

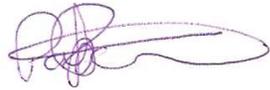
**Tese de Doutorado**

Universidade Estadual de Campinas  
*Instituto de Física "Gleb Wataghin"*

**Estudo das propriedades físicas locais e globais de  
compostos intermetálicos cúbicos de terras raras  
(R):  $RT_3$  (T = Al, Cd, In, Sn)**

*Eduardo Matzenbacher Bittar*

Este exemplar corresponde a versão  
final da Tese de Doutorado defendida  
pelo aluno Eduardo Matzenbacher Bittar  
e aprovada pela Comissão Julgadora  
em 16/07/2010.



**Orientador**

Dr. Pascoal J. G. Pagliuso

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

Campinas, 16 de julho de 2010.

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

B548e

Bittar, Eduardo Matzenbacher  
Estudo das propriedades físicas locais e globais de compostos intermetálicos cúbicos de terras raras (R) : RT3 (T = Al, Cd, In, Sn) / Eduardo Matzenbacher Bittar. -- Campinas, SP : [s.n.], 2010.

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

1. Férmions pesados. 2. Compostos intermetálicos.  
3. Ressonância de spin eletrônico. 4. Ponto crítico quântico.  
I. Pagliuso, Pascoal José Giglio. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.

(vsv/ifgw)

- **Título em inglês:** Study of the local and global physical properties of cubic rare-earth (R) intermetallic compounds : RT3 (T = Al, Cd, In, Sn)
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
  1. Heavy fermions
  2. Intermetallic compounds
  3. Electron spin resonance
  4. Quantum critical point
- **Área de Concentração:** Física da Matéria Condensada
- **Titulação:** Doutor em Ciências
- **Banca Examinadora:**

Prof. Pascoal José Giglio Pagliuso  
Prof. Nelson Orlando Moreno Salazar  
Prof. Marcos de Abreu Avila  
Prof. Oscar Ferreira de Lima  
Prof. Varlei Rodrigues
- **Data da Defesa:** 16-07-2010
- **Programa de Pós-Graduação em:** Física



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE  
**EDUARDO MATZENBACHER BITTAR – RA 029123**, APRESENTADA E  
APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN” DA UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 16/07/2010.

**COMISSÃO JULGADORA:**

---

Prof. Dr. Pascoal Jose Giglio Pagliuso – DEQ/IFGW/UNICAMP  
(Orientadora do Candidato)

---

Prof. Dr. Varlei Rodrigues – DFA/IFGW/UNICAMP

---

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

---

Prof. Dr. Nelson Orlando Moreno Salazar – DF/UFS

---

Prof. Dr. Marcos de Abreu Avila – CCNH/UFABC

# Agradecimentos

Agradeço aos meus pais e a minha irmã o apoio e incentivo dados em todos os momentos.

Um especial agradecimento ao meu orientador, Prof. Dr. Pascoal Pagliuso, pela sua grande motivação em fazer pesquisa, que permitiu que eu participasse de diversos projetos ao longo do doutorado e pelos ensinamentos e apoio dado nos seis anos durante o mestrado e doutorado.

Agradeço ao Prof. Dr. Zachary Fisk por ter me recebido em seu laboratório na University of California, Irvine, durante meu doutorado sanduíche nos EUA, e por todo seu apoio e colaboração.

Sou bastante grato ao Prof. Dr. Carlos Rettori e ao Prof. Dr. Eduardo Granado pelos diversos esclarecimentos, discussões e sugestões durante o desenvolvimento desta Tese.

Agradeço ao Prof. Dr. Carlos Giles e ao Prof. Dr. Flávio Gandra pela ajuda e colaboração em alguns experimentos.

Gostaria de agradecer também aos meus colegas e amigos do GPOMS, Cris, Fernando, José Gerivaldo, Leandro, Leticie, Lino, Thales, Raimundo e Ricardo, pela ajuda no aprendizado das técnicas experimentais e nas discussões sobre Física. Igualmente agradeço aos meus colegas e amigos de laboratório em Irvine, Cigdem, Gabriel, Jefferson e Nick.

Também agradeço ao Celso e ao Zairo pelo suporte técnico dado a este trabalho.

Agradeço muito aos meus amigos de Porto Alegre e de Campinas.

Por fim, agradeço à CAPES, FAPESP e CNPq pelo apoio financeiro que permitiu este trabalho.

# Resumo

Séries de compostos que apresentam a ocorrência de fenômenos físicos interessantes em materiais estruturalmente simples constituem uma excelente oportunidade para se estudar sistematicamente a inter-relação entre tais fenômenos e suas origens microscópicas, sem se ater a efeitos associados com estruturas cristalinas complexas, de mais baixa simetria. Nesse sentido, esta Tese se propôs a estudar três temas de investigação: o sistema  $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$  e o seu análogo não magnético  $\text{LaIn}_{3-x}\text{Sn}_x$ , o sistema  $\text{CeIn}_{3-x}\text{Cd}_x$  e o composto  $\text{YbAl}_3$  e o seu composto de referência  $\text{LuAl}_3$ .

O sistema  $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$  apresenta um ponto crítico quântico (QCP) em  $x \sim 0.7$ , onde a ordem antiferromagnética ( $T_N = 10$  K no  $\text{CeIn}_3$ ) é totalmente suprimida. Para  $0.7 < x < 2$  os compostos são líquidos de Fermi e a partir de  $x = 2$  apresentam valência intermediária. Nesse sistema, dopado com  $\text{Gd}^{3+}$ , medidas de ressonância de spin eletrônico (ESR) indicaram que o elétron  $4f$  do Ce passa de um comportamento com momento localizado para itinerante com a dopagem de Sn. Os resultados de ESR do  $\text{Gd}^{3+}$  no sistema  $\text{LaIn}_{3-x}\text{Sn}_x$  foram analisados com um modelo de uma única banda (tipo  $s$ ) e sem dependência com a transferência de momento.

Também investigamos o sistema  $\text{CeIn}_{3-x}\text{Cd}_x$  através de medidas de susceptibilidade magnética, calor específico e resistividade elétrica. A substituição do In por Cd diminui a  $T_N$  do  $\text{CeIn}_3$  e igualmente faz o coeficiente do calor específico eletrônico decrescer, indicando que o sistema não está na direção de um QCP.

Os compostos  $\text{YbAl}_3$  e  $\text{LuAl}_3$ , dopados com  $\text{Gd}^{3+}$ , também foram estudados por ESR, porém, na análise, utilizou-se um modelo de múltiplas bandas para explicar os resultados. Medidas de calor específico e susceptibilidade magnética, nessas amostras, mostraram que interações de troca elétron-elétron estão presentes em ambos os compostos. Esses resultados microscópicos podem ser importantes em modelos teóricos mais realistas para materiais férmions pesados de valência intermediária a base de Yb.

# Abstract

Series of compounds which have interesting physical phenomena, occurring in structurally simple materials, provide an excellent opportunity to systematically study the interrelationship between these phenomena and their microscopic origins, without worrying about effects associated with other complex crystal structures of lower symmetry. Thus, this thesis set out to study three research themes: the  $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$  system and its nonmagnetic analogue  $\text{LaIn}_{3-x}\text{Sn}_x$ , the  $\text{CeIn}_{3-x}\text{Cd}_x$  system and the  $\text{YbAl}_3$  compound and its reference compound  $\text{LuAl}_3$ .

The  $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$  system has a quantum critical point (QCP) at  $x \sim 0.7$ , where the antiferromagnetic order ( $T_N = 10$  K in  $\text{CeIn}_3$ ) is totally suppressed. For  $0.7 < x < 2$  the compounds are Fermi liquids and from  $x = 2$  the materials show intermediate valence behavior. In this system, doped with  $\text{Gd}^{3+}$ , measurements of electron spin resonance (ESR) indicated that the Ce  $4f$  electron presents a crossover between a localized to itinerant behavior with Sn doping. The ESR results of  $\text{Gd}^{3+}$  in the  $\text{LaIn}_{3-x}\text{Sn}_x$  system were analyzed with a single band model ( $s$  type) and no  $q$  dependence.

We also investigated the  $\text{CeIn}_{3-x}\text{Cd}_x$  system by measuring magnetic susceptibility, specific heat and electrical resistivity properties. The substitution of In by Cd decreases the  $T_N$  of  $\text{CeIn}_3$  and also decreases the electronic specific heat coefficient, indicating that the system is not being tuned to a QCP.

The  $\text{YbAl}_3$  and  $\text{LuAl}_3$  compounds, doped with  $\text{Gd}^{3+}$ , were also studied by ESR, but in the analysis, we used multiband model to explain the results. Specific heat and magnetic susceptibility measurements in these samples showed that electron-electron exchange interactions are present in both compounds. These ESR results may be relevant to construct more realistic models of the microscopic behavior of other heavy fermion-based intermediate valence Yb compounds.

# Índice

<b>Agradecimentos</b>	<b>iv</b>
<b>Resumo</b>	<b>v</b>
<b>Abstract</b>	<b>vi</b>
<b>1 Introdução geral</b>	<b>1</b>
<b>2 Fundamentação teórica</b>	<b>4</b>
2.1 Magnetismo em sólidos . . . . .	4
2.1.1 Paramagnetismo . . . . .	5
2.1.2 Ferro e antiferromagnetismo . . . . .	7
2.2 Terras raras . . . . .	9
2.2.1 O íon de terra rara . . . . .	11
2.3 Interação RKKY . . . . .	15
2.4 Efeitos de campo cristalino . . . . .	16
2.4.1 Campo cristalino cúbico . . . . .	18
2.5 Férmions pesados . . . . .	19
2.5.1 Efeito Kondo e o modelo de impureza única . . . . .	19
2.5.2 Rede de Kondo e o comportamento líquido de Fermi . . . . .	21
2.5.3 Ponto crítico quântico e o comportamento não líquido de Fermi . . . . .	22
2.6 Sistemas de valência intermediária . . . . .	25
2.7 Supercondutividade . . . . .	26
2.7.1 Supercondutividade convencional . . . . .	27

2.7.2	Supercondutividade não convencional . . . . .	28
2.8	Fundamentos da ressonância de spin eletrônico (ESR) . . . . .	29
2.8.1	Princípios básicos de ESR . . . . .	30
2.8.2	Forma de linha de ESR . . . . .	34
2.8.3	ESR em metais . . . . .	35
2.8.4	Campo cristalino em íons de estado fundamental $S$ . . . . .	38
<b>3</b>	<b>Técnicas experimentais</b>	<b>41</b>
3.1	Crescimento de monocristais por fluxo metálico . . . . .	41
3.2	Difração de pó de raios X . . . . .	45
3.3	Medidas magnéticas . . . . .	46
3.4	Calor específico . . . . .	47
3.5	Resistividade elétrica DC . . . . .	49
3.6	Ressonância de spin eletrônico . . . . .	49
<b>4</b>	<b>Ressonância de spin eletrônico do <math>Gd^{3+}</math> no sistema férmion pesado, cúbico, <math>CeIn_{3-x}Sn_x</math> e no seu sistema de referência <math>LaIn_{3-x}Sn_x</math></b>	<b>52</b>
4.1	Introdução . . . . .	52
4.2	Detalhes experimentais . . . . .	58
4.3	Resultados experimentais . . . . .	60
4.3.1	Propriedades macroscópicas do $Gd^{3+}$ em $LaIn_{3-x}Sn_x$ . . . . .	60
4.3.2	Propriedades macroscópicas do $Gd^{3+}$ em $CeIn_{3-x}Sn_x$ . . . . .	61
4.3.3	Resultados das medidas de ESR . . . . .	63
4.3.4	Resumo dos resultados experimentais . . . . .	67
4.4	Análise dos resultados . . . . .	68
4.4.1	Análise do $Gd^{3+}$ em $LaIn_{3-x}Sn_x$ . . . . .	68
4.4.2	Análise do $Gd^{3+}$ em $CeIn_{3-x}Sn_x$ . . . . .	70
4.4.3	Resumo das análises experimentais . . . . .	74
4.5	Discussão dos resultados e conclusões . . . . .	75

<b>5</b>	<b>Propriedades magnéticas, térmicas e de transporte do sistema <math>\text{CeIn}_{3-x}\text{Cd}_x</math></b>	<b>79</b>
5.1	Introdução . . . . .	79
5.2	Detalhes Experimentais . . . . .	82
5.3	Resultados Experimentais . . . . .	83
5.4	Análises e discussões dos resultados . . . . .	85
5.5	Conclusões . . . . .	88
<b>6</b>	<b>Efeitos de múltiplas bandas na ressonância de spin eletrônico do <math>\text{Gd}^{3+}</math> no composto de valência intermediária <math>\text{YbAl}_3</math> e no seu composto de referência <math>\text{LuAl}_3</math></b>	<b>90</b>
6.1	Introdução . . . . .	90
6.2	Detalhes experimentais . . . . .	92
6.3	Resultados experimentais . . . . .	92
6.4	Análises e discussões dos resultados . . . . .	96
6.4.1	Análise do $\text{Gd}^{3+}$ em $\text{LuAl}_3$ . . . . .	97
6.4.2	Análise do $\text{Gd}^{3+}$ em $\text{YbAl}_3$ . . . . .	99
6.5	Conclusões . . . . .	101
<b>7</b>	<b>Considerações finais</b>	<b>103</b>
<b>8</b>	<b>Perspectivas futuras</b>	<b>105</b>
<b>A</b>	<b>Artigos decorrentes desta Tese</b>	<b>106</b>
<b>B</b>	<b>Artigos decorrentes de colaboração durante o período do doutorado</b>	<b>107</b>
	<b>Referências bibliográficas</b>	<b>109</b>

