à largura de linha proporcional à susceptibilidade magnética do Ce. Através da análise de ΔH e conhecendo o valor da susceptibilidade magnética para o CeNi, nós calculamos o parâmetro de troca entre o elétrons 4f do Ce e os elétrons da banda de condução, para o qual encontramos $|J_{cc}| = 19meV$, e a partir deste, estimamos o valor de $n(\epsilon_F) = 8,5 eV^{-1}$.

Capítulo 6 - Conclusões e perspectivas

Nos capítulos anteriores, apresentamos e discutimos os resultados para cada série de compostos individualmente. A análise destes resultados nos permitiu chegar a algumas conclusões gerais, sobre o efeito da diluição magnética nos compostos tipo Kondo concentrados estudados, dentre as quais podemos destacar:

- todas as séries estudadas cristalizam a solução sólida, com variação de volume da célula unitária compatível com a variação do raio iônico do ion adicionado. Não foi observada nenhuma transição estrutural em função da concentração de Ce para nenhum dos compostos.

Para os compostos que apresentam ordenamento magnético, observamos que a relação $\gamma \sim 1/T_K$ não é obedecida (para $\rho J < (\rho J)_c$). Para tais compostos, podemos assumir que a posição do pico ressonante de Kondo é deslocado de uma energia $E = g\mu_B B$ (energia Zeeman) com relação ao nível de Fermi, na qual podemos tratar B como o campo molecular médio, de modo que a energia Zeeman pode ser escrita como $E = \vec{\mu}_{eff} \cdot \vec{M} \approx \mu_{eff}^2$. Assumindo este modelo encontra-se:

$$\gamma \approx \frac{T_K}{(T_K^2 + E^2)} \sim \frac{T_K}{(T_K^2 + (\mu_{eff}^2)^2)}$$

que descreve bem o comportamento de γ como função da concentração de Ce, para a série $(La_{1-x}Ce_x)_3Al$, cujo resultado é mostrado na figura 3.12. Em sistemas Kondo que não apresentam ordenamento magnético, o efeito de blindagem dos elétrons da banda de condução aos elétrons 4f do Ce, faz com que o momento efetivo seja bastante reduzido, de modo que $\mu_{eff}^2 / T_K \ll 1$. Assim se tomarmos termos até primeira ordem em μ_{eff}^2 / T_K , recuperamos a relação $\gamma \sim 1/T_K$, o que explica o fato desta relação ser observada para a série $(La_{1-x}Ce_x)Ni$, como mostrado na figura 5.11.

Para todas as séries de compostos o campo cristalino mostrou-se independente da concentração de Ce. Este resultado era esperado visto que, pela análise da difração de raios-x, a estrutura cristalina é a mesma para toda a série e a simetria local não é alterada pela substituição química.

Com relação ao efeito de coerência, verificamos que:

- $(La_{1-x}Ce_x)_3Al$: um máximo na resistividade ($x \geq 0,2$) sugere a existência de um estado coerente. No entanto, uma caracterização completa do sistema torna-se difícil, devido à presença de T_N e T_S .
- $(La_{1-x}Ce_x)Pd_2Al_3$: o máximo da resistividade seguido de uma queda acentuada em ρ_{mag} revelam a existência de um estado coerente para $x \geq 0,6$, refletindo a transição de um regime tipo impureza de Kondo tipo para rede de Kondo.
- $(La_{1-x}Ce_x)Ni$: o estado coerente é observado para $x \geq 0,7$, concentração para a qual ocorre a transição : impureza de Kondo (KSI) \rightarrow Valência Intermediária (VI)

Em primeira aproximação, podemos considerar que o efeito da diluição magnética, com a substituição do Ce pelo La, é equivalente a aplicação de uma “pressão negativa” sobre o sistema, resultando na mudança do produto $Jn(\epsilon_F)$ e do volume da célula unitária, que são relacionados pelo modelo proposto por Lavagna et al.^[14,15]. Considerando esta dependência com o volume, observamos a competição entre a interação RKKY e efeito Kondo, caracterizados pelas temperaturas de ordenamento magnético e temperatura de Kondo, que para cada série de compostos isolada, obedecem a um diagrama tipo Doniach.

