

ESTUDO DA NATUREZA DAS INTERAÇÕES DE TROCA E EFEITOS  
DE CAMPO ELÉTRICO CRISTALINO EM COMPOSTOS  
PARAMAGNÉTICOS DE VAN VLECK USANDO  
A TÉCNICA DE ESR

*José Suassuna Filho*

Orientador:

*Dr. Carlos Rettori*

Tese apresentada ao Instituto de  
Física "Gleb Wataghin" da Univer  
sidade Estadual de Campinas, co  
mo pré-requisito para a obtenção  
do título de Doutor em Ciências.

INSTITUTO DE FÍSICA  
BIBLIOTECA

-Fevereiro de 1979-

# ÍNDICE

página

AGRADECIMENTOS.....	i
CURRICULUM VITAE.....	iii
RESUMO.....	vi
PREÂMBULO.....	viii

## CAPÍTULO I

### ASPECTOS GERAIS DA TEORIA DA RESSONÂNCIA MAGNÉTICA EM METAIS

I-1. Introdução.....	1
I-2. Momentos Localizados em Metais - O Modelo de Anderson.....	14
I-3. A Interação entre Momentos Localizados e Elétrons de Condução.....	21
I-3.1. O deslocamento de $g$ devido à interação s-f.....	23
I-4. Largura de Linha de Ressonância de Momentos Localizados com Spin Efetivo $S = 1/2$ .....	30
I-4.1. Constante de acoplamento de troca para íons com estado fundamental não S.....	32
I-4.2. Limitações do mecanismo de Korrynga.....	34
I-5. Efeitos de Campo Elétrico Cristalino.....	39
I-5.1. Expressão geral da Hamiltoniana de campo cristalino.....	40
I-6. O Modelo de Estado Ligado Virtual - VBS.....	44

CAPÍTULO IIESTUDO DE ESR DE ÍONS COM ESTADO FUNDAMENTAL NÃO S  
EM COMPOSTOS METÁLICOS DE VAN VLECK

II-1. Introdução.....	46
II-2. Teoria.....	50
II-2.1. Efeitos de campo cristalino.....	50
II-2.2. Efeitos de interação de troca.....	57
II-3. Resultados Experimentais, Análise e Interpretação.....	62
II-3.1. Resultados experimentais obtidos nos compostos PrBi:Er, TmBi:Er e LaBi:Er..	62
II-3.2. Interpretação.....	67
II-3.3. Resultados experimentais obtidos nos compostos PrSb:Dy, TmBi:Dy e PrSb:Yb..	71
II-4. Discussão.....	74

CAPÍTULO IIIESR DE ÍONS COM ESTADO FUNDAMENTAL S  
EM COMPOSTOS METÁLICOS DE VAN VLECK

III-1. Introdução.....	78
III-2. Teoria.....	81
III-2.1. A Hamiltoniana de spin.....	82
III-2.2. A dependência da susceptibilidade com a pressão.....	84
III-3. Resultados Experimentais e Análise.....	87

III-4. Interpretação.....	101
III-5. Efeitos de "Narrowing" nos Espectros de Estrutura Fina do Gd no PrSb.....	109

CAPÍTULO IV

TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

IV-1. O Espectrômetro de ESR.....	114
IV-2. O Criostato e a Sonda de Medida de Baixas Temperaturas.....	116

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

V-1. Conclusões e Perspectivas.....	122
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	124

## AGRADECIMENTOS

*Esta tese tem o mērito de ser um fruto do trabalho e esforço de muitas pessoas, às quais gostaria de agradecer.*

*No Laboratório, agradeço os técnicos F.C. Gonsalo e A.A. Campineiro, pela assistēncia tēcnica constantemente prestada na manutençāo dos equipamentos.*

*A todos os membros do Grupo de Ressonância Magnētica meus agradecimentos sinceros pela constante colaboraçāo e estīmulo que me dedicaram.*

*Sou especialmente grato ao amigo F.G.Gandra pelos passos marcados comigo ao longo desta jornada.*

*Aos professores com os quais interagi, em particular aos Profs. G.E. Barberis e D. Davidov, pelas calorosas discussōes e valiosas sugestōes ao longo de todo este trabalho, quero expressar a minha profunda gratidāo.*

*Agradeço ā Srta. Angela pela tarefa espinhosa que lhe coube, datilografar este manuscrito.*

*De M.G. Suassuna e M.L. de Souza nāo me esquecerei, pela valiosa colaboraçāo na organizaçāo desta tese e porque me empurraram nos ūltimos passos que, aliās, por terem sido os ūltimos, nāo foram os menos penosos.*

*À minha família, especialmente ā minha mãe, que sempre me encorajou a atingir objetivos talvez mais altos do que aqueles que poderia eu alcançar, e iluminou meu espīrito nas horas cruciais, quando sō havia escuridāo no final do tūnel, meus eternos agradecimentos.*

*As minhas pequenas Karen e Fabiane: foi muito importante para mim engatinharmos juntos, eu na ciēncia e vocēs na vida.*

A Cleuton F. Sena , a quem jamais devolvo, nem no pau, a amizade cedida, principalmente nas curvas do meu longo caminho.

Agradeço à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP - pelo suporte financeiro deste trabalho.

Finalmente, sem a presença do Prof. Carlos Rettori esta tese dificilmente poderia ter sido realizada. O interesse e dedicação com que me orientou e seus vastos conhecimentos postos a meu dispor, foram decisivos, tanto para o desenvolvimento deste trabalho, quanto para a minha formação. Por isto, agradeço-lhe, sinceramente.

## CURRICULUM VITAE

NOME:- José Suassuna Filho

NASCIMENTO:- 09 de Abril de 1946  
Catolé do Rocha - Paraíba

### ATIVIDADES:-

- 1971 - Bacharel em Física  
Universidade Federal da Paraíba
- 1975 - Mestre em Ciências  
Universidade Estadual de Campinas - SP
- 1975 a 1978 - Curso de Doutorado  
Universidade Estadual de Campinas - SP
- 1978 - Professor MS-2 do Instituto de Física  
Universidade Estadual de Campinas - SP

### PUBLICAÇÕES:-

1. LOW TEMPERATURE ESR IN  $\text{Ni}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   
J.F.Suassuna, H.Vargas, G.E.Barberis, C.Rettori, C.E.  
Hennies and N.F.Oliveira Jr - Journal of Physics and  
Chemistry of Solids, Vol. 38, p.1075 (1977).
2. ESR OF NON S STATE IONS IN METALLIC VAN VLECK Pnictides  
R.Levin, D.Davidov, C.Rettori, J.F.Suassuna and P.  
Shaltiel - Journal of Physics - F (Metal Phys.), Vol.7,  
nº4, p.703 (1977).
3. STRESS-INDUCED G-ANISOTROPY OF Er IN Ag THIN FILMS  
G.E.Barberis, J.F.Suassuna, C.A.Pelá and C.Rettori -  
Solid State Communications, Vol.23, nº9, p.603 (1977).

4. STRESS-INDUCED G-SHIFT OF DILUTED Er IN Au THIN FILMS  
J.F.Suassuna, G.E.Barberis, C.A.Pelá and C.Rettori -  
Solid State Communications, Vol.22, nº9, p.347 (1977).
5. ESR OF RARE EARTH IMPURITIES (Gd,Dy,Er) IN Ce: A STUDY  
OF THE  $\alpha$ -CERIUM MAGNETIC PROPERTIES  
C.Rettori, D.Davidov, J.F.Suassuna and G.E.Barberis -  
Solid State Communications, Vol.25, p.543 (1977).
6. COMMENT ON THE GD CRYSTALLINE FIELD AND Gd-Pr EXCHANGE  
IN THE VAN VLECK MONOPNICTIDES  
G.E.Barberis, D.Davidov, C.Rettori and J.F.Suassuna -  
Aceito para publicação: The Physical Review-B (1978).
7. ESR OF Nd<sup>3+</sup> IN TYPE II SUPERCONDUCTORS  
G.E.Barberis, D.Davidov, J.P.Domoso, F.G.Gandra, C.  
Rettori and J.F.Suassuna - Solid State Communications,  
Vol. , p. (1978).
8. ELECTRON SPIN RESONANCE OF Nd<sup>3+</sup> AND Gd<sup>3+</sup> IN d BAND  
INTERMETALLIC COMPOUNDS  
G.E.Barberis, D.Davidov, J.P.Domoso, C.Rettori and  
J.F.Suassuna - Aceito para publicação: The Physical  
Review - B (1978).
9. ELECTRON SPIN RESONANCE OF Nd<sup>3+</sup> d BAND CUBIC INTER-  
METALLIC COMPOUNDS  
G.E.Barberis, D.Davidov, J.P.Domoso, C.Rettori and  
J.F.Suassuna - Proc. 24<sup>th</sup> International Conference  
of Magnetism and Magnetic Materials, aceito,  
Cleveland, Ohyo, U.S.A. (1978).
10. ESR OF Nd<sup>3+</sup> IN THE SUPERCONDUCTING STATE OF CeRu<sub>2</sub>  
J.P.Domoso, J.F.Suassuna, F.G.Gandra, G.E.Barberis  
and C.Rettori - Aceito para publicação: Revista Bra-  
sileira de Física (1978).

11. ESR OF  $\text{Nd}^{3+}$  AND  $\text{Gd}^{3+}$  IN  $\text{YRh}_2$  AND  $\text{YIr}_2$  INTERMETALLIC COMPOUNDS  
J.P.Domoso, J.F.Suassuna, G.E.Barberis and C.Rettori -  
Aceito para publicação: Revista Brasileira de Física (1978).
  
12. STRESS-INDUCED  $g$ -SHIFT OF Dy IN Ag THIN FILMS  
G.E.Barberis, J.F.Suassuna, C.A.Pelá and C.Rettori -  
A ser submetido: The Physical Review - B (Fev.-1979).
  
13. ELECTRON SPIN RESONANCE OF  $\text{Er}^{3+}$  IN Au AND Ag THIN FILMS  
J.F.Suassuna, G.E.Barberis, C.A.Pelá and C.Rettori -  
A ser submetido: The Physical Review - B (Fev.-1979).

## RESUMO

Usando a técnica de Ressonância Paramagnética Eletrônica, estudamos os efeitos de campo cristalino bem como a natureza das interações de troca entre os íons de impureza de terra rara e os íons anfitriões de terras raras, nos compostos paramagnéticos de Van Vleck, monocristais de PrBi, TmBi, PrSb e TmSb. O íon de Er foi estudado nos compostos PrBi e TmBi, bem como no composto intermetálico LaBi, não magnético. Nosso estudo revela que este íon exibe um estado fundamental  $\Gamma_8^{(1)}$ , anisotrópico, de campo cristalino, nestes compostos. As propriedades de ressonância do Er no PrBi e no TmBi são interpretados em termos da Hamiltoniana de spin de Bleaney, generalizada para incluir a Hamiltoniana anisotrópica de troca de Yang e outros (1976). Assumindo que o parâmetro de Lea, Leask e Wolf,  $x$ , nos compostos PrBi:Er e TmBi:Er é idêntico àquele extraído na matriz não magnética LaBi:Er, mostramos que nossos resultados experimentais estão consistentes com o termo anisotrópico desprezível na interação de troca,  $J_{Gd-Pr}$  e  $J_{Gd-Tm}$  nestes dois compostos, respectivamente. Estes resultados estão também coerentes com as conclusões de Rettori e outros (1975-a) para o composto PrSb:Er, mas em desacordo com resultados experimentais e previsões teóricas em ligas diluídas que indicam uma interação de troca anisotrópica, neste caso. Esta "aparente discrepância", no entanto, é resolvida notando-se a importância do Estado Ligado Virtual, VBS-5d, nas ligas diluídas.

As propriedades de ressonância do íon de Dy nos compostos TmBi e PrSb e do íon Yb no PrSb foram interpretados assumindo um estado fundamental  $\Gamma_6$ , isotrópico, de campo cristalino para estes íons nestes compostos. Os parâmetros de troca,  $J_{Dy-Pr}$ ,  $J_{Dy-Tm}$  e  $J_{Yb-Pr}$  foram extraídos. As medidas do parâmetro de troca nos vários compostos de Van Vleck estudados, nos permitiu demonstrar a existência de uma dependência funcional deste parâmetro com a diferença

entre os números de ocupação 4f do íon de terra rara da matriz e aquele de impureza. No entanto, esta correlação não foi entendida até o presente momento.

Espectros de estrutura fina resolvida do íon de Gd foram observados nos compostos PrSb, PrBi e TmSb na forma de monocristais e na temperatura do hélio líquido. Os dados aqui obtidos foram analisados usando-se uma Hamiltoniana de spin apropriada para descrever o íon de Gd num sítio de simetria cúbica e na presença de uma interação de troca (considerada isotrópica) entre o Gd e os íons de terra rara anfitriões (Pr e Tm) nessas matrizes. O parâmetro de quarta ordem de campo cristalino,  $b_4$ , foi encontrado aumentando com a constante de rede nos compostos "pnictides" de Van Vleck, consistente com a variação de  $b_4$  observada anteriormente nos compostos análogos não magnéticos. A existência de uma correlação entre  $b_4$  e a razão de Korringa medida nos análogos não magnéticos, sugere que aquela variação de  $b_4$  está associada com efeitos dos elétrons de condução.

Encontramos uma correlação semelhante entre o parâmetro de troca,  $J_{\text{Gd-Pr}}$ , a constante de rede e a razão de Korringa medida em compostos "pnictides" análogos não magnéticos, indicando que esta interação é mediada via os elétrons de condução.

Usando os dados experimentais obtidos, estamos a derivada de ambos,  $b_4$  e  $J_{\text{Gd-Pr}}$ , com respeito à pressão. Especificamente mostramos que a dependência destes parâmetros com a pressão pode ser muito importante na interpretação de estudos de ESR, susceptibilidade e de "knight shift" em compostos metálicos sob pressão externa.

## PREÂMBULO

Antes de apresentar os resultados deste trabalho, gostaríamos de, num breve esboço, descrever os principais resultados relacionados com alguns trabalhos experimentais de ressonância de spin eletrônico (ESR) em ligas metálicas diluídas e em compostos metálicos com impurezas magnéticas de terras raras, desenvolvidos em nosso laboratório no período que compreende o nosso programa de Doutorado. Esta área de pesquisa começou a ser implantada no Laboratório de Ressonância Magnética deste Instituto com a vinda do Prof. Carlos Rettori em 1974 e que deu início à formação de um grupo experimental de ESR em metais na UNICAMP. Dois termos gerais foram inicialmente sugeridos como ponto de partida para nossas investigações: o estudo de ligas magnéticas diluídas com íons de impureza das terras raras e o estudo de compostos intermetálicos não magnéticos e, especificamente, de compostos paramagnéticos de Van Vleck.

No que se refere ao primeiro tema, não começamos investigando filmes finos monocristalinos de Prata diluídos com impurezas de terras raras, Erbio especificamente (Barberis e outros, 1977). A ressonância do Er foi investigada à temperatura do Hélio líquido e os filmes finos foram crescidos epitaxialmente ao longo da direção  $[111]$  em substratos de quartzo e de NaCl.

As propriedades de ressonância do Er na liga Ag:Er, tais como, um alargamento térmico da linha de ESR tipo Korringa, uma constante hiperfina característica e um valor de  $g$  isotrópico correspondente a um estado fundamental  $\Gamma_7$  de campo cristalino para o Er na Prata, foram encontrados em nossas experiências, consistentes com aquelas obtidas anteriormente por Chui e outros (1970).

Por outro lado, em filmes finos crescidos a partir da liga Ag:Er e com o campo magnético rosado num plano perpendicular ao plano do filme, a ressonância do Er mostrou as seguintes características adicionais: a) uma anisotropia no valor de  $g$ ; b) uma isotropia da largura de linha, dentro do erro experimental; e c) uma forma de linha isotrópica e simétrica, característica de filmes com espessura menor do que o "skin depth". Nossos resultados foram interpretados em termos de uma tensão planar induzida no filme devido aos diferentes coeficientes de expansão térmica entre este e o substrato, e analisados usando o formalismo da Hamiltoniana de interação spin-rede descrito por Calvo e outros (1974). O parâmetro trigonal de acoplamento órbita-rede de segunda ordem, foi extraído para a prata e encontrado consistente em magnitude com o parâmetro de segunda ordem de campo cristalino encontrado em metais hexagonais, mas com sinal oposto àquele predito pelo Modelo de Cargas Puntiformes (PCM). Acreditamos que o insucesso do PCM neste caso, evidencia a presença de um Estado Ligado Virtual (VBS) do tipo  $d$  ou  $p$ , o qual poderá contribuir significativamente para o valor deste parâmetro. Uma discussão dos efeitos do VBS sobre os parâmetros de campo cristalino será apresentada no Capítulo I, seção (I-6), desta tese. Pensamos, porém, que é necessário um cálculo detalhado dos parâmetros de acoplamento órbita-rede, levando em conta a blindagem devida aos elétrons do VBS e incluindo a interação destes com os elétrons  $4f$  da impureza, para se poder estimar as contribuições individuais de cada um destes efeitos sobre a ressonância do Er em filmes finos, tais como os de Ag:Er. Num trabalho subsequente de Barberis e outros (1978-c), em Filmes de Ag:Dy e que será publicado dentro em breve, foi demonstrado que o valor daquele parâmetro de acoplamento órbita-rede para o Dy, assim como o Er, tem sinal oposto àquele predito pelo PCM.

Continuando com as experiências nesta área, investigamos, desta feita, filmes finos de Au:Er crescido epitaxialmente sobre uma das faces (001) do NaCl, usado como substrato. As características principais de ressonância do Er nestes filmes, com exceção de uma anisotropia na largura de linha, a qual pode ser explicada em termos de uma distribuição não uniforme das deformações através do filme, são semelhantes às aquelas encontradas nos filmes de Ag:Er. No entanto, para os filmes de Au:Er, o sinal do parâmetro de acoplamento órbita-rede de segunda ordem foi encontrado em acordo com as previsões do PCM. Um estudo sistemático em filmes finos de Au:Er (001), Au:Er (111) bem como nos análogos de Ar:Er (Suassuna e outros, 1979) está sendo realizado atualmente no qual estamos investigando os efeitos de distribuições não uniformes de tensões através dos filmes. Investigações em filmes finos de Au e Ag diluídos com Yb, Dy e Gd foram iniciados recentemente por Gandra e outros (1979).

Publicamos, também, pela primeira vez, um estudo de ressonância dos íons de terra rara Cd, Dy e Er no metal de Cério (Ce). Os resultados aqui permitiram a extração dos parâmetros de interação de troca entre a impureza e os elétrons de condução, para o Gd, Dy e Er no  $\alpha$ -Ce, e mostram claramente que a ESR de impurezas poderá se constituir numa técnica muito útil ao estudo do difícil problema do Cério (Rettori e outros, 1978).

Em relação ao segundo tema, mencionado anteriormente, um vasto número de compostos intermetálicos foi investigado no nosso Laboratório, principalmente a partir de 1977.

Diversas categorias de compostos foram estudadas, tais como compostos intermetálicos não magnéticos, matrizes supercondutoras do tipo II e compostos paramagnéticos de Van Vleck. Ions de terras raras como os de Gd, Nd, Dy, Er e Yb foram largamente usados como impurezas diluídas.

O  $\text{Nd}^{3+}$  foi extensivamente investigado nas matrizes supercondutoras do tipo II,  $\text{CeRh}_2$ ,  $\text{ThRh}_2$  e  $\text{LaRh}_2$ . A ressonância do  $\text{Nd}^{3+}$  foi observada com um valor de g correspondente a um estado fundamental  ${}^4\Gamma_6$  de campo cristalino nestes três compostos, sendo que, nos dois primeiros, o espectro de ESR exhibe uma estrutura hiperfina resolvida no estado supercondutor, associada com os isótopos  ${}^{143}\text{Nd}$  e  ${}^{145}\text{Nd}$ . As características principais dos nossos resultados foram as seguintes: uma variação significativa na forma de linha e um deslocamento no valor de g, quando da passagem do estado normal para o supercondutor. A variação de g foi observado dependendo do campo magnético. As constantes hiperfinas para o  $\text{Nd}^{3+}$  no estado supercondutor destes compostos foram encontradas menores do que aquelas para o  $\text{Nd}^{3+}$  em isolantes ou mesmo no estado normal de outros compostos metálicos. Nossos dados experimentais no estado supercondutor foram discutidos em termos do mecanismo de pareamento dos elétrons de condução e do mecanismo de distribuição não homogênea de campo no estado supercondutor. Uma discussão detalhada deste estudo pode ser encontrada no trabalho de Barberis e outros (1978-b).

Recentemente, nós investigamos a ESR dos íons  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  numa vasta série de compostos intermetálicos cúbicos do tipo  $\text{AB}_2$ , onde B é um átomo de metal de transição pertencente ao grupo VIII da Tabela Periódica, tais como Ru, Pd, Ir e Pt; e A é um átomo não magnético como La, Y e Ce. Foram estudados da ordem de 20 sistemas e, com isto, nos foi possível estabelecer um quadro quase completo das propriedades de ressonância na série  $\text{AB}_2$ . A ressonância do  $\text{Nd}^{3+}$  nestes compostos é consistente com um estado fundamental  $\Gamma_6$  de campo cristalino e exhibe diversas linhas satélites correspondentes à estrutura hiperfina dos isótopos do Nd. Os espectros do Gd em amostras em pó exibem uma linha única e isotrópica.

O deslocamento de g e o alargamento térmico das linhas de ESR variam de uma matriz para outra e depen-

dem fortemente da posição do elemento de transição (B) na Tabela Periódica.

Uma correlação entre nossos resultados e aqueles obtidos anteriormente para o  $Gd^{3+}$  e  $Nd^{3+}$  em várias matrizes  $AB_2$ , nos permitiram demonstrar a existência de um comportamento sistemático na variação do deslocamento de  $g$  nestes compostos. Esta variação é explicada em termos, qualitativamente usando um modelo simples banda múltipla e alguns argumentos de estrutura de bandas, devidos a Orbach e outros (1978) e a Troper e outros (1978). A redução das constantes hiperfinas correspondentes aos isótopos  $^{143}Nd$  e  $^{145}Nd$ , encontrada nos compostos  $AB_2$  em relação àquelas em isolantes, foi atribuída ao mecanismo de auto-polarização dos elétrons-s, devido à interação de troca entre estes e os momentos localizados do Nd. Finalmente, a largura de linha do  $LaIr_2:Nd$  e  $LaRh_2:Nd$  exibe um desvio significativo da linearidade em altas temperaturas. O acréscimo exponencial da largura de linha nestes compostos foi atribuído à existência do estado excitado  $\Gamma_8$  do campo cristalino, separado de  $\Delta = (90 \pm 15)K$  do estado fundamental  $\Gamma_6$  e os dados experimentais aqui foram analisados em termos dos mecanismos de relaxação de Hirst (1969) e de Orbach (1961). Uma exaustiva análise dos resultados obtidos nos compostos  $AB_2$  foi feita por Barberis e outros (1978-c).

O estudo de íons de terra rara, S e não S, nos compostos paramagnéticos de Van Vleck se constitui no tema central desta tese, organizada como segue: No Capítulo I vamos recapitular alguns aspectos conhecidos da teoria da ressonância em metais, dispensando também certa atenção a diversos trabalhos experimentais que, de algum modo, contribuíram para o desenvolvimento dos conceitos fundamentais, inerentes a este vasto tema.

Nos dois Capítulos seguintes vamos apresentar, analisar e discutir, os resultados experimentais obtidos nos compostos de Van Vleck, seguindo a tradicional ma-

neira de classificar os íons de impureza em íons com estado fundamental não S e com estado fundamental S. O primeiro caso será tratado no Capítulo II e o segundo no Capítulo III. O aparato experimental utilizado no desenvolvimento deste trabalho será descrito suscintamente no Capítulo IV. Finalmente, as principais conclusões extraídas deste estudo, bem como as perspectivas geradas no que se refere a futuras investigações nestes e noutros compostos similares, serão abordados no Capítulo V.

## CAPÍTULO I

### ASPECTOS GERAIS DA TEORIA DA RESSONÂNCIA MAGNÉTICA EM METAIS

#### I-1. Introdução

Pretendemos apresentar neste capítulo um esboço, em termos simples, sem uma análise matemática detalhada, de alguns aspectos físicos revelados pelos diversos modelos convencionais que têm sido aplicados no estudo de ligas diluídas e compostos metálicos contendo elementos de transição e, especialmente, elementos das terras raras. Em particular, descreveremos os seguintes tópicos: momentos localizados em metais, interação de troca entre momentos localizados em metais e os elétrons de condução itinerantes com ênfase especial para os deslocamentos de  $g$  em relação ao seu valor em isolantes e para as larguras de linha de ressonância, resultantes desta interação. Os efeitos de campo elétrico cristalino em metais serão descritos em termos do Modelo de Cargas Pontuais (PCM) e do Modelo de Estados Ligados Virtuais (VBS), além de outros tópicos que serão eventualmente abordados.

Nesta secção introdutória, discutiremos alguns destes tópicos em estreita relação com alguns resultados experimentais de ESR, essencialmente, que de alguma maneira causaram impacto e vêm estimulando, até hoje, estudos tanto experimentais quanto teóricos, neste campo de pesquisa.

Na lista de tópicos precedente, bem como na discussão que se segue, a omissão de outros trabalhos igualmente relevantes se deve especialmente à existência de três artigos que apresentam uma extensa revisão geral dessa matéria, Peter e outros (1967), Orbach e outros (1973) e o mais recente de Taylor e outros (1975).

Esperamos que a presente discussão possa servir ao leitor como um ponto de partida para a avaliação de uma possível contribuição de nosso trabalho ao estudo de sistemas metálicos, através da técnica de ESR.

O estudo de impurezas magnéticas em matrizes metálicas pela técnica ESR teve seu início a aproximadamente 20 anos atrás, com os trabalhos de Owen e outros (1956), do Mn em Cu, Ag e Mg. Acreditamos que, àquela época, esse tipo de pesquisa se deparava com diversas dificuldades técnicas, inclusive muitas delas persistindo até hoje. A penetração da radiação de microondas é limitada pelo "skin depth", usualmente apenas poucos microns da superfície metálica. O número de spins que experimentam o campo de rádio frequência é, portanto, pequeno e como consequência a intensidade do sinal de ESR em matrizes metálicas é fraca na maioria dos casos. Concentrações relativamente altas de impurezas magnéticas acarretam ordenamento magnético a baixas temperaturas devido ao acoplamento spin-spin de longo alcance em metais e, por isso, não se constituem num método adequado para aumentarmos a intensidade do sinal. Ainda mais, a velocidade de relaxação de impurezas magnéticas em metais é muito rápida, conseqüentemente, as linhas de ESR aparecem geralmente largas (da ordem de 100 Gauss ou mais) exigindo amplitudes de modulação altas para sua detecção no intervalo típico de temperatura entre a do hélio líquido e 50K. Por estas razões, dentre outras, o estudo de ESR em matrizes metálicas diluídas com impurezas magnéticas, requer o uso de Espectrômetros extremamente sensitivos. Conseqüentemente, não foi possível a primeira observação da ressonância magnética eletrônica em metais antes de 1955.

Por outro lado, o "skin depth" apropriado para a Ressonância Magnética Nuclear (NMR) em metais é mais profundo do que para ESR e o acoplamento de longo alcance dos núcleos é mais fraco do que para elétrons em metais. Isto possibilita o estudo do NMR em metais a altas concentrações de impurezas. Daí ter sido a NMR em metais observada

antes da ESR. De fato, já em 1950 Knight observava que a frequência de ressonância do  $\text{Cu}^{63}$  no cobre metálico era da ordem de 0.23 por cento mais alta que no composto  $\text{CuAl}$  diamagnético, ambas as ressonâncias ocorrendo no mesmo valor de campo magnético. Estudos posteriores mostraram por sua vez que este fenômeno, agora conhecido como deslocamento de Knight (Knight Shift) era comum a todos os metais. Foi também observado que a largura de linha de NMR crescia linearmente com a temperatura. Estes fenômenos foram cuidadosamente analisados e explicados adequadamente, considerando-se uma interação de contato hiperfina entre o momento magnético e os elétrons de condução. A Hamiltoniana de interação hiperfina é da forma  $a\vec{I}\cdot\vec{S}$ , onde (a) é a constante hiperfina  $\vec{I}$  é o momento nuclear e  $\vec{S}$  o spin do elétron de condução. Korryngra mostrou que a relaxação da NMR em metais (linearmente proporcional à temperatura) podia ser interpretada em termos dessa interação e demonstrou a existência de uma relação entre o deslocamento de Knight ( $\Delta H/H$ ) e o tempo de relaxação ( $T_1$ ), conhecida em NMR como relação de Korryngra (Korryngra, 1950):

$$T_1 (\Delta H/H)^2 = (K/\pi k_B T) \cdot (1/g^2) \quad (\text{I-1.1})$$

O sucesso do modelo de interação de contato local na NMR em metais, levou Zener (1956) e depois Kasuya (1956) a proporem uma teoria de interação de troca entre o spin do íon de impureza e os elétrons de condução da matriz para o caso de ligas diluídas. Eles argumentaram que tal interação deveria resultar numa polarização uniforme dos elétrons de condução e, como resultado, o spin da impureza experimentaria um campo magnético efetivo, conseqüentemente, era de se esperar um deslocamento da posição da linha de ESR (deslocamento de g). Além disso, devido ao acoplamento de troca, o spin do íon da impureza relaxaria mediante o espalhamento com os elétrons de condução. Então, era de se esperar, também, uma largura de linha de ESR linearmente dependente da temperatura, resultado similar àquele de Korryngra, para a NMR em metais. Todavia, os valores de g observados

por Owen e outros (1956, 1957) nos sistemas Cu:Mn, Ag:Mn e Mg:Mn, foram encontrados muito próximos do valor de  $g = 2$  do íon  $Mn^{2+}$  em cristais iônicos. De acordo com a teoria de Zener e Kasuya, esperava-se um deslocamento de  $g$  maior do que o observado experimentalmente.

Em 1957, Yosida estendeu a teoria de Ruderman e Kittel (1954) sobre o efeito de blindagem dos elétrons de condução para a ESR, modificando as funções de onda destes elétrons e considerando a interação da troca entre eles e os íons de impureza. Como resultado, ele mostrou que a polarização dos elétrons de condução eram localizados sobre os sítios da impureza, resultando um deslocamento de  $g$  independente da temperatura. Mesmo assim, os resultados calculados por Yosida, embora consistentes, resultaram maiores do que aqueles obtidos experimentalmente por Owen e outros.

Coube a Hasegawa (1959) desenvolver aquele que seria mais tarde considerado como o primeiro tratamento compreensivo do problema de ressonância de impurezas magnéticas em metais. Reconheceu Hasegawa que as impurezas magnéticas deveriam ser consideradas não como entes independentes, apenas perturbados fracamente pelos elétrons de condução, mas, em vez disso, que suas respectivas magnetizações seriam acopladas pela interação de troca. Ele propôs um par de equações fenomenológicas, tipo Bloch, acoplados, para descrever conjuntamente o movimento do momento magnético da impureza local e do elétron de condução. Resolvendo estas equações no seu "caso-B", Hasegawa demonstrou que, quando a razão da relaxação elétron de condução - momento local ( $\delta e_i$ ) for muito mais rápida que a razão de relaxação elétron de condução - rede ( $\delta e_L$ ) e ainda, quando a razão de relaxação direta da impureza magnética para a rede ( $\delta i_L$ ) for muito menor que todas as outras razões ( $\delta i_L \ll \delta e_i, \delta e_L, \delta e_i$ ), o que parece ser uma consideração experimentalmente válida, então seria obtido um engarrafamento (bottleneck effect) na ressonância. Nestas condições extremas, os deslocamentos de  $g$  para um sistema de spins acoplados e com o mesmo valor de  $g$ ,

se cancelariam devido à interação de troca. Fisicamente, tal situação significa uma interação de troca tão forte que os dois tipos de spins (de impurezas e dos elétrons de condução) estão fortemente acoplados não podendo exercer torque um sobre o outro. Neste caso, então, não se pode esperar um deslocamento de g.

Hasegawa mostrou igualmente que um momento local com  $g_s = 2$  e na presença de engarrafamento, deveria relaxar para a rede via os elétrons de condução a uma razão:

$$\delta\omega = \frac{\delta_{eL}}{\delta_{ei} + \delta_{eL}} \delta\omega_{\text{Korringa}} \quad (\text{I-1.2})$$

onde  $\delta_{eL} = 1/T_{eL}$  e  $\delta_{ei} = 1/T_{ei}$  são, respectivamente, a razão de relaxação elétron de condução - rede e elétron de condução - momento localizado.

$$\delta\omega_{\text{Korringa}} = \frac{\pi}{\hbar} |J\eta(E_F)|^2 K_B T \quad (\text{I-1.3})$$

é a razão de Korringa derivada em analogia com NMR, com o acoplamento de troca (J) substituindo o acoplamento hiperfino e com a Hamiltoniana de troca escrita na forma  $\vec{J}\vec{S}\cdot\vec{s}$ , onde  $\vec{S}$  é o spin de íon de impureza e  $\vec{s}$  o spin do elétron de condução.  $\eta(E_F)$  é a densidade de estados por átomo no nível de Fermi.

A equação (I-1.2) mostra que, no caso de engarrafamento, quando  $\delta_{ei} \gg \delta_{eL}$ , a largura de linha aparece reduzida em relação à verdadeira largura de linha de Korringa, expressa pela equação (I-1.3). Fisicamente, a largura de linha de Korringa reflete uma medida da razão de transferência de energia do íon da impureza localizado para os elétrons de condução. Portanto, se a velocidade de relaxação destes para a rede ( $\delta_{eL}$ ) for muito lenta, a energia pode ser

transferida de volta para a impureza magnética, via a interação de troca. Neste caso, o mecanismo de Korringa torna-se inefetivo, ocorrendo a redução da largura da linha, de acordo com a equação (I-1.2).

A teoria de Hasegawa prevê ainda no seu "caso-B" e nas mesmas condições estabelecidas acima, uma redução do deslocamento de g, que pode ser expressa pela relação:

$$\Delta g = \Delta g_0 \frac{\delta_{eL}^2}{(\delta_{ei} + \delta_{eL})^2} \quad (I-1.4)$$

onde o valor de  $\delta_{ei}$  é dado pela fórmula de Overhauser (1953),  $\Delta g_0$  é o deslocamento de g devido a interação de troca e na ausência de engarrafamento (o deslocamento de Yosida) dado pela equação (I-3.17). Foi omitido na eq. (I-1.4) o termo  $\gamma\lambda\chi_s H$ , responsável pelos efeitos dinâmicos.

A situação descrita acima foi considerada como sendo a responsável pelas propriedades de ressonância magnética daquelas ligas metálicas diluídas, observadas por Owen e outros (1956, 1957).

A busca de novos resultados que permitissem uma melhor compreensão da ESR em metais, foi intensificada, especialmente a partir de 1966. Alguns autores como Cowan e outros (1967), Okuda e outros (1967) e Gossard e outros (1968), repetiram a experiência com a liga Cu:Mn a baixas concentrações de impureza (0.16% - 2%), obtendo resultados semelhantes aos anteriores. Eles observaram um valor de  $g = 2.013$ , independente da temperatura e concentração. Entretanto, a razão da variação da largura de linha com a temperatura, foi encontrada aumentando com o decréscimo da concentração. Estes resultados apareceram consistentes com o modelo de Hasegawa para um sistema no regime de engarrafamento. No entanto, não foi observada a estrutura hiperfina do  $Mn^{2+}$ . Geschwind (1966) observou, pela primeira vez, a ESR de um monocristal Cu:Mn e seus resultados foram, mais uma vez, consistentes com os anteriores em policristal, não

se registrando a presença da estrutura hiperfina do  $Mn^{2+}$ . Gossard e outros (1968), realizaram um estudo sistemático na diluída Ag:Mn, introduzindo um segundo tipo de impureza (Zn, Ga, Pt, Au) nesta liga. A razão de variação da largura de linha com a temperatura, aumentou com a adição do segundo tipo de impureza. A explicação para este fenômeno foi a de que, na presença da segunda impureza, os elétrons de condução relaxariam mais rapidamente para a rede, rompendo, assim, o engarrafamento. Obviamente, concluíram que Ag:Mn é um sistema engarrafado. Resultados similares foram obtidos nas ligas diluídas Mg:Mn por Collings e outros (1962) e Au:Mn e Pd:Mn por Shaltiel e outros (1964-a).

Outro íon com estado fundamental-S estudado extensivamente a partir de 1962, foi o  $Gd^{3+}$ . Peter e outros (1962), observaram um deslocamento de  $g$  e uma largura de linha dependente da temperatura para o  $Gd^{3+}$  diluído nas ligas PdRh e PdAg. Eles mostraram que os resultados obtidos estavam consistentes com aqueles previstos pela teoria de Yosida (1957).

A ressonância de Gd em compostos intermetálicos começou a ser estudada igualmente a partir de 1964 por diversos pesquisadores, entre os quais Shaltiel e outros (1964-b) e Davidov e outros (1968). Davidov e outros (1968) estudando compostos como  $LaRu_2:Gd$  encontraram para altas concentrações (3% - 10%) de Gd, um valor de  $g$  significativamente dependente da temperatura, da concentração e do campo magnético, e explicaram estes resultados em termos de um modelo de Hasegawa modificado pela inclusão de efeitos dinâmicos e de interação.

O efeito do campo cristalino sobre momentos localizados em metais, foi pela primeira vez observado em estudos de ESR por Griffiths e Coles em 1966. Esta foi também a primeira observação da ressonância de um íon com estado fundamental não S em metais. O sistema estudado foi a liga diluída Ag:Er, e os resultados de Griffiths e Coles (1966) foram interpretados em termos de um estado fundamental dubleto ( $\Gamma_7$ ) para o íon  $Er^{3+}$  ( $^4I_{15/2}$ ). Burr e Orbach

(1967) observaram, pela primeira vez, num monocristal de Mg:Er, uma ressonância anisotrópica no estado metálico, característica de um estado fundamental ( $\Gamma_7$ ) de campo cristalino distorcido axialmente, para o íon de Er. Na análise de seus resultados, determinaram o valor da constante de acoplamento de troca entre o momento localizado ( $\text{Er}^{3+}$ ) e os elétrons de condução na liga Mg:Er.

Em 1970, Chui e outros observaram pela primeira vez a estrutura hiperfina em ligas metálicas diluídas usando a técnica de ESR no sistema Ag:Er. Neste trabalho foram estabelecidos alguns critérios para a observação deste fenômeno num metal no regime de engarrafamento ou não. Num estudo posterior, Tao e outros (1971-a) observaram a estrutura hiperfina nos sistemas Au:Er e Au:Yb. Em ambos os casos, foi encontrado um valor da constante hiperfina maior que o valor encontrado em isolante. Esta diferença foi atribuída à polarização de spins dos elétrons de condução. O parâmetro de acoplamento de troca foi extraído a partir do deslocamento de  $g$  e do alargamento térmico da linha de ESR. As contribuições atômica e de mistura covalente ao parâmetro de troca, em ambas as ligas foram separadas.