# Lista de Figuras

2.1	Resumo da dependência da magnetização $M$ , da susceptibilidade magnética $\chi$ ou da inversa $\chi^{-1}$ com a temperatura, para os diferentes tipos de magnetismo e ordenamento tratados na seção 2.1. (a) paramagnetismo de Pauli e diamagnetismo, (b) paramagnetismo ideal, (c) ferromagnetismo, (d) antiferromagnetismo. Figura extraída da referência [7]. . . . .	10
2.2	Densidade de carga radial para os elétrons $4f$ , $5s$ , $5p$ e $6s$ do $Gd^+$ . Figura extraída da referência [8]. . . . .	12
2.3	Níveis de energia do $Nd^{3+}$ . Figura extraída da referência [9]. . . . .	15
2.4	Variação da constante de acoplamento, $J_{RKKY}$ , de um gás de elétrons livres na vizinhança de um momento magnético na origem, $r = 0$ . . . . .	16
2.5	Densidade de carga (camada $f$ ) do estado $\Gamma_1$ do Pr em um campo cristalino cúbico.	17
2.6	Diagrama de Doniach para uma rede Kondo ilustrando o regime ordenado antiferromagneticamente, onde $T_K < T_{RKKY}$ , e o regime líquido fermi, onde $T_K > T_{RKKY}$ . Figura extraída da referência [19]. . . . .	23
2.7	Diagramas de fases esquemáticos dos dois tipos de QCPs. Temperatura/escalas de energia em função de um parâmetro de controle externo $\delta$ . (a) QCP local e (b) QCP itinerante. Figura extraída da referência [19]. . . . .	25
2.8	Diagrama esquemático da densidade de estados para o Ce ( $\gamma$ -Ce:Ce $^{3+}$ $\alpha$ -Ce:Ce $^{4+}$ ). Figura extraída da referência [27]. . . . .	26
2.9	Separação dos estados por efeito Zeeman, evidenciando a condição de ressonância. .	31
2.10	Sistema de spins aleatoriamente distribuídos. . . . .	33
2.11	Sistema de spins ordenadamente distribuídos. . . . .	33

2.12	Curvas de absorção e dispersão da susceptibilidade magnética dinâmica, em função da frequência, para uma forma geral de linha Lorentziana. . . . .	34
2.13	Forma de linha Lorentziana (meio isolante) e Dysoniana (meio metálico) para espectros de ESR. . . . .	35
2.14	Diagrama de níveis de energia para um íon $4f^7$ , $S = 7/2$ . . . . .	39
2.15	Espectro de ESR ( $\nu = 34.7$ GHz) para 2000 ppm de Gd em um monocristal de LaSb, para diferentes temperaturas. Campo magnético ao longo da direção [111]. Figura extraída da referência [37]. . . . .	40
2.16	Relaxação cruzada na presença de estrutura fina. Figura extraída da referência [31].	40
3.1	Montagem de uma amostra de $R_3Co_4Sn_{13}$ para crescimento por fluxo metálico e detalhe do tubo de quartzo. . . . .	44
3.2	Tratamento térmico típico utilizado para a síntese dos compostos estudados nesta Tese. . . . .	44
3.3	(A) Centrífuga utilizada na extração mecânica do fluxo. (B) Cadinho após remoção do fluxo. . . . .	44
3.4	Monocristal típico de compostos com estrutura cristalina cúbica tipo $AuCu_3$ , ilustrado na foto por um cristal do sistema $CeIn_{3-x}Sn_x$ , obtido via técnica de fluxo metálico. . . . .	45
3.5	Esquema do Magnetômetro SQUID MPMS-5 ( <i>Quantum Design</i> ), contendo os seus principais componentes: 1 - Suporte de amostra; 2 - Mecanismo para girar a amostra; 3 - Mecanismo para o transporte da amostra; 4 - Visor; 5 - Sensor de nível de hélio; 6 - Magneto supercondutor; 7 - Impedância de fluxo (para controle de temperatura); 8 - Cápsula do sensor SQUID; 9 - Espiras de detecção; 10 - Gabinete do Dewar; 11 - Dewar. Figura extraída da referência [40]. . . . .	47
3.6	Esquema da montagem da amostra para medida de calor específico. . . . .	48
3.7	Espectrômetro de ESR. . . . .	50
3.8	Efeito de uma pequena amplitude do campo de modulação (100 kHz) na corrente de saída do cristal detector. . . . .	51

4.1	Diagrama de fases temperatura vs. pressão para o composto $\text{CeIn}_3$ . Figura extraída da referência [46]. . . . .	54
4.2	Diagrama de fases temperatura vs. concentração de Sn para o composto $\text{CeIn}_3$ . Figura extraída da referência [51]. . . . .	55
4.3	Calor específico eletrônico do sistema $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$ , para $x \leq 1$ . Figura extraída da referência [50]. . . . .	55
4.4	Calor específico dividido pela temperatura total em função da temperatura para $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{In}_3$ , em que $0 \leq x \leq 1$ . O <i>inset</i> mostra a supressão da temperatura de Néel em função do decrescimento da concentração de Ce, indicando uma concentração crítica $x_c \approx 0.4-0.6$ . Figura extraída da referência [54]. . . . .	56
4.5	Parâmetro de rede ( $a$ ) da estrutura cúbica tipo $\text{AuCu}_3$ para o sistema $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$ em função de $x$ . A linha tracejada representa a lei de Vegard obtida pela interpolação entre os parâmetros de rede do $\text{LaIn}_3$ e $\text{LaSn}_3$ deslocados. Figura extraída da referência [50]. . . . .	57
4.6	Susceptibilidade magnética em função da temperatura para 16 ligas do sistema $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$ . Figura extraída da referência [41]. . . . .	58
4.7	Variação com a composição da temperatura de transição supercondutora ( $T_c$ ), da densidade de estados ( $N(0)$ ), e da força da interação elétron-fônon ( $V$ ), normalizada pelo seu valor máximo de 3.13 eV, em $\text{LaSn}_{3x}\text{In}_{3(1-x)}$ . Figura extraída da referência [68]. . . . .	59
4.8	Dependência temperatura supercondutora, $T_c$ , em função da concentração de $\text{Gd}^{3+}$ em $\text{LaSn}_3$ e $\text{La}_3\text{In}$ . Figura extraída da referência [71]. . . . .	60
4.9	Dependência do parâmetro de rede cúbico ( $a$ ) dos compostos $\text{La}_{1-y}\text{Gd}_y\text{In}_{3-x}\text{Sn}_x$ , em função de $x$ . A reta tracejada representa a lei de Vegard obtida pela interpolação entre os parâmetros de rede do $\text{LaIn}_3$ e $\text{LaSn}_3$ . . . . .	61
4.10	Susceptibilidade magnética em função da temperatura, $\chi(T)$ , para $H = 2.5$ kOe, para os compostos $\text{La}_{1-y}\text{Gd}_y\text{In}_{3-x}\text{Sn}_x$ . As curvas sólidas são o ajuste para uma função tipo Curie-Weiss. No <i>inset</i> são mostrados os dados para alta temperatura. Os símbolos cheios correspondem às amostras monocristalinas e os abertos os policristais. . . . .	62

4.11	Dependência do parâmetro de rede cúbico ( $a$ ) dos compostos $Ce_{1-y}Gd_yIn_{3-x}Sn_x$ , em função de $x$ . A linha tracejada representa a lei de Vegard obtida pela interpolação entre os parâmetros de rede do $LaIn_3$ e $LaSn_3$ deslocados [50]. . . . .	62
4.12	Susceptibilidade magnética em função da temperatura, $\chi(T)$ , para $H = 2.5$ kOe, para os compostos $Ce_{1-y}Gd_yIn_{3-x}Sn_x$ . As curvas sólidas são o ajuste para uma função tipo Curie-Weiss. No <i>inset</i> são mostrados os dados para alta temperatura. Os símbolos cheios identificam as amostras monocristalinas e os abertos os policristais.	63
4.13	Espectro de ESR (banda $X$ ) em pó do $Gd^{3+}$ em $Ce_{0.996}Gd_{0.004}In_3$ e $La_{0.998}Gd_{0.002}In_3$ , a $T = 10$ K. As curvas sólidas são o melhor ajuste para uma linha tipo Dysoniana. .	64
4.14	Espectro de ESR (banda $X$ ) em pó do $Gd^{3+}$ em $Ce_{0.995}Gd_{0.005}In_{2.35}Sn_{0.65}$ e $La_{0.996}Gd_{0.004}In_{2.2}Sn_{0.8}$ , a $T = 10$ K. As curvas sólidas são o melhor ajuste para uma linha tipo Dysoniana. . . . .	64
4.15	Espectro de ESR (banda $X$ ) em pó do $Gd^{3+}$ em $Ce_{0.995}Gd_{0.005}In_{1.55}Sn_{1.45}$ e $La_{0.999}Gd_{0.001}In_{1.45}Sn_{1.55}$ , a $T = 10$ K. As curvas sólidas são o melhor ajuste para uma linha tipo Dysoniana. . . . .	65
4.16	Espectro de ESR (banda $X$ ) em pó do $Gd^{3+}$ em $Ce_{0.996}Gd_{0.004}Sn_3$ e $La_{0.996}Gd_{0.006}Sn_3$ , a $T = 10$ K. As curvas sólidas são o melhor ajuste para uma linha tipo Dysoniana. .	65
4.17	Dependência da largura de linha com a temperatura para $Gd^{3+}$ em $CeIn_3$ e $LaIn_3$ . As linhas sólidas são o melhor ajuste para $\Delta H = a + bT$ . . . . .	66
4.18	Dependência da largura de linha com a temperatura para $Gd^{3+}$ em $CeIn_{2.35}Sn_{0.65}$ e $LaIn_{2.2}Sn_{0.8}$ . As linhas sólidas são o melhor ajuste para $\Delta H = a + bT$ . . . . .	66
4.19	Dependência da largura de linha com a temperatura para $Gd^{3+}$ em $CeIn_{1.55}Sn_{1.45}$ e $LaIn_{1.45}Sn_{1.55}$ . As linhas sólidas são o melhor ajuste para $\Delta H = a + bT$ . . . . .	67
4.20	Dependência da largura de linha com a temperatura para $Gd^{3+}$ em $CeSn_3$ e $LaSn_3$ . As linhas sólidas são o melhor ajuste para $\Delta H = a + bT$ . . . . .	67
4.21	Representação esquemática da interação de troca $J_{ff}$ do $Gd^{3+}$ com um íon de $Ce^{3+}$ , que tem em seu entorno um alta densidade de elétrons de condução devido ao efeito Kondo, no $CeIn_3$ . . . . .	72
4.22	Deslocamento de $g$ , $\Delta g$ , em função da dopagem de Sn, $x$ , para os sistemas $LaIn_{3-x}Sn_x$ e $CeIn_{3-x}Sn_x$ . As linhas tracejadas são guias para os olhos. . . . .	75