Do comportamento de T_K em função do volume da célula unitária estimamos os valores de $|Jn(\epsilon_F)|$, a partir deste e das medidas de $\rho_{mag}(T)$, $c(T)$ e RPE estimamos $|J|$ e $n(\epsilon_F)$, os quais são listados na tabela a seguir :

	$ Jn(\epsilon_F) $	$ J $ (meV)	$n(\epsilon_F)$ (eV^{-1})	T_K (K)	T_N (K)	$ Jn(\epsilon_F) _C$
Ce_3Al	0,60	31	20	3,0	2,8	$\sim 0,67$
$CePd_2Al_3$	0,30	16	18	19	2,7	$\geq 0,3$
$CeNi$	0,16	19	8,5	100	-	$< 0,1$

Mostramos também, que os resultados de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) podem ser usados para determinar a concentração crítica para a transição do regime impureza de Kondo para rede de Kondo. Esta transição pode ser claramente observada como uma descontinuidade em $d(\Delta H)/dT$ e um máximo para g_{eff} em $x = x_C$.

Como perspectivas de novos trabalhos, pretendemos realizar estudos similares em compostos “heavy fermions” de Yb e U, na tentativa de generalizar os resultados encontrados neste estudo.

Como vimos, cada série isolada obedece um diagrama de Doniach, no entanto, não conseguimos agrupá-las em um único diagrama, o que sugere a existência de outros parâmetros além de $|Jn(\epsilon_F)|$. Assim novos trabalhos visando elucidar quais são estes parâmetros, devem ser realizados futuramente.

Referências

- [1] - Veja por exemplo : *Physica B* 206 & 207 (1995) (Proceedings of the International Conference on Strongly Correlated Electron Systems SCES'94); *Physica B* 186-188 (1993) (Proceedings of the international Conference on Strongly Correlated Electron Systems - SCES'92)
- [2] - Y. Uwatoko, G. Oomi, T. Graf, J.D. Thompson, P.C. Canfield, H.A. Borges, C. Godart and L.C. Gupta, *Physica B* 206 & 207, 234 (1995)
- [3] - A. De Visser "Upt₃ heavy fermions and superconductivity" tese apresentada na Universidade de Amsterdam em 1986.
- [4] - G.R. Stewart, *Reviews of Modern Physics*, 56 (4) , 755 (1984)
- [5] - S.Doniach, *Physica B* 91, 231 (1977)
- [6] - J. G. Sereni and J.P. Kapler, *J. Phys. : Cond. Matter* 6, 4771 (1994)
- [7] - M. A. Continentino, G. M. Japiassu and A. Troper, *Physical Review B* 39, 9734 (1989)
- [8] - C. Lacroix, *J. Magn. Magn. Mater.* 60, 145 (1986)
- [9] - T. Penney, J. Stankiewicz, S. von Molnar, Z. Fisk, J.L. Smith e H. R. Ott, *ibid.* 54-57, 370 (1986)
- [10] - N. Grewe, *Solid State Commun.* 66, 1053 (1988)
- [11] - F. Steglich, *J. Magn Magn Mat.* 100, 186 (1991)
- [12] - S. M. M. Evans, A. K. Bhattacharjee e B. Coqblin, *Physica B* 171, 293 (1991)
- [13] - C. Lacroix, J. R. Iglesias, J. Arispe e B. Coqblin, *Physica B* 230-232, 503 (1997)
- [14] - M. Lavagna, C. Lacroix e M. Cryot, *J. Phys. F: Met. Phys.* 13, 1007 (1983)
- [15] - M. Lavagna, C. Lacroix e M. Cryot, *Physics Letters* 90A , 210 (1982)
- [16] - W. P. Anderson, *Phys. Rev.* 124, 41(1961)
- [17] - C. Zener , *Phys. Rev.* 81, 440 (1951)
- [18] - T. Kasuya, *Progress of Theoretical Phys.* 16, 45 (1956)
- [19] - N.M. Ashcroft and N. D. Mermin, "Solid State Physics", Saunders College (1976)
- [20] - J. Kondo, *Progress of Theoretical Phys.* 28, 1(1962)
- [21] - J. Korringa, *Physica XVI* 7, n° 8, 601 (1950)
- [22] - S.E. Barnes, *Advances in Physics*,30, 801 (1981)
- [23] - J. Kondo, *Solid State Physics* 23, 183 (1969)
- [24] - C.P. Slichter, "Principles of Magnetic Resonance" (Berlin Heidelberg : Springer-Verlag) (1978)
- [25] - M.A. Ruderman e C. Kittel, *Phys. Rev.* 96 , 99(1954)
- [26] - Yosida K, *Phys. Rev.* 106, 895 (1957)
- [27] - Van Vleck, *Rev. Mod. Phys* 34, 681 (1962)
- [28] - J. Kondo, *Progr. Theoret. Phys. (Kyoto)* 32, 37 (1964)
- [29] - N. Andrei, K Furuya and J. Lowenstein, *Review Modern Physics*, 55, 2333 (1983)
- [30] - N. B. Brandt and V.V. Moschalkov, *Advance in Physics* 33, 373 (1984)
- [31] - C. Lacroix *J. Appl. Phys.* 53, 2131 (1982)
- [32] - B. Coqblin and J. R. Schrieffer, *Physical Review* 185 , 847 (1969)