A observação da estrutura hiperfina nos sistemas acima, suscitou de pronto a seguinte questão: Por que ela não foi observada no Cu-Mn ou nos sistemas análogos, mesmo a baixas concentrações de Mn e com linhas finas, se experiências de orientação nuclear, como a de Cameron e outros (1966) e de Endor, Okuda e outros (1969), indicavam uma estrutura hiperfina do Mn em torno de 42 Gauss? Chui e outros (1970) esboçaram uma resposta a esta questão em termos do efeito de contração (narrowing) do espectro hiperfino via o acoplamento de troca na presença de um engarrafamento na ressonância.

Barnes e outros (1971) generalizaram as equações tipo Bloch de Hasegawa para incluir a interação hiperfina de um momento localizado num metal. Foi mostrado que, no caso de um acoplamento de troca muito fraco, o espectro

hiperfino deveria possuir, em metais, as mesmas características que em isolantes. Mas, para um acoplamento de troca forte, tal que  $\delta_{ei} \gg \delta_{eL}$  e  $\omega_{hf} \ll \delta_{ie}$ , onde  $\omega_{hf}$  é a frequência eletrônica de separação hiperfina, deveria ocorrer um intenso engarrafamento e, como consequência, o espectro hiperfino deveria contrair-se chegando mesmo a colapsar numa única linha. Este seria o caso de Cu:Mn e Ag:Mn. Davidov e outros (1972) do grupo de UCLA (University of California, Los Angeles) observaram, pela primeira vez, a ressonância de um estado fundamental quarteto (anisotrópico) de campo cristalino num cristal. Até então, as ressonâncias observadas correspondiam a dubletos fundamentais de Kramer. Foi usado um monocristal de Au:Dy e observadas duas linhas anisotrópicas, as quais foram atribuídas a um estado fundamental quarteto ( $\Gamma_8$ ). Os dados obtidos em Au:Dy foram interpretados em termos dos parâmetros de campo cristalino com  $B_4/B_6 = 1.300$ , um valor muito maior que  $B_4/B_6 \leq 340$  deduzido do trabalho de Hirst e outros (1968) para o sistema análogo Ag:Dy. Esta diferença foi atribuída pelos autores a uma largura do nível virtual-d muito maior na prata, reduzindo a contribuição ao parâmetro  $B_4$ , devido à blindagem dos elétrons-d no sistema Ag:Er. A largura da linha mais intensa, variando quase que linearmente com a temperatura, foi usada para deduzir o parâmetro de troca ( $J_{sf}$ ) no sistema Au:Dy. Num trabalho posterior, Devine e outros (1972-a, 1973-a), observaram igualmente um quarteto fundamental ( $\Gamma_8$ ) num monocristal de Pd:Dy.

Davidov e outros (1973-a) mediram pela primeira vez a razão de relaxação momento localizado-elétrons de condução ( $\delta_{ie}$ ) a alta temperatura (acima daquela do hélio líquido). Eles observaram que a dependência da largura de linha com a temperatura na liga Au:Er afastava-se da linearidade com o aumento de T, indicando a existência de termos de mistura entre o dubleto fundamental ( $\Gamma_7$ ) e o primeiro estado excitado de campo cristalino, um quarteto ( $\Gamma_8$ ). O comportamento da largura de linha permitiu que se extraísse a energia de separação,  $\Delta$ , entre os dois estados.

Nós voltaremos a este importante assunto em secção posterior, que trata de efeitos de campo cristalino.

Os importantes resultados advindos do estudo de íons não-S em ligas metálicas estimularam diversos grupos de pesquisa no estudo de íons de terras raras não-S em compostos intermetálicos. Devine e outros (1973-b) do Grupo de Genebra, analisaram os efeitos de campo cristalino sobre o Er e Dy no composto intermetálico  $YAl_2$  e estabeleceram um estado fundamental de campo cristalino ( $\Gamma_7$ ) para ambos os íons nesta matriz, em contradição com resultados de difração de neutrons que sugeriam neste caso um estado fundamental triplete ( $\Gamma_8$ ).

Em 1974, Davidov e outros, usando a técnica de ESR, estudaram os íons não-S ( $Ce^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ ,  $Er^{3+}$  e  $Yb^{3+}$ ) em diversos compostos intermetálicos. Destacamos aqui os resultados obtidos para o Er nos monocristais LaSb, LaBi, LuSb e LuBi. Foram observadas linhas de ressonância altamente anisotrópicas, as quais puderam ser interpretadas assumindo um estado fundamental quarteto ( $\Gamma_6$ ) para o  $Er^{3+}$  nestes compostos. A ressonância do  $Ce^{3+}$  foi pela primeira vez observada numa matriz metálica, LaSb, com um valor de g correspondente a um dubleto fundamental ( $\Gamma_7$ ). O  $Yb^{3+}$  e  $Dy^{3+}$  foram observados no composto LaSb, ambos com um dubleto fundamental ( $\Gamma_6$ ). Os resultados obtidos nesta série de compostos intermetálicos, revelaram a consistência em sinal (positivo) dos parâmetros de quarta e sexta ordem do campo cristalino, com respeito às previsões do Modelo de Cargas Pontuais.

Gostaríamos de finalizar esta secção introdutória, mencionando algumas experiências recentes que indicam as perspectivas da ressonância magnética vir a ser usada no futuro próximo como um instrumento valioso na pesquisa de metais supercondutores.

A ESR de um momento localizado num estado supercondutor, foi observada pela primeira vez por Al'tshuler

e outros (1972), mas as primeiras experiências nas quais o deslocamento de  $g$  e a largura de linha puderam ser estudadas em função da temperatura foram aquelas de Rettori e outros (1973-a), no  $\text{LaRu}_2:\text{Gd}$ , e de Engel e outros (1973) nos sistemas  $\text{CeRu}_2:\text{Gd}$  e  $\text{LaRu}_2:\text{Gd}$ , ambos supercondutores do tipo II. Estas experiências foram realizadas independentemente e em cada um destes sistemas foram observadas uma redução no deslocamento de  $g$  e um acréscimo no alargamento térmico da linha de ressonância do Gd, quando da passagem do estado normal para o supercondutor. É um fato bem conhecido que as propriedades de ressonância magnética de um momento localizado em supercondutores de tipo II podem ser afetadas significativamente por dois mecanismos, Baberschke (1976):

a) O mecanismo de pareamento associado com a redução da susceptibilidade de spin. No arcabouço do modelo de Anderson (1959) e no limite  $\xi_0 > \ell_{SO}$ , a redução da susceptibilidade de spin em  $T = 0$  é expressa na forma:

$$\frac{\chi_n - \chi_s(0)}{\chi_n} = \frac{\eta_n - \eta_s(0)}{\eta_n} = 2 \ell_{SO} / \pi \xi_0 \quad (\text{I-1.5})$$

onde  $\chi$  é a susceptibilidade dos elétrons de condução,  $\eta$  é a densidade de estados no nível de Fermi (os índices  $n$  e  $s$  se referem aos estados normal e supercondutor, respectivamente),  $\ell_{SO} = V_F \zeta_{SO}$  e  $\xi_0$  são, respectivamente, os comprimentos de coerência de spin-órbita e supercondutividade. De acordo com a eq. (I-1.5), o mecanismo de formação de pares no estado supercondutor muda todas as propriedades do estado normal que dependam da susceptibilidade dos elétrons de condução, tais como o deslocamento de  $g$ , os tempos de relaxação, conseqüentemente, a largura da linha e a constante hiperfina.

b) O segundo mecanismo é a distribuição inhomogênea de campo magnético no estado de VORTEX nos supercondutores do tipo II, Orbach (1974) e Redfield (1967).

Espera-se que este mecanismo alargue a linha de ressonância, modifique sua forma e desloque o valor de  $g$  em relação ao estado normal. De fato, estes efeitos foram observados nas experiências de Rettori e outros (1973-a) e Engel e outros (1973). Ainda mais, Rettori e outros puderam estimar a razão de relaxação via o espalhamento spin-órbita ( $1/\tau_{SO}$ ) a partir dos dados de ESR e do comportamento reentrante do campo crítico superior  $H_{C2}$ . No  $CeRu_2:Gd$ , os resultados de Engel e outros indicam a dependência do deslocamento de  $g$  com o campo magnético externo, mostrando, de maneira clara, que o deslocamento extra do valor de  $g$  no estado superconductor depende da forma como se distribui o campo interno.

Conforme mencionamos no preâmbulo desta tese, nós observamos (pela primeira vez) a ressonância de um íon com estado fundamental não-S ( $Nd^{3+}$ ) no estado superconductor dos compostos  $CeRu_2$ ,  $ThRu_2$  e  $LaRu_2$ . Nossos resultados são de um modo geral similares àqueles obtidos previamente, nos sistemas análogos com Gd: uma variação significativa do valor de  $g$  e da forma de linha, especificamente no  $CeRu_2:Nd$ , foi observada quando passamos do estado normal para o superconductor. Estes resultados foram discutidos em termos dos dois mecanismos citados acima (formação de pares e distribuição inomogênea de campo no estado superconductor).

Infelizmente, como explicamos no preâmbulo, o grande alargamento térmico das linhas de ressonância não nos permitiu medir com precisão a constante hiperfina do  $Nd^{3+}$  no estado normal destes compostos, dificultando no momento uma discussão mais realística dos possíveis efeitos advindos dos mecanismos de formação de pares e distribuição inomogênea de campo, sobre as constantes hiperfinas. Esperamos poder comparar, futuramente, a constante hiperfina nos estados normal e superconductor do sistema  $ThRu_2:Nd$ , por exemplo, realizando medidas nas bandas X e Q de frequência, a baixa temperatura. As propriedades superconductoras deste composto são tais que, na banda X,  $H_0 < H_{C2}$  (estado superconductor) e na banda Q,  $H_0 > H_{C2}$  (estado normal), onde  $H_0$  é o campo de ressonância do íon  $Nd^{3+}$ .

Finalmente, a formulação teórica e os resultados experimentais disponíveis, no que se refere à ressonância magnética em supercondutores, são ainda por demais escassos, porém, são indicadores de que esta técnica poderá, num futuro próximo, se constituir num instrumento valioso para o estudo do problema importante, mas ainda não resolvido, dos metais supercondutores.

Nas secções complementares deste capítulo, serão discutidos mais especificamente aspectos teóricos do ESR em metais, alguns já mencionados ligeiramente ao longo desta secção. Na secção I-2, o modelo de Anderson, definindo os critérios para se estabelecer um momento localizado num metal, será resumidamente revisado. A interação entre momentos localizados e elétrons de condução será discutida na secção I-3, com ênfase especial para o deslocamento de fator  $g$ , baseado nas teorias de Yosida (1957) e Kondo (1962-a). Os efeitos desta interação sobre a largura de linha de ESR serão discutidos na secção I-4. Finalmente, nas secções I-5 e I-6, apresentaremos uma revisão dos efeitos de campo elétrico cristalino à luz do modelo iônico e do modelo de estados ligados virtuais (VBS).

## I-2. Momentos Localizados em Metais - O Modelo de Anderson

A referência a momentos localizados aparece sempre quando discutimos as diversas propriedades de ligas diluídas e compostos intermetálicos dopados com impurezas magnéticas. Entendemos um momento magnético localizado como sendo aquele momento associado ao átomo de impureza que apresenta um grau de liberdade de spin produzindo, conseqüentemente, uma dependência com a temperatura do tipo Curie-Weiss na susceptibilidade magnética, a altas temperaturas.

Numa primeira análise, parece razoável admitirmos que um íon magnético dissolvido numa matriz metálica deva sempre exibir um momento magnético, mas isto nem sempre ocorre. Clogston e outros (1962), por exemplo, realizaram uma experiência de susceptibilidade magnética usando o ferro dissolvido em vários metais de transição e ligas. Os resultados desta experiência estão ilustrados na Figura 1. Como pode ser visto, o ferro apresenta em alguns casos momento bem definido e noutros não apresenta momento algum. Porém, em ambos os casos é produzido um estado localizado, o qual pode ser observado através de seus efeitos sobre propriedades físicas, tais como resistividade elétrica, calor específico e potência termoelétrica, entretanto, este estado localizado pode exibir ou não um momento magnético localizado. Portanto, para uma análise e compreensão de resultados experimentais relacionados com ligas metálicas diluídas e compostos intermetálicos, é necessário entender os mecanismos envolvidos na formação de momentos magnéticos localizados. Isto será discutido ligeiramente a seguir, à luz do modelo de Anderson.

A inabilidade das teorias até então existentes, em explicar adequadamente as propriedades de certas ligas diluídas como aquelas distinguidas acima (o aparecimento inesperado de momento localizado quando a concentração de elétrons variava somente alguns poucos por cento em

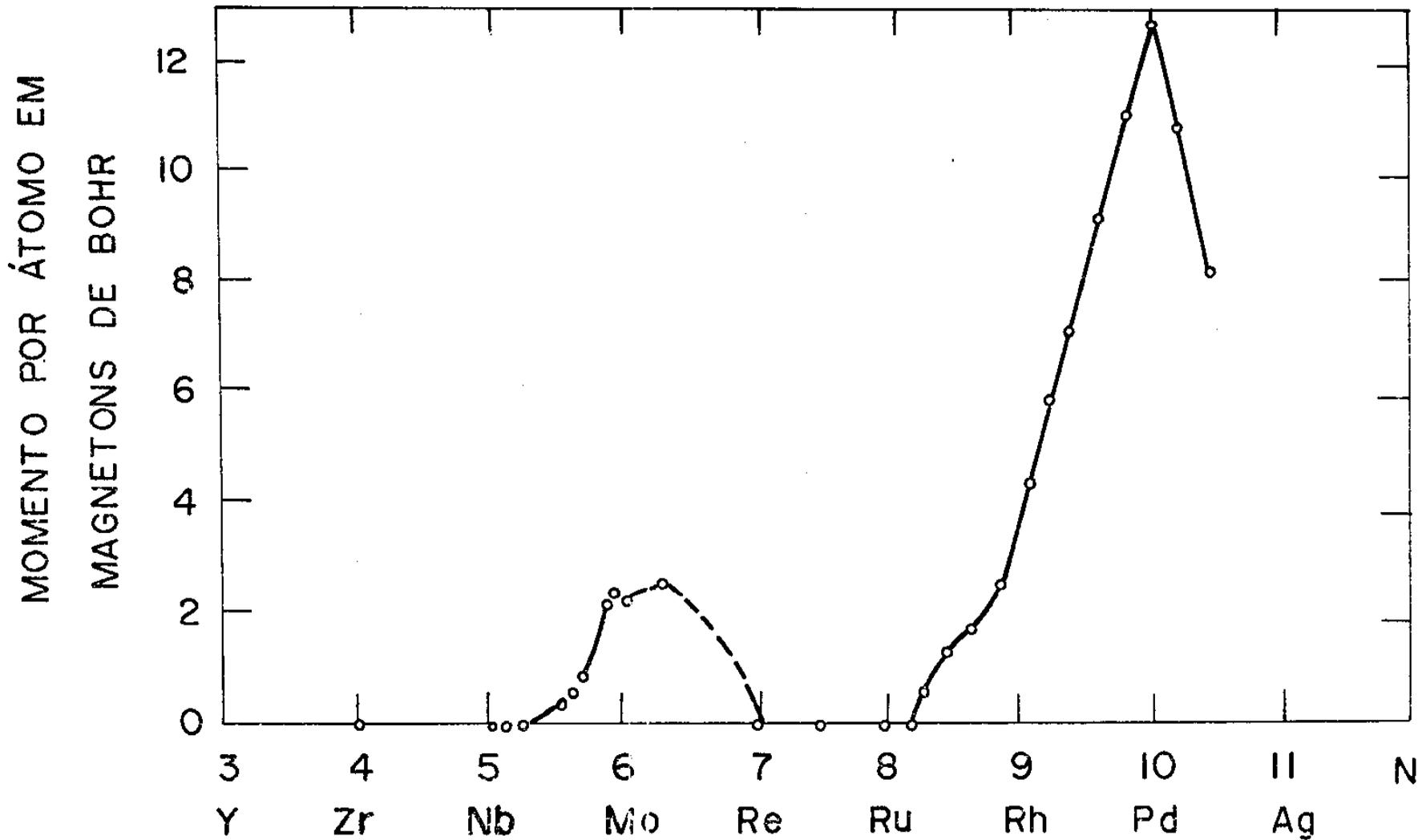


FIGURA 1. Momento magnético em magnétons de Bohr de um átomo de ferro dissolvido em vários metais de transição e ligas como uma função da concentração de elétrons (Clogston e outros, 1962).

ligas diluídas com ferro e o aparecimento de um número não inteiro de magnêtons de Bohr de momento magnético) levou Anderson, em 1961, a estudar este problema.

A situação física é aquela na qual o íon de impureza dissolvido na rede metálica, produz uma perturbação à qual os elétrons de condução do metal tentam encobrir. Como efeito, aparece uma polarização dos elétrons de condução da rede na vizinhança da impureza. Deste modo, a impureza e a polarização eletrônica associada compreendem o estado localizado.

O modelo de Anderson (1961) considera um íon de impureza com um elétron no nível d (ou f) e uma banda de condução de caráter tipo-s. Ele considera a Hamiltoniana seguinte:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_A = & \sum_{K,\sigma} \epsilon_K C_{K\sigma}^* C_{K\sigma} + E(C_{d+}^* C_{d+} + C_{d-}^* C_{d-}) + U C_{d+}^* C_{d+} C_{d-}^* C_{d-} + \\ & + \sum_{K,\sigma} V_{dK} (C_{K\sigma}^* C_{K\sigma} + C_{d\sigma}^* C_{d\sigma}) \end{aligned} \quad (I-2.1)$$

onde,  $\epsilon_K$  é a energia do estado do elétron livre, não perturbado, de momento K;  $n_{K\sigma} = C_{K\sigma}^* C_{K\sigma}$  é o operador número de ocupação para um elétron com momento K e spin  $\sigma$ .  $C_{K\sigma}^*$  e  $C_{K\sigma}$  são os respectivos operadores de criação e destruição. No segundo termo, E é a energia de um estado d (ou f) não perturbado e que é considerado localizado por hipótese. O terceiro termo desta Hamiltoniana é a energia repulsiva entre as funções d (ou f). U é, formalmente, a auto-energia de troca do estado d (ou f) bem como a interação de Coulomb deste estado com um elétron de spin para cima e outro de spin para baixo. As energias do estado d, não perturbado, estão representadas por bandas bem reduzidas na Figura 2. O quarto termo constitui a parte essencial da Hamiltoniana (I-2.1). É a interação s - d (ou s - f) entre os elétrons da impureza e os elétrons de condução da matriz. Esta interação representada por  $V_{dK}$  mistura os estados d e K e será discutida mais adiante.

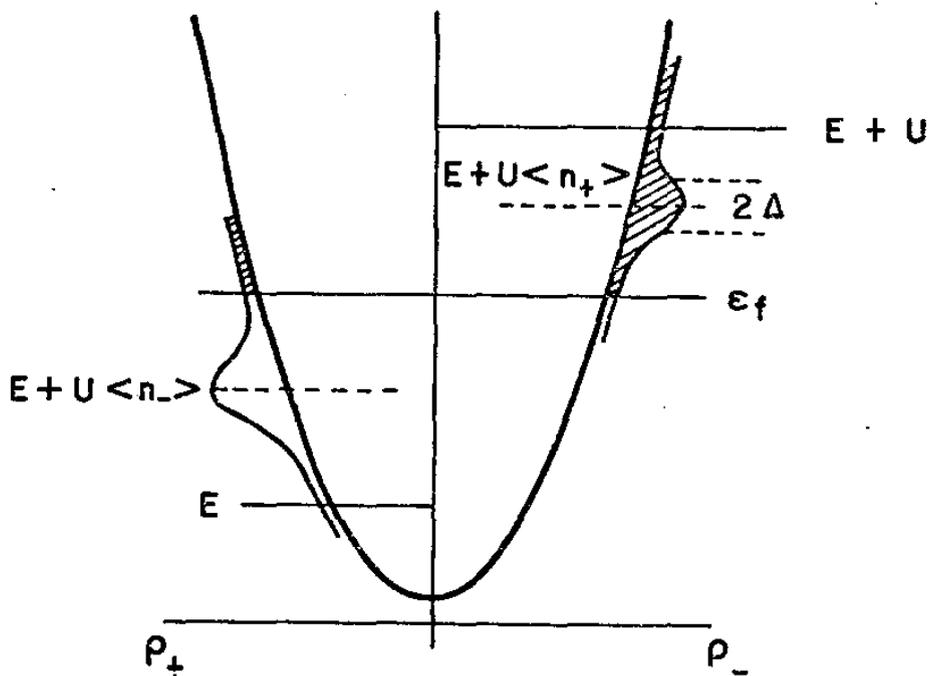


FIGURA 2. Distribuições de densidades de estados no caso magnético. As protuberâncias em  $E + U \langle n_- \rangle$  e  $E + U \langle n_+ \rangle$ , representam os "estados virtuais - d" com largura  $2\Delta$ , para spin up e spin down, respectivamente. Os números de ocupação de elétrons,  $\langle n_+ \rangle$  e  $\langle n_- \rangle$ , para estes níveis podem ser computados da área das porções não sombreadas abaixo do nível de Fermi (Anderson, 1961).

O operador de perturbação do elétron de condução é definido como:

$$C_{n\sigma}^* = \left( \sum_K \langle n|K \rangle_{\sigma} C_{K\sigma}^* \right) + \langle n|d \rangle_{\sigma} C_{d\sigma} \quad (\text{I-2.2})$$

e as equações de movimento para estes operadores,

$$[H_A, C_{n\sigma}^*]_{AV} \phi_0 = \epsilon_{n\sigma} C_{n\sigma}^* \phi_0,$$

fornecem as equações de movimento para as quantidades  $\langle n|K \rangle_{\sigma}$  e  $\langle n|d \rangle_{\sigma}$  na aproximação de Hartree-Fock. Uma solução destas equações pelo método da função de Green leva à evolução do termo de mistura  $|\langle n|d \rangle_{\sigma}|^2$ , do estado  $d_{\sigma}$  com os estados perturbados dos elétrons de condução.

Segundo Anderson (1961), o número de elétrons  $d$  com spin  $\sigma$  é dado pelo par de equações auto-consistentes seguinte:

$$\begin{aligned} \langle nd_+ \rangle &= (1/\Pi) \cotg^{-1} (E - \epsilon_F + U \langle nd_- \rangle) / \Delta & e \\ \langle nd_- \rangle &= (1/\Pi) \cotg^{-1} (E - \epsilon_F + U \langle nd_+ \rangle) / \Delta & (\text{I-2.3}) \end{aligned}$$

onde  $\epsilon_F$  é a energia de Fermi e  $\Delta$  é o "parâmetro de largura" do "estado virtual", definido por:

$$\Delta = \Pi \langle V_{dK}^2 \rangle_{av} \eta(\epsilon) \quad (\text{I-2.4})$$

$\eta(\epsilon)$  é a densidade de estados de elétrons de condução. Os estados caracterizados por esta solução estão representados na Figura 2 pelas protuberâncias que ocorrem em

$$E + U \langle n_- \rangle \quad e \quad E + U \langle n_+ \rangle$$

e descrevem a mistura do estado  $d$  na banda de condução. Os dois "estados virtuais" estão mostrados nessa Figura 2 em termos de suas distribuições dadas por:

$$\rho_{d\sigma}(\epsilon) = (1/\pi) \Delta / [(\epsilon - E_0)^2 + \Delta^2] \quad (\text{I-2.5})$$

Ainda mais, a energia de Fermi está situada da maneira tal que  $\langle n_- \rangle \neq \langle n_+ \rangle$ , caracterizando uma solução típica de um caso magnético.

Notamos que, de acordo com as eqs. (I-2.3), o número de ocupação do estado com spin para baixo,  $\langle nd_- \rangle$ , depende do número de ocupação do estado com spin para cima  $\langle nd_+ \rangle$ , e vice-versa. Introduzindo o parâmetro  $Y = U/\Delta$  (razão entre a integral de Coulomb e a largura do estado virtual) veremos o seguinte: quando  $U$  cresce, esta razão também cresce e os estados virtuais movem-se separadamente em energia (para longe um do outro) tal que a tendência de uma repulsão Coulombiana grande é localizar o momento magnético. Por outro lado, se o termo de mistura,  $V_{dK}$ , dos estados  $d$  com os elétrons de condução for grande, a largura  $\Delta$  (eq. I-2.4) resulta grande, estendendo os estados  $d_\sigma$  sobre um intervalo muito amplo de energia. Então, um estado  $d_{\sigma+}$  inicialmente ocupado, penetra acima do nível de Fermi e será parcialmente desocupado, enquanto que um estado  $d_{\sigma-}$ , inicialmente desocupado, penetra abaixo do nível de Fermi e torna-se parcialmente ocupado. Deste modo, a mistura covalente dos estados de elétrons livres com os estados  $d_\sigma$  tende a igualar as populações dos estados com spin para baixo e spin para cima. Então, há um redução do momento magnético. No caso limite, onde  $\langle nd_+ \rangle = \langle nd_- \rangle$ , não é possível manter o momento e, neste caso, o estado é não-magnético.

Podemos resumir o que foi dito acima, da seguinte maneira: a essência do modelo de Anderson resume-se em considerar a interação entre os elétrons da impureza e os elétrons de condução da matriz. Na aproximação de Hartree-Fock, um spin localizado,  $\sigma$ , experimenta um campo efetivo  $U\langle n_{-\sigma} \rangle$ . Quando não existe a interação (elétrons da impureza - elétrons de condução)  $\langle n_{d-} \rangle = 0$  e  $\langle nd_+ \rangle = 1$ .

Na presença desta interação haverá uma certa mistura entre as funções de onda dos elétrons de condução da matriz e aquelas dos elétrons da impureza e, conseqüentemente, os estados acessíveis a elétrons de impureza tornam-se acessíveis também a elétrons da matriz e vice-versa. A mistura ocasiona a presença de alguma densidade de elétrons no nível de spin para baixo, inicialmente desocupado. Na aproximação de Hartree-Fock, isto leva a uma variação no campo efetivo "visto" pelos elétrons localizados:  $0 \rightarrow U\langle n_- \rangle$ ;  $U \rightarrow U\langle n_+ \rangle$ .

Outro efeito da mistura covalente é transformar os níveis locais, inicialmente bem definidos, numa banda de estados, desde que a mistura aumenta o número de estados acessíveis a ambos os tipos de elétrons de condução e da impureza. Assim sendo, em vez de falar destes elétrons como entidades completamente isoladas, devemos falar de estados "misturados".

Os efeitos da mistura estão ilustrados na Figura 2: para o caso magnético,  $\langle n_- \rangle \neq \langle n_+ \rangle$ .

Finalizando, gostaríamos de apresentar algumas ordens de grandeza encontradas na literatura para dois casos específicos: íons do grupo do ferro e íons de terras raras. No primeiro caso,  $U$  é da ordem de 10eV e  $\langle V_{dK} \rangle \sim (2 - 3)eV$  e, devido à ampla variação da densidade de estados entre os metais de transição, a largura dos estados  $d$ ,  $\Delta = \pi \langle V_{dK}^2 \rangle \eta(\epsilon)$ , varia entre 2 e 5eV. Isto pode justificar as transições de estados magnéticos localizados para estados não magnéticos, observadas por Matthias e outros (1960) e por Clogston e outros (1962). Para impurezas de terras raras,  $U$  é da ordem de 15eV e  $\langle V_{Kf} \rangle \sim 1 eV$  tal que os casos magnéticos ocorrem quase que exclusivamente.

### I-3. A Interação entre Momentos Localizados e Elétrons de Condução

A interação de mistura  $V_{sf}$  para íons das terras raras é mais fraca do que  $V_{dk}$  para os íons do grupo de transição porque a interação dos elétrons de condução da matriz com os elétrons 4f é blindada pelos elétrons da camada externa da terra rara. Como consequência, a largura  $\Delta$  dos estados f resulta muito menor em relação àquela dos estados d, tal que podemos esperar com frequência a ocorrência de momentos magnéticos localizados em ligas diluídas e compostos metálicos dopados com terras raras. Isto é observado experimentalmente.

A interação  $V_{sf}$  (ou  $V_{dk}$ ) produz, como veremos mais adiante, um deslocamento de g em relação ao seu valor em isolantes quando são realizados experimentos de ESR com momentos localizados em ligas ou compostos metálicos. As observações iniciais de Shaltiel e outros (1964-c) e de Crangle (1964) de deslocamentos de g, tanto positivos como negativos, levantaram a questão da origem da interação  $V_{sf}$  (ou  $V_{dk}$ ). Um mecanismo que foi estudado extensivamente por Kasuya (1956) objetivando explicar as propriedades dos metais, especificamente metais puros de terras raras, foi o acoplamento direto de troca entre os spins de um íon e os elétrons de condução. Kasuya sugeriu uma polarização dos elétrons de condução na presença da interação de troca e um alinhamento resultante dos spins da impureza do tipo ferromagnético. Isto é equivalente a um acoplamento de troca tipo atômico ( $J(o)$  positivo) entre os íons magnéticos e, portanto, incompatível com os deslocamentos negativos de g observados em experimentos de ressonância. Isto levou Kondo (1962) a considerar um segundo mecanismo para a interação. Este mecanismo envolve a mistura covalente entre o orbital d (ou f) e a banda de condução. O modelo de Kondo começa com um íon de terra rara trivalente que é transformado num íon divalente pela transferência de um elétron de condução para um orbital 4f, ou é transformado num íon tetravalente,

pela transferência de um elétron 4f para a banda de condução. Kondo demonstrou que este mecanismo dá origem a um acoplamento entre o spin do íon (S) e o spin do elétron de condução (s) do tipo antiferromagnético porque, devido ao princípio de exclusão de Pauli, o orbital do qual um elétron é transferido, não pode ser ocupado por outro elétron com a mesma direção de spin que aquela do elétron transferido. Kondo mostrou ainda que tal mistura covalente pode ser expressa por uma interação de troca do tipo usual, mas com sinal negativo, isto é,  $J_{mc} < 0$ .

Considerando a presença dos dois mecanismos (Kasuya e Kondo) na interação s-d (ou s-f) podemos escrever uma constante efetiva de interação de troca na forma:  $J_{ef} = J_{at} + J_{mc}$  onde  $J_{at}$  é a integral de troca direta e  $J_{mc}$  é a constante de interação de troca associada com o mecanismo de Kondo de mistura covalente. O sinal de  $J_{ef}$  pode ser, então, positivo ou negativo e será dado em cada caso pelo mecanismo dominante.

A Hamiltoniana comumente usada para descrever a interação de troca entre o momento magnético localizado e os elétrons de condução é da forma (Orbach e outros, 1973):

$$\mathcal{H}_{ex} = - \frac{2J}{N} \cdot \sum_j \vec{S}_j \cdot \vec{s} \delta(\vec{R}_j - \vec{r}) \quad (I-3.1)$$

onde N é o número de células por unidade de volume, J é a constante de acoplamento de troca,  $\vec{S}_j$  é o spin do íon de impureza na posição  $\vec{R}_j$  e  $\vec{s}$  é o spin do elétron de condução na posição  $\vec{r}$  e a função delta indica uma interação puramente local.

Este acoplamento dá origem aos seguintes efeitos sobre a ressonância do sistema combinado:

1) Um deslocamento do valor de g, causado pela polarização estática dos elétrons de condução e indepen-

dente da temperatura;

2) Uma largura de linha causada pela relaxação dos íons de impureza através do mecanismo de "spin flip" com os elétrons de condução. Esta largura de linha cresce linearmente com a temperatura (mecanismo de Korringa, 1950);

3) Um deslocamento do valor de g causado pelo efeito de segunda ordem devido ao acoplamento de troca e possuindo uma dependência logarítmica com a temperatura (Kondo do  $\ln T$  g-shift), Kondo (1962-b).

### I-3.1. O deslocamento de g devido à interação s-f.

#### a) O deslocamento - g de Yosida

A polarização dos elétrons de condução de um metal pelos momentos localizados, como discutida acima, foi estudada por Yosida (1957), que obteve uma expressão simples para o deslocamento de g ( $\Delta g$ ), resultante da interação. Kasuya (1956) escreveu a Hamiltoniana para interação s-d (ou para a interação s-f no caso de terras raras) na forma seguinte:

$$H_{s-f} = -N^{-1} \sum_{K, K', n} J(K-K') e^{i(K-K') \cdot R_n} \times \quad (I-3.2)$$

$$\times \left\{ (a_{K'_+}^* a_{K_+} - a_{K'_-}^* a_{K_-}) S_n^Z + a_{K'_+}^* a_{K_-} S_n^- + a_{K'_-}^* a_{K_+} S_n^+ \right\}$$

onde,  $J(K-K')$  é a integral de troca entre um íon de impureza e um elétron de condução,  $K, K'$  são os vetores de onda dos elétrons de condução,  $R_n$  é a posição do íon de impureza e  $S_n$  é o operador de spin.  $a_{K\pm}^*$  e  $a_{K\pm}$  são os operadores de criação e aniquilação para elétrons com vetor de onda  $K$  e spin  $+$  ou  $-$ .

O elemento diagonal da interação, eq. (I-3.2) pode ser escrito na forma:

$$-N^{-1} J(0) (n_+ - n_-) \sum_n S_n^Z \quad (\text{I-3.3})$$

onde  $n_+$  e  $n_-$  são o número total de elétrons com spin (+) e (-), respectivamente. Esta energia diagonal (I-3.3) torna-se mais baixa quando  $(n_+ - n_-)$  aumenta, tal que, em primeira ordem há uma tendência de os spins dos elétrons de condução se polarizarem uniformemente. Há também uma polarização em segunda ordem que surge do mecanismo de Ruderman-Kittel (1954) e varia espacialmente, de acordo com a forma  $\frac{1}{(K_F r)^3} \times \cos(2K_F r)$ , sendo  $K_F$  o vetor de onda de Fermi.

Em primeira ordem, as energias de Fermi para elétrons com spins (+) ou (-) são dadas por:

$$E_F^\pm = \left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) (K_m^\pm)^2 N^{-1} J(0) \sum_n S_n^Z \quad (\text{I-3.4})$$

onde  $K_m^\pm$  são os vetores de onda máximos, correspondentes aos spins (+) e (-) e relacionados com  $n_\pm$  pelas equações seguintes:

$$n_\pm = (V/6M^2) (K_m^\pm)^3 \quad (\text{I-3.5})$$

Se denotarmos o máximo vetor de onda do estado não polarizado por  $K_m$  e o número total de elétrons por  $2n = n_+ + n_-$ , teremos:

$$n = (V/6M^2) K_m^3 \quad (\text{I-3.6})$$

e pondo  $K_m^\pm = K_m \pm \Delta K$ , obtemos:

$$E_F^\pm = E_F \pm 2E_F (\Delta K/K_m) \pm N^{-1} J(0) \sum_n S_n^Z \quad (\text{I-3.7})$$

onde  $E_F$  é a energia de Fermi do sistema de spins não polarizados.

Similarmente, para  $n_+$  e  $n_-$  obtemos:

$$n^\pm = n \pm 3n (\Delta K/K_m) \quad (\text{I-3.8})$$

onde  $\Delta K$  é determinado pela condição  $E_F^+ = E_F^-$ , então:

$$\Delta K/K_m = (N^{-1}J(0)/2E_F) \sum_n S_n^Z \quad (\text{I-3.9})$$

e, substituindo (I-3.9) em (I-3.8), obtemos:

$$n^\pm = n \quad (3n/2E_F)N^{-1}J(0) \sum_n S_n^Z \quad (\text{I-3.10})$$

A variação da energia cinética é dada por:

$$\Delta E = (E_F/6n) (n_+ - n_-)^2 = \frac{E_F}{6n} \sigma_Z^2 \quad (\text{I-3.11})$$

onde  $\sigma_Z$  é o dobro da componente-Z do spin total dos elétrons de condução.

Se adicionarmos a esta variação de energia cinética dos elétrons de condução, a energia de interação s-f e a energia de Zeeman dos elétrons de condução e dos elétrons localizados, então poderemos escrever a Hamiltoniana total efetiva na forma seguinte:

$$H = (E_F/6n)\sigma_Z^2 - \beta H \sigma_Z - g\beta H \sum_n S_n^Z + H_{s-f} \quad (\text{I-3.12})$$

onde o campo magnético  $H$  é considerado na direção  $-Z$ . A energia diagonal é dada agora por:

$$H' = (E_F/6n)\sigma_Z^2 - g\beta H \sum_n S_n^Z - \sigma_Z (\beta H + N^{-1}J(0) \sum_n S_n^Z) \quad (\text{I-3.13})$$

$\sigma_Z$  pode ser determinado minimizando-se a energia diagonal eq. (I-3.13) com relação a  $\sigma_Z$  (Yosida, 1957):

$$\sigma_Z = (3n/E_F) |\beta H + N^{-1}J(0) \sum_n S_n^Z| \quad (\text{I-3.14})$$

Inserindo esta expressão naquela da energia diagonal eq. (I-3.13), obtemos:

$$H' = -(3n/2E_F)\beta^2 H^2 - (3n/2E_F) N^{-2}J(0) (\sum_n S_n^Z)^2 - |g\beta H + (3n/E_F)N^{-1}J(0)\beta H| \sum_n S_n^Z \quad (\text{I-3.15})$$

que é a expressão para a energia total até segunda ordem do sistema de spins. Nesta seção  $\beta$  é o magneton de Bohr  $\mu_B$ .

Observando o último termo desta expressão, notamos que o desvio do valor de  $g$  do íon de impureza em relação àquele do íon livre, é dado por:

$$\Delta g = (3n/E_F) N^{-1} J(0) \quad (\text{I-3.16})$$

Finalmente, em termos da densidade de estados,  $\eta(E_F)$ , na superfície de Fermi,  $\Delta g$  pode ser escrito na forma final seguinte:

$$\Delta g = N^{-1} \eta(E_F) J(0) \quad (\text{I-3.17})$$

b) O deslocamento de g devido à mistura covalente  
(Kondo)

Como vimos acima, o modelo de acoplamento direto de troca entre os spins de um íon e aqueles dos elétrons de condução, estudado por Yosida, dá origem a um deslocamento de g positivo para o spin localizado, devido ao caráter atômico (ferromagnético) desta interação. Kondo (1962-a), seguindo o modelo proposto por Anderson e Clogston (1961) para a mistura covalente em metais de transição, estudou o acoplamento de spins que se origina do efeito da mistura covalente entre um orbital 4f e a banda de condução do metal. Ele mostrou particularmente que o efeito da mistura pode ser expresso por uma interação de troca do tipo usual, mas com sinal negativo (antiferromagnético), dando origem a um deslocamento de g negativo.