4.23	Taxa de Korringa, $b$ , em função da dopagem de Sn, $x$ , para os sistemas $\text{LaIn}_{3-x}\text{Sn}_x$ e $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$ . As linhas tracejadas são guias para os olhos. . . . .	76
4.24	Constante de troca, $J_{fi}$ , em função da dopagem de Sn, $x$ , para os sistemas $\text{LaIn}_{3-x}\text{Sn}_x$ e $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$ . As linhas tracejadas são guias para os olhos. . . . .	76
5.1	Estrutura cristalina dos compostos $\text{CeMIn}_5$ ( $M = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$ ). . . . .	80
5.2	Dependências das temperaturas de transições supercondutoras $T_c$ e antiferromagnéticas $T_N$ com $x$ , onde $x$ é a concentração nominal de Cd em: (a) $\text{CeCoIn}_{5-x}\text{Cd}_x$ , (b) $\text{CeRhIn}_{5-x}\text{Cd}_x$ , e (c) $\text{CeIrIn}_{5-x}\text{Cd}_x$ . Figura extraída da referência [78]. . . . .	81
5.3	Dependência da susceptibilidade magnética em função da temperatura, para baixas temperaturas, de monocristais de: (a) $\text{Ce}_2\text{RhIn}_{8-x}\text{Cd}_x$ e (b) $\text{Ce}_2\text{IrIn}_{8-x}\text{Cd}_x$ . Figura extraída da referência [80]. . . . .	82
5.4	(a) Inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura dos monocristais do sistema $\text{CeIn}_{3-x}\text{Cd}_x$ . Os dados foram transladados verticalmente para maior clareza. (b) Susceptibilidade em função da temperatura para as mesmas amostras, abaixo de $T = 15$ K, evidenciando a temperatura de Néel. . . . .	84
5.5	(a) Calor específico total em função da temperatura para monocristais de $\text{CeIn}_{3-x}\text{Cd}_x$ no intervalo 0.5-15 K. Também é mostrado o calor específico do $\text{LaIn}_3$ não magnético. (b) Calor específico dividido pela temperatura em função de $T^2$ no estado paramagnético. As linhas sólidas representam os ajustes lineares. Os dados foram transladados verticalmente por $0.05 \text{ J}/(\text{K}^2 \text{ mol})$ para maior clareza. . . . .	85
5.6	(a) Contribuição magnética da resistividade ( $\rho_{mag}$ ) em função da temperatura em monocristais de $\text{CeIn}_{3-x}\text{Cd}_x$ , no intervalo de 4-350 K, em uma escala semilogarítmica. As flechas para cima e para baixo indicam a posição de $T_{max}$ e de $T_N$ , respectivamente. A contribuição magnética foi obtida pela subtração da contribuição fonônica: $\rho_{mag} = \rho - \rho_{\text{LaIn}_3}$ . (b) $T_{max}$ em função de $T_N$ . . . . .	86
5.7	Temperatura de transição antiferromagnética $T_N$ em função da dopagem de Cd. . . . .	87
5.8	Entropia magnética em $T_N$ , $S_N$ (*), e coeficiente do calor específico eletrônico no estado paramagnético, $\gamma$ (•), em função da dopagem de $T_N$ em $\text{CeIn}_{3-x}\text{Cd}_x$ . . . . .	88

6.1	Susceptibilidade magnética em função da temperatura, $\chi(T)$ , para $H = 1$ kOe, para os compostos $(\text{Yb,Lu})_{1-x}\text{Gd}_x\text{Al}_3$ . As curvas sólidas são o ajuste para uma função tipo Curie-Weiss. . . . .	93
6.2	$C$ em função de $T$ para $(\text{Yb,Lu})\text{Al}_3$ . O <i>inset</i> da direita mostra a contribuição magnética para o calor específico do $\text{YbAl}_3$ , $C_m/T$ . O <i>inset</i> da esquerda apresenta o dado $C/T$ para baixas temperaturas. . . . .	94
6.3	Espectro de ESR (banda $X$ ) em pó do $\text{Gd}^{3+}$ , em $\text{Yb}_{0.997}\text{Gd}_{0.003}\text{Al}_3$ e $\text{Lu}_{0.998}\text{Gd}_{0.002}\text{Al}_3$ , a $T = 4.2$ K. As curvas sólidas são o melhor ajuste para uma linha tipo Dysoniana. . . . .	95
6.4	Dependência da largura de linha com a temperatura para aproximadamente 0.2% de $\text{Gd}^{3+}$ em $\text{YbAl}_3$ e $\text{LuAl}_3$ . As linhas sólidas são o melhor ajuste para $\Delta H = a + bT$ . Os valores dos parâmetros $a$ e $b$ são dados na Tabela 6.1. . . . .	95
6.5	Densidade de estados para $\text{LuAl}_3$ e $\text{YbAl}_3$ . Figura extraída da referência [101]. . . . .	98
6.6	$K(\alpha)$ em função de $\alpha$ . Figura extraída da referência [4]. . . . .	99

# Lista de Tabelas

2.1	Configuração eletrônica dos átomos das terras raras. . . . .	11
2.2	Configuração eletrônica dos íons 3+ das terras raras. . . . .	12
2.3	Equivalência de $L$ . . . . .	14
2.4	Configuração do estado fundamental dos íons 3+ das terras raras. . . . .	14
2.5	Valores de $B_4$ e $B_6$ conforme o tipo de coordenação do CEF cúbico [13]. . . . .	18
4.1	Parâmetros experimentais do sistema $\text{LaIn}_{3-x}\text{Sn}_x$ . . . . .	68
4.2	Parâmetros experimentais para $\text{Gd}^{3+}$ diluído em $\text{La}_{1-y}\text{Gd}_y\text{In}_{3-x}\text{Sn}_x$ . . . . .	68
4.3	Parâmetros experimentais para $\text{Gd}^{3+}$ diluído em $\text{Ce}_{1-y}\text{Gd}_y\text{In}_{3-x}\text{Sn}_x$ . . . . .	68
4.4	Parâmetros calculados para $\text{Gd}^{3+}$ diluído em $\text{LaIn}_{3-x}\text{Sn}_x$ . . . . .	74
4.5	Parâmetros calculados para $\text{Gd}^{3+}$ diluído em $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$ . . . . .	74
5.1	Parâmetros experimentais do sistema em $\text{CeIn}_{3-x}\text{Cd}_x$ . . . . .	83
6.1	Parâmetros experimentais para $\text{Gd}^{3+}$ diluído em $\text{YbAl}_3$ e $\text{LuAl}_3$ . . . . .	96
6.2	Parâmetros calculados para $\text{Gd}^{3+}$ diluído em $\text{YbAl}_3$ e $\text{LuAl}_3$ . . . . .	101

# Capítulo 1

## Introdução geral

Nesta Tese de doutorado desenvolvemos estudos das propriedades físicas locais e globais de compostos cúbicos de terras raras  $RT_3$ , onde R é um íon de terra rara e T é um metal, que pode ser Al, Cd, In e/ou Sn. Apesar de possuírem uma estrutura cristalina relativamente simples, esses sistemas apresentam uma série de propriedades físicas interessantes que resultam da combinação de interações microscópicas fundamentais tais como: interações magnéticas tipo RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida), efeitos de campo cristalino, acoplamento elétron-fônon e efeito Kondo. Dentre as propriedades interessantes, podemos citar antiferromagnetismo, supercondutividade, comportamento não líquido de Fermi, flutuações de valência, criticalidade quântica e ocorrência de supercondutividade sob pressão. Portanto, séries de compostos que apresentam a ocorrência de fenômenos físicos interessantes em materiais estruturalmente simples constituem uma excelente oportunidade para se estudar sistematicamente a inter-relação entre tais fenômenos e suas origens microscópicas, sem se ater a efeitos associados com estruturas cristalinas complexas, de mais baixa simetria. Nesse sentido, esta Tese se propôs a estudar três temas de investigação: o sistema  $CeIn_{3-x}Sn_x$  e o seu análogo não magnético  $LaIn_{3-x}Sn_x$ , o sistema  $CeIn_{3-x}Cd_x$  e o composto  $YbAl_3$  e o seu composto de referência  $LuAl_3$ .

O sistema  $CeIn_{3-x}Sn_x$  ( $0 \leq x \leq 3$ ) apresenta um ponto crítico quântico em  $x \sim 0.7$ , onde a ordem antiferromagnética ( $T_N = 10$  K,  $x = 0$ ) é totalmente suprimida. Para  $x > 0.7$  os compostos são líquidos de Fermi, e perto de  $x = 2$  apresentam valência intermediária. O objetivo nesse sistema foi acompanhar, por ressonância de spin eletrônico (ESR), a evolução dos efeitos de campo cristalino, mudança de estrutura eletrônica e efeitos de hibridização no sítio do  $Ce^{3+}$ , partindo do

CeIn<sub>3</sub> que é um antiferromagnético abaixo de 10 K e seguindo até o CeSn<sub>3</sub> que é um metal de valência intermediária que não se ordena magneticamente, tipo rede de Kondo. Para comparação também estudou-se o sistema de referência LaIn<sub>3-x</sub>Sn<sub>x</sub>, que são supercondutores, em que  $T_c$  varia não monotonicamente de 0.7 a 6.4 K, dentro do intervalo  $0 \leq x \leq 3$ .

No sistema CeIn<sub>3-x</sub>Cd<sub>x</sub> fizemos um estudo das propriedades físicas macroscópicas e exploramos a possibilidade da existência de um ponto crítico quântico. Além disso, comparamos as propriedades encontradas com as dos sistemas tetragonais relacionados CeMIn<sub>5-x</sub>Cd<sub>x</sub> e Ce<sub>2</sub>MIn<sub>8-x</sub>Cd<sub>x</sub> (M = Co, Rh ou Ir) previamente reportados. Igualmente, comparamos essas propriedades com as do sistema CeIn<sub>3-x</sub>Sn<sub>x</sub>, onde a dopagem com Sn adiciona um elétron em contraposição ao Cd que tira um elétron, isto é, insere um buraco. A parte experimental desse trabalho foi realizada durante o período do doutorado sanduíche, realizado na University of California, Irvine (UCI), EUA, sob supervisão do Prof. Dr. Zachary Fisk.

Para comparar as propriedades de férmions pesados cúbicos de Ce, que possuem um elétron na camada 4*f*, realizamos também um estudo com um férmion pesado cúbico de Yb, que possui um buraco na camada 4*f*. Nesse caso, exploramos por ressonância de spin eletrônico o composto YbAl<sub>3</sub>, que apresenta duas escalas de temperatura ( $T_K \sim 670$  K e  $T_{coh} \sim 30-40$  K) bem separadas em energia, onde  $T_{coh}$  marca o início de um regime coerente do tipo líquido de Fermi. Ainda, para comparação, estudou-se o composto análogo não magnético LuAl<sub>3</sub>.

Esta Tese está dividida em sete capítulos. No capítulo 2 abordamos alguns aspectos teóricos necessários para a análise e interpretação de nossos resultados. O capítulo 3 descreve a técnica de fluxo metálico, usada para a síntese das amostras monocristalinas e as principais técnicas experimentais utilizadas na caracterização dos compostos estudados neste trabalho, que foram susceptibilidade magnética, calor específico, resistividade elétrica e ESR.

No capítulo 4 apresentamos o estudo de ESR do Gd<sup>3+</sup> no sistema férmion pesado cúbico, CeIn<sub>3-x</sub>Sn<sub>x</sub> e no seu sistema de referência LaIn<sub>3-x</sub>Sn<sub>x</sub>. As propriedades magnéticas, térmicas e de transporte do sistema CeIn<sub>3-x</sub>Cd<sub>x</sub> são abordados no capítulo 5. E os efeitos de múltiplas bandas no ESR do Gd<sup>3+</sup> no composto de valência intermediária YbAl<sub>3</sub> e no seu composto de referência LuAl<sub>3</sub> são expostos e analisados no capítulo 6.

Por fim, o capítulo 8 resume os principais resultados obtidos e indica algumas perspectivas futuras para o trabalho.

Nos apêndices é possível encontrar, listados, os artigos decorrentes desta Tese e demais artigos provenientes de trabalhos em colaboração durante o período do doutorado.

As referências bibliográficas estão listadas após os apêndices e constituem o material utilizado na elaboração do presente trabalho.

# Capítulo 2

## Fundamentação teórica

Este capítulo é dedicado a uma breve introdução de alguns aspectos teóricos necessários para a análise e interpretação de nossos resultados.

### 2.1 Magnetismo em sólidos

Um campo magnético externo aplicado em diferentes materiais causa respostas distintas à sua presença, essa diversidade de comportamentos depende da configuração eletrônica dos átomos presentes no material. O spin do elétron combinado com seu momento angular orbital gera momentos magnéticos atômicos intrínsecos. Em átomos que têm a camada eletrônica completa os momentos magnéticos de todos os elétrons são cancelados, mas nos que têm camadas parcialmente preenchidas esse cancelamento não é completo, levando à existência de um momento magnético resultante não nulo para cada átomo. Dependendo da natureza da interação magnética entre os momentos, estes podem ou não interagir entre si e, caso interajam, podem produzir diferentes estados ordenados. Assim, o magnetismo é um fenômeno coletivo, ou seja, envolve cooperação mútua de um grande número de partículas.

De modo geral, a magnetização  $\mathbf{M}$  adquirida por um material isotrópico na presença de um campo magnético externo pode ser definida como:

$$\mathbf{M} = \chi\mathbf{H}, \quad (2.1)$$

onde  $\mathbf{H}$  é o campo magnético externo aplicado e  $\chi$  a susceptibilidade magnética. Logo,  $\chi$  é simplesmente uma medida quantitativa da resposta de um material a um campo magnético aplicado e, assim, a partir do comportamento da susceptibilidade, inferimos como um sistema reage a um campo magnético aplicado. Em geral,  $\chi$  é função de  $\mathbf{H}$  e da temperatura.