- [33] - D. Cornut, B. Coqblin, Phys. Rev. B 5, 4541 (1972)
- [34] - P. Coleman, Physical Review B, 28, 5255 (1983)
- [35] - N. Read, D. M. News and S. Doniach Phys. Rev. B, 30, 3841 (1984)
- [36] - V. T. Rajan, Physical Review Letters, 51, 308 (1983), (A) L.N. Oliveira and J. W. Wilkins, Physical Review Letters, 47, 1553 (1981), (B) K. D. Schotte and U. Schotte, Physics Letters 55A, 38 (1975)
- [37] - J. Flouquet, J.C. Lasjaunias, J. Peyrard and M. Ribault, J. Appl. Phys. 53, 2127 (1982)
- [38] - M. Lavagna, C. Lacroix and M. Cyrot, J. Appl. Phys. 53, 2055 (1982)
- [39] - C. Lacroix e M. Cryot, Physical Review B, 20, 1969 (1979)
- [40] - F. Steglich, U. Rauchschwalbe, U. Gottwick, H. M. Mayer, G. Sparn, N. Grewe, U. Poppe, J.J.M. Franse, J. Appl. Phys. 57, 3054 (1985)
- [41] - L. S. Azechi “ Construção e caracterização de um calorímetro pelo método de relaxação para pequenas amostras” tese apresentada no Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Unicamp (1996)
- [42] L.S. Azechi, R.F. da Costa, A. N. Medina e F.C.G. Gandra, Revista de Física Aplicada e Instrumentação, 10, 70 (1996)
- [43] - C.D. Brendl, F. Steglich and K.D. Schotte, Z. Physik B 29, 327 (1978)
- [44] - Y. Chen, J.M. Lawrence, J. Thompson and J. Willis, Phys. Rev. B 40, 10766 (1989)
- [45] - T. Suzuki, Y. Aoki, S. Nishigori, T. Fujita, Y. Murashita and J. Sakurai, J. Magn. Magn Mat. 90/91, 482 (1990)
- [46] - J. Sakurai, Y. Murashita, Y. Aoki, T. Fujita, T. Takabatake and H. Fujii, J. Phys. Soc. Jpn. 58, 4078 (1989)
- [47] - J.H.N. van Vucht, Philips Res. Reports 16, 1 (1965)
- [48] - M. Sera, T. Satoh and T. Kasuya, J. Magn. Magn Mat. 63/64, 82 (1987)
- [49] - A. Iandelli, *The physical chemistry of metallic solutions and intermetallic compounds*, Her Majesty's Stationary Office, London (1959)
- [50] - K.H.J. Buschow, Philips Res. Reports 20, 337 (1965)
- [51] - C.S. Garde, J. Ray and G. Chandra, J. Alloys and Comp. 198, 165 (1993)
- [52] - A.C. Lawson, J.M. Lawrence, J.D. Thompson. and Williams, Physica B 163, 587 (1990)
- [53] - A. Medina Neto, “Estudo do efeito Kondo e tempo de flutuação de spin na série de compostos $(La_{1-x}Ce_x)_3Al$ ”, tese apresentada no Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Unicamp (1994)
- [54] - C.S. Garde, J. Ray and G. Chandra, J. Phys.: Condens Matter 1, 2737 (1989)
- [55] - J.D. Thompson, Z. Fisk, Y.Y. Chen and J.M. Lawrence, J. Alloys and Comp. 127, 385 (1987)
- [56] - S.M.M. Evans., A.K. Bhattacharjee and B. Coqblin, Physica B 171, 293 (1991)
- [57] - J.A. Blanco, M de Podesta, J.I. Espeso, J. C. Gómez Sal, C. Lester, K.A. McEwen, N. Patrikios and J. Rodríguez Fernández, Physical Review B 49, 15126 (1994)
- [58] - J.G. Sereni, Physica B, 215, 273 (1995)
- [59] - D. Gignoux and J.C. Gómez Sal, Phys. Rev. B 30, 3967 (1984)
- [60] - A.N. Medina, F.G. Gandra, J. Mag. Magn Mat, 140-144, 1141 (1995)
- [61] - K.J. Strnat, R.M.W. Strnat, J. Magn Magn Mater 100, 38 (1991)