O modelo proposto por Kondo, como enfatizamos anteriormente, baseia-se no mecanismo de perturbação segundo o qual um elétron de condução com vetor de onda  $\vec{k}$  é transferido para um nível f, inicialmente desocupado, e retorna ao nível de condução com um vetor de onda  $\vec{k}'$ , ou um elétron f é excitado para um nível de condução com um vetor de onda  $\vec{k}'$ , próximo à superfície de Fermi e, então, outro elétron de condução  $\vec{k}$ , próximo à superfície de Fermi, é transferido para o nível f desocupado. O acoplamento entre os spins f e os spins dos elétrons de condução, devido a este mecanismo, será obrigatoriamente antiparalelo, em obediência ao princípio de Pauli.

Considerando estes dois processos de perturbação, Kondo mostrou que a mistura covalente pode ser expressa pela interação de troca representada pela seguinte Hamiltoniana efetiva:

$$H_{cm} = -N^{-1} \sum_{nKK'} e^{i(\vec{K}' - \vec{K}) \cdot \vec{R}_n} \times A_0 P_l(\cos \theta) (2s_0 \cdot S_n) a_{K'}^* a_K \quad (I-3.18)$$

onde  $A_0$  é o parâmetro de interação de troca ( $J_{cm}$ ) devido à mistura covalente:

$$A_0 = - \frac{V_0^2}{2S} \left( \frac{1}{E_- - E_F} + \frac{1}{E_F - E_+} \right) \quad (I-3.19)$$

e  $V_0$  é dado por:

$$V_0 = \{4\pi(2\ell+1)\}^{1/2} \int_0^\infty P(r) V_{sd} J(r) r^2 dr \quad (I-3.20)$$

$P(r)$  sendo a parte radial da função atômica  $f$  e  $V_{sd}$  (ou  $V_{sf}$ ) a perturbação responsável pela transferência dos elétrons.  $E_- - E_F$  é a energia necessária para transferir um elétron de um nível próximo à superfície de Fermi para um nível  $f$  e  $E_F - E_+$  a energia necessária para por um elétron  $f$  na superfície de Fermi.

A equação (I-3.18) tem sua forma análoga à forma geral da Hamiltoniana de interação de troca direta dada por (Kondo, 1962-b):

$$H_{ex} = - N^{-1} \sum_{nKK'} e^{i(\vec{K} - \vec{K}') \cdot \vec{R}_n} \cdot J_0 (2s_0 \cdot S_n) a_K^* a_{K'} \quad (I-3.21)$$

O deslocamento do valor de  $g$  para um spin  $4f$  devido a interação de troca direta, eq.(I-3.2) e mistura covalente, eq.(I-3.18), pode ser obtido através da média des-

tas duas expressões sobre as coordenadas dos elétrons de condução em equilíbrio térmico, sob a ação de um campo magnético externo  $\vec{H}$ . O resultado é o seguinte (Kondo, 1962-a):

$$\Delta g = (\chi/N\mu_B^2) (J_{(0)} - A_0) = N^{-1} (J_{(0)} - A_0) \eta(E_F) \quad (\text{I-3.22})$$

onde  $\eta(E_F)$  é a densidade de estados de condução no nível de Fermi.

O primeiro termo da eq. (I-3.22),  $N^{-1} J_{(0)} \times \eta(E_F)$ , é exatamente o deslocamento de  $g$  (de Yosida) visto anteriormente. O último termo é a contribuição negativa ao deslocamento de  $g$  devido à mistura covalente.

Assim sendo, de acordo com a teoria de Kondo (1962-a), a integral de interação de troca efetiva,  $J_{sf}$ , é a soma de dois termos: o termo de troca "ferromagnético" -  $J_{(0)} > 0$  e o termo de mistura s-f "antiferromagnético" -  $J_{cm} = + A_0 < 0$ . O grau de mistura que determina a magnitude de  $J_{cm}$  depende fortemente do número de ocupação da camada 4f bem como da proximidade dos níveis de energia  $4f^n$  e  $4f^{n+1}$  em relação ao nível de Fermi. As idéias expostas acima, possibilitaram a explicação dos valores negativos do deslocamento de  $g$  em muitos sistemas metálicos. Por exemplo, para o sistema Au:Er (Chock e outros, 1972), o parâmetro de interação de troca é positivo,  $J = +0.10\text{eV}$ , significando que  $J_{(0)}$  domina  $J_{cm}$  nesta liga. Entretanto, para o sistema Au:Yb (Watson e outros, 1965),  $J$  é negativo e igual a  $-0.84\text{eV}$ , tal que  $J_{cm} > J_{(0)}$ . Por outro lado, desde que  $J_{(0)}$  tem praticamente o mesmo valor que Au:Er e Au:Yb, então  $J_{cm}$  deve ser muito maior para a última liga em relação à primeira. Este fato pode ser entendido notando-se que o "nível virtual"  $4f^{14}$  do Yb situa-se muito próximo do nível de Fermi do Au (Alali e outros, 1965). Isto faz com que  $\Delta E_{abs}$  seja muito pequeno, resultando, portanto, num valor grande de  $J_{cm}$ .

#### I-4. Largura de Linha de Ressonância de Momentos Localizados com spin efetivo $S = 1/2$

A interação entre momentos localizados e os elétrons de condução, além de produzir o deslocamento de  $g$  em relação ao seu valor em isolantes, eq. (I-3.23), reflete-se em outras propriedades de ligas diluídas e compostos intermetálicos. Particularmente, a largura de linha de ESR pode ser estimada em termos da constante de acoplamento s-f ( $J_{sf}$ ) discutida anteriormente.

A origem da largura de linha de ESR está associada às flutuações dos campos locais no íon de impureza que se manifestam através da interação  $V_{sf}$  com os elétrons de condução. Tais flutuações ocorrem em virtude do processo de Korringa (1950) no qual os íons de impureza relaxam através do mecanismo de "spin flip" com os elétrons de condução: Os elétrons de condução espalham o momento causando uma reversão de spin e uma variação no estado  $S_z$  do momento local. Para núcleos em metais, Korringa (1950) calculou o tempo de relaxação resultante de suas interações com os elétrons de condução (interação de contato de Fermi) e obteve a relação seguinte entre a razão de relaxação  $1/T_1$ , o quadrado do "knight shift" de NMR ( $\Delta H/H$ ) e a temperatura  $T$ :

$$1/T_1 = \pi/\hbar (\Delta H/H)^2 g_n^2 K_B T \quad \text{(I-4.1)}$$

conhecida como relação de Korringa

Orbach e Spencer (1968) e Burr e Orbach (1967) desenvolveram um estudo dos processos de relaxação, especificamente em metais diluídos com impurezas magnéticas de terras raras. Considerando uma interação de troca isotrópica como aquela expressa pela relação (I-3.1) eles calcularam, em analogia com o caso nuclear, a razão de relaxação do momento localizado para os elétrons de condução,  $\zeta_{ie}$ , e obtiveram a seguinte expressão (na ausência de en-

garrafamento):

$$\zeta_{ie} = 1/T_2 = \pi/\hbar |J_{sf} \eta(E_F)|^2 K_B T \quad (\text{I-4.2})$$

que é a largura de linha de ESR em unidades de energia. Em unidades de Gauss a expressão acima pode ser escrita na forma:

$$\Delta H = \pi/2\mu_B |J_{sf} \eta(E_F)|^2 K_B T, \quad (\text{I-4.3})$$

análoga à eq. (I-4.1) e conhecida na literatura como razão de Korringa. A eq. (I-4.3) mostra claramente que na ausência de engarrafamento a largura de linha de ESR é uma função linear da temperatura.

Frequentemente encontramos a largura de linha expressa na forma  $\Delta H = a + b T$ , onde (a) é a largura residual em  $T = 0$ . Neste caso a razão de Korringa é dada por:

$$b = d(\Delta H)/dT = \pi/2\mu_B |J_{sf} \eta(E_F)|^2 K_B \quad (\text{I-4.4})$$

Notamos que a razão de Korringa depende apenas da magnitude de  $J_{sf} \eta(E_F)$ , onde  $\eta(E_F)$  é a densidade de estados de spin dos eletrons de condução na superfície de Fermi, e independe da concentração de impurezas magnéticas. Este fato se constitui num teste importante para sabermos se o sistema esta ou não num regime de engarrafamento pois, experimentalmente, podemos medir a razão de variação da largura de linha com a temperatura para um sistema a diferentes concentrações. Se for observado que esta razão independe da concentração de impurezas magnéticas, então podemos concluir que o sistema se encontra no regime desengarrafado.

Até aqui não levamos em conta a interação de troca entre os eletrons de condução da matriz. Esta in

teração produz um aumento na susceptibilidade dos elétrons de condução e, conseqüentemente um aumento na razão de relaxação da impureza magnética para estes elétrons. Burr e Orbach (1967) mostraram que este efeito pode ser incluído na expressão do deslocamento de  $g$ , eq. (I-3.22) mediante o fator de multiplicação  $1/(1-\alpha)$  e na largura de linha, equação (I-4.3) através do fator  $K(\alpha)/(1-\alpha)^2$ , onde  $(1-\alpha)$  é o fator de aumento de Stoner e  $K(\alpha)$  uma função definida por Narath e Weaver (1968) e tabelada por T. Moriya (1963).

#### I-4.1. Constante de acoplamento de troca para íons com estado fundamental não - S

Até aqui tratamos a interação de troca no espaço real de spin, apropriado para íons com estado fundamental S. Para íons não-S, as relações anteriores para o deslocamento de  $g$  e largura de linha de ESR deverão ser modificadas ou reescritas no espaço de spin efetivo. Isto pode ser feito de maneira simples em termos da aproximação de campo molecular na qual a Hamiltoniana de interação de troca pode ser escrita na forma:

$$H_{\text{ex}} = -2 J_{\text{sf}} \vec{S} \cdot \vec{\sigma} \quad (\text{I-4.5})$$

onde  $J_{\text{sf}}$  é a constante de acoplamento de troca,  $\vec{S}$  é o spin real do íon de impureza e  $\vec{\sigma}$  é a densidade de spins de elétrons de condução. Para um íon com estado fundamental não-S, considerando que o esquema de acoplamento spin-órbita forte continua válido, então,  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ , onde  $\vec{J}$  é o momento angular total,  $\vec{L}$  o momento orbital e  $\vec{S}$  o momento angular de spin do íon de impureza.

A interação Zeeman devido a presença de um campo magnético externo pode ser escrita na forma seguinte:

$$\begin{aligned}
 H_Z &= \mu_B (\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot \vec{H} = \\
 &= \mu_B g_J \vec{J} \cdot \vec{H} = \quad \quad \quad \text{(I-4.6)} \\
 &= \mu_B g_{ef} \vec{S}_{ef} \cdot \vec{H}
 \end{aligned}$$

onde  $\mu_B$  é o magneton de Bohr,  $g_J$  é o fator de Landé,  $\vec{S}_{ef}$  e  $g_{ef}$  é o spin e o valor de  $g$  efetivos do íon, respectivamente. Substituindo  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$  na eq. (I-4.6), obtemos:

$$\begin{aligned}
 H_Z &= \mu_B (\vec{J} + \vec{S}) \cdot \vec{H} = \\
 &= \mu_B g_J \vec{J} \cdot \vec{H} = \quad \quad \quad \text{(I-4.7)} \\
 &= \mu_B g_{ef} \vec{S}_{ef} \cdot \vec{H}
 \end{aligned}$$

concluimos da primeira e segunda igualdades que:

$$(g_J - 1) \vec{J} \cdot \vec{H} = \vec{S} \cdot \vec{H}$$

e

$$\vec{J} \cdot \vec{H} = (g_{ef}/g_J) \vec{S}_{ef} \cdot \vec{H}$$

Logo

$$\vec{S} = g_{ef}(g_J-1)/g_J \vec{S}_{ef} \quad \quad \quad \text{(I-4.8)}$$

Podemos, então, reescrever a Hamiltoniana de interação de troca na forma:

$$H_{ex} = - 2 J_{ef} \vec{S}_{ef} \cdot \vec{\sigma} \quad \quad \quad \text{(I-4.9)}$$

com

$$J_{ef} = g_{ef} (g_J-1)/g_J \cdot J_{sf} \quad \quad \quad \text{(I-4.10)}$$

Esta última relação mostra que para íons com estado fundamental não-S,  $J_{sf}$  deve ser substituído por  $J_{ef}$  dado pela equação (I-4.10).

Finalmente, de acordo com a expressão (I-4.10) e considerando a existência de interação de troca entre os spins dos elétrons de condução, podemos reescrever as relações para o deslocamento de  $g$ , eq. (I-3.22) e para a largura de linha, eq. (I-4.3) para íons com estado fundamental não-S, nas formas generalizadas seguintes:

$$\Delta g = N^{-1} g_{ef} \left( \frac{g_J^{-1}}{g_J} \right) J_{sf} \eta(E_F) / (1 - \alpha) \quad (\text{I-4.11})$$

$$\Delta H = (\pi g_{ef}^2 / 2\mu_B) \left| \left( \frac{g_J^{-1}}{g_J} \right) J_{sf} \eta(E_F) \right|^2 \frac{K(\alpha)}{(1-\alpha)^2} K_B T \quad (\text{I-4.12})$$

#### I-4.2. Limitações do mecanismo de Korringa

Mostramos no parágrafo anterior que a relaxação de um momento localizado com spin efetivo 1/2 (dubleto isolado) para os elétrons de condução, via o acoplamento de troca, contribui com uma largura de linha de ESR linearmente proporcional à temperatura. Porém, este não é o caso quando outros níveis estão presentes e ocorram transições entre eles e o dubleto fundamental. Hirst (1969) considerou este problema para o caso de um sistema na ausência de engarramento e mostrou que a presença de outros níveis produz um desvio significativo da razão linear de Korringa, obtida considerando somente transições diretas dentro do dubleto de spin efetivo 1/2. O mecanismo de Hirst leva em conta a relaxação da impureza magnética via os níveis excitados de campo cristalino, induzida pelo acoplamento de troca com os elétrons de condução, de tal modo que o alargamento térmico da transição correspondente ao dubleto é modificada pela presença de outros níveis.

A equação geral para a largura de linha, levando-se em consideração o mecanismo de Hirst, pode ser

facilmente transcrita para o caso de um sistema com estado fundamental dubleto e primeiro estado excitado, um quarteto  $\Gamma_8$ . Neste caso, desprezando os efeitos dos demais níveis excitados, Davidov e outros (1973-a) reescreveram a largura de linha na forma:

$$\Delta H = \left| \frac{\hbar K_B}{2g_{\text{ef}}\mu_B} (g_J - 1)^2 \langle J^2(\vec{q}) \rangle \eta^2(E_F) \left| \left| b'T + C' \frac{\Delta}{k\Delta/T - 1} \right| \right| \right| \quad (\text{I-4.13})$$

onde  $g_{\text{ef}}$  é o valor efetivo de  $g$  do dubleto fundamental,  $\Delta$  é a energia de separação entre o quarteto excitado  $\Gamma_8$  e o dubleto fundamental,  $\langle J^2(\vec{q}) \rangle$  é a média do quadrado da integral de troca sobre a esfera de Fermi. Os parâmetros  $b'$  e  $C'$  são definidos por (Davidov e outros, 1973-a):

$$b' = 2 \langle + | J_+ | - \rangle \quad (\text{I-4.14})$$

$$C' = 1/2 \sum_i \left( |\langle i | J_- | + \rangle|^2 + |\langle i | J_+ | + \rangle|^2 + |\langle i | J_- | - \rangle|^2 + |\langle i | J_+ | - \rangle|^2 + 2|\langle i | J_z | + \rangle|^2 + 2|\langle i | J_z | - \rangle|^2 \right) \quad (\text{I-4.15})$$

onde  $|\pm\rangle$  e  $|i\rangle$  são, respectivamente, as funções de onda do dubleto fundamental e do quarteto excitado,  $\Gamma_8$ . O termo em  $b'$  juntamente com o pré-fator é a largura de linha definida anteriormente para um dubleto isolado (mecanismo de Korringa). A equação (I-4.13) prevê claramente desvios da linearidade da largura de linha para temperaturas da ordem ou abaixo da energia de separação  $\Delta$ . Davidov e outros (1973a) observaram pela primeira vez os efeitos de um estado excitado sobre a largura de linha de ESR de um estado fundamental dubleto nas ligas metálicas diluídas de Ag:Dy e Au:Er. A sensível mudança observada na declividade da largura de linha em função da temperatura especificamente para Au:Er, permitiu aos autores acima determinarem diretamente o valor

da energia de separação  $\Delta$  entre o dublêto fundamental  $T_7$  e o primeiro estado excitado  $T_8$  e seus resultados foram analisados usando os valores dos parâmetros de campo cristalino  $W$  e  $x$  medidos por Willians e Hirst (1969).

Finalmente, os efeitos de estados excitados de campo cristalino sobre a razão de relaxação do estado fundamental em metais podem ocorrer via transições induzidos por fonons da rēde, um mecanismo frequente em isolantes e conhecido como "processo de Orbach". Entretanto, a magnitude das interações envolvidas neste processo a baixas temperaturas, é muito menor do que as interações típicas de troca. É certamente por isto que não se encontra na literatura evidências de observação direta de efeitos de fonons no ESR de compostos metálicos. O processo de Orbach é fortemente dependente da temperatura e é determinado pela energia de separação entre o estado fundamental e o primeiro excitado. Um trabalho de Dodds e outros (1978) e mais recentemente o de Barberis e outros (1978a) se constituem nos únicos exemplos de forte evidência de observação do processo de Orbach em compostos metálicos. A contribuição deste processo para a largura de linha de ESR pode ser escrita na forma aproximada seguinte (Hirst, 1969 e Abragan e Bleney, 1970):

$$1/T_2 = C'' \Delta^3 / (\rho^{\Delta/T} - 1) \quad (I-4.16)$$

com  $C'' = 3K_B^3 |M_0|^2 / 2\pi\hbar^4 \rho v^5$  onde,  $\rho$  é a matriz densidade,  $v$  é a velocidade do son na matriz e  $M_0$  é uma soma sobre os elementos de matriz que caracterizam a intensidade do acoplamento orbita.-rēde entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado.

Considerando, então, o mecanismo de Hirst e o processo de Orbach, podemos escrever a expressão geral para a largura de linha de ESR na forma (Barberis e outros 1978a):

$$\Delta H = b' T + C' \Delta / \rho^{\Delta/T - 1} + C'' \Delta^3 / \rho^{\Delta/T - 1} \quad (\text{I-4.17})$$

Notamos que o processo de Orbach pode se tornar efetivo à alta temperatura provocando, neste caso, um rápido alargamento térmico de linha de ressonância, como no caso dos compostos intermetálicos  $\text{LaRh}_2 : \text{Nd}$  e  $\text{LaIr}_2 : \text{Nd}$ , estudados recentemente por Barberis e outros (1978a).

Experiências de ESR em alguns sistemas intermetálicos diluídos com Gd apontam uma clara violação da relação de Korringa na sua forma simples eq: (I-4.3) como nos casos do Pd:Gd, Devine e outros (1973b) e YCu : Gd, YAg:Gd e LaAg:Gd onde a discrepância entre o deslocamento de g e a largura de linha alcança uma ordem de grandeza considerável.

A razão de tal discrepância foi atribuída à consideração anterior de independência do parâmetro de troca em relação ao vetor de onda  $\vec{k}$ . Davidov e outros (1973b) desenvolveram uma análise da dependência em  $\vec{k}$  deste parâmetro usando uma expansão de Legendre para  $J(\vec{k}, \vec{k})$ . Considerando ainda uma superfície de Fermi esférica, escreveram a integral de troca na forma:

$$J(\vec{k}, \vec{k}') = \sum_L (2L+1) P_L(\cos \theta) J^{(L)}(|\vec{k}|, |\vec{k}'|) \quad (\text{I-4.18})$$

onde  $\vec{k} - \vec{k}' = \vec{q}$  e  $|\vec{q}| = 2 k_f (1 - \cos \theta)^{1/2}$ ,  $\theta$  sendo o ângulo entre  $\vec{k}$  e  $\vec{k}'$ .  $J^{(L)}(|\vec{k}|, |\vec{k}'|) = J^{(L)}(\vec{q})$  para  $\vec{k}$  e  $\vec{k}'$  na superfície de Fermi.

Em termos deste formalismo o deslocamento de g é dado por:

$$\begin{aligned} \Delta g &= N^{-1} J(\vec{k} = \vec{k}) \eta(E_F) = N^{-1} J^{(0)} \eta(E_F) \\ &= N^{-1} (J^{(0)} + 3J^{(1)} + 5J^{(2)} + 7J^{(3)}) \eta(E_F) \end{aligned} \quad (\text{I-4.19})$$

e o alargamento de linha é dado até segunda ordem por:

$$\Delta H = \pi/g\mu\beta \langle J^2(q) \rangle \eta^2(E_F) K\beta T \quad (\text{I-4.20})$$

onde,  $\langle J^2(q) \rangle$  é o valor médio de  $J(\vec{q})$  sobre a superfície de Fermi dado por:

$$\begin{aligned} \langle J^2(q) \rangle &= (J^{(0)})^2 + 3(J^{(1)})^2 + 5(J^{(2)})^2 + \\ &7(J^{(3)})^2 \end{aligned} \quad (\text{I-4.21})$$

A relação de Korringa na sua forma simples, eq: (I.4.3) deve ser então modificada pela inclusão de  $\langle J^2(q) \rangle$  para levar em conta a dependência da integral de troca sobre a transferência do momento dos elétrons de condução.

## I-5. Efeitos de Campo Elétrico Cristalino

Em adição às interações de troca com os elétrons de condução, os momentos localizados em metais experimentam também a ação de campos cristalinos caracterizados pela simetria local. Em geral, devido aos efeitos de blindagem dos elétrons de condução, espera-se em metais energias de separação devido ao campo cristalino menores quando comparadas àquelas em isolantes. O alcance da blindagem é, grosseiramente, da mesma ordem de grandeza das distâncias interatômicas e deve, por isso, causar uma redução do campo cristalino, agindo sobre um átomo. Embora a técnica de espectroscopia de infravermelho seja o método mais importante para se investigar a estrutura dos níveis de campo cristalino, ela é muito difícil, senão impossível, de ser aplicada em metais, devido à alta absorção neste caso. Entretanto, existem diversas técnicas experimentais que comprovam indiretamente a existência de efeitos de campo cristalino em metais, tais como calor específico, susceptibilidade magnética, espalhamento inelástico de neutrons e ressonância paramagnética.

A origem do campo cristalino em metais ainda permanece não muito clara e está relacionada com o problema geral de momentos localizados. Tradicionalmente, discute-se seus efeitos com base em duas aproximações, para a solução deste problema: a aproximação de Friedel-Anderson (1958,1961) e a aproximação de Kondo (1964) ou o modelo iônico. Ambas as interações desprezam em sua forma original a interação Coulombiana entre os elétrons locais, responsáveis pela configuração iônica e dão mais ênfase ao aspecto itinerante do problema. Todavia, o modelo iônico é usualmente adotado visto que tem sido bem mais sucedido na interpretação de fenômenos "tipo isolantes" tais como espectros hiperfinos, estrutura fina e espectros de ESR de modo geral.

A ESR de momentos localizados em ligas diluídas e compostos intermetálicos, contribui com dois tipos de informação concernentes ao campo cristalino:

a) O valor de  $g$  (isotrópico ou anisotrópico) exibe informações acerca do estado fundamental de campo cristalino.

b) O alargamento térmico da linha de ressonância pode fornecer informações a respeito da posição do primeiro estado excitado, ou até da posição dos demais níveis, relativa ao estado fundamental. Isto porque, como vimos na secção anterior, a proximidade dos estados excitados causa desvios da linearidade da largura de linha em função da temperatura, esperada para o caso de um dubleto fundamental isolado (mecanismo de Korringa). Tais desvios ocorrem devido aos elementos de matriz não diagonais do acoplamento de troca momento localizado - elétrons de condução entre o estado fundamental e os estados excitados (mecanismo de Hirst).

#### I-5.1. Expressão geral da Hamiltoniana de campo cristalino

Nosso trabalho trata de íons exclusivamente da série das terras raras num campo cristalino de matrizes metálicas. Estes íons possuem uma camada ( $4f^n$ ) incompleta e são caracterizados por um acoplamento spin-órbita intenso em relação ao campo cristalino. Assim sendo, a influência deste último é geralmente considerada como uma perturbação sobre o primeiro. Adotando o modelo iônico, podemos usar a descrição de campo cristalino desenvolvida para o caso de isolantes por Hutchings (1964) e por Lea, Leask e Wolf (1962).

A Hamiltoniana de campo cristalino para um íon de terra rara em simetria cúbica, encontra-se descrita em detalhes na literatura, Lea, Leask e Wolf (1962), Hutchings (1964), Davidov e Rettori (1973-b) e Fulde e Peschel (1972). Porém, como certos detalhes do cálculo desta Hamiltoniana nos serão úteis mais adiante, exporemos a seguir alguns detalhes deste cálculo.

A descrição do campo cristalino é baseada no modelo de cargas pontuais no qual os íons vizinhos do íon paramagnético são considerados como cargas pontuais  $q_j$  situados em  $R_j$  (a posição do íon de terra rara é considerada como sendo a origem). Podemos calcular a energia potencial eletrostática para um elétron 4f, situado em  $(r, \theta, \phi)$ , em função dos esféricos harmônicos; lembrando que esta energia deve ser invariante frente às transformações que conservam o cubo (ou octaedro), obtemos num sistema de eixos quaternários (eixo OZ paralelo a uma direção [001] do cubo, ver Hutchings, 1964):

$$V(r, \theta, \phi) = a_0^4 r^4 |Y_4^0 + \sqrt{5/14} (Y_4^4 + Y_4^{-4})| + \\ + a_0^6 r^6 |Y_6^0 - \sqrt{7/2} (Y_6^4 + Y_6^{-4})| \quad (\text{I-5.1})$$

Para o grupo das terras raras, o nível fundamental do íon livre é caracterizado pelos números quânticos  $J = |L-S|$  para a primeira sequência (número de elétrons inferior a sete) e  $J = |L+S|$  para a segunda sequência. Hutchings (1964) fez a secularização deste problema em relação ao acoplamento spin-órbita.

Introduzindo os operadores equivalentes de Stevens,  $O_n^m(\vec{J})$  (sendo  $\vec{J}$  o momento angular total do íon) que são funções de  $J_x$ ,  $J_y$  e  $J_z$  e se transformam nas rotações como as funções  $(Y_n^m + Y_n^{m*})$  correspondentes, a Hamiltoniana de campo cristalino pode ser escrita na forma seguinte, em virtude do Teorema de Wigner-Eckart:

$$H_{CF} = A_4 \langle r^4 \rangle \beta_J O_4(J) + A_6 \langle r^6 \rangle \gamma_J O_6(J) \quad (\text{I-5.2})$$

onde,

$$A_4 = 1/8 \sqrt{9/4\pi} a_0^4$$

$$A_6 = 1/16 \sqrt{13/4\pi} a_0^6$$

e  $\langle r^n \rangle = \int |f(r)|^2 r^n r^2 dr$  é a integral radial, separada do problema angular e considerada geralmente como um parâmetro. Freeman e Watson (1962), por exemplo, realizaram diversos cálculos de  $\langle r^n \rangle$  para íons de terras raras.

$$O_4(J) = |O_4^0(J) + 5O_4^4(J)|; \quad (I-5.3)$$

$$O_6(J) = |O_6^0(J) + 21O_6^4(J)|$$

$$\text{Pondo } B_4 = A_4 \langle r^4 \rangle \beta_J \quad e \quad (I-5.4)$$

$$B_6 = A_6 \langle r^6 \rangle \gamma_J$$

podemos escrever (I-5.2) na forma:

$$H_{CF} = B_4 F(4) |O_4(J)/F(4)| + B_6 F(6) |O_6(J)/F(6)| \quad (I-5.5)$$

onde  $F(4)$  e  $F(6)$  são fatores numéricos comuns a todos os elementos de matriz de  $O_4(J)$  e  $O_6(J)$ , respectivamente.

Em seguida, para cobrir todos os valores possíveis da razão entre os termos de quarto e sexto grau do campo cristalino, podemos escrever:

$$B_4 F(4) = Wx \quad e \quad B_6 F(6) = W(1 - |x|) \quad (I-5.6)$$

com  $(-1 < x < +1)$

e segue daí que:

$$B_4/B_6 = \frac{x}{1 - |x|} \cdot \frac{F(6)}{F(4)} \quad (I-5.7)$$

tal que  $B_4/B_6 = 0$  para  $x = 0$ , enquanto que

$$B_4/B_6 = \pm\infty \quad \text{para } x = \pm 1.$$

Reescrevendo a expressão (I-5.5) tendo em vista (I-5.6), obtemos finalmente:

$$H_{CF} = W \left| x \frac{O_4(5)}{F(4)} + (1 - |x|) \frac{O_6(J)}{F(6)} \right| \quad (I-5.8)$$

Com a Hamiltoniana de campo cristalino expressa na forma (I-5.8), o termo entre colchêtes representa uma matriz cujos autovetores correspondem à mais geral combinação de termos de quarta a sexta ordem do campo cristalino e cujos autovalores estão relacionados com a energia do campo cristalino pelo fator de escala W definido pelas equações (I-5.6). Note-se que o sinal de W é dado por aquele de  $B_6$  e o sinal de x por aquele de  $B_4$ .

Lea, Leask e Wolf (1962) diagonalizaram a Hamiltoniana de campo cristalino, eq. (I-5.8) e tabelaram os autovalores e autovetores de  $H_{CF}/W$  para todos os valores inteiros e semi-inteiros de  $J \leq 8$  em função dos valores de  $-1 \leq x \leq +1$  ( $x = 0, \pm 0,2, \pm 0,4, \dots, \pm 1$ ), bem como o sinal de  $B_4$  e  $B_6$  esperado para diversos tipos de coordenação. Os coeficientes  $\beta_J$  e  $\gamma_J$  encontram-se igualmente tabelados para todas as terras raras no artigo de Hutchings (1964).

Destacamos que a expressão (I-5.8) é geralmente válida ainda para modelos mais realísticos que o de cargas pontuais (PCM) e que os coeficientes  $B_4$  e  $B_6$  (ou W e x) ou pelo menos a razão entre eles e seus respectivos sinais podem ser determinados pela experiência.

## I.6. O Modelo de Estado Ligado Virtual - VBS

É um fato admitido atualmente que, mesmo em metais, a primeira fonte possível de campo cristalino considerada é o efeito eletrostático direto da rede cristalina. O procedimento tradicional é o de representar os íons da rede como cargas pontuais e, embora explique com algum sucesso os termos de baixa ordem do campo cristalino em metais de terras raras, este modelo deve ser considerado com algumas precauções. De fato, o modelo de cargas pontuais, prevê para uma estrutura cúbica fcc com cargas positivas nos ligantes, valores positivos para ambos os parâmetros de campo cristalino,  $A_4\langle r^4 \rangle$  e  $A_6\langle r^6 \rangle$ . Entretanto, resultados experimentais obtidos em ligas diluídas indicam sempre estados fundamentais de campo cristalino consistentes com um valor de  $A_4\langle r^4 \rangle$  negativo e um valor positivo para  $A_6\langle r^6 \rangle$ . As únicas exceções foram encontradas nos sistemas Pd:Er e Pd:Dy, Devine e outros (1972-a, 1973), onde ambos os parâmetros são negativos, assim mesmo, inconsistentes com as previsões do modelo de cargas pontuais para estruturas fcc.

Williams e Hirst (1969), sugeriram um modelo de estado ligado virtual (VBS) para explicar esta discrepância. Estes autores argumentaram que o estado excitado mais baixo que satisfaz as condições de ortogonalidade, é um estado 5d. Este estado 5d é não magnético e num metal pode ser considerado com um estado ligado virtual. Foi também arguido que poderia ser obtido um valor negativo para  $A_4\langle r^4 \rangle$  desde que considerado o efeito de blindagem por parte do estado ligado virtual - 5d, parcialmente ocupado, e desdobrado em  $2\ell+1$  orbitais,  $2 d_\gamma$  e  $3 d_\epsilon$ , pelo campo cristalino das cargas pontuais sobre os ligantes. O caráter d deste estado ( $\ell = 2$ ) assegura que o modelo de VBS não tras nenhuma contribuição para o parâmetro de sexta ordem do campo cristalino  $A_6\langle r^6 \rangle$ , enquanto que considerações de simetria mostram que a contribuição do VBS ao parâmetro  $A_4\langle r^4 \rangle$  é sempre negativa. A origem desta contribuição pode ser entendida em termos de uma distribuição não esféri-

ca de cargas produzidas pelo desdobramento do VBS-5d devido ao campo cristalino, afetando o campo cristalino "visto" pelos elétrons 4f, principalmente se a largura do VBS for menor ou comparável ao parâmetro de desdobramento dos orbitais - 5d.

Quanto aos casos apontados acima, onde  $A_6\langle r^6 \rangle$  também é negativo, Dixon e Dupree (1973) demonstraram que a presença de componentes de onda parcial 4f e 5f nas funções de onda dos elétrons de condução poderiam contribuir significativamente para o parâmetro  $A_6\langle r^6 \rangle$ . Para  $A_4\langle r^4 \rangle$  esta contribuição seria muito menor que a devida ao VBS - 5d e, portanto, desprezível.

Finalmente, uma comparação dos resultados experimentais obtidos em compostos intermetálicos com as previsões dos três modelos (PCM, VBS - 5d e contribuição tipo - f) para várias estruturas, indica que o PCM domina neste caso. De fato, intuitivamente, espera-se uma contribuição muito maior do VBS ao parâmetro  $A_4\langle r^4 \rangle$  em ligas diluídas do que em compostos intermetálicos devido, principalmente, ao fato de que o efeito de blindagem dos íons de terra rara é muito menor nestes últimos compostos.

Uma discussão dos critérios de aplicabilidade dos vários modelos pode ser encontrada no trabalho de Davidov e Rettori (1973-c).

ESTUDO DE ESR DE ÍONS COM ESTADO FUNDAMENTAL NÃO SEM COMPOSTOS METÁLICOS DE VAN VLECKII-1. INTRODUÇÃO

O propósito deste Capítulo é apresentar os resultados de medidas de ESR em alguns compostos "monopnictides" de Van Vleck tais como PrBi, TmBi e PrSb, diluídos com íons de terras raras não S. Estes compostos pertencem ao grupo - VA dos compostos intermetálicos das terras raras e exibem uma estrutura cúbica como aquela do sal de rocha. A susceptibilidade eletrônica 4f,  $\chi_f(T)$ , nestes compostos depende geralmente da temperatura e obedece, na maioria dos casos, à lei de Curie-Weiss. Entretanto, para os compostos de Túlio e Praseodímio,  $\chi_f(T)$  é independente de T a baixas temperaturas. Esta característica singular é um resultado da ação do campo cristalino que deixa como estado fundamental dos íons de terras raras (Pr e Tm) nestes compostos, um singlete não magnético ( $T_1$ ) como ilustra a Figura 3. Isto é possível desde que o  $\text{Pr}^{3+}({}^3\text{H}_4)$  e o  $\text{Tm}^{3+}({}^3\text{H}_6)$  têm J inteiro e, portanto, o teorema de Kramer não se aplica aqui, conseqüentemente, a ação do campo cristalino pode dar origem a um estado fundamental singlete. Como resultado, não foi observado ordenamento magnético em compostos de Pr e Tm, mesmo a temperaturas muito baixas. Como é sabido (Cooper e Vogt, 1970; Guertin e outros, 1975), a susceptibilidade independente da temperatura nestes compostos (susceptibilidade de Van Vleck) é induzida no estado fundamental singlete pela mistura deste com os estados excitados de campo cristalino, mediante aplicação de um campo magnético externo.

A ausência de ordenamento magnético, a possibilidade de se crescer monocristais e a grande variedade de medidas de propriedades magnéticas e constantes de rede, tor

naram os compostos "monopnictides" de terras raras atraentes, principalmente para estudos de ESR. De fato, extensivas investigações foram efetuadas recentemente em muitos destes compostos diluídos com Gd (Davidov e outros, 1975-a; Sugawara e outros, 1975; e Rettori e outros, 1975-b).

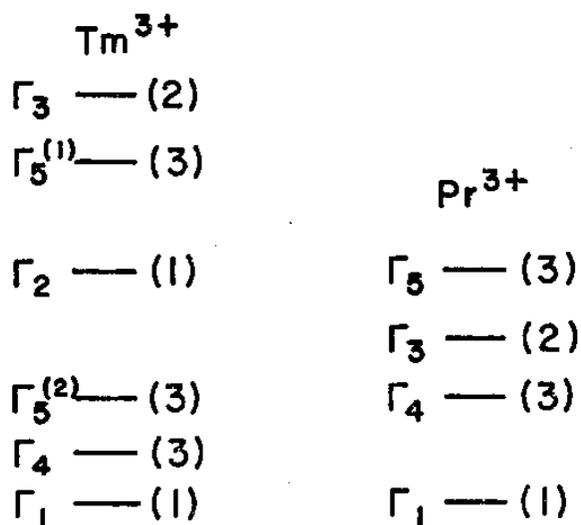


FIGURA 3. Níveis de energia de campo cristalino para o  $Tm^{3+}$  e  $Pr^{3+}$  num campo de simetria cúbica.

Estudos de ESR nestes compostos permitem que se tire informações essencialmente acerca das interações de troca entre os íons de terra rara da matriz e entre estes e os íons de impureza. Informações também podem ser obtidas a respeito do estado fundamental de campo cristalino e do primeiro estado excitado, em alguns casos, tanto do íon de impureza como dos íons anfitriões de terras raras (Davidov e Baberschke, 1975c; Davidov e outros, 1977). Os compostos metálicos de terras raras que exibem paramagnetismo de Van Vleck têm despertado nos últimos anos um considerável interesse do ponto-de-vista tecnológico, devido a uma caracte-

rística singular exibida por estes, a ocorrência de desmagnetização nuclear adiabática demonstrada experimentalmente num grande número destes compostos (Andres e outros, 1971). Este processo é possível devido ao forte efeito de aumento de um campo magnético externo aplicado  $H_0$  no sítio nuclear,  $H_{hs}/H_0 = 1 + a \chi_{VV}(0)/g_J \mu_B g_N \mu_N$ , encontrado variando entre 4 e 100 em muitos compostos de Van Vleck. Diversos paramagnéticos de Van Vleck que apresentam esta característica, tais como PrBi, PrTl<sub>3</sub> e PrBe, tem sido apontados como excelentes candidatos para a geração de baixíssimas temperaturas (da ordem de alguns miligraus Kelvin), usando a técnica de desmagnetização nuclear adiabática.