Todos os materiais possuem uma componente diamagnética, que é definida como uma magnetização resultante contrária ao campo aplicado, isto é, uma susceptibilidade magnética negativa, que normalmente é independente da temperatura. De uma forma simplificada, a existência de correntes elétricas microscópicas numa substância (embora esta seja globalmente neutra), aliada à Lei de Lenz, explica a ocorrência do diamagnetismo. Essa contribuição diamagnética à susceptibilidade é da ordem de  $10^{-5}$  emu/cm<sup>3</sup> e é dada pela expressão:

$$\chi_D = -\frac{\mu_0 N_A Z e^2 \langle r^2 \rangle}{6m}, \quad (2.2)$$

onde  $\langle r^2 \rangle$  é o valor médio quadrático do raio da órbita atômica;  $N_A$  o número de Avogadro;  $Z$  o número atômico;  $e$  a carga do elétron;  $m$  a massa do elétron em repouso; e  $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$  H/m a permeabilidade<sup>1</sup> do vácuo [1].

### 2.1.1 Paramagnetismo

Existem substâncias que a campo nulo não apresentam magnetização espontânea, mas que magnetizam-se no mesmo sentido de um campo magnético externo aplicado. Isto é, esses materiais têm uma susceptibilidade magnética positiva e são chamados de paramagnéticos. O paramagnetismo só pode ser explicado se considerarmos a existência de momentos magnéticos microscópicos permanentes, associados com o spin e com o momento orbital dos elétrons. Esses momentos tendem a se alinhar ao campo aplicado, de forma que a magnetização resultante é positiva. Com o aumento da temperatura, há uma tendência de que a orientação dos momentos se torne aleatória pela agitação térmica, causando diminuição da susceptibilidade magnética. Esse paramagnetismo, relacionado aos íons com elétrons desemparelhados, é descrito pela lei de Curie.

A lei de Curie diz que a susceptibilidade paramagnética  $\chi_p$  varia inversamente com a tempera-

---

<sup>1</sup>Grau de magnetização de um material em resposta a um campo magnético. A permeabilidade absoluta é representada pelo símbolo  $\mu$  e dada por  $\mu = B/H$ , onde  $B$  é densidade do fluxo magnético (também conhecida como indução magnética).

tura  $T$ ,

$$\chi_p = \frac{C}{T}, \quad (2.3)$$

onde  $C$  é a constante de Curie. A tendência ao alinhamento encontra-se em oposição à agitação térmica, assim,  $\chi_p$  diminui com o aumento da temperatura.

Em sólidos, a lei de Curie pode ser escrita como:

$$\chi_p = \frac{1}{3} \frac{N}{V} \frac{\mu_B^2 p^2}{k_B T}, \quad (2.4)$$

onde  $N$  é o número de elementos magnéticos em um volume  $V$ ;  $\mu_B$  o magneton de Bohr;  $k_B$  a constante de Boltzmann; e  $p$ , o “número efetivo de magnetons de Bohr”, o qual por sua vez é dado por:

$$p = g_J [J(J+1)]^{\frac{1}{2}}, \quad (2.5)$$

onde  $J$  é o momento angular total do elemento magnético [2].

O termo  $g_J$  é conhecido como fator de Landé, dado pela expressão:

$$g_J = \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \left[ \frac{S(S+1) - L(L+1)}{J(J+1)} \right], \quad (2.6)$$

onde  $S$  é o spin e  $L$  o momento angular orbital.

O momento magnético efetivo  $\mu_{eff}$ , em unidades gaussianas, é calculado através da equação:

$$\mu_{eff} = p = \sqrt{\frac{3k_B}{N_A \mu_B^2} C} = \sqrt{\frac{3(1.3807 \times 10^{-16})}{(6.02 \times 10^{23})(9.2741 \times 10^{-21})^2} C} \approx \sqrt{8C}. \quad (2.7)$$

Como os elétrons de condução também possuem spin e, portanto, um momento magnético intrínseco, os materiais metálicos possuem uma resposta paramagnética ligada aos elétrons de condução, denominado de paramagnetismo de Pauli. O paramagnetismo de Pauli é essencialmente independente da temperatura e a susceptibilidade magnética desses elétrons é dada por:

$$\chi_e = 2\mu_B^2 \eta_F, \quad (2.8)$$

onde  $\eta_F$  é a densidade de estados para uma direção de spin calculada na energia de Fermi.

Na presença de interação de troca elétron-elétron, o fator de intensificação de Stoner  $(1-\alpha)^{-1}$  deve ser incluído na análise [3, 4] e, assim,  $\chi_e$  deve ser dada por [5, 6]:

$$\chi_e = 2\mu_B^2 \frac{\eta_F}{1-\alpha}. \quad (2.9)$$

Há muitas situações em que a lei de Curie não é estritamente obedecida. Uma das fontes desse desvio pode ser, por exemplo, devido às transições entre os níveis eletrônicos dos íons magnéticos ou ainda devido a desdobramentos de campo cristalino. Outra possível fonte é a interação magnética que pode ocorrer entre íons paramagnéticos. Essa interação desloca a curva de susceptibilidade da origem, além de alterar a sua forma. Portanto, na maioria das análises faz-se o uso de uma expressão mais geral para susceptibilidade magnética, conhecida como a lei de Curie-Weiss, descrita na subseção abaixo.

### 2.1.2 Ferro e antiferromagnetismo

Pela lei de Curie (Eq. 2.3), os momentos magnéticos são tratados como independentes. No entanto, caso esses momentos magnéticos interajam entre si, essa interação tem que ser levada em conta, pois pode alterar significativamente a resposta magnética do sistema. Um modo simples de considerar essas interações é através da aproximação de campo médio, desenvolvida por P. Weiss, que postula a existência de um campo interno  $H_m$  proporcional à magnetização, dado por:

$$H_m = \lambda M, \quad (2.10)$$

onde a interação de cada momento magnético atômico entre todos os outros vizinhos é substituída por um campo médio de origem “molecular”, dado por  $\lambda M$ , adicionado ao campo externo aplicado.

Para altas temperaturas, podemos, então, substituir o campo externo por este campo total e usar os resultados do paramagnetismo já conhecidos. Logo,

$$M = \chi_p(H_{ext} + \lambda M). \quad (2.11)$$

E como,

$$M(1 - \lambda\chi_p) = \chi_p H_{ext}, \quad (2.12)$$

obtemos que:

$$\frac{M}{H_{ext}} = \frac{\chi_p}{1 - \lambda\chi_p} = \chi. \quad (2.13)$$

Assim, a partir da Eq. 2.3 temos a expressão:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_{CW}}, \quad (2.14)$$

onde  $\theta_{CW} = \lambda C$ .

O comportamento no estado paramagnético de compostos que apresentam interações magnéticas entre os momentos magnéticos é descrito pela Eq. 2.14, conhecida como a lei de Curie-Weiss.

A partir de  $\theta_{CW}$  é possível estimar a interação de troca  $J$  através da equação:

$$\theta_{CW} = \lambda C = 2zJC, \quad (2.15)$$

onde  $z$  é o número de coordenação.

O valor de  $\theta_{CW}$  pode ser obtido experimentalmente a partir do gráfico de  $\chi^{-1}$  em função da temperatura. Sendo melhor avaliado quando  $T \geq 10\theta_{CW}$ , dado que desvios da linearidade usualmente se tornam aparentes em baixas temperaturas [1]. Diferentemente do paramagnetismo, a intersecção da reta com o eixo da abscissa não é exatamente na origem, mas sim em  $\theta_{CW}$ . Já o sinal de  $\theta_{CW}$  determina dois tipos de interações bem distintas:

- (a) para  $\theta_{CW} > 0$  temos uma interação ferromagnética com  $\lambda > 0$ ;
- (b) para  $\theta_{CW} < 0$  temos uma interação antiferromagnética com  $\lambda < 0$ .

Se a energia das interações magnéticas tornam-se mais fortes que a energia da agitação térmica, o sistema de spins passa de um estado paramagnético para um estado ordenado magneticamente, ferro ou antiferromagnético, os quais se distinguem basicamente pelo alinhamento dos momentos magnéticos dos primeiros vizinhos.

Os materiais ferromagnéticos exibem uma ordem de longo alcance que alinha paralelamente os spins. Além disso, possuem uma magnetização espontânea, não nula a campo zero, para  $T < T_C$ , onde  $T_C$  é a temperatura de Curie. À medida que a temperatura decresce, aproximando-se de  $\theta_{CW}$ , a curva de  $\chi^{-1}$  afasta-se da reta, cortando o eixo  $T$  numa temperatura  $T_C$ , menor que

o valor de  $\theta_{CW}$ . A susceptibilidade diverge nessa temperatura, indicando o estabelecimento de ordem ferromagnética. Para temperaturas menores que  $T_C$ , a magnetização do material tende à sua magnetização de saturação, quando todos os momentos magnéticos presentes no material apontam na mesma direção.

Em oposição, o estado ordenado dos materiais antiferromagnéticos se caracteriza por apresentar momentos magnéticos antiparalelos, isto é, pode-se dividir o arranjo cristalino de íons magnéticos em duas sub-redes interpenetrantes, com os momentos magnéticos de cada sub-rede orientados em sentidos opostos. A temperatura de ordem é chamada de temperatura de Néel ( $T_N$ ), em homenagem a Louis Néel, físico francês, que em 1936 deu uma das primeiras explicações do antiferromagnetismo. Abaixo de  $T_N$  a lei de Curie-Weiss não é válida. Para compostos antiferromagnéticos, sem anisotropia, a susceptibilidade tende a diminuir após a ordem. Isso ocorre pois quanto menor a temperatura, mais momentos magnéticos estarão antiparalelos, reduzindo a magnetização global. Considerando-se a anisotropia, a susceptibilidade magnética antiferromagnética é praticamente constante abaixo de  $T_N$ , quando o campo magnético é aplicado na direção perpendicular à direção do ordenamento antiferromagnético.

Uma vez que com o ordenamento há uma diminuição da desordem do sistema, ferro e antiferromagnetismo são transições de fase que causam uma mudança brusca da entropia. Essa mudança da entropia manifesta-se como um pico estreito em medidas de calor específico em função da temperatura.

Os diferentes tipos de magnetismo e ordenamento apresentados nessa seção estão ilustrados nas curvas de magnetização e/ou susceptibilidade magnética na Fig. 2.1.

## 2.2 Terras raras

Nesta seção apresentamos algumas propriedades dos átomos de terras raras, que serão necessárias para se compreenderem as propriedades físicas dos compostos estudados nesta Tese.

Os átomos de terras raras apresentam configuração eletrônica conforme a Tabela 2.1, onde se observa que têm a camada  $4f$  parcialmente preenchida.

Por terem a camada  $4f$  parcialmente preenchida, os átomos de terras raras, na maioria das vezes, exibem comportamento paramagnético, podendo manifestar alguma ordem magnética a mais

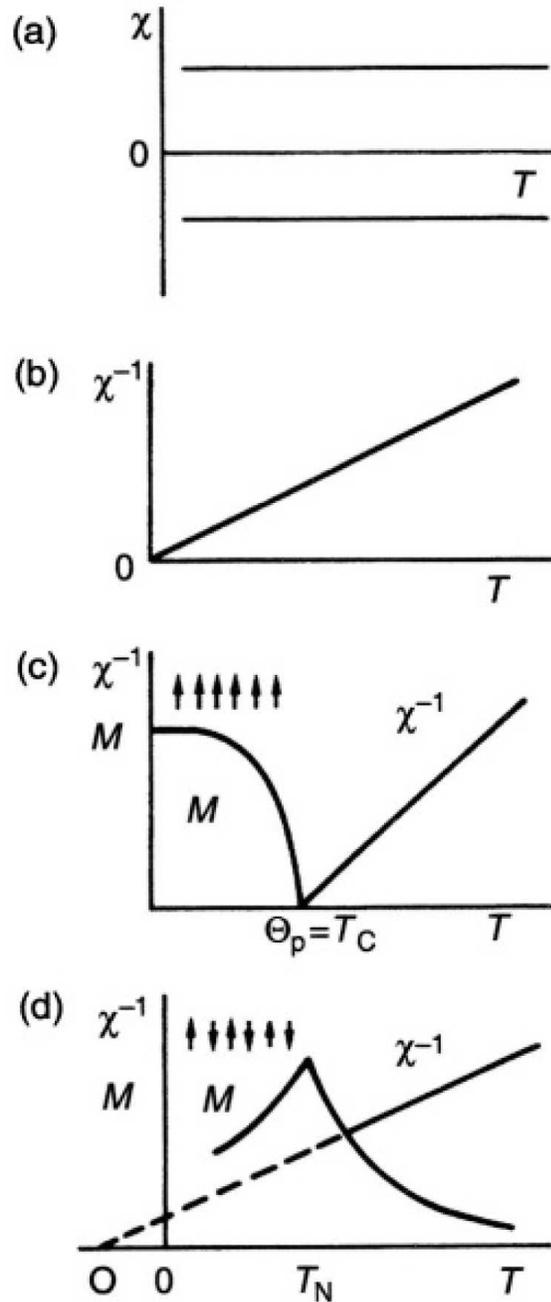


Figura 2.1: Resumo da dependência da magnetização  $M$ , da susceptibilidade magnética  $\chi$  ou da inversa  $\chi^{-1}$  com a temperatura, para os diferentes tipos de magnetismo e ordenamento tratados na seção 2.1. (a) paramagnetismo de Pauli e diamagnetismo, (b) paramagnetismo ideal, (c) ferromagnetismo, (d) antiferromagnetismo. Figura extraída da referência [7].