- [62] - C. Geibel, S. Thies, D. Kacorowski, A. Mehner, A. Grauel, B. Seidel., U. Ahlheim, R. Helfrich., K. Petersen, C. D. Bredl, F. Steglich, *Z Phys B* 83, 305 (1991)
- [63] - C. Geibel, C. Schank, S. Thies, D. Kacorowski, C.D. Bredl, A. Bohm , M. Rau, A. Grauel, R. Caspary, R. Helfrich, U. Ahlheim, G. Weber, F. Steglich, *Z Phys B* 84, 1 (1991)
- [64] - E. Bauer, *Adv. Phys.* 40, 417 (1991)
- [65] - S.M Kim, W.J.L. Buyers, H. Lin, E. Bauer, *Z. Phys. B* 84, 201 (1991)
- [66] - E. Bauer, R. Hauser, E. Gratz, D. Gignoux, D. Schmitt, J. Sereni, *J. Phys.: Condens. Matter* 4, 7829 (1992)
- [67] - H. Kitazawa, C. Schank, S. Thies, B. Seidel, C. Geibel, F. Steglich, *J. Phys Soc Japan*, 61 , 1461 (1992)
- [68] -S.A.M. Mentink, N.M. Bos, G.J. Nieuwenhuys, A.A. Menovsky and J.A. Mydosh, *Physica B* 186-188, 497(1993)
- [69] - A. Dönni, P. Fischer, B. Roessli and H. Kitazawa., *Z. Phys. B* 93, 449 (1994)
- [70] - S.A.M. Mentink., N.M. Bos, G.J. Nieuwenhuys, A. Drost, E. Frikkee, L.T. Tai ,A.A. Menovsky and J.A. Mydosh, *Physica B* 186-188, 460 (1993)
- [71] - H. Kitazawa, A. Mori, S. Takano, T. Yamadaya, A. Matsushita., T. Matsumoto, N. Sato, T. Komatsubara, C. Schank, C. Geibel, F. Steglich, *Physica B* 186-188, 612 (1993)
- [72] - J. Tang, A. Matsushita, H. Kitazawa, T. Matsumoto, *Physica B* 217, 97 (1996)
- [73] - J. Tang, A. Matsushita, H. Kitazawa, T. Matsumoto, *Physica B* 230-232, 208 (1997)
- [74] - R. Hauser, E. Bauer, A. Galatanu, A. Indinger, M. Maikis, H.Kirchanayer, D.Gignoux and D. Schmitt, *Physica B* 206&207, 231 (1995)
- [75] - I. Higashi, H. Kitazawa, K. Kobayashi and M. Yoshida, N. Sato and T. Komatsubara, *J Alloys e Compounds*, 191, L21 (1993)
- [76] - E. Bauer, R. Hauser, E. Gratz, G. Schaudy, M. Rotter, A. Lindbaum, D. Gignoux, D. Schmitt, *Z. Phys. B* 92, 411 (1993)
- [77] - S.A.M. Mentink, G.J. Nieuwenhuys, A.A. Menovsky, J.A. Mydosh, A. Drost, E. Frikkee, Y. Bando, T. Takabatake, P. Böni, P. Fischer, A. Furrer, A. Amato and A. Schenck, *Physica B* 199 & 200, 143 (1994)
- [78] -A. Dönni, A. Furrer, H. Kitazawa and M. Zolliker, *J. Phys.: Condens. Matter* 9, 5921 (1997)
- [79] - H. U. Desgranges, J. W. Rasul, *Physical Review B* 32, 6000 (1985)
- [80] - H. U. Desgranges, J. W. Rasul, *Physical Review B* 36, 328 (1987)
- [81] - K. Fujiwara, H. Okubo and K. Kumagai *Physica B* 230-232 , 240 (1997)
- [82] - A. Yoshimori and H. Kasai, *J. Magn. Magn. Mater* 31-34, 475 (1983)
- [83] - Y. Onuki, T. Komatsubara, *J. Magn. Magn. Mater* 63 & 64, 281 (1987)
- [84] - Y. Isikawa, K. Mori, A. Fujii and Sato K., *Journal of Physical Society of Japan* 55, 3165 (1986)
- [85] - J. M. Barandairán, J.A. Blanco, D. Gignoux, J. C. Gómez Sal, J. Rodríguez Fernández, e J. Voiron, *J. Mag. Magn. Mater.* 90-91, 145 (1990)
- [86] - D. Gignoux, F. Givord, R. Lemaire, e F. Tasset, *J. Less Common Metal* 94, 165 (1983)
- [87] - Y. Isikawa, K Mori, T. Mizushima, A. Fujii, H. Takeda e K. Sato, *J. Mag. Mag. Mater.* 70, 385 (1987)
- [88] - K. Sato, I. Umohara, Y. Isikawa, K Mori, e H. Takeda, *J. Appl. Phys.* 73, 6623 (1993)