Neste trabalho, vamos nos restringir ao estudo da interação de troca entre o íon de impureza e os íons de terra rara da matriz e à investigação do estado fundamental de campo cristalino dos íons de impureza não S (Er, Dy, Yb) nos compostos metálicos de Van Vleck PrBi, TmBi e PrSb.

Recentemente, Rettori e outros (1975-a) analisaram as propriedades de ressonância dos compostos PrSb:Er e TmSb:Er em termos de um estado fundamental de campo cristalino  $\Gamma_8^{(1)}$  para os íons de Er, juntamente com uma Hamiltoniana de interação de troca generalizada para incluir efeitos de anisotropia. Entretanto, estes autores demonstraram que seus dados experimentais podiam ser interpretados em termos de uma interação de troca isotrópica apenas, ou seja, que os termos anisotrópicos na Hamiltoniana de troca eram muito pequenos, comparados com o termo isotrópico.

Por outro lado, Yang e outros (1976) chegaram a conclusões diferentes na liga Pd:Dy. Analisando as propriedades de ressonância do estado fundamental ( $\Gamma_8$ ) do Dy no Paládio, estes autores demonstraram a existência de uma contribuição anisotrópica significativa à interação de troca entre o íon de Dy e os elétrons de condução. Follstaedt e outros (1976), usando a técnica de NMR, mostraram

a presença de anisotropia na interação de troca entre o Yb e os elétrons de condução na liga diluída Au:Yb e no composto LaP:Ce. Contribuições anisotrópicas ao deslocamento de  $g$  e à largura de linha de ESR de impurezas magnéticas em ligas diluídas, foram comprovadas também por Huang Liu e outros (1976). Estes autores calcularam a interação anisotrópica de troca entre a camada 4f do íon de impureza e o Estado Ligado Virtual - 5d em ligas diluídas e mostraram a existência de contribuições anisotrópicas consideráveis, associadas com as componentes orbital e de spin dos estados 4f e 5d.

Numa primeira análise, parece existir, então, uma discrepância, pelo menos aparente, entre os resultados de Rettori e outros (1975-a) em compostos metálicos de Van Vleck e aqueles de Yang e outros (1976), Huang Liu e outros (1976) e Follstaedt e outros (1976) em ligas diluídas. Por isto, nós achamos que seria interessante testar a existência de termos anisotrópicos na Hamiltoniana de troca para outros compostos metálicos de Van Vleck, tais como PrBi:Er e TmBi:Er.

Finalmente, os estudos de Rettori e outros (1975-b), Davidov e outros (1975-b) e Sugawara e outros (1975) mostraram que a interação de troca,  $J_{Gd-Pr}$ , é maior por um fator de três ou quatro do que a interação  $J_{Gd-Tm}$  em diversos "monopnictides". Isto sugere que a interação de troca dependa do número de ocupação 4f do íon anfitrião, ou mais explicitamente, dependa do raio efetivo da camada 4f. De fato, o raio efetivo da camada 4f do Pr é maior do que aquele do Tm. Tendo em vista estes resultados, é interessante estudar a dependência da interação de troca com o número de ocupação usando outras impurezas 4f. No presente trabalho, nós medimos as interações de troca Er-Pr, Er-Tm, Dy-Pr, Dy-Tm e Yb-Pr nos compostos PrBi:Er, TmBi:Er, PrSb:Dy, TmBi:Dy e PrSb:Yb, respectivamente. Combinando os parâmetros de troca encontrados neste trabalho com aqueles de Rettori e outros (1975-a) e Davidov e outros (1975), nos foi possível mostrar a existência de algum comportamento sistemático na variação do parâmetro de troca com a variação do número de ocupação 4f do íon de impureza.

## II-2. TEORIA

### II-2.1. Efeitos de Campo Cristalino

Os efeitos de campo cristalino observados na ressonância paramagnética de momentos localizados (ions de terra rara) em compostos intermetálicos foram discutidos com alguns detalhes no capítulo anterior. Nesta secção, vamos nos ater apenas a alguns aspectos específicos deste problema que serão úteis na interpretação de nossos resultados de ESR nos compostos intermetálicos de Van Vleck. Como é bem conhecido, a forte tendência dos íons de terra rara de preservar suas configurações iônicas em metais permite, a priori, o uso da teoria de campo cristalino, desenvolvida para estes íons em isolantes. Vamos reescrever, por conveniência, a Hamiltoniana apropriada para descrever os íons de terra rara num campo cristalino cúbico, conforme mostramos no capítulo precedente:

$$H_{CF} = W \left| \begin{array}{c} 0_4(\vec{J}) \\ F(4) \end{array} + (1 - |x|) \frac{0_6(\vec{J})}{F(6)} \right| \quad (\text{II-2.1})$$

onde os  $W$  e  $x$  se relacionam com os parâmetros de quarta e sexta ordem do campo cristalino,  $A_4 \langle r^4 \rangle$  e  $A_6 \langle r^6 \rangle$ , respectivamente, através das expressões:

$$\beta_J A_4 \langle r^4 \rangle F(4) = Wx \quad (\text{II-2.2})$$

$$\gamma_J A_6 \langle r^6 \rangle F(6) = W(1 - |x|)$$

De modo que, fisicamente,  $W$  é o desdobramento total do campo cristalino e  $x$  é uma medida de razão entre os parâmetros de quarta e sexta ordem do campo:

$$\frac{x}{1 - |x|} = \frac{\beta_J F(4) A_4 \langle r^4 \rangle}{\gamma_J F(6) A_6 \langle r^6 \rangle} \quad (\text{II-2.3})$$

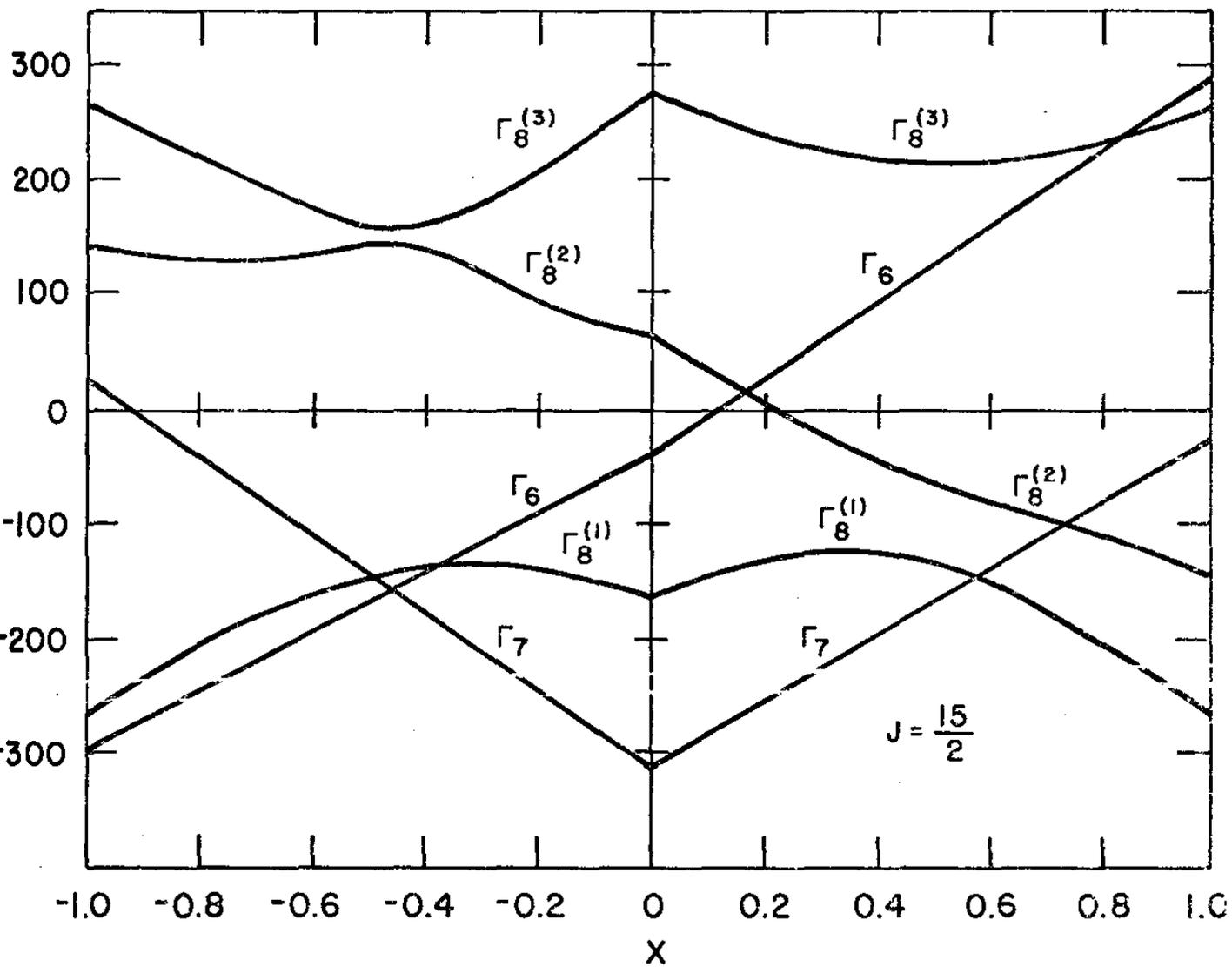


FIGURA 4. Diagrama de níveis de energia apropriado para íons com momento total  $J = 15/2$  num campo cristalino cúbico. O  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Dy}^{3+}$  têm  $J = 15/2$ . O eixo horizontal,  $x$ , é definido pela equação (II-2.3).

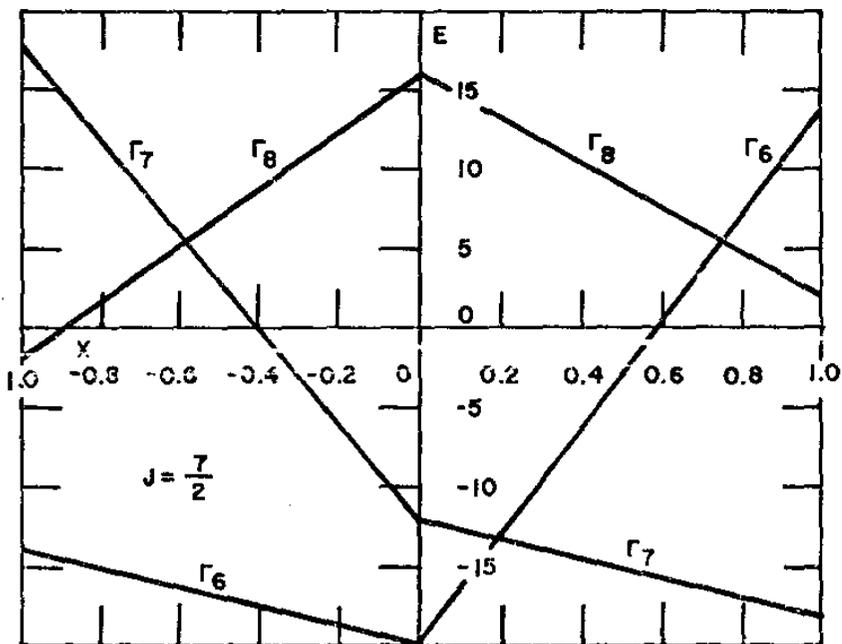


FIGURA 5. Diagrama de níveis de energia apropriado para íons com momento total  $J = 7/2$  num campo cristalino cúbico. O  $\text{Yb}^{3+}$  tem  $J = 7/2$  (Lea, Leask e Wolf, 1962).

Como foi visto anteriormente, Lea, Leask e Wolf (1962), diagonalizaram a matriz representativa da Hamiltoniana (II-2.1) e tabelaram as energias em unidades de  $W$ , bem como as funções de onda correspondentes em função de  $x$ . As Figuras 4 e 5 mostram os diagramas de níveis de energia apropriados para íons com momento total  $J = 15/2$  ( $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Dy}^{3+}$ ) e  $J = 7/2$  ( $\text{Yb}^{3+}$ ). Estes níveis de energia aparecem em ambos os casos associados (na notação de Bethe) com as representações irredutíveis  $\Gamma_6$ ,  $\Gamma_7$  e  $\Gamma_8$  do grupo do cubo como era de se esperar. De fato, vamos considerar os três casos:

a) O íon  $\text{Er}^{3+}$  é um sistema ( $4f^{11}$ ) e o nível fundamental para o íon livre previsto pela regra de Hund é  $^4I_{15/2}$ . O íon  $\text{Dy}^{3+}$  é um sistema ( $4f^9$ ) e neste caso o nível fundamental previsto é  $^6H_{15/2}$ . A decomposição da representação irredutível  $D_{15/2}$  do grupo das rotações no grupo do cubo resulta em 5 representações irredutíveis:  $\Gamma_6$ ,  $\Gamma_7$  e  $\Gamma_8^{(i)}$ , ( $i = 1, 2, 3$ ) correspondentes a 5 níveis stark de campo cristalino.

b) O íon  $\text{Yb}^{3+}$  é um sistema ( $4f^{13}$ ). O nível fundamental é um estado  $^2F_{7/2}$  e a decomposição de  $D_{7/2}$  no grupo do cubo prevê as seguintes representações irredutíveis:  $\Gamma_6$ ,  $\Gamma_7$  e  $\Gamma_8$ , correspondentes a três níveis stark.

O estudo dos íons desta natureza pela técnica de ESR nos permite, como veremos mais adiante, medir os valores de  $W$  e  $x$  e determinar a natureza do estado fundamental de campo cristalino.

### Hipótese de um estado fundamental $\Gamma_6$ ou $\Gamma_7$

Na hipótese da ocorrência de um estado fundamental  $\Gamma_6$  ou  $\Gamma_7$ , a ação de um campo magnético externo pode ser tratada da maneira usual. Como pode ser visto acima, as representações irredutíveis  $\Gamma_6$  e  $\Gamma_7$  do grupo do cubo não aparecem mais que uma vez na decomposição de ambas

as representações  $D_{15/2}$  e  $D_{7/2}$ . Conseqüentemente, o fator de decomposição espectral  $g$  (isotrópico) é independente dos parâmetros de campo cristalino  $W$  e  $x$ . O efeito de campo magnético pode, então, ser descrito pela Hamiltoniana de spin da forma:

$$H_Z = g \mu_B \vec{H} \cdot \vec{S}' \quad (\text{II-2.4})$$

onde  $\mu_B$  é o magneton de Bohr,  $S' = 1/2$  é o spin efetivo associado ao dubleto  $\Gamma_6$  ou  $\Gamma_7$  e o valor de  $g$  é dado por:

$$g = g_J \langle \Gamma_i + \frac{1}{2} | |J_Z| | \Gamma_i - \frac{1}{2} \rangle \quad (\text{II-2.5})$$

$g_J$  é o fator de Landé do íon. As funções de onda  $|\Gamma_i \pm \frac{1}{2}\rangle$  ( $i = 6, 7$ ), independem do parâmetro  $x$  de Lea, Leask e Wolf (1962).

### Hipótese de um estado fundamental $\Gamma_8$

Se o estado fundamental de campo cristalino do íon de impureza de terra rara for um quarteto  $\Gamma_8$ , duas situações podem ocorrer: primeiro, esta representação poderá aparecer uma vez na decomposição de  $D_J$  como nos casos possíveis do  $\text{Yb}^{3+}$  ( $J = 7/2$ ) e do  $\text{Ce}^{3+}$  ( $J = 5/2$ ). Segundo, a representação  $\Gamma_8$  poderá aparecer repetida na decomposição de  $D_J$  como nos casos possíveis do  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Dy}^{3+}$ , ambos com  $J = 15/2$ . A teoria de grupos mostra que o efeito Zeeman sobre um  $\Gamma_8$  só poderá ser descrito em termos de dois parâmetros e neste caso especial não poderá ser representada pela Hamiltoniana de spin convencional, eq. (II-2.4).

Abraham e Bleaney (1970) mostraram que a Hamiltoniana de spin que represente esta situação, tenha simetria cúbica e descreva um efeito Zeeman linear em campo magnético deve ser da forma:

$$H_Z = g\mu_B (H_x \hat{S}_x + H_y \hat{S}_y + H_z \hat{S}_z) + f\mu_B (H_x \hat{S}_x^3 + H_y \hat{S}_y^3 + H_z \hat{S}_z^3) \quad (\text{II-2.6})$$

onde  $\hat{S}$  é o spin efetivo ( $\hat{S} = 3/2$ ) que descreve o quarteto  $\Gamma_8$ ,  $\hat{H}$  é o campo magnético externo e  $g$  e  $f$  são os dois parâmetros mencionados acima e podem ser determinados pela experiência e estão relacionados com o campo cristalino, conforme veremos mais adiante. Na primeira situação, estados  $\Gamma_8$  não repetidos, as funções de onda  $|\Gamma_8, i\rangle$  e, como consequência os coeficientes  $g$  e  $f$  são únicos, isto é, independem dos parâmetros de campo cristalino  $W$  e  $x$ . No caso dos estados  $\Gamma_8$  aparecerem repetidos,  $g$  e  $f$  dependem da razão entre os parâmetros de quarta e sexta ordem do campo cristalino  $A_4 \langle r^4 \rangle$  e  $A_6 \langle r^6 \rangle$ , respectivamente, como consequência da dependência das funções de onda  $|\Gamma_8, i\rangle$  sobre o parâmetro  $x$  de Lea, Leask e Wolf (1962).

Ayant e outros (1962) escreveram as matrizes representativas do momento angular  $J$ , correspondente ao quarteto  $\Gamma_8$  em função de dois parâmetros  $P$  e  $Q$ . Num sistema de eixos quaternários (OZ paralelo à uma direção  $|001|$  do cubo), estas matrizes são:

$$J_z = \begin{vmatrix} P & . & . & . \\ . & Q & . & . \\ . & . & -Q & . \\ . & . & . & -P \end{vmatrix} \quad (\text{II-2.7})$$

$$J_x = \begin{vmatrix} . & \sqrt{3}/4(P+Q) & . & 1/4(P-3Q) \\ \sqrt{3}/4(P+Q) & . & 1/4(3P-Q) & . \\ . & 1/4(3P-Q) & . & \sqrt{3}/4(P+Q) \\ 1/4(P-3Q) & . & \sqrt{3}/4(P-Q) & . \end{vmatrix}$$

$$J_y = \begin{vmatrix} . & -\sqrt{3}/4(P+Q)i & . & 1/4(P-3Q)i \\ -\sqrt{3}/4(P+Q)i & . & -1/4(P-3Q)i & . \\ . & 1/4(P-3Q)i & . & -\sqrt{3}/4(P+Q)i \\ -1/4(P-3Q)i & . & \sqrt{3}/4(P+Q)i & . \end{vmatrix}$$

Usando este formalismo, podemos escrever a Hamiltoniana (II-2.6) na forma compacta:

$$H_Z = g_J \mu_B \vec{H} \cdot \vec{J} \quad (\text{II-2.8})$$

com

$$\vec{J}_\alpha = g S_\alpha + f S_\alpha^3 \quad (\alpha \equiv x, y, z) \quad (\text{II-2.9})$$

Desta forma, podemos mostrar que os parâmetros P e Q estão relacionados com g e f como segue:

$$P = 3/2g + 27/8f \quad (\text{II-2.10})$$

e

$$Q = 1/2g + 1/8f$$

P e Q são definidos para o nível fundamental  $\Gamma_8^{(1)}$  pelas relações:

$$P = \langle \Gamma_8^{(1)}, +\frac{3}{2} || J_Z || \Gamma_8^{(1)}, +\frac{3}{2} \rangle = - \langle \Gamma_8^{(1)}, -\frac{3}{2} || J_Z || \Gamma_8^{(1)}, -\frac{3}{2} \rangle \quad (\text{II-2.11})$$

$$Q = \langle \Gamma_8^{(1)}, +\frac{1}{2} || J_Z || \Gamma_8^{(1)}, +\frac{1}{2} \rangle = - \langle \Gamma_8^{(1)}, -\frac{1}{2} || J_Z || \Gamma_8^{(1)}, -\frac{1}{2} \rangle$$

As funções de onda  $|\Gamma_8^{(1)}, i\rangle$  ( $i = +\frac{3}{2}, \dots, -\frac{3}{2}$ ) na notação do espaço de spin efetivo são dependentes de x e foram tabeladas para diversos valores deste parâmetro por Lea, Leask e Wolf (1962).

Ayant e outros (1962) e Davidov e outros (1974), mostraram, seguindo o formalismo acima que, designando-se os níveis Zeeman por  $E_i = Y_i g_J \mu_B H$ ,  $Y_i$  serão as raízes da equação biquadrática seguinte:

$$Y^4 - (P^2 + Q^2)Y^2 + \frac{3}{16}(P-3Q)(3P-Q)(P+Q)^2 \cdot (\alpha^2 \beta^2 + \alpha^2 \gamma^2 + \beta^2 \gamma^2) + P^2 Q^2 = 0 \quad (\text{II-2.12})$$

onde  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  são os cossenos diretores do campo magnético em relação aos eixos cúbicos.

Por ESR e para orientações arbitrárias do campo magnético é possível observar as transições seguintes:  $E_{+1/2} \leftrightarrow E_{-1/2}$ ,  $E_{+3/2} \leftrightarrow E_{+1/2}$  e  $E_{-5/2} \leftrightarrow E_{-1/2}$ , sendo que as duas últimas transições se confundem quando o efeito de segunda ordem do campo magnético for pequeno. Cálculos de intensidade de linha (Davidov e outros, 1974) mostram que as probabilidades de transição ( $+1/2 \leftrightarrow -1/2$ ) e ( $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$ ) são aproximadamente iguais (mas muito maiores do que aquela correspondente à transição ( $+3/2 \leftrightarrow -3/2$ )).

## II-2.2. Efeitos de Interação de Troca

Uma inspeção na literatura mostra claramente a presença da interação de troca entre uma impureza magnética de terra rara e os íons magnéticos anfitriões nos compostos metálicos de Van Vleck (Wang e outros, 1968; Cooper, 1972; Rettori e outros, 1975-b e Sugawara e outros, 1975). Esta interação induz um deslocamento no valor de  $g$  da impureza em adição àquele devido à interação de troca da impureza com os elétrons de condução. Rettori e outros (1975-b), por exemplo, observaram deslocamentos gigantes do fator  $g$  do Gd diluído nos compostos metálicos de Van Vleck TmSb, TmBi, PrSb, PrBi e PrTe. Estes deslocamentos foram interpretados em termos da interação isotrópica de troca entre o spin do íon de Gd e aqueles dos íons anfitriões (Pr, Tm) de terra rara. Resultados semelhantes foram encontrados por Sugawara e outros (1975) e por nós, como veremos no Capítulo subsequente.

Por outro lado, se a impureza magnética for um íon com estado fundamental não S, a interação de troca poderá exibir uma anisotropia (Yang e outros, 1976; Huang e Van Vleck, 1968). Recentemente, Yang e outros (1976) apontaram a existência de uma interação de troca anisotrópica

ca entre os íons de terra rara não S, Er e Dy, e os elétrons de condução na matriz de Pd.

A anisotropia na interação de troca em compostos metálicos de Van Vleck foi investigada recentemente por Rettori e outros (1975-a) nos compostos PrSb:Er e TmSb:Er. Seguindo Yang e outros (1976) e Rettori e outros (1975-a), podemos expandir o potencial de troca para o  $Er^{3+}$  numa série de harmônicos determinados pela simetria local. Para um metal cúbico e retendo apenas os primeiros termos, podemos escrever a interação de troca anisotrópica na forma:

$$H_{ex} = - \sum_{K=1}^{Z_0} |j_0 + j_4 O_4(\vec{L})| \vec{S} \cdot \vec{S}_{TR}^{(K)} \quad (\text{II-2.13})$$

onde  $j_0$  é o parâmetro de interação de troca isotrópica entre o spin do íon de Er,  $\vec{S}$ , e o spin do íon de terra rara anfitrião,  $\vec{S}_{TR}$ . O termo  $O_4(\vec{L})$  representa a anisotropia orbital da interação de troca,  $\vec{L}$  é o momento angular orbital do íon de Er e  $Z_0$  é o número de primeiros vizinhos mais próximos deste íon. Foi omitido aqui o termo de sexta ordem,  $j_6 O_6(\vec{L})$ , presente na Hamiltoniana de Yang e outros, por motivos óbvios que discutiremos mais tarde.

A Hamiltoniana de spin para um quarteto fundamental  $\Gamma_8$  na presença de uma interação de troca anisotrópica, eq. (II-2.13), e de um campo magnético externo, pode ser escrita generalizando-se a Hamiltoniana de Abragam e Bleaney (1970), eq. (II-2.6), discutida anteriormente, como segue:

$$H(\Gamma_8) = g\mu_B \vec{H} \cdot \vec{S} + f\mu_B (H_x \tilde{S}_x^3 + H_y \tilde{S}_y^3 + H_z \tilde{S}_z^3) \quad (\text{II-2.14})$$

onde  $\tilde{S}$  é o spin efetivo ( $\tilde{S} = 3/2$ ) descrevendo o quarteto  $\Gamma_8$ . Os parâmetros  $f$  e  $g$  podem ser calculados usando-se o conjunto seguinte de equações (Rettori e outros, 1975-a):

$$\langle \Gamma_8, \tilde{Y}/2 | H' | \Gamma_8, \tilde{Y}/2 \rangle = (1/2g + 1/8f) \mu_B H = Q' \mu_B H \quad (\text{II-2.15})$$

$$\langle \Gamma_8, \tilde{Z}/2 | H' | \Gamma_8, \tilde{Z}/2 \rangle = (3/2g + 27/8f) \mu_B H = P' \mu_B H$$

onde  $|\Gamma_8, i\rangle$  são as funções de onda de Lea, Leask e Wolf (1962) apropriadas para o nível  $i$  do quarteto  $\Gamma_8$  na notação da equação (II-2.14). Mas,  $H'$  é agora a soma da Hamiltoniana de troca, eq. (II-2.13) e a Hamiltoniana de Zeeman, escrita na forma compacta seguinte:

$$H' = \mu_B a_0 \vec{J} \cdot \vec{H} + \mu_B a_4 O_4(\vec{L}) \vec{S} \cdot \vec{H} \quad (\text{II-2.16})$$

onde  $\vec{J}$  é o momento angular total do íon de Er e os parâmetros  $a_0$  e  $a_4$  são dados pelas seguintes expressões:

$$a_0 = \lambda_{Er} \left| 1 + J_0 \left( \frac{\lambda_{Er} - 1}{\lambda_{Er}} \right) \left( \frac{\lambda_{TR} - 1}{\lambda_{TR}} \right) \frac{\chi}{\mu_B^2 N_0} \right| \quad (\text{II-2.17})$$

$$a_4 = J_4 \left( \frac{\lambda_{TR} - 1}{\lambda_{TR}} \right) \frac{\chi}{\mu_B^2 N_0} \quad (\text{II-2.18})$$

$\lambda_{Er}$  e  $\lambda_{TR}$  são os fatores de Landé  $g_J$  para o íon  $Er^{3+}$  e para os íons anfitriões de terra rara, respectivamente.  $\chi$  é a susceptibilidade de Van Vleck ( $\chi_{VV}$ ) da matriz na presença da interação de troca entre os íons de terra rara da matriz, dada explicitamente por (Mahanti e outros, 1971):

$$\chi_{VV} = \frac{\chi_{c.f.}}{1 - J |(\lambda_{TR} - 1)/\lambda_{TR}|^2 \chi_{c.f.}/\mu_B^2 N_0} \quad (\text{II-2.19})$$

no limite de baixas temperaturas. Os parâmetros  $a_0$  e  $a_4$  são respectivamente proporcionais aos termos isotrópico,  $J_0 = Z_0 j_0$  e de quarta ordem,  $J_4 = Z_0 j_4$  (anisotrópico) da Hamiltoniana generalizada de troca de Yang e outros (1976).  $N_0$ , nas expressões acima, é o número de Avogadro.

Usando as equações (II-2.15) e (II-2.16) , Rettori e outros (1975-a) mostraram que os parâmetros  $Q'$  e  $P'$  (relacionados com  $g$  e  $f$ ) podem ser calculados explicitamente pelas seguintes expressões:

$$Q' = a_0 Q'(x) + a_4 Q'_4(x) \quad (\text{II-2.20})$$

$$P' = a_0 P'(x) + a_4 P'_4(x)$$

onde os coeficientes  $Q'(x)$  e  $P'(x)$  são aqueles definidos pelas equações (II-2.11) e  $Q'_4(x)$  e  $P'_4(x)$  são dados por:

$$Q'_4(x) = \langle \Gamma_8, \hat{T}/2 || 0_4(\hat{L}) S_Z || \Gamma_8, \hat{T}/2 \rangle \quad (\text{II-2.21})$$

$$P'_4(x) = \langle \Gamma_8, \hat{S}/2 || 0_4(\hat{L}) S_Z || \Gamma_8, \hat{S}/2 \rangle$$

$Q'(x)$ ,  $P'(x)$ ,  $Q'_4(x)$  e  $P'_4(x)$  dependem somente do parâmetro  $x$ , de Lea, Leask e Wolf (1962) e podem ser calculados independentemente para cada valor de  $x$ . Rettori e outros (1975-a) calcularam estes coeficientes no intervalo de  $0.6 < x < 1$  para a configuração  $4f^{11} ({}^4I_{15/2})$  do  $\text{Er}^{5+}$ .

Pode ser visto claramente a partir das equações (II-2.17, 18 e 20) que na ausência de interação de troca entre o íon de Er e os íons de terra rara da matriz, vizinhos, os parâmetros  $Q'$  e  $P'$  serão reduzidos, respectivamente a  $\lambda_{\text{Er}} Q(x)$  e  $\lambda_{\text{Er}} P(x)$ , idênticos àqueles da Hamiltoniana de Abragan e Bleaney (1970).

Experimentalmente, a determinação dos diversos parâmetros definidos acima, segue, geralmente, a seguinte ordem:  $P'$  e  $Q'$  (ou mais especificamente  $g$  e  $f$ ) podem ser determinados pelo ajuste das linhas de ressonância do quarteto  $\Gamma_8$  com a equação secular correspondente à Hamiltoniana (II-2.14). Deste modo,  $a_0$  e  $a_4$  podem ser extraídos das equações (II-2.20), desde que se conheça o parâmetro de campo cristalino,  $x$ . Com  $a_0$  e  $a_4$  determinados, os parâmetros de troca  $J_0 = Z_0 j_0$  e  $J_4 = Z_4 j_4$  podem ser estimados usando-se as equações (II-2.17) e (II-2.18).

Finalmente, o deslocamento de g da impureza magnética de terra rara não S induzido pela interação de troca entre esta e os íons anfitriões de terras raras, vizinhos mais próximos, nos compostos metálicos de Van Vleck pode ser obtido a partir da equação (II-2.17):

$$\Delta g = g_i (\lambda_i^{-1} / \lambda_i) (\lambda_{TR}^{-1} / \lambda_{TR}) J_0 \chi / \mu_B^2 N_0 \quad (\text{II-2.22})$$

onde  $g_i$  é o valor de g da impureza na matriz, mas livre da interação de troca com os íons de terra rara anfitriões.  $\lambda_i$  é o fator de Landé da impureza e os demais parâmetros mantêm as definições prévias.

Se a impureza diluída for um íon com estado S ( $Gd^{3+}$ , por exemplo), o deslocamento de g correspondente à eq. (II-2.22) será dado por:

$$\Delta g = (\lambda_{TR}^{-1} / \lambda_{TR}) J_0 \chi / \mu_B^2 N_0 \quad (\text{II-2.23})$$

idêntico àquele obtido usando a aproximação do campo molecular por Rettori e outros (1975-h) e Sugawara e outros (1975).

## II-3. RESULTADOS EXPERIMENTAIS, ANÁLISE E INTERPRETAÇÃO

Nossas experiências de ressonância foram realizadas em monocristais de PrBi, TmBi e LaBi dopados com Erblio (Er). As concentrações de Er foram de 10.000 e 4.000 PPM em PrBi, 4.500 e 5.000 PPM em TmBi e de 4.000 PPM no LaBi. Nos compostos PrSb:Dy, TmBi:Dy e PrSb:Yb, como já era esperado um estado fundamental dubleto (isotrópico) de campo cristalino para o Dy e Yb nestas matrizes, as medidas foram tomadas cada qual num conjunto de pequenos cristais de sorientados. Nossos resultados foram obtidos usando um espectrômetro de EPR convencional da Varian, modelo E-105, na banda X de frequências, com campos de modulação na faixa de 1.000 a 10.000 Hz e na região de temperatura do hélio líquido ( $1.6K \leq T \leq 4.2K$ ). O capítulo IV apresenta uma descrição com detalhes do aparato experimental utilizado na execução deste trabalho.

### II-3.1. Resultados experimentais obtidos nos compostos PrBi:Er, TmBi:Er e LaBi:Er

As medidas de ressonância do Er nestes compostos foram realizadas em monocristais preparados por D. Davidov (Institute of Physics - The Hebrew University of Jerusalem - Israel) num tubo de Tântalo selado a vácuo e transportados para Campinas em tubos de pirex igualmente selados a vácuo. Aqui, as amostras foram preparadas adequadamente para serem inseridas na cavidade ressonante de medida. Os monocristais foram clivados sempre nos planos (001), possibilitando facilmente a orientação dos planos (110) escolhidos para a realização de nossas medidas. No decorrer deste trabalho, todas as amostras foram cuidadosamente manipuladas no interior de uma câmara mantida em atmosfera de argônio, devido a facilidade que estes compostos apresentam de se oxidarem quando expostos à atmosfera de ar.

Os espectros de ESR obtidos para o Er nos compostos PrBi e TmBi exibem características similares: cada qual apresenta duas linhas com uma apreciável dependência angular. As Figuras 6 e 7 mostram espectros típicos obtidos, respectivamente, no TmBi:Er<sub>0.45%</sub> e PrBi:Er<sub>1%</sub> para diversas

orientações do campo magnético externo no plano (110) do cristal. A variação angular do campo de ressonância obtida neste, está ilustrada nas Figuras 8 e 9. A ressonância do Er no composto (não magnético) LaBi foi igualmente medida na banda X e a 1.6K e, com exceção de uma linha adicional exibindo uma variação angular em torno de 900 Gauss, nossos resultados se mostram consistentes com aqueles observados anteriormente por Davidov e outros (1974) na banda Q de frequências.

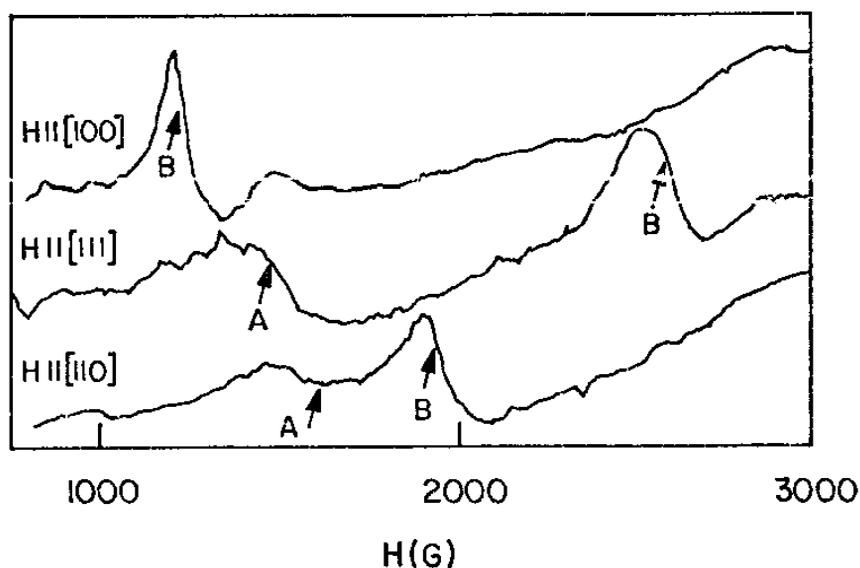


FIGURA 6. Espectros de ESR do TmBi:Er<sub>0.5%</sub> a T = 1.6K e  $\gamma = 9.012\text{GHz}$  para diversas orientações do campo magnético no plano (110). A linha A na Figura corresponde às transições ( $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$ ); a linha B é a transição ( $1/2 \leftrightarrow -1/2$ ).

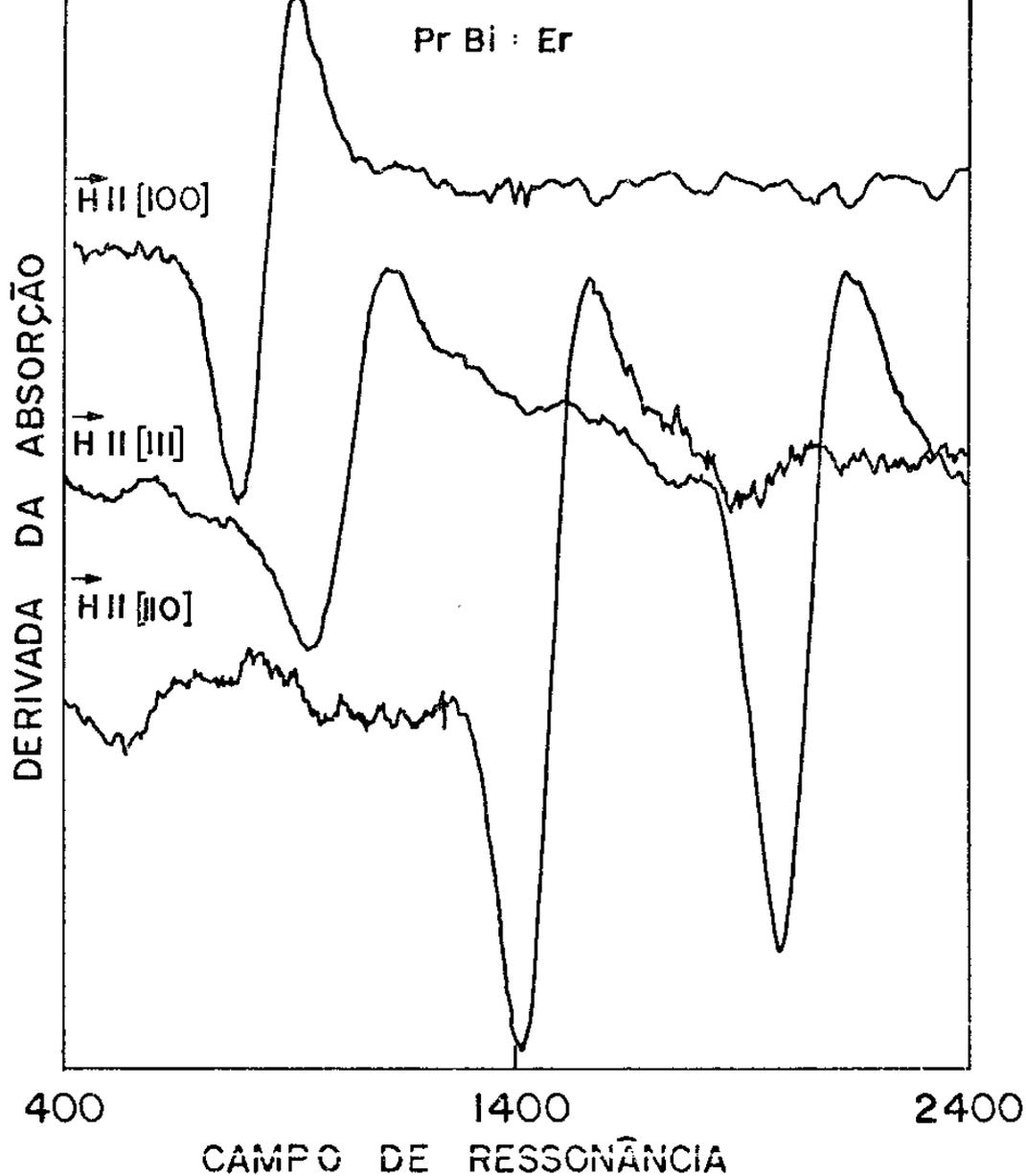


FIGURA 7. Espectros de ESR do PrBi:Er<sub>0.5%</sub> a T = 1.6K obtidos nas mesmas condições dos espectros da Figura 6.