Tabela 2.1: Configuração eletrônica dos átomos das terras raras.

Z	R
Lantânio (La) 57	$[Xe]5d^16s^2$
Cério (Ce) 58	$[Xe]4f^15d^16s^2$
Praseodímio (Pr) 59	$[Xe]4f^36s^2$
Neodímio (Nd) 60	$[Xe]4f^46s^2$
Promécio (Pm) 61	$[Xe]4f^56s^2$
Samário (Sm) 62	$[Xe]4f^66s^2$
Európio (Eu) 63	$[Xe]4f^76s^2$
Gadolínio (Gd) 64	$[Xe]4f^75d^16s^2$
Térbio (Tb) 65	$[Xe]4f^96s^2$
Disprósio (Dy) 66	$[Xe]4f^{10}6s^2$
Hólmio (Ho) 67	$[Xe]4f^{11}6s^2$
Érbio (Er) 68	$[Xe]4f^{12}6s^2$
Túlio (Tm) 69	$[Xe]4f^{13}6s^2$
Itérbio (Yb) 70	$[Xe]4f^{14}6s^2$
Lutécio (Lu) 71	$[Xe]4f^{14}5d^16s^2$

baixas temperaturas. Em sólidos, os íons de terras raras, geralmente apresentam valência 3+. Eles exibem a configuração eletrônica do átomo de xenônio (Xe) e, portanto, têm as camadas eletrônicas internas completas, além de elétrons na camada  $4f$ , a qual está incompleta (ver Tabela 2.2). Isso os torna elementos fascinantes para se observar curiosas propriedades magnéticas.

Os elétrons  $4f$  são os que determinam os estados eletrônicos de interesse, e encontram-se bem localizados no interior do íon, sendo parcialmente blindados dos efeitos do ambiente externo pelas camadas  $5s^25p^6$  [8], conforme ilustrado na Fig. 2.2. Portanto, os elétrons  $4f$  das terras raras, como primeira aproximação, comportam-se como em átomos livres.

### 2.2.1 O íon de terra rara

As quatro interações dominantes nos íons de terra rara livres, em ordem decrescente de magnitude, são:

- i) Interação Coulombiana dos elétrons com os elétrons e com o núcleo;
- ii) Interação spin-órbita;
- iii) Interação hiperfina nuclear;

Tabela 2.2: Configuração eletrônica dos íons 3+ das terras raras.

Z	R <sup>3+</sup>
La	57 [Xe]
Ce	58 [Xe]4f <sup>1</sup>
Pr	59 [Xe]4f <sup>2</sup>
Nd	60 [Xe]4f <sup>3</sup>
Pm	61 [Xe]4f <sup>4</sup>
Sm	62 [Xe]4f <sup>5</sup>
Eu	63 [Xe]4f <sup>6</sup>
Gd	64 [Xe]4f <sup>7</sup>
Tb	65 [Xe]4f <sup>8</sup>
Dy	66 [Xe]4f <sup>9</sup>
Ho	67 [Xe]4f <sup>10</sup>
Er	68 [Xe]4f <sup>11</sup>
Tm	69 [Xe]4f <sup>12</sup>
Yb	70 [Xe]4f <sup>13</sup>
Lu	71 [Xe]4f <sup>14</sup>

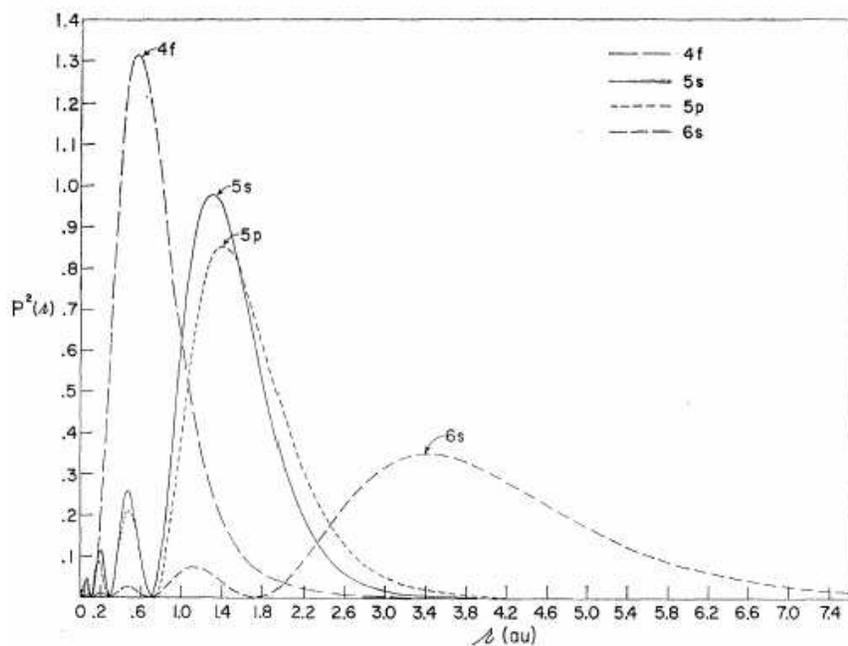


Figura 2.2: Densidade de carga radial para os elétrons 4f, 5s, 5p e 6s do Gd<sup>3+</sup>. Figura extraída da referência [8].

iv) Interação quadrupolar nuclear.

A Hamiltoniana para um íon de terra rara livre é dada pela Eq. 2.16. Onde o primeiro termo deve-se à energia cinética dos elétrons; o segundo à interação Coulombiana dos elétrons entre si e com o núcleo; e o terceiro à interação spin-órbita.

$$\mathbf{H} = \sum_k \frac{\mathbf{P}_k^2}{2m} + \left( \sum_{j<k} \frac{e^2}{r_{jk}} - \sum_k \frac{Ze^2}{r_k} \right) + \left( \frac{e^2}{2m_e c^2} \frac{1}{R^3} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \right) + \dots \quad (2.16)$$

Abaixo vemos mais detalhadamente as contribuições do segundo e terceiro termos da Hamiltoniana.

· Interação Coulombiana:

Responsável pelas interações eletrostáticas atrativas entre núcleo e os elétrons (primeiro termo) e repulsiva entre os elétrons (segundo termo).

$$\mathbf{H}_C = - \sum_k \frac{Ze^2}{r_k} + \sum_{j<k} \frac{e^2}{r_{jk}} \quad (2.17)$$

· Interação Spin-Órbita:

Surge pela interação entre o momento magnético intrínseco do elétron, relacionado com spin  $\mathbf{S}$ , com o campo magnético gerado pelo movimento do próton em torno do elétron, relacionado com o momento angular  $\mathbf{L}$ .

$$\mathbf{H}_{SO} = \frac{e^2}{2m_e c^2} \frac{1}{R^3} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \quad (2.18)$$

O momento angular total, descrito pelo número quântico  $J$ , é dado pelo acoplamento entre  $\mathbf{L}$  e  $\mathbf{S}$ . Considerando que a interação spin-órbita é suficientemente maior que efeitos de campo cristalino, temos que:

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \quad (2.19)$$

O estado fundamental dos íons de terras raras é dado pelas regras de Hund, uma vez que para as terras raras as interações acima são suficientemente grandes, que é descrita abaixo:

1. O estado de mais baixa energia tem o maior  $S$  possível;

Tabela 2.3: Equivalência de  $L$ .

$L$	$=$	0	1	2	3	4	5	6
$X$	$=$	S	P	D	F	G	H	I

Tabela 2.4: Configuração do estado fundamental dos íons 3+ das terras raras.

$Z$	Estado Fundamental
La 57	$^1S_0$
Ce 58	$^2F_{5/2}$
Pr 59	$^3H_4$
Nd 60	$^4I_{9/2}$
Pm 61	$^5I_4$
Sm 62	$^6H_{5/2}$
Eu 63	$^7F_0$
Gd 64	$^8S_{7/2}$
Tb 65	$^7F_6$
Dy 66	$^6H_{5/2}$
Ho 67	$^5I_8$
Er 68	$^4I_{15/2}$
Tm 69	$^3H_6$
Yb 70	$^2F_{7/2}$
Lu 71	$^1S_0$

2. O estado de mais baixa energia tem o maior  $L$  possível;
3.  $J = |L - S|$ , quando a camada é menos que a metade preenchida e  $J = L + S$ , quando a camada é mais que a metade preenchida.

Historicamente, o símbolo  $(^{2S+1})X_J$  descreve o estado fundamental, onde o momento angular  $L$  corresponde a uma letra conforme a Tabela 2.3.

Assim, aplicando as regras de Hund para os íons de terras raras, temos como estado fundamental para cada íon o estado exposto na Tabela 2.4.

As ações das interações Coulombiana e spin-órbita na quebra da degenerescência dos estados eletrônicos do íon livre estão ilustradas na Fig. 2.3. Observa-se que a repulsão eletrônica entre os elétrons determina o spin e o momento angular do estado fundamental e que o acoplamento spin-órbita dita o momento angular total de mais baixa energia.

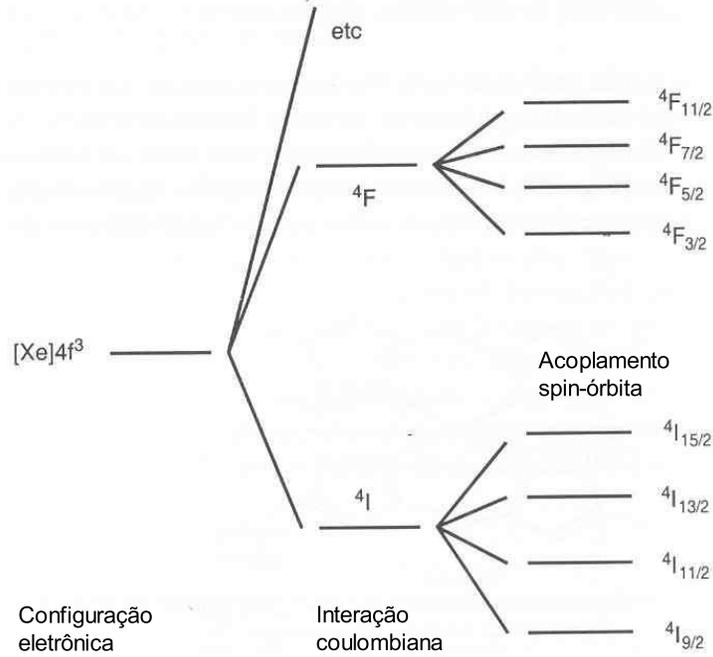


Figura 2.3: Níveis de energia do Nd<sup>3+</sup>. Figura extraída da referência [9].

## 2.3 Interação RKKY

Em compostos intermetálicos que contenham íons de terras raras magnéticos, a interação magnética dominante entre os momentos é mediada pelos elétrons de condução. Isso ocorre porque a interação direta entre os momentos magnéticos vizinhos é pequena, pois, como visto anteriormente, os momentos dos íons de terra rara estão relacionados com os elétrons da camada 4f e estes estão localizados no interior do íon. Esse mecanismo indireto de interação é chamado de interação RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida) e permite uma forte interação de troca, de longo alcance, em que se observa ordem magnética, em alguns metais e ligas, até 300 K. A interação RKKY tem caráter oscilatório e atua em distâncias relativamente grandes, sendo capaz de originar diversos tipos de ordenamentos [10].

Na interação RKKY o acoplamento dos momentos magnéticos é representado pelo parâmetro de troca  $J_{RKKY}$  e é dado por:

$$J_{RKKY} = -\frac{9\pi}{8} n_c^2 \frac{J_{fs}^2}{\varepsilon_F} \frac{1}{r^3} \left[ 2k_F \cos(2k_F r) - \frac{\sin(2k_F r)}{r} \right], \quad (2.20)$$

onde  $k_F$  é o raio da superfície de Fermi;  $\varepsilon_F$  é a energia de Fermi;  $r$  é a distância entre os momen-

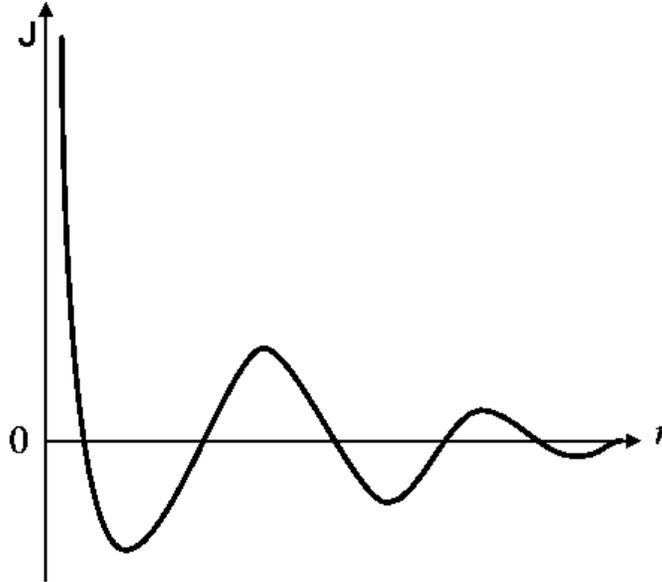


Figura 2.4: Variação da constante de acoplamento,  $J_{RKKY}$ , de um gás de elétrons livres na vizinhança de um momento magnético na origem,  $r = 0$ .

tos;  $n_c$  é a densidade dos elétrons de condução; e  $J_{fs}$  é a interação de troca entre os momentos magnéticos localizados e os elétrons de condução [15].