- [89] - V. N. Lazukov, P. A. Alekssev, E. S. Clementyev, R. Osborn, B. Rainford, I. P. Sadikov, O. D. Chistyakov e N. B. Kolchugina, *Europhysics Letters* **33**, 141 (1996)
- [90] - F.G. Gandra, M. J. Pontes, S. Schultz, S. B. Oseroff, *Solid State Communications*, **64**, 859 (1987)
- [91] - F.G. Gandra, S. Schultz, S. B. Oseroff, Z. Fisk, J. L. Smith, *Physical Review Letter*, **55**, 2719 (1985)
- [92] - S. A Krivenko, A. G. Zenin, G. G. Khaliullin, *Sov. Phys. JETP*, **73**, 576 (1991)
- [93] - M. Coldea, H. Schaeffer, V. Weissenberger, B. Elschner, *Z. Phys. B - Cond. Matter.*, **68**, 25 (1987)
- [94] - M. Schlott, B. Elschner, M. Herrmann, W. Assmus, *Z. Phys. B - Cond. Matter.*, **72**, 385 (1988)
- [95] - T.S. Al'tshuler, V. E. Kataev, G. G. Khaliullin, *Sov. Phys Solid State*, **25**, 1239 (1983)
- [96] - The powder diffraction file - ICDD (formerly JCPDS publications) (1996)
- [97] - C. Kittel, "Introduction to Solid State Physics", Wiley & sons, New York, 1966
- [98] - C. P. Slichter, "Principles of Magnetic Resonance", Berlin Heidelberg : Springer-Verlag, 1978
- [99] - V. Jaccarino, *J. Appl. Phys. Suppl.* **32**, 102 (1961)
- [100] - M. A. Continentino, G. M. Japiassu, e A. Troper, *J. Appl. Phys.* **73**, 6631 (1993)