Nos diversos casos apontados acima, foram observadas formas de linhas Dysonianas que são as formas de linha típicas observadas em metais e os campos de ressonância foram extraídos usando-se o método de Peter e outros (1962) e Feher e Kipp (1955).

Nós analisamos as propriedades de ressonância do Er mostradas nas Figuras 8 e 9 em termos da Hamiltoniana generalizada de spin (Abragan e Bleaney, 1970; Rettori e outros, 1975-a) para descrever um quarteto  $\Gamma_8$ , representada pela equação (II-2.14). Os quatro níveis de Zeeman correspondentes ao spin efetivo ( $\tilde{S} = 3/2$ ) do  $\Gamma_8$ , foram

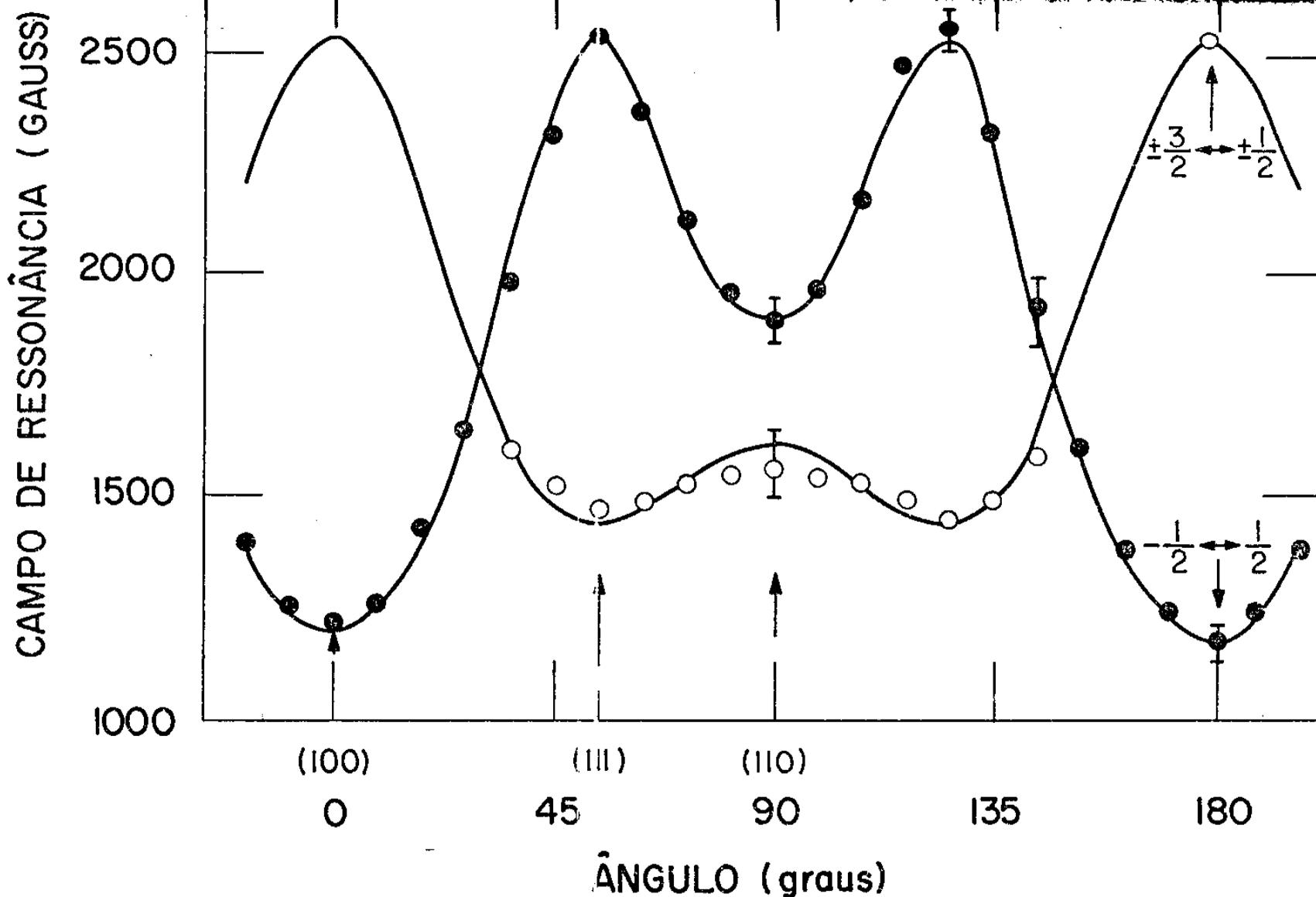


FIGURA 8. Campo de ressonância para o Er no monocristal de TmBi na banda X e a 1.6K. Os círculos cheios representam os campos de ressonância da transição  $(+1/2 \leftrightarrow -1/2)$  e os demais correspondem às transições  $(\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2)$ . As curvas contínuas são o ajuste teórico com os parâmetros  $Q' = -2.69$  e  $P' = -5.22$ .

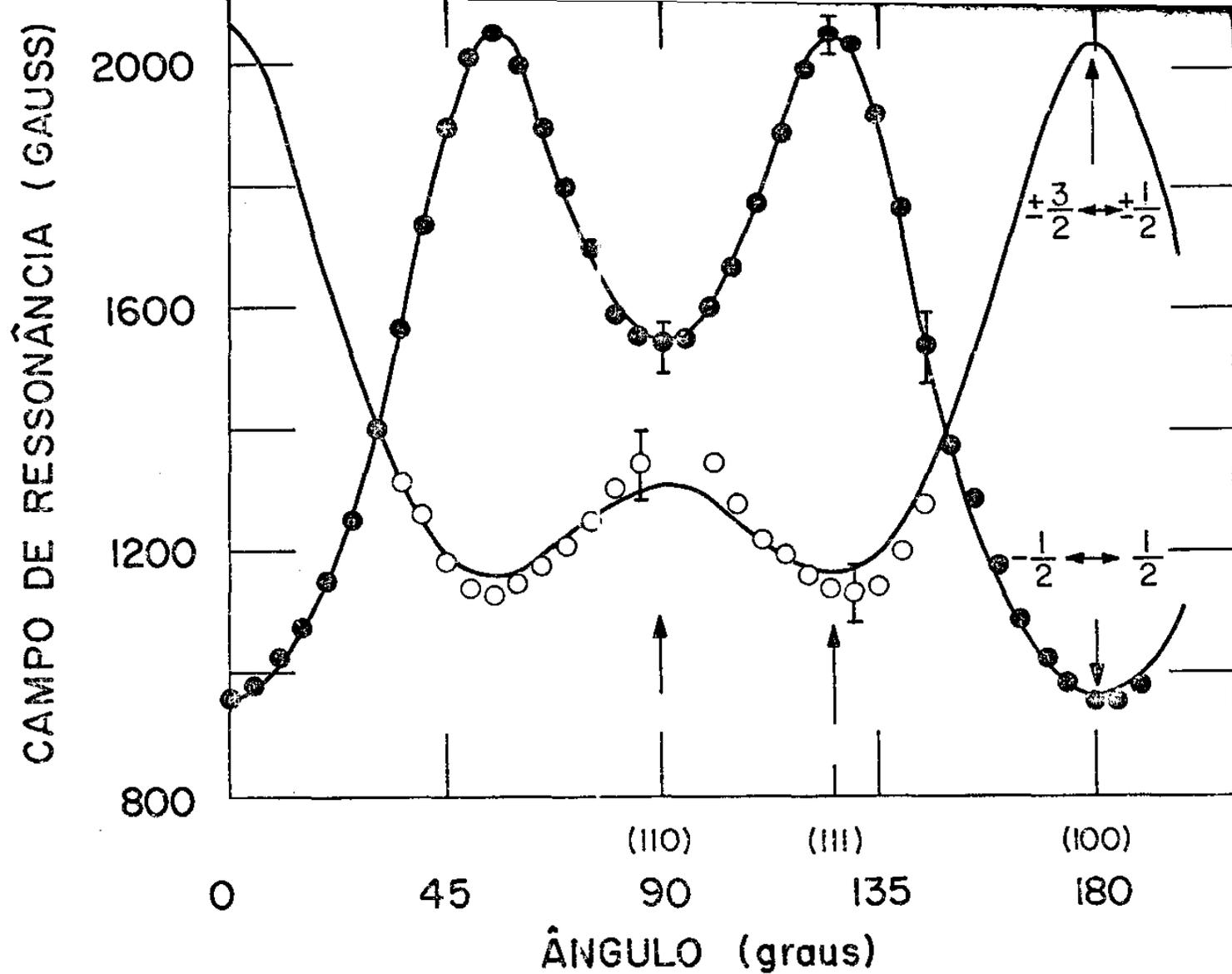


FIGURA 9. Campo de ressonância para o Er no monocristal de PrBi na banda X e a 1.6K. Os círculos cheios representam os campos de ressonância da transição  $(+1/2 \leftrightarrow 1/2)$  e os demais correspondem às transições  $(\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2)$ . As curvas contínuas são o ajuste teórico com os parâmetros  $Q' = -3.42$  e  $P' = -6.21$ .

obtidos pela diagonalização direta da matriz 4x4 associada com a Hamiltoniana (II-2.14). Como vimos na Secção anterior, estes níveis são dados explicitamente por  $E_i = Y_i g_J \mu_B H$  onde,  $Y_i$  são as quatro soluções da equação biquadrática (II-2.12). As duas linhas observadas em cada um dos compostos estudados foram identificadas como correspondendo às transições  $(1/2 \leftrightarrow -1/2)$  e  $(\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2)$  dentro do multiplete  $\Gamma_8^{(1)}$ . O melhor ajuste das transições previstas pela teoria, mediante a solução da equação (II-2.12) no plano (110), está mostrado pelas linhas cheias nas Figuras 8 e 9. Os parâmetros experimentais  $Q'$  e  $P'$  (ou, equivalentemente  $f$  e  $g$ ) obtidos deste ajuste para os vários compostos estudados, estão expostos na Tabela I. No caso do composto não magnético LaBi, os resultados foram analisados em termos da Hamiltoniana de Abragam e Bleoney, eq. (II-2.6) com os parâmetros  $P$  e  $Q$  (ou  $f$  e  $g$ ) definidos pelas equações (II-2.10) e (II-2.11).

### II-3.2. Interpretação

As equações (II-2.20) mostram claramente que a obtenção dos parâmetros  $a_0$  e  $a_4$  definidos pelas equações (II-2.17) e (II-2.18) e, por sua vez, a determinação dos parâmetros de interação de troca  $J_0$  e  $J_4$ , requer o conhecimento do parâmetro de campo cristalino de Lea, Leask e Wolf  $x$ , definido pela relação (II-2.3). Como vimos na Secção precedente, o nível  $\Gamma_8$ , para íons de Er num sítio de simetria cúbica, aparece repetido três vezes na representação. Como resultado, as linhas de ressonância associadas a um nível fundamental  $\Gamma_8$ , exibem uma variação angular no campo de ressonância, dependente apreciavelmente do valor de  $X$ . Este fato faz com que a separação entre os efeitos de campo cristalino e os deslocamentos de  $g$  nas linhas de ressonância induzidos pelo acoplamento de troca no estado fundamental  $\Gamma_8^{(1)}$ , torne-se quase que impossível para íons de Er. Seria interessante trabalhar com íons de terras raras onde o nível  $\Gamma_8$  apareça não repetido na representação tais como

$Ce^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$  e  $Yb^{3+}$  (Rettori e outros, 1975-c). Neste caso, a variação angular das linhas de ressonância independeriam dos parâmetros de campo cristalino, conseqüentemente, os parâmetros relacionados com a interação de troca poderiam ser facilmente determinados. Infelizmente, porém, não foi observada ressonância do Ce e Sm nos compostos de Van Vleck do tipo XY (X = Pr, Tm e Y = Sb, Bi); a ressonância do Yb em alguns destes compostos medida por Rettori e outros (1975-c) bem como a encontrada por nós no PrSb, como veremos mais adiante, indicam um estado fundamental dubleto ( $\Gamma_6$ ) para o Yb nestas matrizes. Os argumentos expostos acima mostram por que os íons de Er não são adequados para medidas onde se quer determinar precisamente os efeitos anisotrópicos da interação de troca. Todavia, nossos resultados indicam que algumas informações podem ser obtidas em compostos metálicos de Van Vleck se as medidas de ESR nestes compostos forem comparadas com aquelas obtidas nos compostos análogos, não magnéticos, onde a interação de troca presente é insignificante.

Vamos primeiramente analisar nossos resultados, considerando a ausência do termo anisotrópico na interação de troca. As equações (II-2.20) mostram que neste caso vale a seguinte relação:

$$Q'/P' = Q(x)/P(x) \quad (\text{II-2.24})$$

e, como ambos os parâmetros  $Q(x)$  e  $P(x)$  dependem apenas do parâmetro  $x$  de Lea, Leask e Wolf, então, a razão  $Q'/P'$  deveria ser independente do parâmetro de troca. Isto nos permite extrair os valores do parâmetro  $x$  para o PrBi:Er e TmBi:Er, desprezando os termos anisotrópicos da interação de troca, ajustando a razão experimental  $Q'/P'$  extraída de cada um dos compostos acima (ver Tabela I) com a razão  $Q(x)/P(x)$  calculada para diversos valores de  $x$  por Rettori e outros (1975-a). Os valores de  $x$  assim obtidos, para os compostos encontram-se expostos na Tabela I. Uma inspeção nesta Tabela mostra que os valores de  $x$  extraídos

TABELA I. Parâmetros experimentais extraídos para os compostos PrBi:Er, TmBi:Er e LaBi:Er.

Amostra	Concentração de Er (PPM)	Frequência (Banda)	Q'	P'	Parâmetro X de LLW	J (mev)	Estado Fundamental
PrBi	10.000	X	$-3.42 \pm 0.05$	$-6.61 \pm 0.04$	$0.83 \pm 0.02$	$-1.94 \pm 0.3$	$\Gamma_8^{(1)}$
PrBi	4.000	Q	$-3.50 \pm 0.05$	$-6.66 \pm 0.03$	$0.84 \pm 0.02$	$-2.13 \pm 0.3$	$\Gamma_8^{(1)}$
TmBi	4.500	X	$-2.73 \pm 0.07$	$-5.17 \pm 0.05$	$0.83 \pm 0.02$	$-0.13 \pm 0.1$	$\Gamma_8^{(1)}$
TmBi	5.000	X	$-2.69 \pm 0.03$	$-5.22 \pm 0.02$	$0.82 \pm 0.01$	$-0.24 \pm 0.06$	$\Gamma_8^{(1)}$
LaBi	4.000	X	$-2.97 \pm 0.07$	$-5.86 \pm 0.08$	$0.82 \pm 0.02$	---	$\Gamma_8^{(1)}$

para o PrBi:Er e TmBi:Er ( $x = 0.83 \pm 0.02$  e  $X = 0.82 \pm 0.01$ , respectivamente) são iguais àquele observado no composto análogo não magnético LaBi:Er ( $x = 0.82 \pm 0.02$ ) dentro do erro experimental. Então, se considerarmos a igualdade do parâmetro  $x$  nos três compostos acima, nossos resultados experimentais estão consistentes com os termos anisotrópicos desprezíveis na Hamiltoniana de troca expressa pela equação (II-2.13). Isto justifica também a aproximação teórica feita anteriormente onde foi considerado apenas o primeiro termo anisotrópico na equação (II-2.13) e desprezado os demais. Rettori e outros (1975-a), calcularam também o valor de  $J_0$  e  $J_4$  em função de  $x$  para os compostos antimônios PrSb:Er e TmSb:Er usando as equações (II-2.17, 18 e 20) e os valores experimentais de  $Q'$  e  $P'$ . Os resultados obtidos por esses autores indicaram claramente a importância dos termos anisotrópicos da interação de troca se  $x$  for diferente de 0.78, valor encontrado para  $x$  nestes compostos, bem como nos compostos análogos não magnéticos LaSb e YSb. Voltando aos nossos resultados, as conclusões de Rettori e outros mostram que também no nosso caso a parte isotrópica da interação de troca não pode ser desprezada se os valores de  $x$  nos compostos PrBi:Er e TmBi:Er forem diferentes de  $x = 0.82$ , valor encontrado para o Er no composto análogo não magnético LaBi. Acreditamos que, como nos antimônios, o valor de  $x$  não varia significativamente através da série de compostos de Bismuto, justificando a nossa interpretação dada acima.

Com o valor do parâmetro ( $x = 0.82 \pm 0.02$ ) de Lea, Leask e Wolf determinado para os compostos PrBi:Er e TmBi:Er, extraímos o parâmetro  $a_0$  para ambos os compostos usando as equações (II-2.20) bem como o parâmetro de interação de troca,  $J_0$ , usando a equação (II-2.17) e desprezando ainda os termos anisotrópicos desta interação. Os valores da susceptibilidade de Van Vleck,  $\chi_{VV}$ , usados nos nossos cálculos, foram transcritos do trabalho de Guertin e outros (1975). Os parâmetros de troca,  $J_0$ , extraídos para os dois compostos de Van Vleck estudados, estão dados na

Tabela I. As barras de erro relativamente grandes são uma consequência dos erros na determinação dos campos de ressonância devido às larguras relativamente grandes das linhas e também devido a erros de orientação dos cristais, os quais induzem erros na determinação dos parâmetros  $Q'$  e  $P'$  e, conseqüentemente, contribuem com o erro na determinação dos parâmetros de troca. Finalmente, nós estimamos que o termo anisotrópico da interação de troca,  $J_4$ , é menos de 15% do termo isotrópico,  $J_0$ .

### II-3.3. Resultados experimentais (e análise) obtidos nos compostos PrSb:Dy, TmBi:Dy e PrSb:Yb.

As medidas nestes compostos foram realizadas numa porção de pequenos cristais desorientados e o espectro obtido em cada caso, exhibe apenas uma linha de ressonância isotrópica com forma Dysoniana. Usando o método de análise de Peter e outros (1962), encontramos os seguintes valores de  $g$ :  $7.9 \pm 0.2$ ,  $5.7 \pm 0.2$  e  $2.48 \pm 0.03$  para os compostos PrSb:Dy, TmBi:Dy e PrSb:Yb, respectivamente, à temperatura de 1.8K.

Em nossa análise, vamos assumir que o campo cristalino não varia apreciavelmente ao longo da série dos "pnictides", como discutimos acima. Se isto é certo, então nossos resultados podem ser interpretados em termos de um estado fundamental dubleto ( $\Gamma_6$ ) para o Dy e Yb nestes compostos. Convém salientar que Davidov e outros (1974) observaram este mesmo estado  $\Gamma_6$  para o Dy e Yb no composto análogo LaSb ( $g=6.70 \pm 0.05$  para o LaSb:Dy e  $g=2.50 \pm 0.1$  para o LaSb:Yb). A comparação dos nossos resultados com estes de Davidov e outros indica um deslocamento de  $g$  positivo para o Dy em PrSb ( $\Delta g = +1.2 \pm 0.3$ ) e um deslocamento de  $g$  negativo para o Dy em TmBi ( $\Delta g = -1.0 \pm 0.2$ ), significantes em relação aos valores de  $g$  encontrados nos compostos análogos não magnéticos. A comparação do valor de  $g$  para o Yb em PrSb com aquele encontrado no LaSb indica um deslocamento insignificante de  $g$  ( $\Delta g \sim -0.02$ ) no primeiro composto.

O deslocamento de g induzido pelo acoplamento de troca nos compostos paramagnéticos de Van Vleck é expresso (ver equação II-2.22) por:

$$\Delta g = g_i \left( \frac{\lambda_i - 1}{\lambda_i} \right) \left( \frac{\lambda_{TR} - 1}{\lambda_{TR}} \right) \frac{J_X}{\mu_B N^2}$$

onde todas as grandezas envolvidas nesta equação foram definidas anteriormente. Usando a fórmula acima e com os deslocamentos de g obtidos acima e os valores de g do Dy e Yb obtidos no LaSb, obtivemos os parâmetros de interação de troca, J, entre o íon de Py (e de Yb) e os íons de terra rara (Pr e Tm) nas matrizes PrSb e TmBi. Os resultados encontram-se na Tabela II. Para comparação posterior, esta tabela exhibe também os parâmetros de troca  $J_{Er-Pr}$  e  $J_{Er-Tm}$  obtidos no parágrafo anterior, bem como os parâmetros  $J_{Gd-Pr}$  e  $J_{Gd-Tm}$  extraídos dos compostos PrSb:Gd e TmBi:Gd, por Rettori e outros (1975-b) e por Sugawara e outros (1975).

TABELA II. Comparação dos parâmetros de troca entre os íons de impureza 4f (Gd, Dy, Er e Yb) e os íons de terra rara nos compostos PrSb e TmBi. Os parâmetros estão expressos em (meV).

Íon de Impureza	PrSb	TmBi.
Gd	-0.96±0.1(a)	-0.45±0.05(a)
Dy	-1.8 ±0.6(b)	-0.30±0.1 (b)
Er	-2.2 ±0.4(c)	-0.20±0.1 (b)
Yb	<0.1 (b)	-----

(a) Medido por Rettori e outros (1975-b).

(b) Medido neste trabalho.

(c) Medido por Rettori e outros (1975-a).

Finalmente, a equação acima indica que o deslocamento de  $g$  é proporcional à susceptibilidade de Van Vleck,  $\chi$ , da matriz. Então, um gráfico dos valores experimentais de  $g$  em função da susceptibilidade com a temperatura como um parâmetro explícito, deveria exibir um comportamento linear. A extrapolação deste gráfico até o limite de alta temperatura (baixa susceptibilidade) certamente indicará o valor de  $g$  apropriado para íon em estudo em cada um dos compostos, livre da interação de troca. De fato, quando o nosso trabalho já havia sido concluído, Davidov e outros (num trabalho que está para ser publicado) realizaram novas medidas no  $\text{PrSb:Dy}$  em função da temperatura, desde a do hélio líquido até 40K e analisaram seus resultados segundo o procedimento acima. O gráfico dos valores de  $g$  em função da susceptibilidade  $\chi$ , e a extrapolação para o limite de altas temperaturas, indicaram um valor de  $g = 6.70$  para o  $\text{Dy}^{3+}$  naquela matriz, apropriado para o estado fundamental ( $\Gamma_6$ ) de campo cristalino. Estes resultados confirmam nossa análise acima. Mesmo assim, devido à importância deste método para se decidir corretamente acerca da natureza do estado fundamental, principalmente no que se refere a dubletos isotrópicos, estamos desenvolvendo atualmente em nosso laboratório experiências com íons de Dy e Yb em compostos similares, usando o método acima, na região de temperaturas entre 1.5K até 30K.

## II-4. DISCUSSÃO

As principais conclusões obtidas do nosso estudo de ESR de íons de terra rara não S em compostos metálicos de Van Vleck podem ser resumidos da seguinte maneira:

(1) A parte anisotrópica da interação de troca entre o íon de impureza de terras raras ( $\text{Er}^{3+}$ ) e os íons de terras raras da matriz, não chega a ser 15% da parte isotrópica nos compostos PrBi:Er, TmBi:Er e PrSb:Er. Isto é verdade, contanto que o parâmetro  $x$  de Lea, Leask e Wolf não varie apreciavelmente ao longo da série dos anti-monetos e da série dos compostos de Bismuto. Nossos resultados juntamente com aqueles de Rettori e outros (1975-a) mostram que esta é uma suposição razoável. Se for este o caso, há uma aparente discrepância entre os resultados obtidos neste trabalho e aqueles obtidos em ligas magnéticas diluídas de terras raras (Pd:Dy, Ag:Er, Al:Er e Au:Yb) por diversos autores, os quais advogam a presença de interação anisotrópica de troca.

(2) Os parâmetros de interação de troca,  $J_{\text{Er-Pr}}$ ,  $J_{\text{Er-Tm}}$ ,  $J_{\text{Dy-Pr}}$  e  $J_{\text{Dy-Tm}}$  nos compostos metálicos de Van Vleck PrBi:Er, TmBi:Er, PrSb:Dy e TmBi:Dy, respectivamente, são negativos, consistentes com o sinal negativo deste parâmetro para o íon de Gd nestas mesmas matrizes encontrado por Rettori e outros (1975-b) em amostras em pó e por nós em monocristais (ver capítulo seguinte desta tese). Uma inspeção na Tabela II mostra que a magnitude da interação de troca cresce com o aumento do número de ocupação da camada 4f no PrSb:TR (TR = Gd,Dy,Er) e decresce no TmBi:TR (TR = Gd,Dy,Er).

Vamos discutir estes dois aspectos de nossos resultados, começando pelo problema da anisotropia. A interação de troca anisotrópica tem sua origem na distri-

buição não esférica de cargas da camada 4f da impureza e dos elétrons de condução da matriz, devido à componente orbital do momento angular total,  $\vec{J}$ . Nas ligas diluídas, esta anisotropia na interação de troca está associada com os elétrons de blindagem 5d, como mostrou Huang Liu e outros (1976). De acordo com o que foi discutido na Seção (I-6) do Capítulo precedente, estes elétrons de caráter 5d podem ser descritos em metais por um Estado Ligado Virtual (VBS) que, por sua vez, na presença do campo cristalino produzido pelos ligantes, se desdobra nos chamados orbitais  $d_e(3)$  e  $d_\gamma(2)$ . Se a energia de separação destes orbitais exceder a largura do Estado Ligado Virtual, será produzida uma distribuição não esférica de cargas, a qual poderá acarretar uma reversão do sinal do parâmetro de quarta ordem de campo cristalino,  $A_4\langle r^4 \rangle$ , da camada 4f da impureza de terra rara, bem como produzir uma anisotropia na interação de troca. Experimentalmente, conforme frisamos no Capítulo anterior, o parâmetro  $A_4\langle r^4 \rangle$  nas ligas diluídas de terras raras com simetria cúbica, foi encontrado sempre com o sinal oposto àquele predito pelo modelo de cargas pontuais (PCM), Davidov e outros (1974). Desde que este efeito seja como parece, devido ao VBS-5d, então podemos esperar que uma anisotropia na distribuição de cargas 5d dê origem a uma interação de troca anisotrópica. Isto parece razoável uma vez que a principal contribuição à interação de troca em ligas diluídas de terras raras surge da interação entre os elétrons 4f da impureza e os elétrons de condução de caráter 5d (Rettori e outros, 1973-b). De fato, os dados disponíveis na literatura sustentam esta hipótese. Os trabalhos de Follstaedt e Narath (1976) e de Follstaedt e outros (1976) evidenciam a presença da interação de troca anisotrópica na liga diluída Au:Yb. Huang Liu e outros (1976) calcularam o acoplamento de troca entre os elétrons magnéticos 4f e os elétrons de blindagem 5d para o Dy, Er e Yb em ligas magnéticas diluídas e, embora seus resultados devam ser vistos com alguma cautela, devido ao pouco conhecimento que se tem acerca da natureza do Estado Virtual-5d, eles indicam a importância do VBS-5d e sua estreita correlação com a anisotropia da interação de troca.

Os resultados de Yang e outros (1976), indicam igualmente a existência de anisotropia na interação de troca na liga Pd:Dy, embora não tenham os autores acima levado em conta outra fonte de anisotropia, a distorção do estado fundamental de campo cristalino ( $\Gamma_8$ ) do Dy neste sistema, revelada pelas medidas de calor específico do Zweers e outros (1975).

Voltando aos compostos metálicos de Van Vleck, acreditamos que a situação aqui seja bastante diferente daquela exposta acima, se não vejamos: estudos recentes de estrutura de bandas destes compostos (Kaldis e outros, 1976), demonstraram que os elétrons de condução são de caráter  $5d_{2g}$  no nível de Fermi. Tendo em vista a similaridade dos íons de impureza de terras raras ( $Dy^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$ ) com os íons de terra rara da matriz ( $Tm^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$ ), bem como o caráter 5d dos elétrons de banda, não esperamos que os elétrons 5d da impureza criem um Estado Ligado Virtual, como ocorre no caso de ligas diluídas de terras raras. Neste último caso, a diferença de valência entre o íon de impureza de terra rara (trivalente) e os íons da matriz induz uma carga de blindagem em torno do íon de impureza para satisfazer a regra de Friedel. Estes elétrons de blindagem ocupam os chamados Estados Ligados Virtuais. Nos compostos intermetálicos, pelos motivos expostos acima, o efeito de blindagem dos íons de terras raras deve ser insignificante. De fato, o estudo anterior de Davidov e outros (1974) e agora, o presente trabalho, indicam que os parâmetros de campo cristalino nos "pnictides" de Van Vleck têm seus sinais consistentes com aqueles previstos pelo modelo de cargas pontuais (PCM). Isto vem indicar claramente que neste caso, o modelo de VBS-5d não é importante. Acreditamos, portanto, que a discrepância aparente mencionada acima entre os resultados experimentais em ligas metálicas diluídas e compostos intermetálicos, se deva à natureza distinta do VBS-5d em ambos os sistemas.

Na ausência, provável, de um Estado Ligado Virtual, esperamos ainda uma componente anisotrópica na

interação de troca devido a distribuição não esférica de cargas da impureza de terra rara, porém, esta contribuição anisotrópica deverá ser pequena em relação à parte isotrópica da interação, conforme ficou demonstrado na análise dos nossos resultados experimentais.

Concluindo, vamos discutir os parâmetros de interação de troca dados na Tabela II para os compostos metálicos de Van Vleck. Acreditamos que as interações de troca entre o íon de impureza e os íons de terra rara da matriz nestes sistemas não ocorrem diretamente, e sim mediada pelos elétrons 5d da matriz. Assim sendo, os parâmetros de troca dependem do montante da superposição orbital 4f-5d. Como resultado, estes parâmetros vão depender, certamente, do raio da camada 4f das terras raras. De fato, a Tabela II indica que os parâmetros de troca  $J_{TR-Tm}$  são sempre menores do que os parâmetros  $J_{TR-Pr}$  (TR = Gd, Dy, Er). Em termos do modelo sugerido acima, este comportamento se deve ao maior raio da camada 4f do Pr em relação àquela da camada 4f do Tm, acarretando uma superposição 4f-5d maior nos compostos de Prascodímio. Por outro lado, este modelo se mostra inconsistente com o acréscimo do parâmetro de troca em função do acréscimo do número de ocupação da camada 4f da impureza, obtido experimentalmente no composto PrSb. Isto porque o raio iônico das impurezas de terras raras decrescem com o aumento do número de ocupação 4f, conseqüentemente, esperávamos que  $J_{TR-Pr}$  decrescesse com o acréscimo do número da ocupação 4f, como acontece no caso do TmBi:TR (ver Tabela II). Finalmente, mencionamos uma característica geral e interessante apresentada pelos parâmetros,  $J_{TR-Tm}$  e  $J_{TR-Pr}$ , na Tabela II e para a qual não temos explicação no momento: estes parâmetros sempre crescem com o acréscimo da diferença entre o número de ocupação 4f do íon de terra rara anfitrião e o número de ocupação 4f da impureza.

ESR DE ÍONS COM ESTADO FUNDAMENTAL S  
EM COMPOSTOS METÁLICOS DE VAN VLECK

III-1. INTRODUÇÃO

Neste Capítulo descreveremos um estudo de ESR de um íon com estado fundamental S, o  $Gd^{3+}$ , nos compostos "pnictides" metálicos de Van Vleck PrSb, PrBi e TmSb. Os espectros de ressonância obtidos a baixas temperaturas, foram interpretados em termos de uma interação (isotrópica) de troca entre o íon de impureza ( $Gd^{3+}$ ) e os íons de terra rara da matriz ( $Pr^{3+}, Tm^{3+}$ ) juntamente com uma Hamiltoniana de campo cristalino apropriada para o  $Gd^{3+}$  num sítio de simetria cúbica. Apresentamos também neste Capítulo, a aquela que julgamos ser a primeira observação de um efeito de "narrowing" de estrutura fina no composto metálico de Van Vleck (PrSb:Gd). A natureza do campo cristalino e das interações de troca nos "monopnictides" de Van Vleck têm se constituído num objeto de controvérsias nestes últimos anos. Recentemente, alguns autores publicaram resultados de medidas de susceptibilidade magnética (Guertin e outros, 1975) e de "knight shift" (Weaver e Schirber, 1976) nos "pnictides" e nos chalcogenetos de Van Vleck sob pressão hidrostática.

É fácil demonstrar que (ver Secção III-2) a derivada da susceptibilidade de Van Vleck,  $\chi_{VV}$  (ou aquela do "knight shift", K) em relação à pressão, pode ser expressa em baixas temperaturas ( $T \ll \Delta$ ) e na aproximação do campo molecular, como segue:

$$d(\ln \chi_{VV})/dp = d(\ln K)/dp = -\alpha d(\ln \Delta)/dp + K(\alpha-1)/3 |a/r(d\Gamma/da)|$$

(III-1.1)

onde  $\Delta$  é a energia de separação do primeiro estado excitado,  $\Gamma_4$ , do íon de terra rara da matriz, relativa ao estado fundamental,  $\Gamma_1$ .  $\Gamma$  é o parâmetro de interação de troca entre os íons de terra rara nos compostos de Van Vleck,  $(a)$  é a constante de rede que varia sob pressão externa,  $p$ ,  $\alpha$  é o fator de aumento da susceptibilidade, definido na secção (III-2) e  $K$  é a compressibilidade definida por Weaver e Schirber (1976).

No arcabouço do modelo de cargas puntiformes (PCM), espera-se que o parâmetro,  $\Delta$ , de campo cristalino, cresça com a redução da constante de rede,  $a$ , ou seja, sob pressão externa. Como consequência, a derivada  $d(\ln\Delta)/dp$ , deverá ser positiva, segundo as previsões do PCM. Quanto à derivada do parâmetro de troca, esta pode ser positiva ou negativa, dependendo do mecanismo envolvido na interação. Nos monochalcogenetos de Van Vleck, por exemplo,  $d\Gamma/dp$  foi encontrada negativa.

O estudo de Guertin e outros (1975) de susceptibilidade, mostrou que  $d(\ln\chi_{VV})/dp$  é negativa nos chalcogenetos metálicos de Van Vleck (PrS, PrSe e PrTe), mas positiva nos "pnictides" (PrAs, PrSb, PrBi, TmAs e TmSb). Por outro lado, Weaver e Schirber (1976) encontraram uma dependência positiva do "knight shift" com a pressão nos "monopnictides" PrAs e PrP, a qual foi atribuída pelos autores acima a uma derivada negativa de  $\Delta$  com respeito à pressão, ou seja,  $d(\ln\Delta)/dp < 0$ . Weaver e Schirber, no entanto, argumentaram que a derivada do parâmetro de troca relativa à pressão, não seria importante neste caso. O insucesso completo do PCM, como sugerido por estes autores, se constitui numa grande surpresa, tendo em vista estudos de espalhamento de neutrons (Birgeneau e outros, 1973) e de constantes de acoplamento magneto-elásticas (Mullen e outros, 1974). Especificamente, as medidas de espalhamento de neutrons mostram que o parâmetro de quarta ordem de campo cristalino,  $A_4 \langle r^4 \rangle$ , nos "pnictides" e chalcogenetos, é inversamente proporcional a uma certa potência  $n$  ( $n \approx 5$ )

da constante de rede, de acordo com as predições quantitativas do PCM. A sugestão de Weaver e outros está também em desacordo com estudos recentes de ESR nestes compostos, onde Davidov e outros (1976) demonstraram a existência de uma estreita correlação entre o parâmetro de troca obtido por ressonância e a derivada da susceptibilidade relativa à pressão,  $d(\chi_{\text{VV}})/dp$ . Esta correlação suporta a idéia de que a dependência da susceptibilidade com a pressão nos "monopnictides" de Van Vleck, reflete a dependência do parâmetro de troca com a pressão.

O presente Capítulo tem duplo propósito: primeiramente gostaríamos de apresentar novos resultados experimentais de ressonância do íon de Gd nos "monopnictides" pesados de Van Vleck. A estrutura fina do  $\text{Gd}^{3+}$  foi resolvida aqui (pela primeira vez) nos compostos metálicos PrBi e TmSb, bem como no composto PrSb, o que nos permitiu extrair o parâmetro de quarta ordem do campo cristalino,  $b_4$ , para o  $\text{Gd}^{3+}$  nestas matrizes. Os parâmetro de troca  $J_{\text{Gd-Pr}}$  e  $J_{\text{Gd-Tm}}$  foram também extraídos. Encontramos em nosso estudo um valor de  $b_4$  bem maior nos compostos de bismuto que nos compostos de antimônio, de acordo com a tendência geral observada anteriormente nos "monopnictides" análogos, mas não magnéticos por Baberschke e outros (1975). Segundo, usar nossos resultados juntamente com aqueles de Baberschke e outros (1975), Urban e Sheipler (1977) e Urban e outros (1978) para demonstrar a existência de correlações entre os três parâmetros seguintes: (a) o parâmetro de troca,  $J_{\text{Gd-Pr}}$ , medido nos "pnictides" e chalcogenetos de Van Vleck; (b) o alargamento térmico das linhas de ESR (razão de Korringa) nos "pnictides" e chalcogenetos análogos, mas não magnéticos; (c) os valores de  $b_4$ . Acreditamos que as correlações entre esses parâmetros possa trazer alguma luz à compreensão do problema da origem da interação de troca nos compostos metálicos de Van Vleck. Estas correlações sugerem, especialmente, que a dependência do parâmetro de troca,  $\Gamma$ , com a pressão não pode ser ignorada como na interpretação de Weaver e Schirber (1976).