A interação RKKY acopla indiretamente os momentos magnéticos através da polarização dos elétrons de condução. A presença de momentos magnéticos localizados em um mar de elétrons de condução polariza o spin dos elétrons de condução. Essa polarização dos spins itinerantes é sentida pelos momentos dos outros íons magnéticos na vizinhança, gerando um acoplamento indireto. Por isso, a interação é dependente da densidade dos elétrons de condução, como visto na Eq. 2.20, de onde também observamos que  $J_{RKKY}$  oscila entre valores positivos e negativos e possui longo alcance, mas seu módulo decresce com o aumento da distância do íon magnético (ver Fig. 2.4). Portanto, dependendo da separação entre os íons, o acoplamento magnético pode ser ferro ou antiferromagnético.

## 2.4 Efeitos de campo cristalino

Esta seção é dedicada aos efeitos de campo cristalino, os quais são importantes na análise de compostos intermetálicos a base de terras raras. Essa importância decorre, como veremos em detalhe, pelo fato de o campo cristalino quebrar a degenerescência do momento angular total

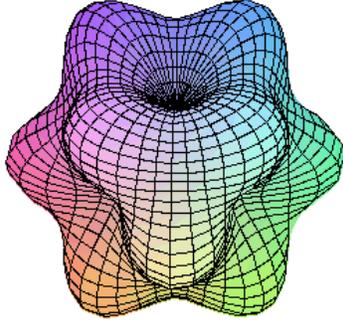


Figura 2.5: Densidade de carga (camada  $f$ ) do estado  $\Gamma_1$  do Pr em um campo cristalino cúbico.

$(2J + 1)$  da maioria das terras raras.

Em um sólido cristalino, o íon sente a presença dos outros íons dispostos nos pontos da rede cristalina. Esses íons vizinhos geram um campo eletrostático que modifica densidade de carga do íon (Fig. 2.5), que no íon livre tem característica esférica. O campo eletrostático, que é criado pelas cargas dos átomos vizinhos, é chamado de campo elétrico cristalino (CEF - Crystalline Electrical Field). Efeitos de campo cristalino são importantes para os íons dos elementos de metais de transição, lantanídeos e actinídeos, embora a ação desse efeito seja bastante diferente para metais de transição e lantanídeos e actinídeos, como veremos a seguir.

Como vimos na seção anterior, os elétrons  $4f$  das terras raras, que estão localizados no interior do íon, são parcialmente blindados a efeitos do ambiente externo pelas camadas  $5s^25p^6$ . Por isso, o CEF é pequeno comparado ao acoplamento spin-órbita ( $\lambda\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ ). Portanto,  $J$  é um bom número quântico que tem sua degenerescência  $(2J + 1)$  quebrada pelo CEF, produzindo um *splitting* de energia [10, 11].

Diferentemente das terras raras, os íons de metal de transição não possuem blindagem dos elétrons  $3d$  e, assim, o campo cristalino atua como uma perturbação maior que o acoplamento spin-órbita. Portanto, nesses íons é como se o momento angular fosse igual a zero ( $\mathbf{L} = 0$  - *quenching* do momento angular) e  $J$  não é um bom número quântico, pois o magnetismo desses íons é praticamente devido unicamente ao momento de spin.

Os materiais estudados nesta Tese possuem simetria cristalina cúbica e, por isso, abaixo mostramos as particularidades de um campo cristalino cúbico.

Tabela 2.5: Valores de  $B_4$  e  $B_6$  conforme o tipo de coordenação do CEF cúbico [13].

Tipo de coordenação	$B_4 = A_4 \langle r^4 \rangle \beta$	$B_6 = A_6 \langle r^6 \rangle \gamma$
Cubo	$-\frac{7}{18} \frac{Ze^2}{R^5} \langle r^4 \rangle \beta$	$+\frac{1}{9} \frac{Ze^2}{R^5} \langle r^6 \rangle \gamma$
Octaedro	$+\frac{7}{16} \frac{Ze^2}{R^5} \langle r^4 \rangle \beta$	$+\frac{3}{64} \frac{Ze^2}{R^5} \langle r^6 \rangle \gamma$
Tetraedro	$-\frac{7}{36} \frac{Ze^2}{R^5} \langle r^4 \rangle \beta$	$+\frac{1}{18} \frac{Ze^2}{R^5} \langle r^6 \rangle \gamma$

### 2.4.1 Campo cristalino cúbico

Um campo cristalino cúbico pode ser definido por três configurações diferentes de cargas vizinhas, que são:

- i) Cargas dispostas nos vértices de um octaedro;
- ii) Cargas dispostas nos vértices de um cubo;
- iii) Cargas dispostas nos vértices de um tetraedro.

A Hamiltoniana do CEF cúbico, obtida a partir do formalismo de cargas pontuais (PCM) é dada por [13]:

$$H_{CEF} = B_4(O_4^0 + 5O_4^4) + B_6(O_6^0 - 21O_6^4), \quad (2.21)$$

onde  $B_4$  e  $B_6$  são dados pela Tabela 2.5.

Os operadores  $O_n^m(\mathbf{J})$  são os operadores equivalentes de Stevens e são tabelados [12, 13]. Os coeficientes  $B_4$  e  $B_6$  são fatores que determinam a escala do *splitting* do campo cristalino e são, respectivamente, funções lineares de  $A_4$ ,  $\langle r^4 \rangle$  e  $\beta$ ; e  $A_6$ ,  $\langle r^6 \rangle$  e  $\gamma$  (Tabela 2.5).  $\langle r^4 \rangle$  e  $\langle r^6 \rangle$  são, respectivamente, o raio médio na quarta e sexta potência dos elétrons magnéticos.  $\beta$  é uma constante para termos de quarta ordem e  $\gamma$  para termos de sexta ordem.  $\langle r^4 \rangle$ ,  $\langle r^6 \rangle$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  são termos que dependem do valor de  $J$ , isto é, do íon de terra rara. Já os termos  $A_4$  e  $A_6$  são chamados de parâmetros de campo cristalino e caracterizam de fato o potencial do CEF, pois independem do  $J$ .

Apesar de se ter levado em conta apenas cargas pontuais no cálculo para obtenção da Hamiltoniana para um CEF cúbico (Eq. 2.21), na realidade os compostos reais são bem mais complexos. Nos sistemas reais, há a presença de elétrons de condução, efeitos de blindagem e compensação eletrônica, que também são relevantes na criação do potencial cristalino. No entanto, pode-se

considerar que esses desvios simplesmente alteram os valores das cargas pontuais efetivas [14], ou seja, mudam apenas os valores de  $A_4$  e  $A_6$  sem modificar a simetria do potencial cristalino.

## 2.5 Férmions pesados

Os férmions pesados (HF - *heavy fermions*) são sistemas de elétrons fortemente correlacionados. Esses sistemas que contêm íons de terras raras ou actinídeos, geralmente Ce, Yb ou U apresentam o orbital  $f$  parcialmente preenchido em comum. A física de férmions pesados é bastante interessante por apresentar uma variedade de fenômenos intrigantes tais como antiferromagnetismo, supercondutividade [16], comportamento não líquido de Fermi (NFL) [17, 18] e a presença de ponto crítico quântico (QCP) [19] em alguns compostos. Usualmente um HF é descrito como sendo um composto intermetálico que possui um coeficiente do calor específico eletrônico,  $\gamma$ , maior que 400 mJ/mol K<sup>2</sup> [20]. Esse valor é ordens de grandezas acima do encontrado para metais convencionais, como o Cu. Igualmente elevada é a susceptibilidade magnética de Pauli, o que permite considerar que esse aumento de  $\gamma$  e  $\chi_e$  seja devido a uma densidade de estados maior ou a equivalentemente uma massa das quase-partículas maior. Comumente, essa massa corresponde de duas a três ordens de grandeza a mais que a massa do elétron livre  $e$ , por isso, esses compostos são chamados de férmions pesados [15]. Esses materiais também têm a peculiaridade de possuírem uma temperatura característica,  $T_K$  (Temperatura Kondo), a partir da qual, diminuindo a temperatura, os elétrons de condução tendem a blindar os momentos localizados  $4f$  ou  $5f$  (efeito Kondo). Outra temperatura característica é  $T_{max}$ , ou  $T_{coh}$ , que é a temperatura de coerência (rede de Kondo). A seguir apresentaremos os principais conceitos, necessários para entender a física desses sistemas.

### 2.5.1 Efeito Kondo e o modelo de impureza única

A observação, por volta de 1930, de um mínimo nas curvas de resistividade elétrica,  $\rho$ , em função da temperatura, em baixas temperaturas, de metais puros, tais como Cu, Au e Ag, intrigou a comunidade científica. Mais tarde, com o desenvolvimento das técnicas de purificação dos metais descobriu-se que esse mínimo era causado pela presença de impurezas magnéticas [19]. Esse aumento da resistividade em metais não magnéticos contendo impurezas magnéticas é justamente a

manifestação do efeito Kondo.

Uma vez que os momentos magnéticos das impurezas magnéticas, diluídos em uma matriz metálica não magnética, podem ser considerados localizados e não interagentes, pois a interação RKKY pode ser desprezada, a única interação que resta é do íon magnético com os spins dos elétrons de condução do metal. A temperatura Kondo,  $T_K$ , indica a temperatura que a interação entre os momentos magnéticos e os spins dos elétrons de condução começa a ocorrer. O efeito Kondo é caracterizado pela interação antiferromagnética entre a nuvem dos elétrons de condução e o momento da impureza, que blindo o íon magnético, levando a compensação parcial ou total do spin da impureza, a baixas temperaturas. Uma consequência do processo de blindagem devido à impureza magnética interagir fortemente com os elétrons de condução do metal é que a seção de choque de espalhamento dos elétrons aumenta muito. Isso ocorre pois o íon passa a ser um forte centro espalhador e, assim, há um aumento da resistividade em função da temperatura, em  $T_K$  [22].

A explicação teórica para o mínimo da resistividade foi dada por Jun Kondo, em 1964, utilizando o modelo de Anderson para uma única impureza. Do modelo, sabia-se que a interação entre o momento localizado da impureza e o spin do mar de elétrons é do tipo antiferromagnética e que a Hamiltoniana que descreve uma impureza magnética em um metal não magnético é

$$\mathbf{H} = \sum_{\vec{k}\sigma} \epsilon_k c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\sigma} - J_{fs} \vec{\sigma} \cdot \vec{S}, \quad (2.22)$$

onde o primeiro termo descreve os elétrons de condução, com os  $c_{\vec{k}\sigma}$  sendo os operadores aniquilação (com momento  $\vec{k}$  e spin  $\sigma$ ) e o segundo a interação antiferromagnética entre os elétrons de condução e os momentos das impurezas magnéticas. O parâmetro  $J_{fs}$  é a interação de troca entre os momentos magnéticos da impureza e os elétrons de condução,  $\vec{\sigma}$  é o operador densidade de spin dos elétrons de condução e  $\vec{S}$  é o spin da impureza magnética.

Kondo calculou, para um acoplamento antiferromagnético do momento local com os elétrons de condução, a taxa de espalhamento  $1/\tau$  dos elétrons fora de um momento magnético, considerando

um termo de ordem superior à aproximação de Born<sup>2</sup>, dada por:

$$\frac{1}{\tau} \sim \left[ J_{fs}\eta_F + 2(J_{fs}\eta)^2 \ln\left(\frac{D}{T}\right) \right]^2, \quad (2.23)$$

onde  $\eta_F$  é a densidade de estados de elétrons no mar de elétrons e  $D$  é a largura a meia altura da banda de condução. Assim, ele observou que o termo logarítmico cresce conforme a temperatura decresce e, portanto, a taxa de espalhamento aumenta, fazendo consequentemente surgir um mínimo na resistividade elétrica em baixas temperaturas [19].

O termo  $\ln(1/T)$  também aparece na análise de outras propriedades físicas, como calor específico e susceptibilidade magnética, que divergem, quando  $T \rightarrow 0$ , na temperatura Kondo, dada por [22]:

$$T_K \sim D e^{-1/(2J_{fs}\eta_F)}. \quad (2.24)$$

## 2.5.2 Rede de Kondo e o comportamento líquido de Fermi

O modelo de Anderson para uma única impureza explica bem a física para momentos magnéticos diluídos. No entanto, para justificar o comportamento de uma rede na qual as impurezas magnéticas estão distribuídas periodicamente, ou seja, cada célula unitária contém, pelo menos, um momento localizado, há um modelo chamado de rede de Anderson. Se nesse sistema ocorre o efeito Kondo, então essa rede é chamada de rede de Kondo, que também tem uma temperatura característica  $T_K$ , na qual a resistividade passará por um mínimo quando os elétrons começarem a blindar o íon magnético. Contudo, conforme a temperatura decresce, o processo de blindagem irá ocorrer para todos os sítios na rede e, assim, o forte espalhamento em cada sítio torna-se progressivamente coerente. Tal fenômeno acontece até que uma outra temperatura característica, chamada de temperatura de coerência ( $T_{max}$  ou  $T_{coh}$ ), onde o espalhamento torna-se totalmente coerente e ocorre uma queda no valor da resistividade elétrica, aparecendo um máximo abaixo de  $T_K$  [19, 22].

Compostos contendo Ce, Yb ou U são predispostos a apresentarem comportamento tipo rede de Kondo pela facilidade que os momentos localizados dos elétrons  $f$  desses átomos têm em hibridizar

---

<sup>2</sup>A aproximação de Born é válida se o campo espalhado é pequeno, comparado ao campo incidente, no centro espalhador.

com a banda de condução. Esses compostos são conhecidos como férmions pesados. Em materiais que o ordenamento magnético é totalmente suprimido pelo efeito Kondo, existe uma temperatura abaixo da qual o sistema passa a se comportar como um líquido de Fermi. Em altas temperaturas, acima de  $T_K$ , os HF são iguais aos outros sistemas a base de terras raras, com elétrons  $4f$  localizados. Logo, seguem uma susceptibilidade magnética do tipo Curie e momento efetivo dado pelas regras de Hund.

A descrição do comportamento de HF em baixas temperaturas, como líquido de Fermi, deve-se a Landau, que formulou uma teoria fenomenológica para férmions interagindo em baixas temperaturas, baseada no conceito de quase-partículas. A suposição inicial da teoria de Landau é que estados fracamente excitados do líquido de Fermi assemelham-se àqueles de um gás de Fermi igualmente fracamente excitado. A quase-partícula é um elétron que tem sua massa (energia) renormalizada. O modelo líquido de Fermi de Landau prediz a dependência com a temperatura, em baixas temperaturas, de certas grandezas físicas observáveis, tais como o calor específico,  $C$ , a susceptibilidade de spin,  $\chi$ , e a resistividade elétrica,  $\rho$ , as quais são dadas por:

$$C = \frac{2}{3}\pi^2 k_B^2 \eta_F T = \gamma T; \quad (2.25)$$

$$\chi = \chi_0 = cte; \quad (2.26)$$

e

$$\rho \sim \rho_0 + AT^2, \quad (2.27)$$

onde  $\eta_F$  é a densidade de estados para uma direção de spin, no nível de Fermi;  $\rho_0$  é a resistividade residual e  $A$  é um coeficiente relacionado com a contribuição do espalhamento elétron-elétron na resistividade. Geralmente o valor de  $A$  é muito pequeno, inclusive em baixas temperaturas. Mas para HF o coeficiente se torna grande o suficiente para superar a contribuição do espalhamento elétron-fônon [17–19].

### 2.5.3 Ponto crítico quântico e o comportamento não líquido de Fermi

A extinção dos momentos locais em baixas temperaturas no líquido de Fermi compete com ordenamento magnético RKKY. Essa disputa entre as interações de tipo Kondo e tipo RKKY em

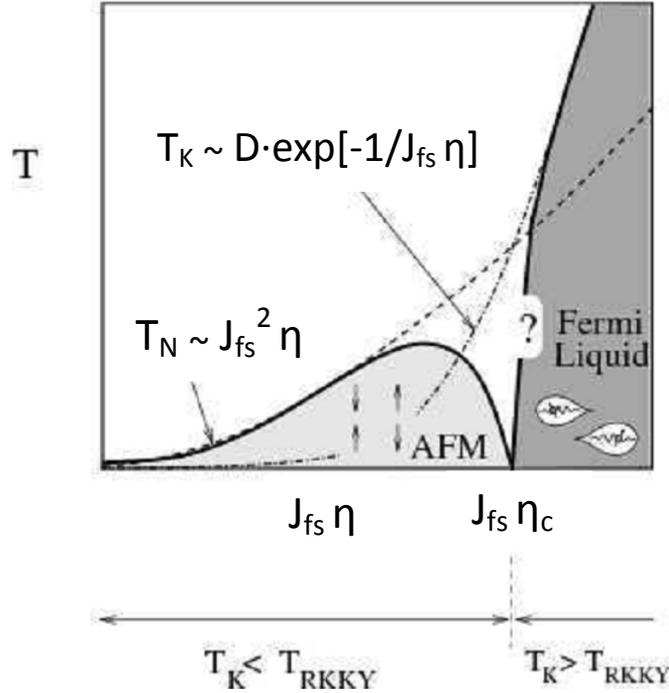


Figura 2.6: Diagrama de Doniach para uma rede Kondo ilustrando o regime ordenado antiferromagneticamente, onde  $T_K < T_{RKKY}$ , e o regime líquido fermi, onde  $T_K > T_{RKKY}$ . Figura extraída da referência [19].

uma rede de íons Kondo origina diversos fenômenos físicos interessantes. O ordenamento ou a hibridização em um sistema HF podem ser, muitas vezes, controlados por um parâmetro externo, por exemplo, pressão ou campo magnético ou dopagem química. Em compostos de Ce podemos observar que a aplicação de uma pressão externa favorece o efeito Kondo, podendo um material com ordenamento magnético a tornar-se um metal não magnético a altas pressões. Porém, para compostos de Yb, a situação é invertida e a pressão tende a favorecer as interações tipo RKKY, pois diminui a hibridização. Esse delicado balanço para uma rede de Kondo, entre as interações magnéticas do tipo RKKY e o efeito Kondo, é descrito pelo diagrama de Doniach (ver Fig. 2.6).

Em materiais HF, geralmente, a interação RKKY induz um estado ordenado antiferromagnético, com uma temperatura de Néel,  $T_N$ , da ordem de  $J_{fs}^2 \eta_F$ . No entanto, conforme Doniach demonstrou, existem duas escalas na rede Kondo, a temperatura  $T_K$  e  $T_{RKKY}$ , dadas por:

$$T_K \sim D e^{-1/(2J_{fs}\eta_F)} \quad (2.28)$$

e

$$T_{RKKY} \sim J_{fs}^2 \eta_F. \quad (2.29)$$

Nota-se das equações acima e da Fig. 2.6 que para pequenos valores de  $J_{fs}\eta_F$  as interações RKKY prevalecem e um estado antiferromagnético é formado. Porém, a partir de certos valores de  $J_{fs}\eta_F$ , o efeito Kondo passa a atuar significativamente, competindo com as interações magnéticas e reduzindo a temperatura de ordem, até um ponto em que o sistema será conduzido a uma transição de fase quântica em  $T = 0$ , em um valor crítico  $(J_{fs}\eta_F)_c$ , denominado ponto crítico quântico (QCP - *quantum critical point*). Depois do QCP, o subsequente aumento de  $J_{fs}\eta_F$  induz um estado paramagnético, que tem um comportamento tipo líquido de Fermi, descrito anteriormente.

Na vizinhança desse QCP, esses sistemas comumente apresentam um comportamento tipo não líquido de Fermi (NFL - *non-Fermi liquid*) com características distintas às esperadas para metais tipos líquidos de Fermi. Em baixas temperaturas, as dependências do calor específico e da resistividade elétrica com a temperatura são bons indicativos de que o material pode encontrar-se em um estado NFL. Por exemplo, para um sistema NFL antiferromagnético de duas dimensões, essas dependências são dadas por [17]:

$$\gamma = \frac{C}{T} \sim -\ln T \quad (2.30)$$

e

$$\rho \sim T. \quad (2.31)$$

Na literatura existem reportados teoricamente e experimentalmente dois tipos de QCPs, um ponto crítico em que no QCP há o colapso do comportamento tipo líquido de Fermi (*Kondo breakdown*) ou também conhecido como QCP local (ver Fig. 2.7(a)), onde o momento  $4f$  se comporta como localizado um pouco antes e completamente diferente pouco depois do QCP, apresentando um comportamento tipo itinerante [19]. Exemplos comumente aceitos de um QCP local são os compostos  $\text{CeCe}_{5.9}\text{Au}_{0.1}$  [23] e  $\text{YbRh}_2\text{Si}_2$  [24]. O outro tipo de QCP é chamado de onda de densidade de spin (SDW - *spin density wave*) ou itinerante (ver Fig. 2.7(b)), em que os elétrons  $f$  retêm o caráter deslocalizado em ambos os lados do QCP [19, 25, 26].

Além dos fenômenos críticos quânticos, outro fenômeno muito interessante que ocorre na vizin-

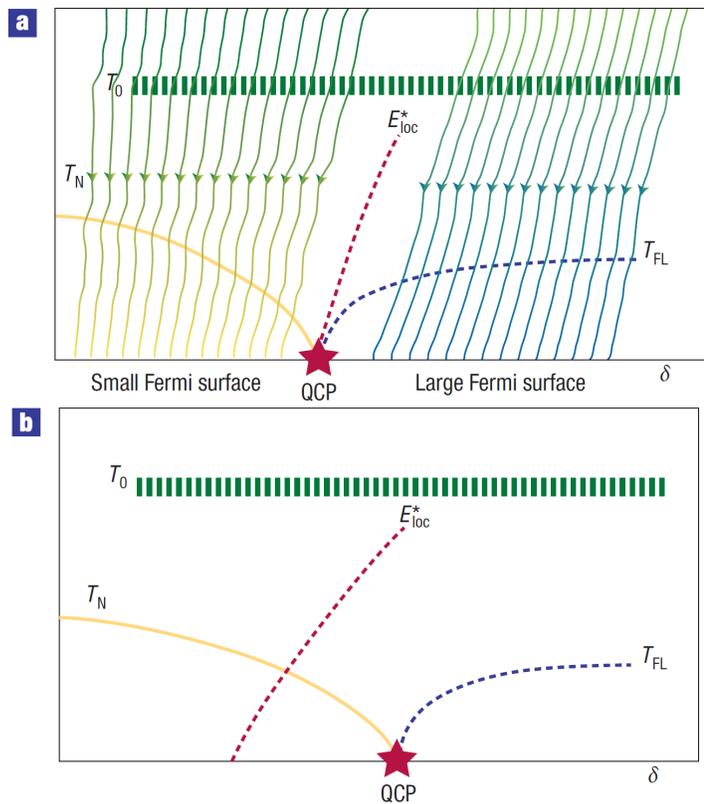


Figura 2.7: Diagramas de fases esquemáticos dos dois tipos de QCPs. Temperatura/escalas de energia em função de um parâmetro de controle externo  $\delta$ . (a) QCP local e (b) QCP itinerante. Figura extraída da referência [19].

hança do QCP em alguns compostos HF é o surgimento da supercondutividade não convencional. Acredita-se que pelo fato da supercondutividade aparecer quando a ordem magnética é suprimida para  $T = 0$ , um parâmetro importante são as flutuações críticas de spin existentes nessa fronteira [17–19, 21].

## 2.6 Sistemas de valência intermediária

Para haver valência intermediária em compostos de terras raras, uma condição necessária é que as configurações eletrônicas  $4f^n$  e  $4f^{n-1}$  dos íons sejam praticamente degeneradas. Íons de Ce, como visto anteriormente, têm configuração trivalente  $4f^1$  (magnética,  $J = 5/2$ ) e ao aplicarmos uma pressão externa, por exemplo em um metal de Ce na fase  $\gamma$ , essa pressão tende a favorecer a configuração tetravalente  $4f^0(5d6s)^4$  (fase  $\alpha$ , não magnética,  $J = 0$ ). Isso faz com que haja um decréscimo do raio atômico causando uma redução de 15% no volume, uma vez que a remoção do elétron  $4f$  diminui a blindagem da carga nuclear, de tal forma que os elétrons de valência  $5d6s$  são puxados para mais perto do núcleo. No entanto, a valência do metal não é quatro, mas sim um valor intermediário entre  $3+$  e  $4+$  [27].

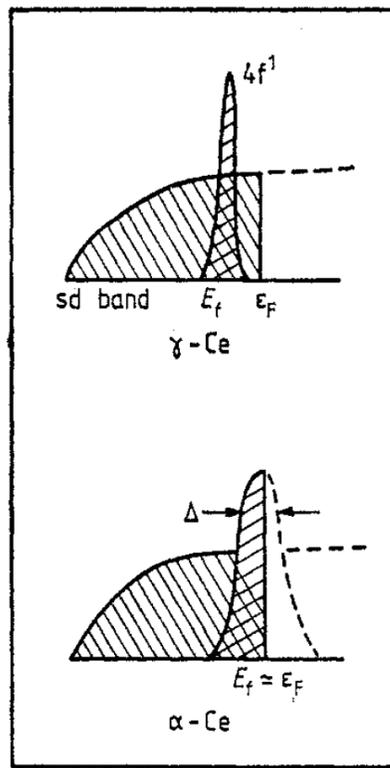


Figura 2.8: Diagrama esquemático da densidade de estados para o Ce ( $\gamma$ -Ce:Ce<sup>3+</sup>  $\alpha$ -Ce:Ce<sup>4+</sup>). Figura extraída da referência [27].