Estudaremos conjuntamente o efeito do campo elétrico cristalino de simetria cúbica sobre o íon de Gd,  $4f^7(^8S_{7/2})$  diluído em alguns compostos metálicos de Van Vleck e a interação de troca entre este íon e os íons de terra rara da matriz ( $J_{Gd-Pr}$  e  $J_{Gd-Tm}$ ). O efeito do campo cristalino dá origem a uma estrutura fina no espectro de ESR de um íon com estado fundamental S em sistemas metálicos. Especificamente, o campo cristalino levanta parcialmente a degenerescência dos  $2J+1$  níveis correspondentes ao termo fundamental  $^8S_{7/2}$ , decompondo estes níveis em dois dubletos  $\Gamma_6$  e  $\Gamma_7$  e um quarteto  $\Gamma_8$ . A degenerescência restante pode ser levantada pela aplicação de um campo magnético externo  $H_0$ , o qual, além disso, mistura as configurações de energias mais altas com o estado fundamental. É por isto que o espectro de ESR consiste, geralmente, de diversas linhas de ressonância total ou parcialmente separadas, e exibindo dependência angular.

A interação de troca entre o spin do Gd,  $\vec{S}_{Gd}$ , e aqueles  $\vec{S}_{TR}$ , dos íons de terra rara da matriz, induz um campo magnético sobre o íon de Gd, proporcional ao valor esperado do momento angular  $\langle J_{TR} \rangle$  dos íons de terra rara. Na aproximação do campo molecular, esta interação de troca induz um deslocamento do valor de g do íon de Gd, devido à mistura dos estados magnéticos excitados com o estado fundamental singlete na presença de um campo magnético externo. Esta mistura cria uma grande polarização, a qual é responsável também pelo aumento gigante dos campos hiperfinos nos compostos metálicos de Van Vleck, observados previamente por Andres e outros (1971) e por Jones (1967). Como havíamos frisado antes, esta propriedade bem como o caráter metálico destes compostos fazem deles os mais promissores materiais para a obtenção de baixíssimas temperaturas, mediante a técnica de desmagnetização adiabática nuclear.

Em metais ou compostos intermetálicos, por outro lado, os elétrons de condução exercem uma influência considerável sobre o campo cristalino e, por esta razão, o estudo do campo cristalino sobre momentos localizados em metais, tem despertado um grande interesse. Entretanto, em contradição com cristais iônicos, é difícil e em muitos casos até impossível, resolver o espectro de estrutura fina de íons com estado fundamental S em matrizes metálicas. A interação de troca entre os spins localizados e os elétrons de condução causa os efeitos de confinamento (narrowing effects) das diferentes transições do espectro de estrutura fina. Por isto, a estrutura fina pode ser parcial ou totalmente colapsada em uma única linha. A intensidade dos efeitos é determinada principalmente pela razão entre a largura de linha de Korringa e a dimensão do desdobramento total dos níveis de campo cristalino. O "mecanismo de narrowing" explica então porque o espectro de estrutura fina do Gd em metais ou compostos intermetálicos foi até então observado num número muito restrito de sistemas.

De fato, encontramos na literatura poucos exemplos de espectros de estrutura fina resolvidos (Chock e outros, 1971 na liga metálica diluída Au:Gd e Devine e outros, 1972 no sistema Pd:Gd, merecem destaque). Em compostos intermetálicos, a estrutura fina aparece resolvida em alguns "monopnictides" não magnéticos, ver por exemplo, Davidov e outros (1974-a), Urban e Seipler (1977), Urban e outros (1974) e Baberschke e outros (1975).

Neste trabalho apresentamos aquela que pensamos ser a primeira observação de estrutura fina resolvida em compostos metálicos de Van Vleck.

### III-2.1. A Hamiltoniana de spin

Os espectros de ESR do íon de Gd ( $S = 7/2$ ) num campo cristalino de simetria cúbica podem ser descritos pela Hamiltoniana de spin:

$$H_s = g\mu_B \vec{H} \cdot \vec{S}_{Gd} + \sum_{TR} J_{Gd-TR} \vec{S}_{TR} \cdot \vec{S}_{Gd} + (1/60)b_4(O_4^0 + O_4^4)$$

(III-2.1)

onde o primeiro termo é a interação Zeeman, o segundo é a interação de troca entre o íon de impureza ( $Gd^{3+}$ ) e os íons de terra rara da matriz magnética e o último termo é a Hamiltoniana de campo cristalino cúbico, onde  $O_4^0$  e  $O_4^4$  são os operadores de spin de quarto grau. Ao escrever a Hamiltoniana (III-2.1), nós fizemos as seguintes simplificações: consideramos que a interação de troca é isotrópica. Isto está consistente com a interação de troca isotrópica encontrada para o  $Er^{3+}$  nos mesmos compostos, conforme mostramos no Capítulo anterior. Desprezamos também a interação de troca momento localizado - elétrons de condução, uma vez que estudos anteriores mostraram que o efeito desta interação sobre a posição das linhas de ressonância nos "mononictides" análogos não magnéticos pode ser desprezado. Finalmente, o termo de sexta ordem na Hamiltoniana do campo cúbico ( $b_6$ ) foi desprezado por ser geralmente muito pequeno (Buckmaster e Shing, 1972).

A posição dos níveis de energia correspondentes à Hamiltoniana de spin (III-2.1) pode ser obtida mediante cálculo de perturbação. O desenvolvimento do determinante (8x8) que resulta da secularização desta Hamiltoniana é excessivamente longo e por isto vamos emití-lo aqui. Lacroix (1957) resolveu a equação de oitavo grau associada a este determinante. Os campos de ressonância das sete transições com  $\Delta m_s = \pm 1$ , no limite de campo magnético forte ( $g\mu_B H/b_4 \gg 1$ ) e retendo apenas os termos lineares em  $b_4$  são dados pelas seguintes expressões:

$$H(\pm 7/2 \leftrightarrow \pm 5/2) = H' \pm 20(1 - 5\beta)b_4$$

(III-2.2)

$$H(\pm 5/2 \leftrightarrow \pm 3/2) = H' \pm 10(1 - 5\beta)b_4$$

$$H(\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2) = H' \pm 12(1-5\theta)b_4$$

$$H(+1/2 \leftrightarrow -1/2) = H'$$

onde a variação angular das transições é descrita por:

$$\theta = \ell^2 m^2 + m^2 n^2 + n^2 \ell^2 \quad (\text{III-2.3})$$

$\ell$ ,  $m$ ,  $n$  são os cossenos diretores do campo magnético externo em relação aos eixos do cristal.  $b_4$  aqui é dado em unidades de campo magnético.

$$H' = H_0 \left( 1 + g \cdot \frac{g_J - 1}{g_J} \cdot \frac{\chi_{VV} J_{Gd-TR}}{g \mu_B^2 N_0} \right) \quad (\text{III-2.4})$$

onde  $H_0$  é o campo magnético externo,  $g_J$  é o fator de Landé dos íons de terra rara e  $\chi_{VV}$  é a susceptibilidade de Van Vleck da matriz, dada pela equação (II-2.19). O segundo termo na expressão de  $H'$  é o campo magnético induzido sobre o íon de impureza pela interação de troca entre este e os íons de terra rara da matriz ( $J_{Gd-TR}$ ) e calculado na aproximação do campo molecular (Rettori e outros, 1975-b). O deslocamento de  $g$  do íon  $Gd^{3+}$  em relação a seu valor em matrizes não magnéticas e correspondente a este deslocamento do campo magnético, é dado por:

$$\Delta g = \frac{g_J - 1}{g_J} \cdot \frac{\chi_{VV} J_{Gd-TR}}{\mu_B^2 N_0} \quad (\text{III-2.5})$$

que é a expressão (II-2.23) dada no Capítulo anterior.

### III-2.2. A dependência da susceptibilidade com a pressão

Recentemente, alguns autores têm se referido à susceptibilidade,  $\chi_{VV}$  e ao "knight shift",  $K$ , dos "monopnictides" e monochalcogenetos de Van Vleck sob pressão hidrostática (Guertin e outros, 1975; Weaver e Schirber, 1976).

Na aproximação do campo molecular a susceptibilidade de Van Vleck é dada pela expressão (II-2.19):

$$\chi_{VV} = \chi_{c.f.} / 1 - b\Gamma \chi_{c.f.} = \alpha \chi_{c.f.} \quad (\text{III-2.6})$$

onde  $\chi_{c.f.}$  é a susceptibilidade devido ao campo cristalino e no limite de baixas temperaturas ( $T \ll \Delta$ ) é proporcional à energia de separação  $\Delta$  entre o singlete fundamental do íon de terra rara da matriz,  $\Gamma_1$ , e o primeiro estado excitado,  $\Gamma_4$ :

$$\chi_{c.f.} (T \ll \Delta) \propto 1/\Delta \quad (\text{III-2.7})$$

e

$$b = \left( \frac{g_J^{-1}}{g_J} \right)^2 1/\mu_B^2 N_0 \quad \text{é uma constante.}$$

Derivando o logaritmo neperiano da expressão (III-2.6) com relação à pressão,  $p$ , obtemos:

$$\frac{d \ln \chi_{VV}}{dp} = + \alpha \frac{d}{dp} (\ln \chi_{c.f.}) + (\alpha - 1) \frac{d}{dp} \ln \Gamma \quad (\text{III-2.8})$$

usando as relações

$$K = A \frac{(\text{orb})}{\chi_{VV}}$$

$$\frac{d\Gamma}{dp} = - (ka/3) (d\Gamma/da)$$

onde  $K$  é o "knight shift" definido por Weaver e Schirber (1976),  $(a)$  é o parâmetro de rede do composto,  $A^{(\text{orb})}$  é o campo hiperfino e  $k$  é a compressibilidade, obtemos:

$$\frac{d}{dp} (\ln \chi_{VV}) = - \frac{d}{dp} (\ln \Delta) + \frac{(\alpha - 1)k}{3} \frac{a}{\Gamma} \frac{d\Gamma}{da} \quad (\text{III-2.9})$$

c

$$\frac{d}{dp} (\ln X_{VV}) = \frac{d}{dp} (\ln K)$$

Weaver e Schirber (1976).

### III-3. RESULTADOS EXPERIMENTAIS E ANÁLISE

As medidas foram realizadas em monocristais de PrBi:Gd (1.200 PPM), PrSb:Gd (1.000 PPM e 800 PPM) e TmSb:Gd (800 PPM) na banda X de frequências. Os resultados experimentais tais como o parâmetro de campo cristalino,  $b_4$ , os valores de  $g$  e o parâmetro de troca,  $J_{Gd-TR}$ , foram obtidos na região de temperatura do hélio líquido ( $1.5K \leq T \leq 4.2K$ ) enquanto que os efeitos de "narrowing" foram observações na faixa de temperatura desde a do hélio líquido até 100K, usando o aparato experimental descrito no Capítulo IV.

Os espectros de ESR para cada composto estudado são caracterizados por diversas linhas de ressonância exibindo sensível variação angular e um considerável deslocamento do valor de  $g$ , relativo ao seu valor ( $g=2$ ) para o íon  $Gd^{3+}$  livre. As Figuras 10 e 11 mostram espectros típicos observados nos compostos PrBi:Gd e PrSb:Gd para algumas orientações do campo magnético relativas aos eixos do cristal. A variação angular das diversas linhas que compõem cada espectro está ilustrada nas Figuras 12 e 13 para o PrBi:Gd e PrSb:Gd, respectivamente. Para o TmSb:Gd foi obtida uma variação angular semelhante e, por isto, não foi mostrada aqui. Realizamos duas séries de medidas em cada um dos compostos: uma com o campo magnético girando no plano (001) e outra com  $\vec{H}$  girando no plano (110) do cristal, mas por conveniência mostramos aqui apenas os resultados obtidos no plano (110) em cada caso.

Os dados experimentais obtidos para os três compostos foram analisados usando a Hamiltoniana de spin a apropriada para descrever o íon  $Gd^{3+}$  num composto metálico de Van Vleck e descrita na secção anterior (eq. III-2.1). Nós identificamos as linhas de ressonância observadas em nossos espectros (ver Figuras 12 e 13) como correspondentes às transições  $(-5/2 \leftrightarrow -7/2)$ ,  $(+1/2 \leftrightarrow -1/2)$ ,  $(+5/2 \leftrightarrow +3/2 \leftrightarrow +1/2)$  e  $(-5/2 \leftrightarrow -3/2 \leftrightarrow -1/2)$  sendo que as últimas transições aparecem sempre superpostas nos espectros.

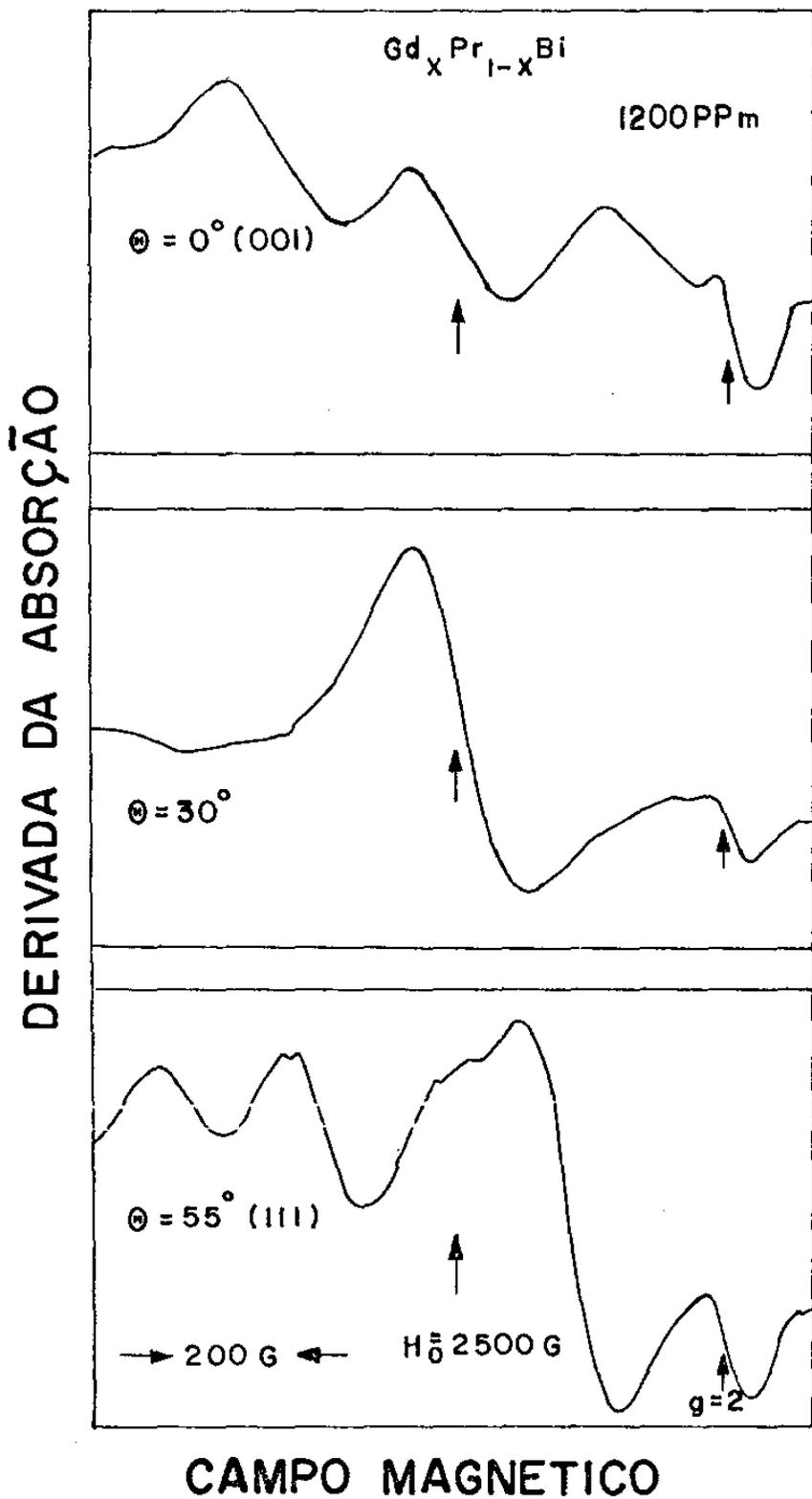


FIGURA 10. Espectros de ESR do PrBi:Gd a  $T=1.5\text{K}$ , com o campo magnético no plano (110) e orientado na direção  $|001|$ , a  $30^\circ$  de  $|001|$  e na direção  $|111|$  do cristal.

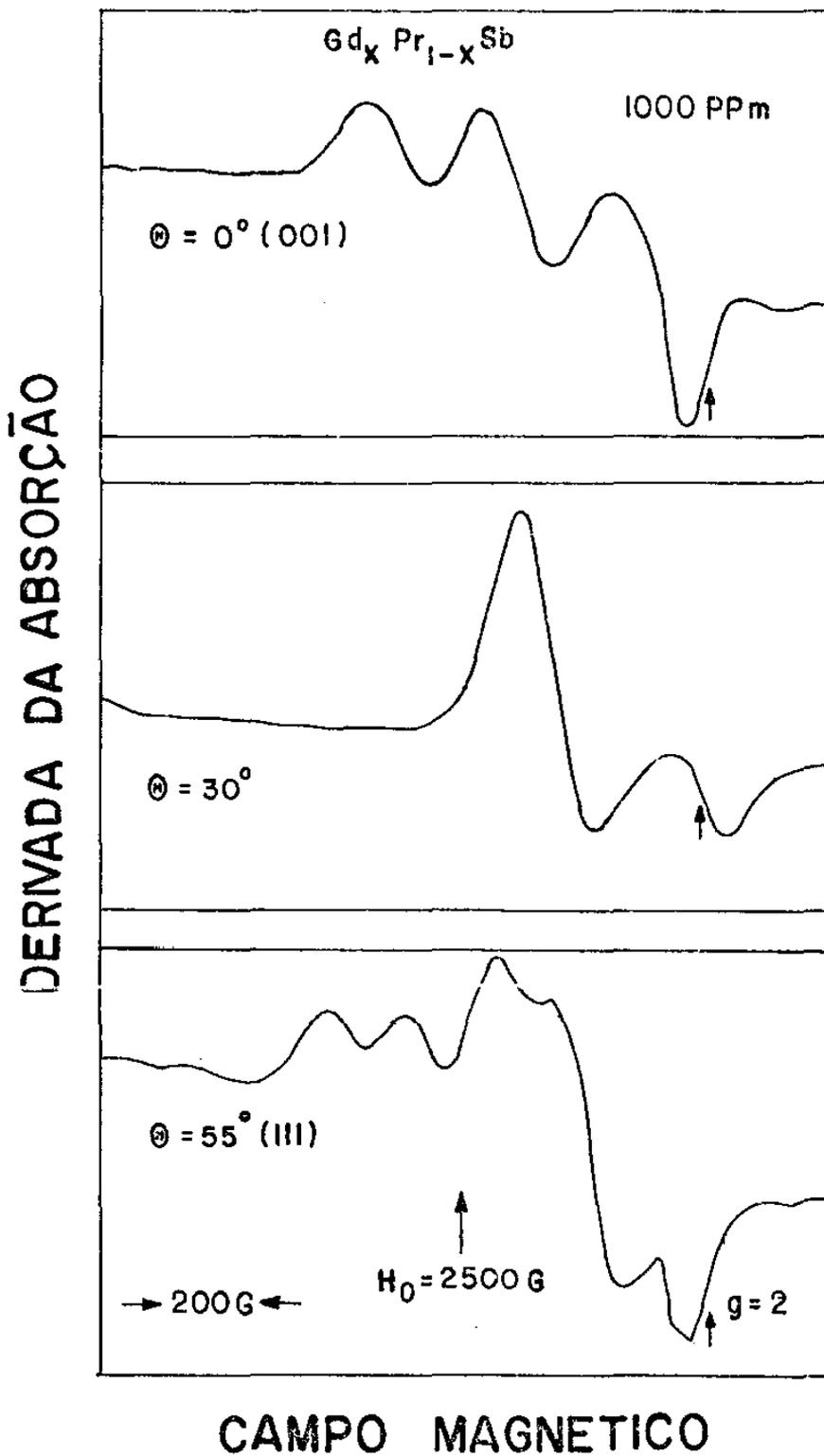


FIGURA 11. Espectros de ESR do PrSb:Gd a 1.5K, com o campo magnético no plano (110) e orientado na direção  $|001|$ , a  $30^\circ$  de  $|001|$  e na direção  $|111|$  do cristal.

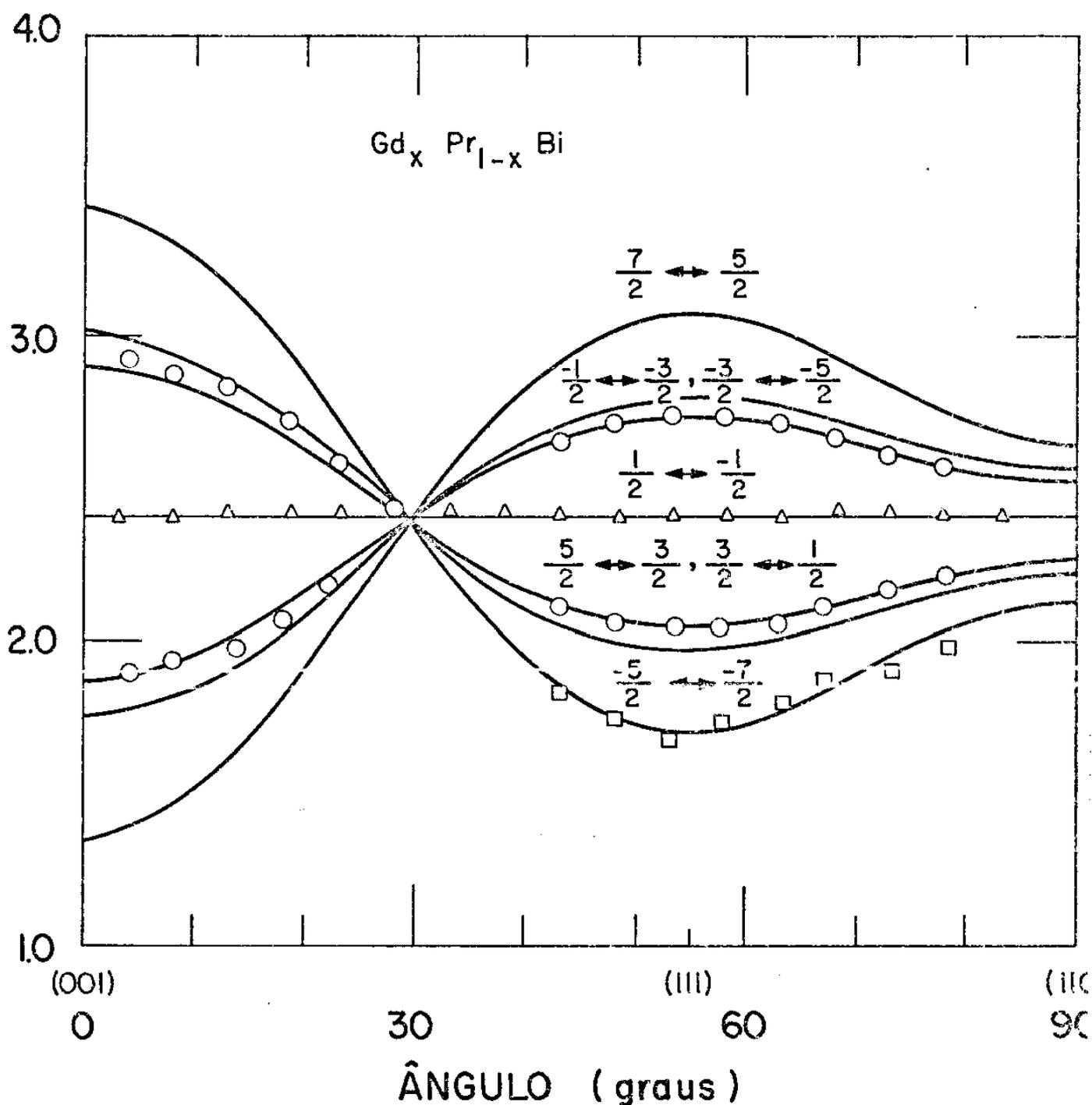


FIGURA 12. Dependência angular das várias linhas de estrutura fina do Gd (1.200 PPM) no PrBi a  $T=1.5K$ . As linhas sólidas representam o melhor ajuste da teoria (eqs. III-2.2 e III-2.4) com os dados experimentais. As transições  $(-1/2 \leftrightarrow -3/2 \leftrightarrow -5/2)$  aparecem sempre como linhas superpostas nos espectros. As medidas foram efetuadas no plano (110) do cristal e na frequência de 9.063 GHz.



As linhas sólidas que aparecem nas Figuras 12 e 13 são os ajustes teóricos das transições possíveis, descritas pelas relações (III-2.2), com os dados experimentais obtidos. O melhor ajuste conseguido em cada caso nos permitiu extrair os seguintes valores para os parâmetros de quarta ordem do campo cristalino:  $b_4(\text{PrBi:Gd})=(47\pm 4)$  Gauss,  $b_4(\text{PrSb:Gd})=(31\pm 3)$  Gauss e  $b_4(\text{TmSb:Gd})=(32\pm 2)$  Gauss. O valor de  $b_4$  obtido aqui para o PrSb:Gd está consistente com aquele encontrado previamente por Davidov e outros (1975-b). Nossa barra de erros, no entanto é muito menor devido à melhor resolução dos nossos espectros de estrutura fina obtida experimentalmente. Os valores extraídos de  $g$ , à temperatura de 1.5K, a partir dos espectros, foram os seguintes:  $g_{\text{Gd}}(\text{PrBi}) = 2.74\pm 0.05$ ,  $g_{\text{Gd}}(\text{PrSb}) = 2.41\pm 0.02$  e  $g_{\text{Gd}}(\text{TmSb}) = 1.54\pm 0.02$ . Estes valores obtidos por nós estão consistentes com aqueles obtidos por Rettori e outros (1975-b) e por Sugawara e outros (1975) para o  $\text{Gd}^{3+}$  nestes compostos na forma de pó. Os deslocamentos de  $g$ ,  $\Delta g$ , em cada caso, foram encontrados subtraindo-se o valor de  $g$  do íon  $\text{Gd}^{3+}$  isolado,  $g = 1.991$ , daqueles observados experimentalmente e descritos acima. A interação total de troca,  $J_{\text{Gd-TR}}$ , entre o íon  $\text{Gd}^{3+}$  e os íons de terra rara da matriz, vizinhos, pode ser obtida a partir do deslocamento de  $g$  observado para cada composto a baixas temperaturas ( $T = 1.5\text{K}$ ). Usando a equação (III-2.5) bem como as susceptibilidades de Van Vleck transcritas dos trabalhos de Guertin e outros (1975) e de Bucher e outros (1970). Foram obtidos os seguintes valores para  $J_{\text{Gd-TR}}$  em meV:  $J_{\text{Gd-Pr}}(\text{PrBi:Gd}) = -1.56$ ,  $J_{\text{Gd-Pr}}(\text{PrSb:Gd}) = -0.98$  e  $J_{\text{Gd-Tm}}(\text{TmSb}) = -0.20$ , consistentes com aqueles obtidos por Rettori e outros (1975-b), usando amostras na forma de pó. Nossos resultados experimentais obtidos para estes três compostos "pnictides" de Van Vleck estão mostrados na Tabela 3. Para comparação posterior, resumimos também nesta Tabela resultados experimentais obtidos em compostos análogos de antimônio e bismuto, mas não magnéticos, por diversos pesquisadores. Na Figura 14 nós graficamos os valores de  $b_4$  em função do parâmetro de rede para os "pnictides" de Van Vleck como também para

TABELA 3. Valores de  $g$ ,  $b_4$  e  $J_{Gd-TR}$  do  $Gd^{3+}$  nos "pnictides" de Van Vleck, PrBi, PrSb e TmSb e a comparação com aqueles observados anteriormente no "pnictides" análogos não magnéticos.

Composto	$g_{ef.}$ a 1.6K	$b_4$ (Gauss)	$J_{Gd-TR}$ (meV)	emu/mole $\chi_{VV}(T=1.6K)$	Parâmetro de rede (Å)	Referências
PrBi	$2.74 \pm 0.05$	$47 \pm 4$	-1.66	$0.060^{(b)}$	6.461	
PrSb	$2.41 \pm 0.02$	$31 \pm 3$	-0.98	$0.051^{(a)}$	6.376	Este trabalho
TmSb	$1.54 \pm 0.02$	$32 \pm 2$	-0.20	$0.505^{(a)}$	6.085	
LaBi	$2.001 \pm 0.006$	$67 \pm 5$	-	-	6.16	Urban e outros (1974)
YBi	$2.005 \pm 0.004$	$47 \pm 5$	-	-	6.25	Baberschke e outros (1975)
LaSb	$1.989 \pm 0.003$	$31 \pm 2$	-	-	6.49	Davidov e outros (1974-a)
YSb	$2.002 \pm 0.004$	$27 \pm 3$	-	-	6.57	Davidov e outros (1974-b)

(a) Guertin e outros (1975)

(b) Bucher e outros (1970)

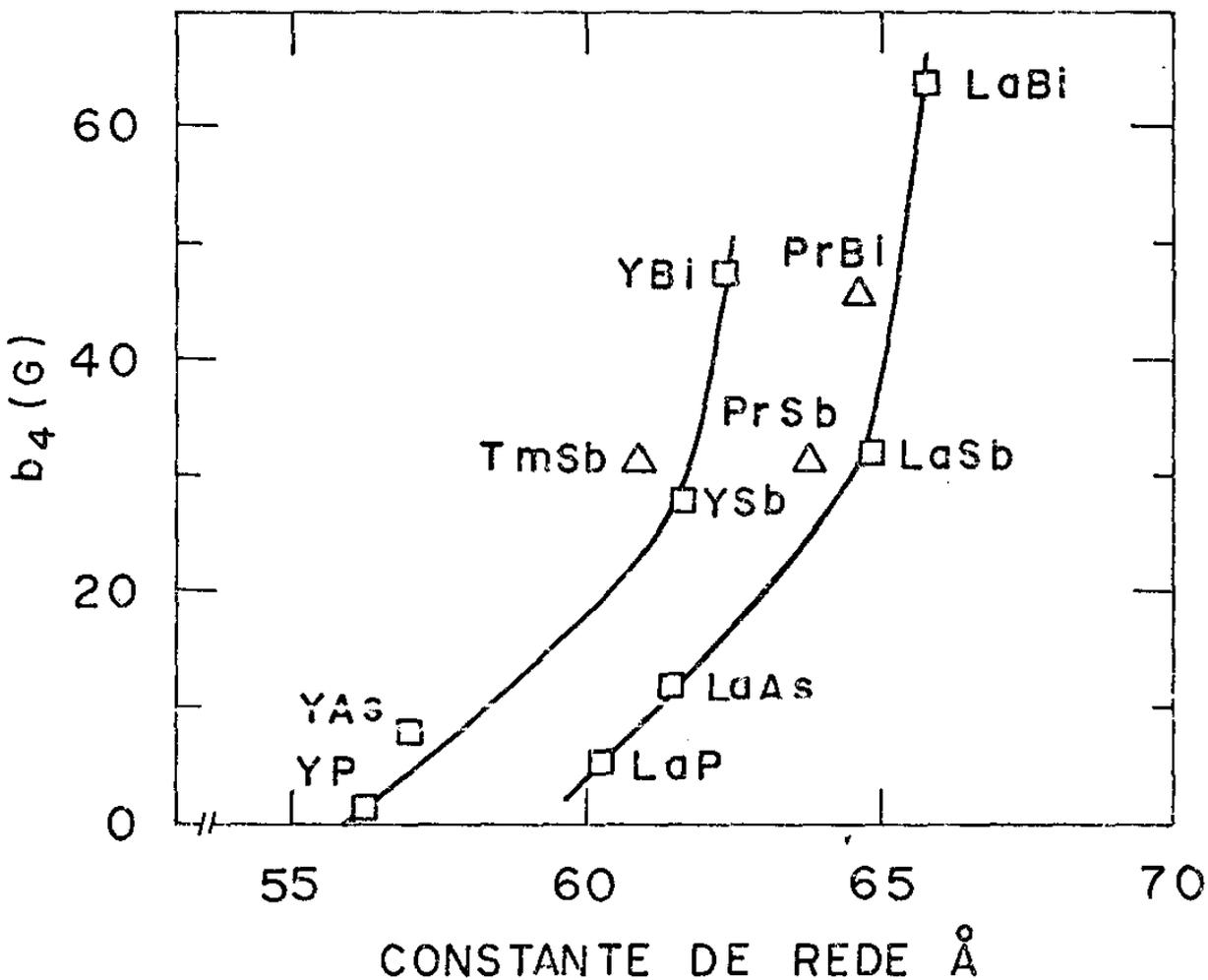


FIGURA 14. Gráfico dos valores de  $b_4$  do Gd em vários "pnictides" versus a constante de rede. Os valores de  $b_4$  para os "pnictides" não magnéticos foram transcritos dos trabalhos de Baberschke e outros (1975) e de Urban e outros (1977).

os compostos "pnictides" análogos, mas não magnéticos, medidos anteriormente (Baberschke e outros, 1975; Davidov e outros, 1974-a,b; Urban e outros, 1974, 1977). Como se pode ver claramente, os valores de  $b_4$  para os últimos compostos tendem a se acumularem sobre duas curvas correspondendo aos compostos de La e Y, respectivamente. Nossos dados para os compostos de Van Vleck estão consistentes com este comportamento: os compostos de Pr têm constantes de rede próximas das constantes de rede dos compostos de La, o mesmo acontecendo com os parâmetros de rede dos compostos de Tm em relação àqueles dos compostos de Y. Por sua vez, como mostra a Figura 14, os valores de  $b_4$  para os PrSb:Gd e PrBi:Gd estão situados quase que sobre a curva correspondente aos compostos de La, enquanto que o valor de  $b_4$  para o composto TmSb:Gd está quase que sobre a curva correspondente aos compostos de Y. Todavia, a característica principal da Figura 14 é o aumento do parâmetro  $b_4$  (para cada uma das séries de compostos mencionados acima) com o acréscimo da constante de rede.

Recentemente, Urban e outros (1978) realizaram um estudo sistemático do parâmetro de quarta ordem de campo cristalino,  $b_4$ , e da razão de Korrington,  $\Delta H_K/T$ , do  $Gd^{3+}$  nas séries de compostos "pnictides" não magnéticos, LaX:Gd, YX:Gd e LuX:Gd (X = P, As, Sb e Bi), análogos aos "pnictides" paramagnéticos de Van Vleck estudados por nós. Tanto  $b_4$  quanto  $\Delta H_K/T$  foram encontrados variando significativamente com a constante de rede da matriz. Nós resumimos os dados experimentais de Urban e outros (1978) num gráfico, mostrado pela Figura 15, dos valores de  $b_4$  versus a razão de Korrington,  $\Delta H_K/T$ , ambos medidos na mesma matriz. Uma nítida correlação é observada: o valor de  $b_4$  foi encontrado variando quase que linearmente com o acréscimo de  $\Delta H_K/T$  nos "pnictides" não magnéticos, como ilustra a Figura 15. Infelizmente, não nos foi possível medir o alargamento térmico das linhas de ESR observadas nos compostos "pnictides" de Van Vleck porque, neste caso, de acordo com argumentos apresentados por Davidov e outros (1975-b,1977) os proces-

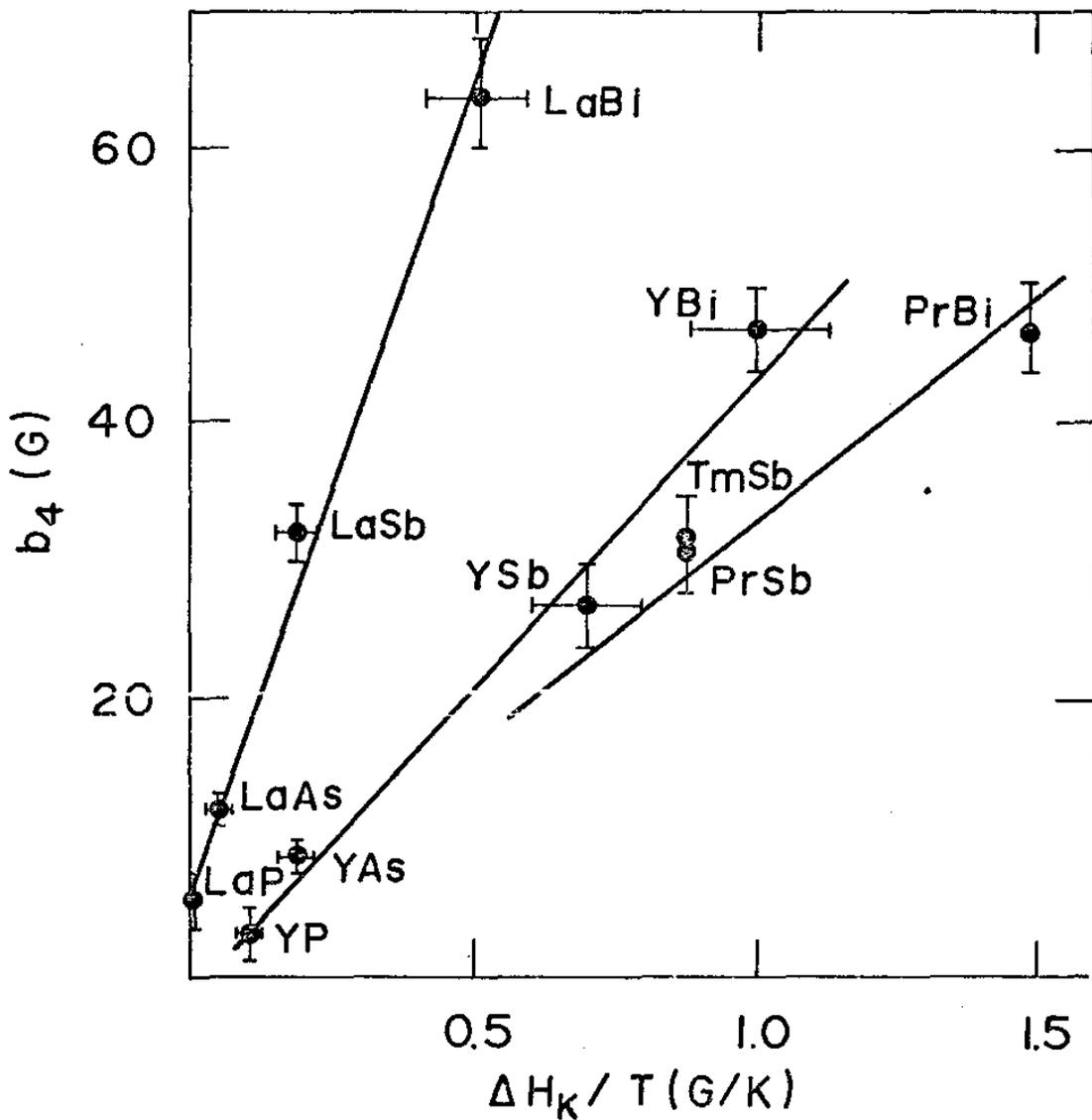


FIGURA 15. Gráfico de  $b_4$  do Gd nos "pnictides" de Van Vleck e nos "pnictides" análogos não magnéticos em função da razão de relaxação de Korringa, medida nas últimas matrizes.

so de relaxação associados com o espectro de flutuações dos íons de terra rara da matriz dominam completamente o mecanismo de relaxação de Korringa. Então, na ausência da razão de Korringa para os "pnictides" de Van Vleck, graficamos os valores de  $b_4$  para o PrSb:Gd, TmSb:Gd e PrBi:Gd contra a razão de Korringa medida nos compostos análogos não magnéticos LuSb:Gd e LuBi:Gd, respectivamente, por Urban e outros (1978). A dependência funcional de  $b_4$  versus  $\Delta H_K/T$  encontrada neste caso está consistente com aquela obtida nos compostos análogos não magnéticos (ver Figura 15).

Voltando ao parâmetro de interação de troca, similar aos gráficos de  $b_4$ , nós graficamos na Figura 16 o parâmetro  $J_{Gd-Pr}$  contra a constante de rede para os "pnictides" PrX (X = P, As, Sb e Bi), bem como para os chalcogenetos de Van Vleck PrY (Y = S, Se e Te). Os dados complementares da série dos "pnictides" foram extraídos dos trabalhos de Rettori e outros (1975-b) e Sugawara e outros (1975), enquanto que aqueles referentes aos chalcogenetos, foram transcritos do estudo de Davidov e outros (1976). O traço marcante na Figura 16 é a ampla variação do parâmetro de troca  $J_{Gd-Pr}$  com a constante de rede nos "pnictides" Pr de Van Vleck e sua quase independência com respeito a essa constante nos compostos chalcogenetos de praseodímio. Esta característica é muito semelhante àquela observada na Figura 17, onde o alargamento térmico  $\Delta H_K/T$ , das linhas de ESR do Gd nos "pnictides" e chalcogenetos análogos não magnéticos foi encontrado variando significativamente através das séries dos "pnictides", mas muito pouco na série dos chalcogenetos. Os dados da Figura 17 foram tomados dos artigos de Urban e outros (1978) e Davidov e outros (1976).

As Figuras 16 e 17 indicam uma clara correlação entre o parâmetro de interação de troca,  $J_{Gd-Pr}$ , nos compostos "pnictides" de Van Vleck e o alargamento térmico  $\Delta H_K/T$  das linhas do Gd nos análogos não magnéticos. De fato, um gráfico de  $J_{Gd-Pr}$  contra  $\Delta H_K/T$ , como mostra a Figura 18, indica uma relação praticamente linear entre estes dois parâmetros.

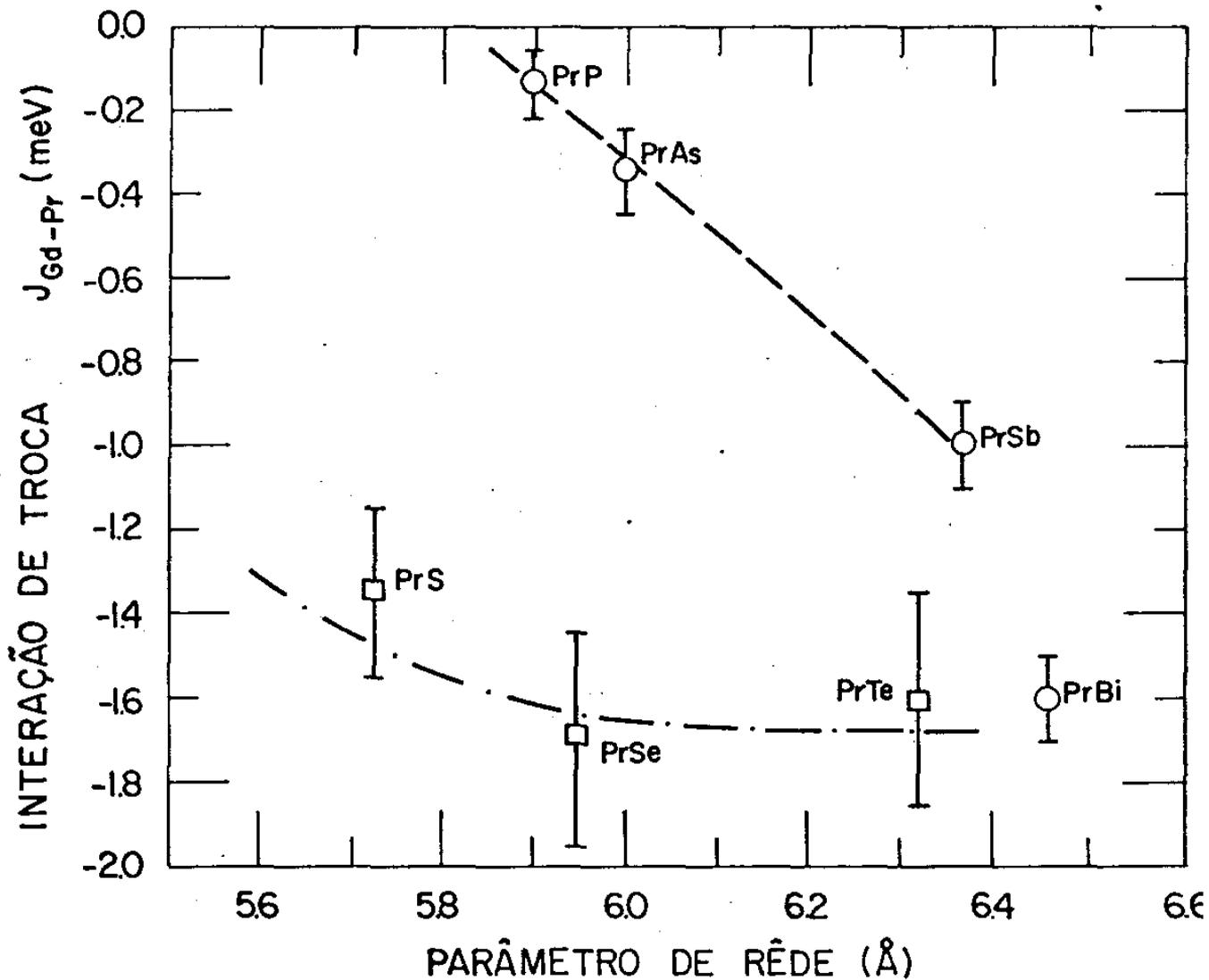


FIGURA 16. Parâmetro de interação de troca entre a impureza de Gd e os íons de terra rara (Pr) nos "pnictides" ( $PrX$ ;  $X = P, As, Sb$  e  $Bi$ ) e nos chalcogenetos ( $PrY$ ;  $Y = S, Se$  e  $Te$ ) de Van Vleck em função do parâmetro de rede.

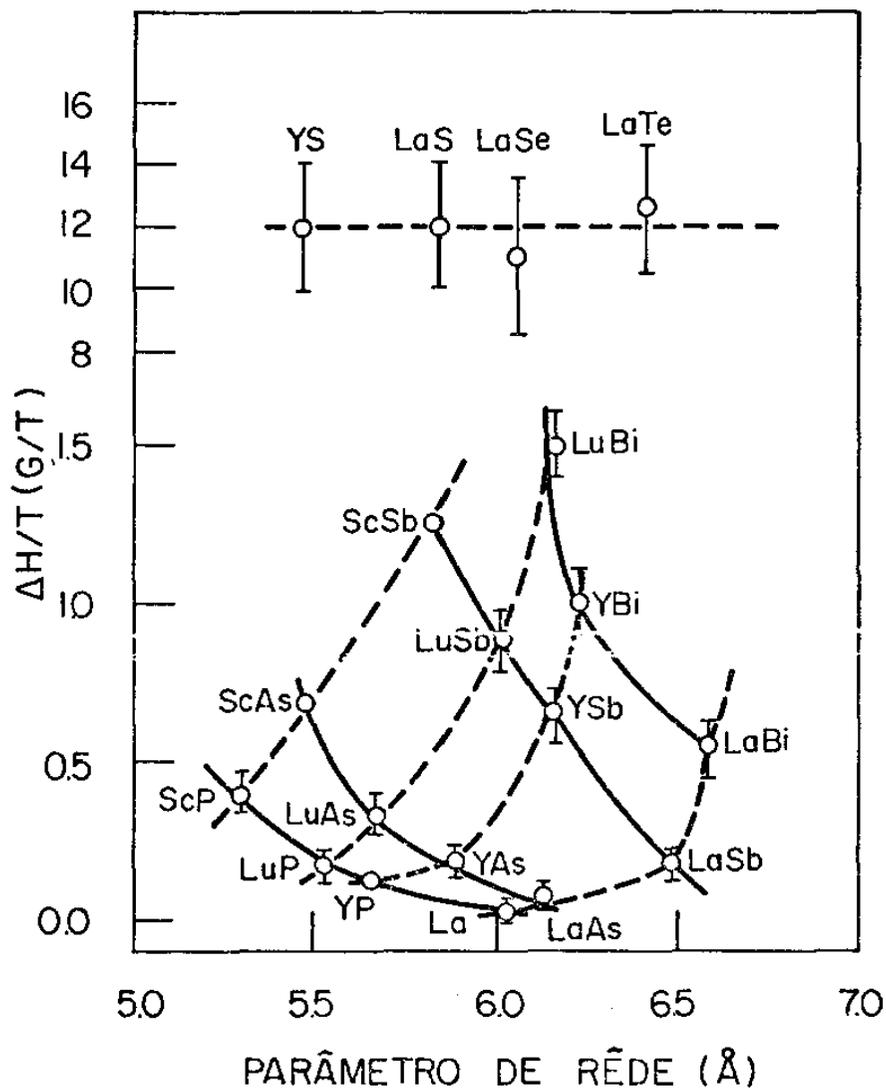


FIGURA 17. A razão de relaxação de Korringa do Gd em vários compostos "pnictides" e chalcogenetos não magnéticos em função do parâmetro de rede. Estes dados foram transcritos dos artigos de Urban e outros (1978) e Davidov e outros (1976).

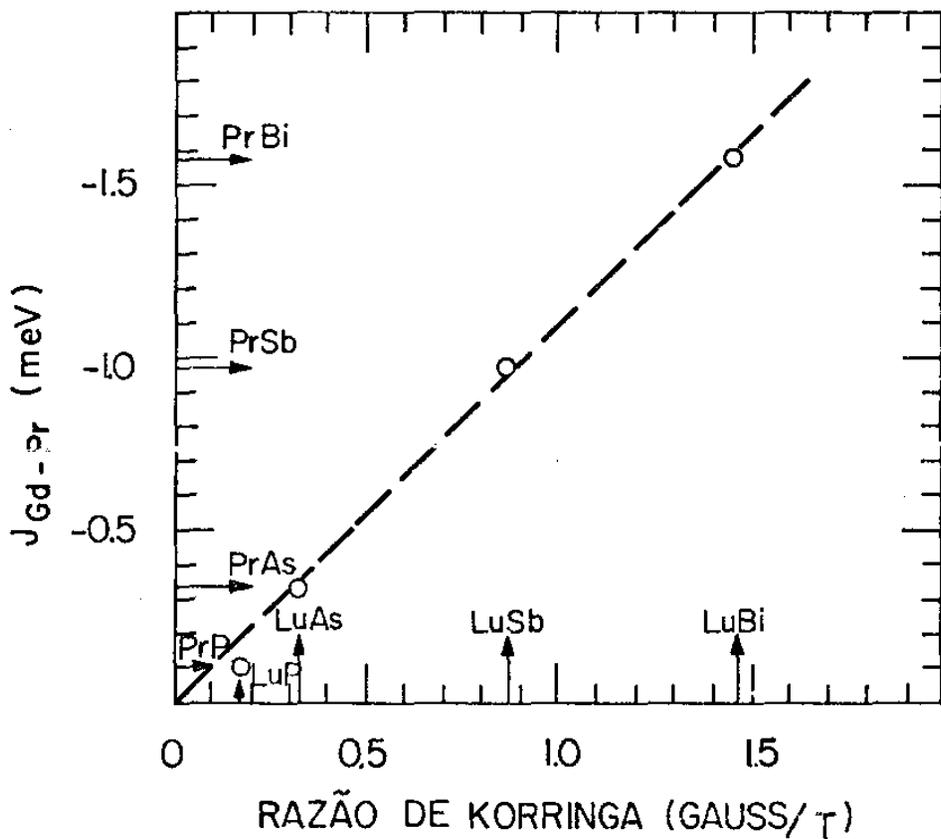


FIGURA 18. Correlação entre o parâmetro de interação de troca,  $J_{Gd-Pr}$ , medido nos "pnictides" de Van Vleck e a razão de relaxação de Korringa,  $\Delta H_T/T$ , medida nos compostos análogos não magnéticos ( $LuX$ ;  $X = P, As, Sb$  e  $Bi$ ).

### III-4. INTERPRETAÇÃO

Vamos discutir primeiramente o parâmetro de quarta ordem de campo cristalino,  $b_4$ , do Gd nos "pnictides" de Van Vleck. Antes, porém, devemos mencionar que é muito difícil uma compreensão quantitativa deste parâmetro em sistemas metálicos, pois aqui deve existir contribuições a adicionais causadas pelos elétrons de condução. Nossa discussão, portanto, restringir-se-á a alguns argumentos qualitativos acerca da variação dos valores de  $b_4$  como uma função de certos parâmetros físicos nesses compostos.

Vamos, por exemplo, voltar à Tabela 3. Lá, nós comparamos os valores de  $b_4$  do Gd encontrados nos "pnictides" de Van Vleck com aqueles valores de  $b_4$  observados previamente nos compostos análogos de antimônio e bismuto, mas não magnéticos. Como podemos ver claramente, foram obtidos, consistentemente, valores bem maiores de  $b_4$  nos compostos de bismuto em comparação com aqueles obtidos nos antimonietos. A Figura 14 ilustra muito bem este ponto: o parâmetro  $b_4$  cresce dos compostos de fósforo (P) para os de bismuto (Bi) em ambas as séries de "pnictides" ( $YX$  e  $LaX$ ;  $X = P, As, Sb$  e  $Bi$ ), ou seja,  $b_4$  cresce na direção dos "pnictides" pesados, em ambas as séries. Esta tendência geral foi demonstrada anteriormente por Urban e outros (1977). Nossos dados para os compostos de Van Vleck se mostram consistentes com este comportamento, conforme mostramos na Figura 14. Como nos compostos análogos não magnéticos, o parâmetro  $b_4$  do Gd nos compostos "pnictides" de Van Vleck cresce com o aumento da constante de rede.

Este comportamento de  $b_4$  pode também ser relacionado com comportamento análogo exibido pelo alargamento térmico das linhas de ESR do Gd nesses mesmos compostos não magnéticos: o alargamento térmico cresce na direção dos "pnictides" pesados, conforme mostrou Urban e outros (1978).

O gráfico da Figura 15 resume os dados de Urban e outros (1978) e mostra nitidamente a relação linear entre o parâmetro de campo cristalino,  $b_4$ , e a razão de relaxação de Korringa nos "pnictides" não magnéticos. A Figura 15 mostra ainda que o parâmetro  $b_4$  obtido por nós nos compostos metálicos de Van Vleck segue a mesma dependência funcional com  $\Delta H_K/T$ , medida nos análogos não magnéticos LuSb:Gd e LuBi:Gd.

Acredita-se que o parâmetro de quarta ordem do campo cristalino está associado com a mistura de configurações excitadas de campo cristalino com o estado S, via a interação spin-órbita (Baberschke e outros, 1975). Se isto é verdade,  $b_4$  deve conter termos proporcionais ao parâmetro de quarta ordem de campo cristalino,  $B_4$ , associado com os ligantes. Birgeneau e outros (1973) mostraram que, no arcabouço do modelo de cargas puntiformes (PCM),  $B_4$  é inversamente proporcional à quinta potência do parâmetro de rede. Então, o crescimento de  $b_4$  com a constante de rede, como mostra a Figura 14, indica que o PCM falha neste caso. Isto está de acordo com os resultados de experiências de "knight shift" sob pressão efetuadas por Weaver e Shirber (1976) e com resultados de espalhamento de neutrons sob pressão obtidos recentemente por Vettier e outros (1977). Estes autores mostraram que o PCM falha na predição da dependência com a pressão dos níveis de campo cristalino dos íons de terra rara da matriz nos "pnictides" de Van Vleck. Por outro lado, esta falha do PCM não pode ser entendida se considerarmos os resultados das medidas de espalhamento de neutrons a pressão atmosférica, efetuadas por Birgeneau e outros (1973). Estes dados mostram que  $B_4$  é proporcional à quinta potência da constante de rede nos "pnictides" de Van Vleck. Estudos anteriores de ESR do  $Er^{3+}$  em diversos compostos de Van Vleck (Davidov e outros, 1974), bem como este trabalho (ver Capítulo anterior), também mostraram que a razão entre os parâmetros de quarta e sexta ordem do campo cristalino,  $B_4/B_6$ , determinada experimentalmente, está consistente com as predições do PCM. No entanto, os resultados de ESR, neste caso, devem ser considerados com cautela, desde que não permitem separar estes dois parâmetros,  $B_4$  e  $B_6$ .

Usando os dados da Figura 14, estimamos o "valor médio" da derivada de  $b_4$  com respeito à constante de rede (a), ou melhor,  $d(\ln b_4)/d(\ln a)$ . Para o LaAs:Gd estimamos este valor como sendo 12, aproximadamente. No caso dos antimonietos (PrSb:Gd, YSb:Gd e LaSb:Gd), esta estimativa se tornou difícil porque, como mostra a Figura 16, estes compostos estão situados sobre a interseção de duas declividades diferentes. Estimamos  $d(\ln b_4)/d(\ln a)$  como sendo aproximadamente 12, a partir da menor declividade e aproximadamente 60, a partir da maior declividade, ambos os valores para o PrSb:Gd. Não está claro até que ponto a derivada de  $b_4$  do íon de impureza pode ser relacionado com a derivada de  $B_4$  (parâmetro de campo cristalino do íon anfítrião). Todavia, é interessante comparar nosso valor de  $d(\ln b_4)/d(\ln a)$  com a derivada com respeito à pressão da separação entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado do íon de Pr no composto PrSb,

$$d\{\ln(\Gamma_1 - \Gamma_4)\}/d(\ln a) \approx 13 \quad \text{para } \vec{q} = 0,$$

valor encontrado por Vettier e outros (1977). Assim, se a dependência de  $b_4$  com o parâmetro de rede reflete aquela de  $B_4$ , então o valor de Vettier e outros está consistente com o valor de  $d(\ln b_4)/d(\ln a)$  encontrado para o PrSb:Gd a partir da menor declividade e também com aquele valor encontrado para o PrAs:Gd.

Vamos analisar ligeiramente a dependência funcional do parâmetro  $b_4$  do Gd nos "pnictides" de Van Vleck com a razão de relaxação de Korringa,  $\Delta H_K/T$ , nos compostos análogos não magnéticos. Esta correlação está ilustrada na Figura 15 e é a primeira deste tipo encontrada na ESR de um sistema metálico. Urban e outros (1978) expressaram a largura de linha de ESR do Gd em metais na forma convencional de Korringa:

$$\Delta H_K/T = (\pi K_B / \mu_B g) \cdot J_{ef}^2 \cdot n^2(E_F) \quad \text{(III-3.1)}$$

onde  $J_{ef}$  é o parâmetro de troca efetiva entre o íon de Gd e os elétrons de condução e  $\eta(E_F)$  é a densidade de estados de elétrons de condução no nível de Fermi da matriz pura. De acordo com a relação (III-3.1), a variação de  $\Delta H_K/T$  está associada com a variação ou de  $J_{ef}^2$  ou de  $\eta^2(E_F)$  ou do produto de ambos. Por outro lado, estudos de calor específico (Gambino e outros, 1971; Birgeneau e outros, 1973) e de NMR (Jones, 1969) mostraram que a densidade de estados  $\eta(E_F)$ , é constante ao longo das séries dos "pnictides" e dos chalcogenetos, sendo maior por um fator quatro nos últimos compostos. Urban e outros (1978), argumentaram que a variação de  $\Delta H_K/T$ , de acordo com a relação (III-3.1), reflete a variação de  $J_{ef}$ . Recente estudo de estrutura de bandas, desenvolvido por Kaldis e outros (1976) em diversos "pnictides" mostraram que os elétrons de condução no nível de Fermi destes compostos são, essencialmente, de caráter 5d. Segundo Urban e outros (1978), a interação de troca,  $J_{ef}$ , entre os elétrons da camada 4f da impureza e os elétrons de condução 5d, é mediada via os elétrons d, localizados no sítio do Gd. Assim sendo, a interação de troca dependerá consideravelmente do montante da superposição das funções de onda - d, originárias do sítio do Gd e dos sítios vizinhos. Acredita-se que esta superposição varia apreciavelmente nos "pnictides" produzindo valores diferentes de  $J_{ef}$  nestes compostos.

Deste modo, a correlação entre  $b_4$  e a constante de rede (Figura 14), bem como aquela entre  $b_4$  e a razão de Korringa,  $\Delta H_K/T$ , (Figura 15) e os argumentos expostos acima, suportam solidamente a idéia de que o parâmetro  $b_4$  está associado com efeitos dos elétrons de condução. A variação de  $b_4$  com a constante de rede e com  $\Delta H_K/T$  seria, então, uma consequência da drástica variação da superposição (5d-5d) ao longo das diversas séries de compostos "pnictides".

Vamos agora discutir a interação de troca entre o íon de impureza (Gd) e os íons (Pr) de terra rara

da matriz,  $J_{\text{Gd-Pr}}$ . O gráfico da Figura 16 mostra que o parâmetro  $J_{\text{Gd-Pr}}$  varia consideravelmente com a constante de rede nos "pnictides" de Van Vleck  $\text{PrX}$  ( $X = \text{P, As, Sb e Bi}$ ), sendo quase que independente daquela constante nos chalcogenetos  $\text{PrY}$  ( $Y = \text{S, Se e Te}$ ). No primeiro caso, pode-se ver claramente que  $J_{\text{Gd-Pr}}$  cresce em valor absoluto na direção dos "pnictides" pesados. Analogamente ao gráfico de  $b_4$ , na Figura 15, graficamos os valores de  $J_{\text{Gd-Pr}}$  extraídos nestes "pnictides" contra a razão de relaxação de Korringa, medida nos compostos análogos não magnéticos  $\text{LuX}$  ( $X = \text{P, As, Sb e Bi}$ ) e, novamente, pode-se observar uma dependência linear notável de  $J_{\text{Gd-Pr}}$  com  $\Delta H_K/T$ . A existência destas correlações (ver Figs. 16, 18) indica que  $J_{\text{Gd-Pr}}$  é mediada também via os elétrons de condução. De modo similar ao caso de  $b_4$ , acreditamos que a variação de  $J_{\text{Gd-Pr}}$  com a constante de rede e com  $\Delta H_K/T$  está associada com a forte variação na superposição (5d-5d) das funções de onda através das séries dos "pnictides" de Van Vleck. Se isto é verdade, então podemos esperar que  $J_{\text{Gd-Pr}}$  dependa dos parâmetros de troca  $J_{\text{Gd-5d}}$  e  $J_{\text{Pr-5d}}$ . Assumindo que a interação  $J_{\text{Pr-5d}}$  tenha origem no mesmo mecanismo da interação  $J_{\text{Gd-5d}}$ , podemos esperar que a interação  $J_{\text{Gd-Pr}}$  seja proporcional a  $J_{\text{ef}}$  ou equivalentemente:

$$J_{\text{Gd-Pr}} \propto \Delta H_K/T \quad (\text{III-3.2})$$

De fato, a correlação mostrada na Figura 18 é uma sólida evidência experimental da existência de tal relação.

A interpretação dada acima, além de explicar a ampla variação de  $J_{\text{Gd-Pr}}$  com o parâmetro de rede nos "pnictides" de Van Vleck, explica também sua quase independência com respeito a esse parâmetro nos compostos chalcogenetos como ilustra a Figura 16. A Figura 17 mostra claramente a independência de  $\Delta H_K/T$  em relação à constante de rede nos chalcogenetos não magnéticos ( $\text{YS, LaS, LSe, LaTe}$ ) análogos àqueles de Van Vleck na Figura 16. Esta indepen-

dência está, provavelmente, associada com a banda d. muito mais alargada nos compostos chalcogenetos, resultando uma grande superposição (5d-5d) independente da constante de rede. A maior densidade de estados de condução exibida pelos chalcogenetos (quatro ordens de grandeza maior) em relação aos "pnictides", maior razão de Korrington como mostra a Figura 17 e melhores propriedades de condutividade em relação às aquelas dos "pnictides" suportam a interpretação dada acima.

Tendo em vista a correlação entre  $J_{Gd-Pr}$  e  $\Delta H_K/T$  na Figura 18 podemos igualmente esperar que a interação de troca,  $\Gamma$ , entre os íons de terra rara (Pr) da matriz, dependa apreciavelmente da constante de rede nos "pnictides" de Van Vleck, mas seja praticamente independente dessa constante nos chalcogenetos. Isto, de fato, foi observado mediante estudos de susceptibilidade magnética nestes compostos de Van Vleck sob pressão por Guertin e outros (1975), mas na nossa opinião, interpretado incorretamente por Weaver e Schirber (1976), se não, vejamos: como mostramos na seção (III-2), a derivada da susceptibilidade de Van Vleck (ou aquela do "knight shift", K) em relação à pressão pode ser expressa pela relação (III-1.1). Guertin e outros observaram que  $d(\ln\chi_{VV})/dp$  é positiva nos "pnictides" e negativa nos chalcogenetos de Van Vleck. Na nossa opinião, o valor positivo da derivada de  $\chi_{VV}$ , encontrado em desacordo com o modelo de cargas pontuais (PCM), está associado com a predominância do segundo termo no lado direito da equação (III-1.1), ou seja, um valor grande de  $d(\ln\Gamma)/dp$  nos "pnictides". O valor negativo de  $d(\ln\chi_{VV})/dp$  encontrado para os chalcogenetos, consistente com as previsões do PCM, está associado com o primeiro termo no lado direito da equação (III-1.1),  $d(\ln\Delta)/dp$ , visto que a dependência da interação de troca com a pressão ou, equivalentemente, com o parâmetro de rede, pode ser desprezada nos chalcogenetos. Esta interpretação havia sido dada anteriormente por Davidov e outros (1976), mas é sustentada

agora, por novos resultados experimentais disponíveis (Figs. 16-18). Weaver e Schirber (1976) observaram uma dependência positiva do "knight shift",  $K$ , de NMR com a pressão nos "pnictides" de Van Vleck, consistentes com as observações anteriores de Guertin e outros (1975). No entanto, Weaver e Schirber argumentaram que um valor de  $d(\ln K)/dp > 0$  implicava numa derivada negativa de  $\Delta$  (isto é,  $d(\ln \Delta)/dp < 0$ ), assumindo que a derivada da interação de troca com respeito à pressão ou, equivalentemente,  $d\Gamma/da$  na equação (III-1.1) seria desprezível. Seguindo nossa interpretação dada acima, nós achamos que a interpretação dada por Weaver e Schirber está incorreta.

Mais especificamente, vamos tomar o composto "pnictide" de Van Vleck, PrAs, como um exemplo. Guertin e outros (1975) mediram os seguintes valores para a susceptibilidade de Van Vleck e de campo cristalino:  $\chi_{VV} = 3.82$  emu/mole e  $\chi_e = 2.41$  emu/mole, respectivamente, para este composto. Isto nos dá, de acordo com a relação (III-2.6),  $\alpha = 1.58$ . A compressibilidade é dada por Weaver e Schirber como sendo  $\bar{K} = 28.10^{-4} (\text{Kbar})^{-1}$ . O valor de  $a/\Gamma$  ( $d\Gamma/da$ ) é positivo, de acordo com nossos dados experimentais da Figura 16, e estimado como sendo  $30 < |a/\Gamma(d\Gamma/da)| < 40$ . Os dados acima nos fornece:

$$(\alpha - 1)K/3|a/\Gamma(d\Gamma/da)| = (1.5 - 2.0) (\text{Kbar})^{-1}$$

Este valor é, certamente, bem maior do que aqueles observados por Weaver e Schirber (1975) para o PrAs a baixas temperaturas,

$$d(\ln K)/dp = (0.47 - 0.89) \text{Kbar}^{-1}.$$

Concluindo, nós estimamos também o valor de  $d(\ln J_{\text{Gd-Pr}})/d(\ln a)$ , usando o gráfico de  $J_{\text{Gd-Pr}}$  contra a constante de rede (Figura 16). Encontramos um valor igual a  $(10 \pm 3)$  para esta expressão no PrAs:Gd.

Deste modo, a derivada de  $J_{\text{Gd-Pr}}$  relativa à pressão (dos dados de ESR) é da mesma ordem de grandeza da derivada correspondente a  $b_4$ . Isto indica que, se a nossa interpretação estiver correta, a dependência de  $b_4$  e de  $J_{\text{Gd-Pr}}$  com a constante de rede ou, equivalentemente, com a pressão, refletem, respectivamente, a dependência de  $B_4$  e de  $\Gamma$  (parâmetro de interação de troca entre os íons de terra, Pr, da matriz) com a pressão. Assim sendo, é óbvio que a dependência de  $\Gamma$  com a pressão não pode ser desprezível nos "pnictides" de Van Vleck, conforme sugeriram Weaver e Schirber.

### III-5. EFEITOS DE "NARROWING" NOS ESPECTROS DE ESTRUTURA FINA DO Gd NO PrSb

Nesta secção vamos apresentar, de maneira compacta, os espectros de ESR do Gd no monocristal de PrSb investigado, desta vez, no amplo intervalo de temperatura, entre 1.5K e ~80K. A baixas temperaturas ( $1.5K \leq T \leq 4.2K$ ) foi observado um espectro de estrutura fina do Gd neste composto, constituído de diversas linhas de ressonância parcialmente resolvidas. Este espectro foi analisado em termos de uma Hamiltoniana de spin apropriada para descrever o Gd num sítio de simetria cúbica e os parâmetros de quarta ordem de campo cristalino,  $b_4$ , e de interação de troca,  $J_{Gd-Pr}$ , foram extraídos e discutidos exhaustivamente em secções anteriores.

A Figura 19 exhibe os espectros do Gd no PrSb, observados na banda X de frequências em diversas temperaturas e para algumas orientações interessantes do campo magnético externo em relação aos eixos do cristal. A Figura 19-a mostra os espectros obtidos com o campo magnético na direcção  $[001]$ . Nestas circunstâncias, o espectro de estrutura fina apresenta uma separação máxima. Pode-se ver claramente que a 4.2K o espectro da Figura 19-a exhibe uma estrutura fina parcialmente resolvida do Gd. Porém, quando a temperatura foi gradualmente aumentada começamos a observar um estreitamento do espectro de estrutura fina, especificamente a partir de 17K, caracterizado pelo deslocamento do campo de ressonância das diversas linhas satélites na direcção da linha central do espectro ( $+1/2 \leftrightarrow -1/2$ ). Este efeito (narrowing effect) manifestou-se progressivamente com a temperatura, atingindo o caso limite de um colapso completo da estrutura fina numa única linha, à temperatura de aproximadamente 48K, como mostra a Figura 19-a. Um decréscimo apreciável no deslocamento de g e um acréscimo na largura de linha com o aumento da temperatura a partir de 48T (aproximadamente). A mínima largura de linha observada em  $T \approx 40K$  indica que o colapso completo das tran-

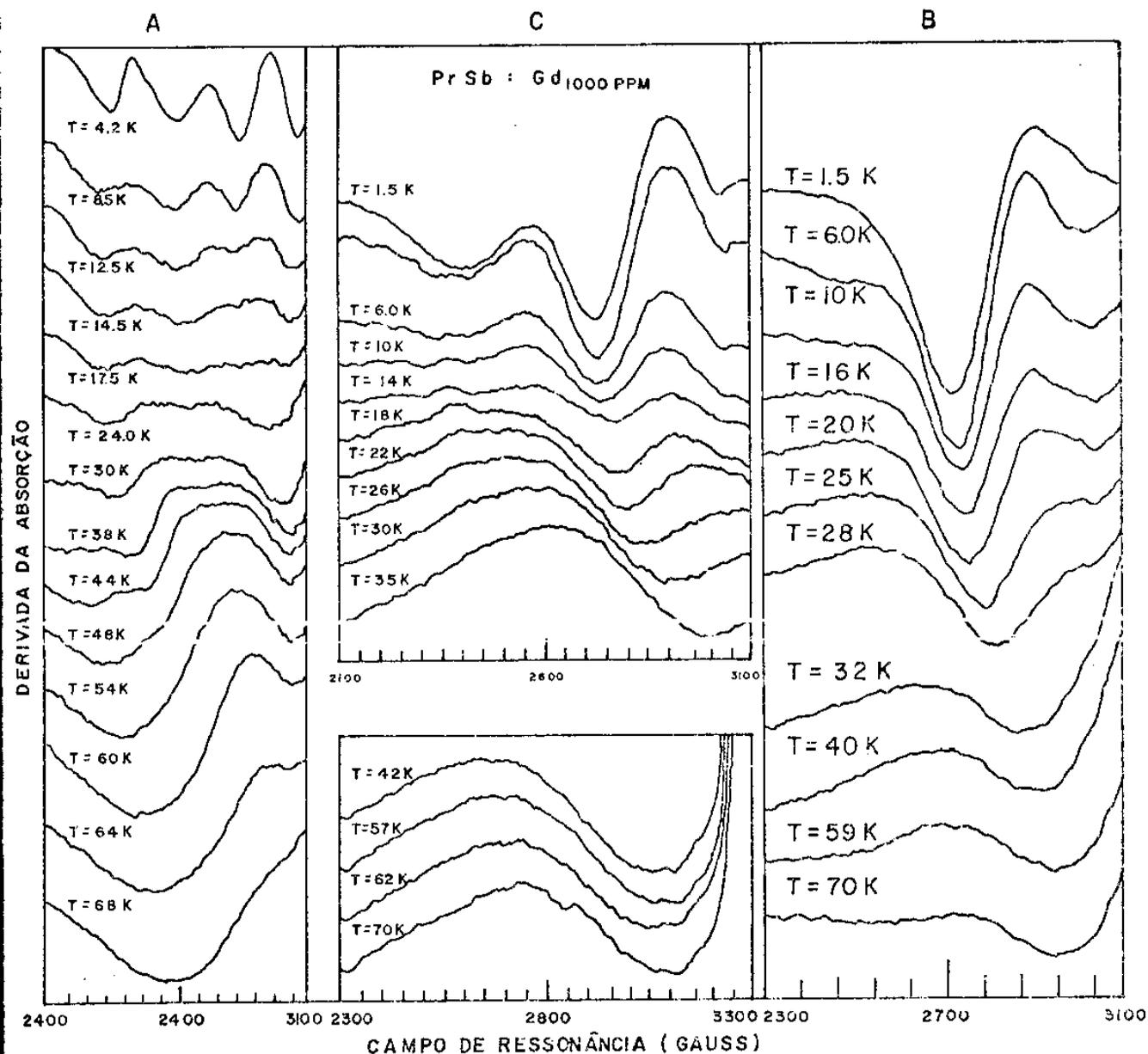


FIGURA 19. Espectros de "narrowing" da estrutura fina do Gd no composto PrSb:Gd 1.000 PPM.

sições de estrutura fina para o campo magnético na direção  $|001|$  ocorreu realmente naquela temperatura. O decréscimo do deslocamento de  $g$  com o aumento da temperatura pode ser explicado facilmente de acordo com a equação (III-2.6) pela dependência da susceptibilidade de Van Vleck da matriz com a temperatura. Uma análise quantitativa do comportamento da largura de linha é muito complicada, uma vez que no PrSb ela é uma soma de contribuições tais como "largura residual", largura de linha devida aos elétrons de condução via o mecanismo de Korringa e uma contribuição associada com as flutuações dos Pr (Urban e outros, 1975).

A Figura 19-b mostra o espectro do Gd no PrSb, obtido com o campo magnético na direção  $|011|$  para diversas temperaturas. Neste caso, as diversas linhas de estrutura fina aparecem superpostas e, como no caso anterior, ocorre um decréscimo do deslocamento de  $g$  bem como um acréscimo da largura de linha com o aumento da temperatura. Finalmente, a Figura 19-c ilustra o espectro observado com o campo magnético a  $20^\circ$  na direção  $|011|$ . Vê-se, claramente, a estrutura fina parcialmente resolvida a baixas temperaturas ( $1.5K \leq T \leq 4.2K$ ) e um colapso completo do espectro numa única linha, desta vez, na temperatura de 22K (aproximadamente). As características deste espectro são qualitativamente semelhantes às daquele observado na direção  $|001|$ .

O efeito de "narrowing" foi analisado teoricamente por Plefka (1972-1973) e Barnes (1974) e observado em alguns espectros de estrutura fina não resolvida do Gd (Tao e outros, 1971-b). No entanto, a observação experimental deste efeito em função da temperatura e numa estrutura fina resolvida, ocorreu apenas dois casos: na liga diluída de Pd:Gd por Devine e outros (1972) e por Zimmermann (1975) e mesmo assim numa gama muito pequena de temperatura, entre 1.4K e 5.2K. Em compostos intermetálicos este efeito foi observado unicamente no sistema não magnético LaSb:Gd, por Davidov e outros (1975). Pelo que conhecemos, o efeito

de "narrowing" não havia sido, até então, observado em nenhum composto metálico do tipo Van Vleck.

Nos dois primeiros casos mencionados acima, a dependência do espectro de estrutura fina do Gd com a temperatura, foi interpretada em termos da teoria de Plefka-Barnes.

Barnes (1974), usando o método diagramático de Fayman, desenvolveu uma teoria completa para explicar o comportamento da susceptibilidade dinâmica transversa de uma liga magnética diluída, incluindo a estrutura fina de um spin arbitrário  $S$ , e a resposta acoplada dos elétrons localizados e de condução. Barnes mostrou que o efeito de "narrowing" ocorria, neste caso, devido aos pulos (hopping) da magnetização entre as diversas linhas de estrutura fina em virtude do processo de Korrington, no qual os elétrons de condução espalham o momento localizado causando uma reversão do spin (spin flip) e, conseqüentemente, uma variação no estado  $S_z$  do momento localizado. Este mecanismo origina efeitos de "narrowing" num "íon único", no entanto, Barnes previu igualmente a ocorrência de um processo indireto de mesma natureza e que descreve o mecanismo de saltos espaciais da magnetização entre diferentes íons, causando um "narrowing" da estrutura fina.

Infelizmente, porém, não existe, até o presente momento, uma teoria de "narrowing" para compostos metálicos de Van Vleck e, na ausência de tal teoria, não nos foi possível interpretar o efeito de "narrowing" observado por nós no PrSb:Gd, desde que é difícil saber se a teoria de Barnes se aplica aqui devido, principalmente, aos efeitos de flutuações dos íons magnéticos (Pr) nestes compostos.

Concluindo, somos da opinião de que um cálculo detalhado, baseado na teoria de Plefka-Barnes, deverá ser efetuado, levando-se em consideração os efeitos de tais flutuações. Igualmente, pensamos que novas tentati-

vas de observação dos efeitos de "narrowing" da estrutura fina do Gd em outras matrizes de Van Vleck poderão ser muito importantes para o entendimento de tais efeitos. Temos planos para desenvolver este tema em nosso Laboratório.

CAPÍTULO IV  
TÉCNICA EXPERIMENTAL

O objetivo deste Capítulo será o de apresentar, resumidamente, alguns aspectos relativos à aparelhagem utilizada neste estudo.

IV-1. O ESPECTRÔMETRO DE ESR

Um equipamento padrão de ESR da VARIAN modelo E-115 foi usado para a realização de nossos experimentos. A energia de microonda neste equipamento é gerada por um "Klystron" padrão da Varian, operando na gama de frequência de 8.8 a 9.6 GHz a uma potência de até 200 mW. O sistema de detecção tipo homodino compreende um pré-amplificador, um detector síncrono e um registrador XY. A detecção do sinal é feita com a ajuda de um diodo detector, provido de um padrão de frequência adaptado à banda X. O detector síncrono libera uma d.d.p. alternada que, após amplificada, permite-nos alimentar as bobinas de modulação do campo magnético. O campo magnético estático é produzido por um eletro-ímã de 12 polegadas, modelo 7400 da Varian com peças polares de aproximadamente 7 1/2 polegadas e com um "gap" de 3 polegadas. O campo magnético é estabilizado mediante ajuda de um dispositivo a efeito Holl, um "Mark II Fiedial", o qual permite o controle de variação do campo de até 20.000 Gauss.

O campo magnético de modulação foi fornecido por um par de bobinas acopladas à cavidade de medida. Um amplificador de áudio fornece a corrente de áudio frequência que alimenta estas bobinas.

Um campo de modulação máximo, mas que não afetasse as formas de linhas, foi usado convenientemente, de modo a obter-se a melhor razão sinal/ruído. Com o mesmo propósito, a frequência de modulação era selecionada

cuidadosamente para cada experimento. Nós usamos frequências de modulação entre  $10^3$  e  $10^4$  Hz. Os campos de modulação eram usualmente da ordem de 20 G. O sinal de saída do amplificador "lock-in" era transportado para a detecção num registrador XY.

No decorrer do nosso trabalho, foram usados dois tipos de cavidade ressonante, de acordo com as conveniências ditadas por cada experimento: uma cavidade cilíndrica grande, com rede de 14mm, modelo E-236 da Varian, operando no modo  $TE_{011}$  e uma cavidade retangular bimoidal (com modos  $TE_{102}$  cruzados) modelo E-236 da Varian.

Finalmente, em todos os nossos experimentos a frequência foi medida e controlada com um contador digital de frequência modelo 8.500 C da Hewlett-Packard e a calibração do campo magnético, efetuada usando-se um Kit de Ressonância Magnética Nuclear - Wide Line, modelo 210 da Varian. A amostra padrão de  $(2 \pm 0,2)\%$   $D_2O$  In  $H_2O$  (0.5 moles  $MnSO_4$ /Liter) foi usada em cada calibração.

## IV-2. O CRIOSTATO E A SONDA DE MEDIDA A BAIXAS TEMPERATURAS

Conforme frizamos nos Capítulos II e III, este estudo foi desenvolvido na ampla faixa de temperatura, desde 1.5K até 100K e, portanto, exigiu um sistema versátil de variação e controle de temperatura, não só para atender as exigências deste trabalho, mas também para dotar o Laboratório de uma infra-estrutura capaz de atender às exigências futuras, no que diz respeito à parte de criogenia. O nosso grupo, contando com a colaboração do grupo de Baixas Temperaturas, da Universidade de São Paulo, especificamente do Dr. Nei F. de Oliveira Jr., projetou e construiu uma série de cinco criostatos para medidas na região do hélio líquido, sendo que um deles foi convenientemente desenvolvido, de modo a permitir a realização de medidas, tanto de ESR como de outras, num amplo intervalo de temperatura (de 1.5K a 300K).

O que segue é um resumo das principais características deste criostato, bem como da sonda de medida por nós construída para se adaptar a ele e possibilitar a realização de experimentos de ESR a qualquer temperatura, dentro do intervalo acima mencionado.

A Figura 20 mostra um diagrama simplificado do criostato. Ele é constituído, basicamente, de dois reservatórios de aço inoxidável e latão, cilíndricos e dispostos concêntricamente. O de fora recebe o nitrogênio líquido, utilizado para o resfriamento preliminar do sistema até 77K e foi dimensionado convenientemente para se ajustar entre as peças polares do eletro-ímã, enquanto que o interno recebe o hélio líquido. Para minimizar o tempo de resfriamento, o reservatório interno foi construído com um gargalo de cobre, possibilitando um bom contato térmico com o gás refrigerante. Como mostra a Figura 20, o criostato foi construído com um rabo de quartzo adaptável à cavidade de ressonância cilíndrica, modelo E-236 da Varian.

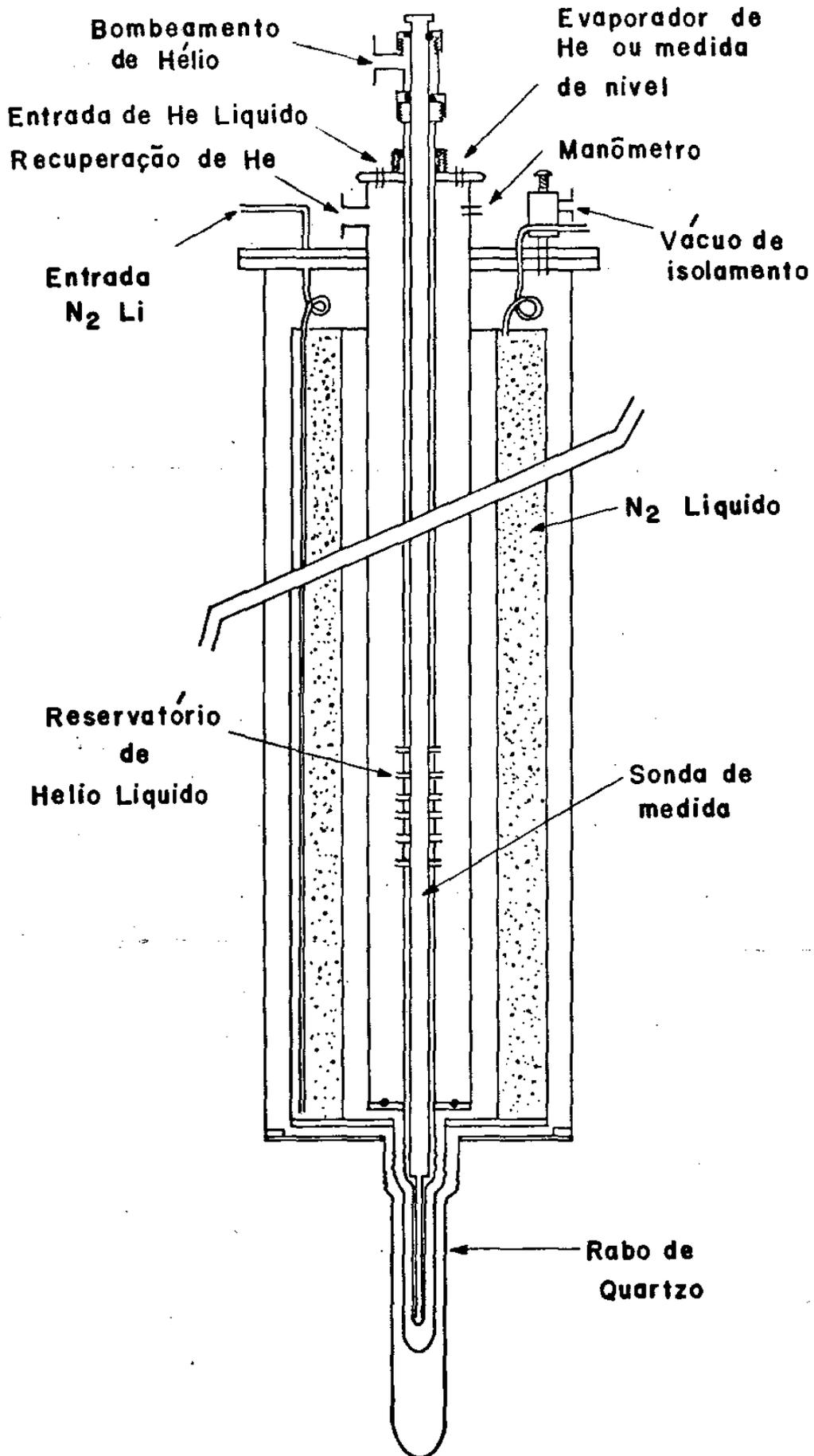


FIGURA 20. Criostato de aço inoxidável para medidas de ESR a temperaturas entre 1.5K e 300K.

Esta extremidade inferior do sistema é constituída de três paredes de quartzo, conectadas à parte superior através de flanges de latão (externa) e aço inoxidável (interna) e com o'rings de isolamento. Ao longo do eixo do sistema, um tubo de aço inox com cerca de uma polegada de diâmetro, está conectado à extremidade inferior de quartzo (interna), terminando na parte superior do criostato e foi adequado para receber a sonda de medida. O principal detalhe aqui é que, este tubo foi convenientemente perfurado de modo a poder reservar uma certa quantidade de hélio líquido, da ordem de 1/3 da capacidade total do sistema, que é de 5 litros. O sistema, assim, funciona de modo tal que, quando o criostato está cheio, o hélio líquido invade a sonda e penetra até a amostra. Deste modo podemos efetuar medidas na gama de temperatura entre 4.2K e 1.5K, usando o método tradicional de bombeamento sobre o hélio líquido e variando a temperatura mediante controle da pressão do vapor. Porém, quando o nível do hélio baixar até atingir os buracos do tubo, o restante deste hélio fica armazenado no fundo do reservatório, impedido de penetrar na sonda de medida. Uma vez evaporado todo o hélio contido no interior da sonda e do tubo interno, então o sistema, ou especificamente a amostra, tende a se aquecer. Neste ponto o sistema está apto a permitir variações de temperatura acima de 4.2K. Neste caso, o princípio de funcionamento é o seguinte: para variar a temperatura desde 4.2K até 300K, usamos agora um fluxo controlado de hélio gasoso do reservatório. Este fluxo é feito circular através da sonda de medida e obrigado a passar pela amostra, mediante bombeamento através do interior da sonda. O fluxo de gás passa por um aquecedor de manganina, de aproximadamente 100  $\Omega$ , disposto ao longo da sonda, numa região convenientemente escolhida, como mostra a Figura 21. O controle simultâneo do fluxo de gás e da corrente do aquecedor nos permite obter facilmente a temperatura desejada entre 4.2K e 300K. A temperatura é controlada e medida com a ajuda de um termopar de Au - chromel 0.07% Fe e dois sensores, um de platina e outro de germânio.

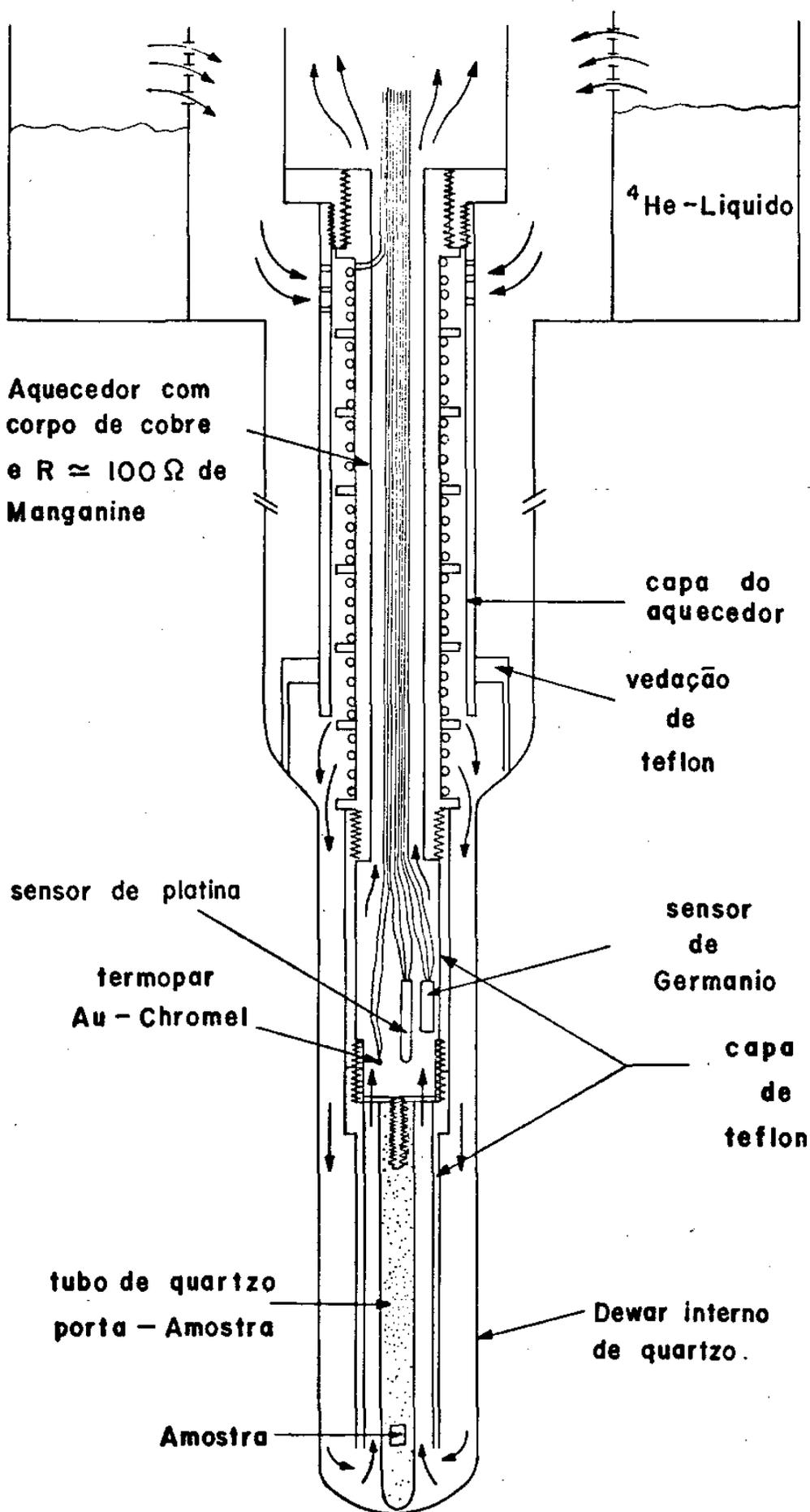


FIGURA 21. Sonda apropriada para medias de ESR entre 1.5K e 300K de temperatura.

O sensor calibrado de germânio é apropriado para o controle da temperatura entre 4.2K e 40K, aproximadamente e o de platina, desde 40K até ambiente. Como mostra a Figura 21, o termopar e os sensores foram situados de modo a controlar a temperatura do gás o mais próximo possível da amostra. Uma série de testes usando como padrão amostra com uma razão de Korringa bem conhecida, mostraram que a instabilidade, assim como o gradiente de temperatura entre a amostra da medida e este sistema de controle é menor que 0.5K em todo o intervalo de temperatura.

A sonda de medida ilustrada parcialmente na Figura 21, mostra detalhes tais como a capa de teflon que envolve o tubo porta-amostra e cuja finalidade é fazer com que o fluxo de gás, quando bombeado pelo interior da sonda, seja obrigado a passar pela amostra. Os fios de ligação do sistema de controle, juntamente com o termopar, passam pelo interior da sonda, saindo próximo à sua extremidade superior, passando por um conector selado a vácuo e finalmente ligados a um comando de controle de temperatura. O termopar é ligado separadamente a um milivoltímetro digital.

Concluindo, gostaríamos de salientar que este sistema, além de funcionar satisfatoriamente bem no que diz respeito à obtenção de temperaturas controladas no amplo intervalo de temperatura especificado acima, apresenta ainda a vantagem de ser bastante econômico. O consumo de hélio líquido é de aproximadamente 1 litro por hora. Outra vantagem em termos de tempo útil de trabalho, é que a amostra pode ser trocada facilmente, permitindo, deste modo, que mais de uma amostra possa ser investigada com uma única transferência de hélio. Finalmente, talvez a principal característica deste sistema, é que a cavidade de ressonância e as bobinas de modulação ficam à temperatura ambiente permitindo o uso de altas frequências de modulação (100KHz) e assim melhor razão sinal/ruído e maior sensibilidade em relação aos sistemas usuais, onde a cavidade fica submersa no banho.

Uma discussão com maiores detalhes deste sistema será apresentada por Suassuna e outros (1979) num trabalho que está para ser publicado na Revista Brasileira de Física.

CAPÍTULO V  
CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

A técnica de Ressonância Paramagnética Eletrônica foi aplicada no estudo das interações de troca e efeitos de campo cristalino nos compostos metálicos de Van Vleck, PrBi, TmBi, PrSb e TmSb, bem como no composto não magnético LaBi.

No intuito de investigar a interação anisotrópica de troca em compostos metálicos cúbicos, realizamos experiências de ESR do Er nos compostos PrBi e TmBi. Especificamente, mostramos que os íons de Er nestes compostos exibem um estado fundamental  $\Gamma_8^{(1)}$  de campo cristalino. Deste modo, podemos considerar que uma eventual anisotropia nos parâmetros de troca  $J_{\text{Er-Pr}}$  e  $J_{\text{Er-Tm}}$  estaria associada com a distribuição dos elétrons 4f do Er e não com aqueles dos íons de Pr e Tm, desde que estes últimos exibem um estado fundamental singlete  $\Gamma_1$  naqueles compostos. Todavia, nossos resultados experimentais são consistentes com um termo anisotrópico desprezível na interação de troca Er-Pr e Er-Tm, nestes dois compostos. Estimamos que este termo não é mais que 15% da parte isotrópica e está dentro do erro experimental na determinação de  $J_{\text{Er-TR}}$ . Os resultados para o Er nestas matrizes mostram que seria interessante trabalhar com íons de terras raras onde o estado fundamental  $\Gamma_8$  aparecesse apenas uma vez na representação como o  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ , pois neste caso seria fácil determinar os parâmetros de troca, independentes dos parâmetros de campo cristalino.

A estrutura fina resolvida do Gd nos compostos de Van Vleck, PrSb, PrBi e TmSb, nos permitiu extrair o parâmetro de quarta ordem,  $b_4$ , de campo cristalino para o Gd nestes compostos. Os parâmetros de interação de troca,  $J_{\text{Gd-Pr}}$  e  $J_{\text{Gd-Tm}}$  também foram determinados e se mostram

consistentes com aqueles observados por outros autores, nestes compostos em forma de pó. Os resultados para o Gd e outros compostos investigados anteriormente, nos permite tirar as seguintes conclusões:

1) A correlação entre  $b_4$ , a constante de rede e razão de Korrington, bem como aquela entre os parâmetros de troca,  $J_{Gd-TR}$ , suportam a idéia de que a variação de  $b_4$  com o parâmetro de rede está associado com efeitos dos elétrons de condução e que a interação de troca entre os íons de impureza de Gd e os íons magnéticos da matriz,  $J_{Gd-TR}$ , também é mediada pelos elétrons de condução.

2) Os valores estimados para a derivada de  $b_4$  e de  $J_{Gd-TR}$  com respeito ao parâmetro de rede, evidenciam que a dependência destes parâmetros com a pressão nos "pnictides" de Van Vleck reflete a dependência de  $B_4$  e  $\Gamma$  com a pressão.

As medidas da interação de troca entre o íon de Gd e os íons de terra rara anfitriões (Pr, Tm) nos vários compostos "pnictides" de Van Vleck estudados, nos possibilitaram extrair uma dependência funcional (não entendida até o presente momento) entre este parâmetro e a diferença entre os números de ocupação do íon de terra rara anfitrião e do íon de impureza.

Finalmente, os efeitos de "narrowing" observados no composto PrSb:Gd sugerem a realização de um estudo sistemático em matrizes de Van Vleck similares onde este fenômeno possa ocorrer mais claramente no sentido de fornecer novas informações para se testar a validade do modelo teórico de Plefka-Barnes, neste caso, bem como para a sua generalização, incluindo os efeitos de flutuações dos íons magnéticos nos compostos paramagnéticos de Van Vleck. Nesta linha, algumas experiências encontram-se em fase de exploração no nosso Laboratório.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABRAGAM, A. and BLEANEY, B.; Electron Paramagnetic Resonance of Transitions Ions (Oxford Univ. Press, Oxford, England, 1970).
2. AL'TSCHULER, T.S., GAROFULLIN, I.A. and KHARAKHASH YAN, E.G., Soviet.; Phys. Sol.St., 14, 213 (1972).
3. ALLALI, V., DONZE, P., GIOVANNINI, B., Heeger, A.J., PETER, M. and TREYKAND, A.; Helv. Phys. Acta, 42, 614 (1965).
4. ANDERSON, P.W.; Phys. Rev. 124, 41 (1961-a).
5. ANDERSON, P.W. and CLOGSTON, A.M., Bull. Am.; Phys. Soc. 6, 124 (1961-b).
6. ANDERSON, P.W.; Phys. Rev. Letters, 3, 325 (1959).
7. ANDRES, K. and BUCHER, E., J.Appl.; Phys. 42, 1522 (1971).
8. AYANT, Y., BELORIZKY and ROSSET, J.; J. Phys. Rad. (Paris), 23, 201 (1962).
9. BABERSCHKE, K.; Z. Phys., B24, 53 (1976).
10. BABERSCHKE, K., DAVIDOV, D. and RETTORI, C.; Proc. of the 14<sup>th</sup> International Conference on Low Temperature Phys. Finland, 3, 410 (1975).
11. BARBERIS, G.E.; SUASSUNA, J.F.; RETTORI, C. and PELÁ, C.A.; Sol. St. Commun. 23, 603 (1977).
12. BARBERIS, G.E.; DAVIDOV, D.; DONOSO, J.P.; RETTORI, C. and SUASSUNA, J.F., accepted for publication: Phys. Rev. B (1978-a).

13. BARBERIS, G.E.; DAVIDOV, D.; DONOSO, J.P.; GANDRA, F. G.; RETTORI, C. and SUASSUNA, J.F.; Sol. St. Commun (1978-b).
14. BARBERIS, G.E.; SUASSUNA, J.F.; RETTORI, C. and PELÁ, C.A., to be published: Phys. Rev. B (1978-c).
15. BARNES, S.E.; DUPRAZ, J. and ORBACH, R., J. Appl.; Phys. 24, 1659 (1971).
16. BARNES, S.E.; Phys. Rev. B9, n°11, 4789 (1974).
17. BIRGENWOU, R.J.; BUCHER, E.; MAITA, J.P.; PAVEL, L. and TUBERFIELD, K.C.; Phys. Rev. B8 5345 (1973).
18. BUCKMASTER, H.A. and SHING, Y.H.; Phys. St. Solid, 12, 325 (1972).
19. BURR, C.R. and ORBACH, R.; Phys. Rev. Letters, 19, 1133 (1967).
20. BURR, C.R. and ORBACH, R.; Ph.D. Thesis, 1967 - University of California - Los Angeles - U.S.A.
21. CALVO, R.; OSEROFF, S.B.; FAINSTEIN, C.; PASSEGGI, M. C.G. and TOVAR, M.; Phys. Rev. B9, 4888 (1974).
22. CAMENON, J.A.; CAMBEL, J.A.; COMPTON, J.P.; LINES, R. A.G. and WILSON, G.V.H.; Phys. Letters, 20, 569 (1966).
23. CHOCK, E.P.; DAVIDOV, D.; ORBACH, R.; TOO, L.S. and RETTORI, C.; Phys. Rev. B5, 2735 (1972).
24. CHUI, R.; ORBACH, R. and GEHMAN, B.L.; Phys. Rev. B2, 2298 (1970).

25. CLOGSTON, A.M.; MATTHIAS, B.T.; PETER, M.; WILLIAMS, H.J.; CORENZWIT, E. and SCHERWOOD, R.C.; Phys. Rev. 125, 541 (1962).
26. COLLINGS, E.W. and HEDGCOCK, F.T.; Phys. Rev. 126, 1654 (1962).
27. COWAN, D.L.; Phys. Rev. Letters, 18, 770 (1967).
28. COOPER, B.R.; Phys. Rev. B6, 2730 (1972); COOPER, B.R. and VOGT, O.; Phys. Rev. B1, 1211 (1970).
29. CRANGLE, J.; Phys. Rev. Letters, 136, 569 (1964).
30. DAVIDOV, D. and SHALTIEL, D.; Phys. Rev. Letters, 21, 1952 (1968).
31. DAVIDOV, D.; ARBACH, R.; RETTORI, C.; SHALTIEL, D.; TAO, L.J. and RICKS; Phys. Rev. Letters, 28, 490 (1972).
32. DAVIDOV, D.; RETTORI, C.; DIXON, A.; BABERSCHKE, K.; CHOCK, E.P. and ORBACH, R.; Phys. Rev. B8, 3563 (1973-a).
33. DAVIDOV, D.; MAKI, K.; ORBACH, R.; RETTORI, C. and CHOCK, E.P.; Sol. St. Commun. 12, 621 (1973-b).
34. DAVIDOV, D. and RETTORI, C.; Proc. Conf. on EPR of Magnetic ions in Metals, Haute Nendoz (1973-c).
35. DAVIDOV, D.; BUCHER, E.; RUPP, L.W.; LONGINOTTI, L.D. and RETTORI, C.; Phys. Rev. B9, 2879 (1974).
36. DAVIDOV, D.; RETTORI, C.; NG, G. and CHOCK, E.P.; Phys. Letters 49A, n°4, 320 (1974-a).

37. DAVIDOV, D.; RETTORI, C. and SHALTIEL; Phys. Letters 50A, 392 (1974-b).
38. DAVIDOV, D.; BLOCK, J.M.; LEVIN, R.; RETTORI, C. and SHALTIEL, D.; Phys. Letters 53A, 290 (1975-a).
39. DAVIDOV, D.; RETTORI, C. and ZEVIN, V.; Sol. St. Commun. 16, 247 (1975-b).
40. DAVIDOV, D. and BABERSCHKE, K.; Phys. Letters, A51, 144 (1975-c).
41. DAVIDOV, D.; URBAN, P. and LONGINOTTI, L.D.; Sol. St. Commun. 19, 249 (1976).
42. DAVIDOV, D.; ZEVIN, V.; LEVIN, R.; SHALTIEL, D. and BABERSCHKE, K.; Phys. Rev. B15, n°5, 2771 (1977).
43. DEVINE, R.A.B.; MORET, J.M.; ORTELLI, J.; SHALTIEL, D.; ZINGG, W. and PETER, M.; Sol. St. Commun. 10, 575 (1972-a).
44. DEVINE, R.A.B.; SHALTIEL, D.; MORET, J.M.; ORTELLI, J.; ZINGG, W. and PETER, M.; Sol. St. Commun, 11, 525 (1972-b).
45. DEVINE, R.A.B.; ZINGG, W. and MORET, J.M.; Sol. St. Commun 11, 233 (1972-c).
46. DEVINE, R.A.B.; Sol. St. Commun. 13, 935 (1973-a).
47. DEVINE, R.A.B.; ZINGG, W.; MORET, J.M. and SHALTIEL, D.; Sol. St. Commun. 12, 515 (1973-b).
48. DIXON, J.M. and DUPREE, R.; J. Phys. F3; 118 (1973).

49. DODDS, S.A. and ORBACH, R.; Phys. Rev. (to be published).
50. ENGELS, U.; BABERSCHKE, K.; KOOPMANN, G.; HÜFNER, S. and WILHELM, M.; Sol. St. Commun. 12, 977 (1973).
51. FEHER, G. and KIP, A.F.; Phys. Rev. 98, 337 (1955).
52. FREMAN, A.J. and WATSON, R.E.; Phys. Rev. 127, 2058 (1962).
53. FRIEDEL, J.; Nuovo Cimento Suppl. 7, 287 (1958).
54. FULDE, P. and PESCHEL, I.; Advanced in Phys. 21, n°89, 1 (1972).
55. GAMBINO, R.J.; EASTMAN, D.E.; McGUIRE, T.R.; MORUZZI, V.L. and GROBMAN, W.D.; J. Appl.; Phys. 42, 1486 (1971).
56. CANDRA, F.C.; BARBERIS, G.E.; PELÁ, C.A. and RETTORI, C.; to be published (1979).
57. GESCHWIND, S.; DELVIN, G.E. and WERNICK, J.H.; J. Appl.; Phys. 38, 1251 (1966).
58. GOSSARD, A.C.; KOMETANI, T.Y. and WERNICK, J.H.; J. Appl. Phys. 39, 849 (1968).
59. GRIFFITHS, D. and COLES, B.R.; Phys. Rev. Letters, 16 1093 (1966).
60. GUERTIN, R.P.; CROW, J.E.; LONGINOTTI, L.D.; BUCHER, E.; KUPFERBERG, L. and FONER, S.; Phys. Rev. B12, 1005 (1975).
61. GUERTIN, R.P.; Proceedings of the Conference on Crystalline Field in Metals, Zurich, 248 (1976).

62. HASEGAWA, H.; Prog. Theor. Phys. 21, 483 (1959).
63. HIRST, L.L.; HILLIAMS, G.; GRIFFITHS, D. and COLES, B. R.; J. Appl. Phys. 39, 844 (1968).
64. HIRST, L.L.; Phys. Rev. 181, 5, 597 (1969).
65. HUANG, N.L. and VAN VLECK, J.H.; Sol. St. Commun. 6, 557 (1968).
66. HUANG, N.L.; LING, K.J. and ORBACH, R.; Phys. Rev. B14 4087 (1976).
67. HUTCHINGS, M.T.; Sol. St.; Phys. 16, 227 (1964).
68. JONES, E.D.; Phys. Rev. Letters, 19, 432 (1967).
69. JONES, E.D.; Phys. Rev. 180, 455 (1969).
70. KALDIS, E.; SCHLEGEL, A.; WACHTER, P. and ZURCHER, C.H.; J. Of Magnetism and Magnetic Materials, 3, 1 (1976).
71. KASUYA, T.; Prog. Theor.; Phys. 16, 45 (1956).
72. KONDO, J.; Progr.Theor.; Phys. 23, 846 (1962-a).
73. KONDO, J.; Progr. Theor.; Phys. (Kioto), 27, 772 (1962-b).
74. KONDO, J.; Progr. Theor.; Phys. Japan, 32, 37 (1964).
75. KORRINGA, J.; Phys., 16, 601 (1950).
76. LACROIX, R.; Helv. Phys. Acta, 30, 375 (1957).
77. LEA, K.R.; LEASK, M.J. and WOLF, W.P.; J. Phys. Chem. 23, 1381 (1962).

78. MAHANTI, S.D. and VARNA, C.M.; Phys. Rev. B3, 189 (1971).
79. MATTHIAS, B.T.; PETER, M.; WILLIAMS, H.S.; CLOGSTON, A.M.; CORENZWIT, E. and SHERWOOD, R.C.; Phys. Rev. Letters 5, 542 (1960).
80. MORIYA, T.; J. Phys. Soc. Japan, 18, 516 (1963).
81. MULLEN, M.R.; CUTHI, B.; P.S.W.; BUCHER, E.; LONGINOTTI, L.D.; MOITA, J.P. and OTT, H.R.; Phys. Rev. B10, 186 (1974).
82. NARATH, A. and WEAVER, H.R.; Phys. Rev. 175, 373 (1968).
83. OKUDA, K. and DATE, M.; J. Phys. Soc. Japan, 22, 1512 (1967).
84. OKUDA, K. and DATE, M.; J. Phys. Soc. Japan, 27, 839 (1969).
85. ORBACH, R.; Proc. Roy. Soc. (London) A264, 458 (1961).
86. ORBACH, R. and SPENCER, H.J.; Phys. Letters, 26, 10, 457 (1968).
87. ORBACH, R.; DAVIDOV, D.; RETTORI, C.; SHALTIEL, D.; TAO, L.J. and RICKS, B.; Phys. Letters 37A, 361 (1971).
88. ORBACH, R.; PETER, M. and SHALTIEL, D.; Proc. Conf. on EPR of Magnetic ions in Metals, Haute-Nendaz, 9 (1973).
89. ORBACH, R.; Phys. Letters, 47A, 28 (1974).
90. OVERHOUSER, A.; Phys. Rev. 89, 689 (1953).

91. OWEN, J.; BROWNE, M.; KNIGHT, W.D. and KITTEL, C.; Phys. Rev. 102, 1501 (1956).
92. OWEN, J.; BROWNE, M.E.; ARP, V. and KIP, A.F.; J. Phys. Chem. Solids, 2, 85 (1957).
93. PETER, M.; SHALTIEL, D.; WERNICK, J.H.; WILLIAMS, H.J.; MOCK, J.B. and SHERWOOD, R.C.; Phys. Rev. 126, 1395 (1962).
94. PETER, M.; DUPRAZ, J. and COTTET, H.; Helv. Phys. Acta, 40, 301 (1967).
95. PLEFKA, T.; Phys. St. Sol. B51, K113 (1972).
96. PLEFKA, T.; Phys. St. Sol. B55, 129 (1973).
97. REDFIELD, A.G.; Phys. Rev. 162, 367 (1967).
98. RETTORI, C.; DAVIDOV, D.; CHAIKIN, P. and ORBACH, R.; Phys. Rev. Letters, 30, 437 (1973-a).
99. RETTORI, C.; DAVIDOV, D.; ORBACH, R.; CHOLK, E.P. and RICHES, B.; Phys. Rev. B7, 1 (1973-b).
100. RETTORI, C.; LEVIN, R. and DAVIDOV, D.; J. Phys. F (Metal Phys.) 5, 2379 (1975-a).
101. RETTORI, C.; DAVIDOV, D. and GRAYEVSKY, A.; Phys. Rev. B11, 11, 4450 (1975-b).
102. RETTORI, C. and DAVIDOV, D.; to be published (1975-c).
103. RETTORI, C.; DAVIDOV, D.; SUASSUNA, J.F.; BARBERIS, G.E.; ELSCHNER, B. and BORN, D.; Sol. St. Commun. 25, 543 (1978).

104. RUDERMAN, M.A. and KITTERL, C.; Phys. Rev. 96, 99 (1954).
105. SHALTIEL, D; WERNICK, J.H.; WILLIAMS and PETER, M.; Phys. Rev. 135, 1346 (1964-a).
106. SHALTIEL, D. and WERNICK, J.H.; Phys. Rev. 136, 245 (1964-b).
107. SHALTIEL, D.; WERNICK, J.H.; WILLIAMS, J.H. and PETER M.; Phys. Rev. 135, A1346 (1964-c).
108. SUGAWARA, K.; HUANG, C.Y. and COOPPER, B.R.; Phys. Rev. B11, 11, 4455 (1975).
109. SUASSUNA, J.F. Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP (1975).
110. SUASSUNA, J.F.; BARBERIS, G.E.; RETTORI, C. and PELÁ, C.A.; Sol. St. Commun. 22, 347 (1977).
111. SUASSUNA, J.F.; BARBERIS, G.E.; PELÁ, C.A. and RETTORI, C.; to be published: Phys. Rev.B (março, 1978).
112. SUASSUNA, J.F.; GANDRA, F.G.; BARBERIS, G.E.; OLIVEIRA Jr., M.F. and RETTORI, C.; to be published: Rev. Brasileira de Física (1979).
113. TAO, L.J.; DAVIDOV, D.; ORBACH, R. and CHOCK, E.P.; Phys. Rev. B4, 5 (1971-a).
114. TAO, L.J.; DAVIDOV, D.; ORBACH, R.; SHALTIEL, D. and BURR, C.R.; Phys. Rev. Letters 26, 1438 (1971-b).
115. TAYLOR, R.H.; Advanced in Physics, 24, 681 (1975).
116. TOWNE, C.H.; HIRRING, C. and KNIGHT, W.D.; Phys. Rev. 77, 852 (1950).

117. TROPER, A.; MENESES, O.L.T. and GOMES, A.A.; to be published in Phys. Rev. (1978).
118. URBAN, P.; ELSCHNER, B.; SPERLICH, G. and SCHÖN, G.; Phys. Letters 49A, 418 (1974).
119. URBAN, P.; DAVIDOV, D.; WELSCHNER, B.; PLEFKA, T. and SPERLICH, G.; Phys. Rev. B12, n°1, 72 (1975).
120. URBAN, P. and SHEIPLER, D.; J. Phys. F - Metal Phys. 7, n°8, 1589 (1977).
121. URBAN, P.; JANSEN, R.; SPERLICH, G. and DAVIDOV, D.; Phys. F - Metal Phys. 8, n°5, 977 (1978).
122. VETTIER, C.; McWHAN, D.B. and SHIRANE; Phys. 39, 1028 (1977).
123. WANG, Y.L. and COOPER, B.R.; Phys. Rev. 172, 539 (1968).
124. WATSON, R.E.; KOIDE, K.; PETER, M. and FREEMAN, J.; Phys. Rev. 139, A167 (1965).
125. WEAVER, H.T. and SHIRBER, J.E.; Phys. Rev. B14, 915 (1976).
126. WILLIAMS, G. and HIRST, L.L.; Phys. Rev. 185, 407 (1969).
127. YANG, Y.; HUANG LIU, N.L. and ORBACH, R.; Sol. St. Commun. 18, 1443 (1976).
128. YOSIDA, K.; Phys. Rev. 106, 893 (1957); YOSIDA, K.; Phys. Rev. 107, 396 (1957).
129. ZENER, C.; Phys. Rev. 81, 440 (1951).