Nos casos onde a camada  $4f$  é menos localizada, isto é, perto do nível de Fermi (fase  $\alpha$ -Ce na Fig. 2.8), a situação refere-se a um estado de valência intermediária. Assim como em compostos de Ce, materiais de Yb também são bastante suscetíveis ao fenômeno de valência intermediária. Tal fato ocorre devido aos íons de Yb<sup>3+</sup> ( $4f^{13}$ ) possuírem um “buraco” na camada  $4f$ , que de certa forma é análogo ao caso do Ce<sup>3+</sup> ( $4f^1$ ) com único elétron. No Yb as configurações eletrônicas flutuam entre  $4f^{13}$  (magnética,  $J = 7/2$ ) e  $4f^{14}$  (não magnética,  $J = 0$ ) e, diferentemente do que ocorre para o Ce, isso faz com que a repulsão Coulombiana entre os elétrons na camada  $f$  aumente e, como resultado, o raio atômico aumente.

Em sistemas de valência intermediária, devido ao nível  $4f$  estar muito próximo à energia de Fermi, podemos pensar que nesses compostos os elétrons  $4f$  estão no limite de se comportarem como completamente deslocalizados e itinerantes.

## 2.7 Supercondutividade

Não é o foco desta Tese o fenômeno de supercondutividade, mas alguns conceitos desse comportamento serão utilizados ao longo do texto e, portanto, esta seção trata breve e simplificadamente

o fenômeno.

A supercondutividade foi descoberta por Onnes em 1911 e se caracteriza por ser um estado sem resistência elétrica ( $R = 0$ ), onde a corrente elétrica passa pelo material sem dissipação indefinidamente, abaixo da temperatura crítica  $T_c$ . Outro atributo do estado supercondutor é a expulsão de um campo magnético aplicado, de seu interior, conhecido como efeito Meissner. Também, um supercondutor usualmente se comporta como se tivesse um *gap* de energia com largura  $2\Delta$  centrado em torno da energia de Fermi, que aumenta em tamanho conforme a temperatura diminui, tendo seu valor máximo  $\Delta(0)$  em baixas temperaturas.

Em um condutor comum a corrente é devida à mobilidade de partículas individuais (elétrons ou buracos). Em contrapartida, no supercondutor a corrente é devida a quase-partículas, chamadas de pares de Cooper [2]. Esses pares podem ser quebrados por um campo magnético externo grande o suficiente, que destrói o estado supercondutor a partir de um campo crítico  $H_c$ , o qual depende da temperatura.

### 2.7.1 Supercondutividade convencional

Um supercondutor convencional é aquele no qual as propriedades supercondutoras podem ser explicadas pela teoria microscópica de Bardeen, Cooper e Schrieffer, de 1957, conhecida como teoria BCS. Nesses materiais a razão entre o *gap* de energia (ou *gap* supercondutor), em  $T = 0$ , e a temperatura crítica supercondutora é dada por:

$$\frac{\Delta(0)}{k_B T_c} = 1.76, \quad (2.32)$$

e também a teoria BCS prevê que

$$\frac{C_s - C_n}{C_n} \Big|_{T=T_c} = 1.43 \quad (2.33)$$

e

$$\frac{C_s}{\gamma T_c} = 1.34 \left( \frac{\Delta(0)}{T} \right)^{3/2} e^{-\Delta(0)/T}, \quad (2.34)$$

onde  $C_s$  e  $C_n$  são os valores do calor específico em  $T_c$ , no estado supercondutor e no estado normal, respectivamente; e  $\gamma$  é coeficiente linear do calor específico no estado normal (Eq. 2.25) [2].

Como visto acima, campos magnéticos moderados, pelo efeito Meissner, não penetram no interior de um supercondutor. Todavia para  $H > H_c$  o estado supercondutor não é mais favorável e o material retorna ao estado normal. Para alguns supercondutores a transição do estado supercondutor para o normal, em função de um campo magnético externo aplicado, ocorre de forma brusca. Isso ocorre pois todo composto se reverte para o estado normal e esses supercondutores são chamados de tipo I. No entanto, utilizando a teoria de Ginzburg-Landau, Abrikosov previu que deveria existir uma segunda classe de supercondutores na qual, aplicando um campo magnético com intensidade suficiente, ocorreria a penetração do campo na forma de linhas de fluxo quantizado, que se organizaria na forma de uma rede no interior da amostra. Estas estruturas tubulares, ou linhas de fluxo, formariam o que se chamou de vórtices. Devido a esse comportamento ser essencialmente diferente do apresentado pelos supercondutores tradicionais, Abrikosov denominou essa nova classe como supercondutores do tipo II, para diferenciá-los da variedade anterior [2].

Nesses supercondutores convencionais, o pareamento, isto é, a força atrativa que causa a interação entre os elétrons para formar o par de Cooper, é devido aos fônons da rede cristalina do material. Devido a esse forte acoplamento elétron-fônon,  $\lambda$ , o valor de  $\gamma$  (Eq. 2.25), corrigido, é dado por:

$$\gamma = (2/3)\pi^2 k_B^2 \eta_F (1 + \lambda). \quad (2.35)$$

Também na supercondutividade convencional, a presença de impurezas magnéticas influencia o valor de  $T_c$ , o qual diminui com o aumento da concentração das impurezas até um valor de concentração crítico onde não há mais o estado supercondutor ( $T_c \rightarrow 0$ ). Esse comportamento é descrito pela teoria de Abrikosov-Gorkov [28].

## 2.7.2 Supercondutividade não convencional

Na natureza existem diversos materiais supercondutores que não seguem o comportamento previsto pela teoria BCS e são denominados de supercondutores não convencionais, por exemplo,  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$ ,  $\text{UBe}_{13}$ ,  $\text{UPt}_3$  e os supercondutores de alta temperatura crítica. Embora esses supercondutores obedeçam uma fenomenologia geral bem semelhante à dos supercondutores convencionais, o mecanismo básico ainda permanece uma questão aberta, já que flutuações magnéticas podem estar envolvidas no mecanismo de pareamento. Em vários casos, a supercondutividade não conven-

cional aparece na vizinhança de pontos críticos quânticos, onde justamente as flutuações críticas de spin ocorrem, fazendo-se supor que a supercondutividade seja de fato mediada pelo magnetismo e não por fônons [21, 29].

Nos supercondutores convencionais, onde o calor específico segue um comportamento tipo exponencial em função da temperatura (Eq. 2.34), para  $T < T_c$ , o *gap* supercondutor é esférico (*s-wave*). Já nos não convencionais a dependência pode ser quadrática ou cúbica, se o *gap* tiver linhas (*d-wave*) ou pontos (*p-wave*), respectivamente. O salto no calor específico em  $T_c$  não é mais 1.43 (Eq. 2.33) e outras propriedades físicas no estado supercondutor também têm comportamentos bastante distintos, evidenciando o caráter não convencional.

Como características comuns, os supercondutores não convencionais geralmente apresentam campos críticos mais altos que os encontrados para os convencionais e  $T_c$  também pode atingir valores bem acima da temperatura crítica máxima prevista pela teoria BCS.

## 2.8 Fundamentos da ressonância de spin eletrônico (ESR)

A técnica experimental de ressonância de spin eletrônico (ESR - *electron spin resonance*), também comumente chamada de ressonância paramagnética eletrônica (EPR - *electron paramagnetic resonance*), é um método espectroscópico que possibilita a obtenção de dados da estrutura e da dinâmica de sistemas paramagnéticos, isto é, de sistemas com elétrons desemparelhados. Trata-se de uma técnica seletiva, pois é sensível unicamente às entidades paramagnéticas existentes na amostra, podendo detectar, em equipamentos comerciais, um número de spins mínimo da ordem de  $1 \times 10^{13}$ , o que permite observar impurezas paramagnéticas em concentrações de poucos ppm (parte-por-milhão). Pode-se também conhecer a natureza e o número dos vizinhos que rodeiam a impureza, bem como determinar o lugar, substitucional ou intersticial, onde ela está localizada, sendo, portanto, ESR uma sonda local. Algumas outras informações que podem ser obtidas pela técnica são: a identificação de íon paramagnético, informações sobre o núcleo da impureza, estimar a concentração das espécies paramagnéticas, identificar o estado fundamental de um íon paramagnético e caracterizar ligações químicas em moléculas e cristais.

### 2.8.1 Princípios básicos de ESR

O fenômeno de ESR pode ser explicado ao considerar primeiramente o comportamento de um elétron livre. De acordo com a teoria da mecânica quântica, uma das propriedades fundamentais de um elétron é o seu momento angular intrínseco  $S$ , denominado spin, com seu momento magnético dado por:

$$\vec{\mu}_S = -g\mu_B\vec{S}, \quad (2.36)$$

onde  $\vec{S}$  é o spin do elétron e  $g$  é o fator  $g$  eletrônico, que para elétrons livres comumente é tomado como igual a 2. Na presença de um campo magnético externo ( $\vec{H} = H_0\hat{z}$ ), esse momento tende a se alinhar paralelamente com o campo pela atuação do torque realizado pelo campo, com a finalidade de minimizar a energia do sistema, a qual, por sua vez, depende do ângulo entre o spin e o campo magnético aplicado. A Hamiltoniana de interação do campo aplicado com o momento do elétron é

$$\mathbf{H} = -\vec{\mu}_S \cdot H_0\hat{z} = g\mu_B H_0 S_z, \quad (2.37)$$

cujas funções de onda associadas à componente  $z$  do spin eletrônico são descritas por  $|+\rangle$  e  $|-\rangle$  com autovalores  $m_s = +1/2$  e  $m'_s = -1/2$ , respectivamente. Assim, somente dois valores de energia são permitidos, significando que o momento do elétron só pode assumir dois ângulos relativos ao campo aplicado, paralelo ( $m_s = +1/2$ ) ou anti-paralelo ( $m_s = -1/2$ ) [30,31].

Ao se aplicar uma radiação eletromagnética com uma frequência que corresponde exatamente à separação entre as energias permitidas, essa energia é absorvida, causando uma transição entre os estados de spin possíveis, e esse é o fenômeno relacionado à técnica de ESR. Em ESR, para induzir transições entre os dois estados de spin deve ser aplicado ao sistema uma radiação eletromagnética oscilante de frequência  $\nu$ , o qual geralmente se encontra na faixa de GHz. Note que a diferença de energia,  $\Delta E = g\mu_B H$ , entre os níveis aumenta linearmente com o campo magnético (efeito Zeeman) e a condição de ressonância é obtida quando a energia do fóton ( $h\nu$ ) de micro-onda é idêntica à separação de energia entre os dois estados  $|+\rangle$  e  $|-\rangle$ . Ou seja,

$$h\nu = g\mu_B H_0, \quad (2.38)$$

onde  $g$  também é então chamado de fator de separação espectroscópico. Para elétrons livres, o

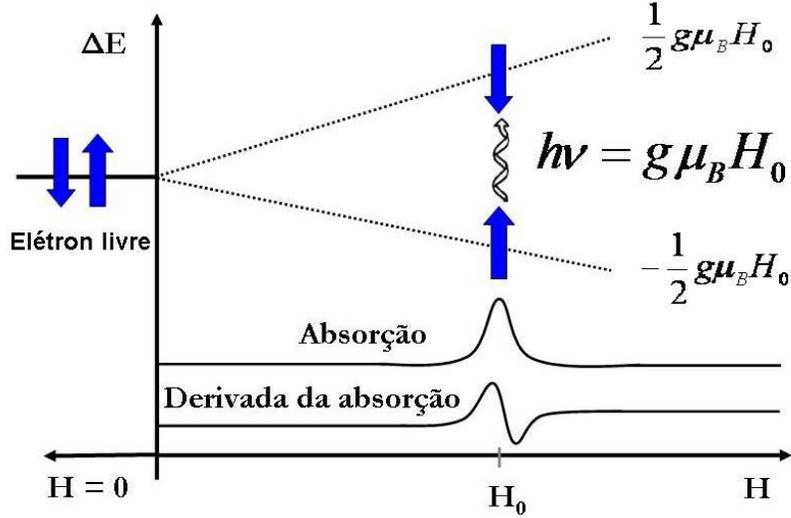


Figura 2.9: Separação dos estados por efeito Zeeman, evidenciando a condição de ressonância.

valor de  $g$  é igual a  $g_J$  (ver Eq. 2.6), enquanto que para elétrons desemparelhados em átomos, moléculas e cristais, os valores de  $g$  são distintos e dependerão dos detalhes eletrônicos de cada composto em particular [30,31]. A Fig. 2.9 ilustra o processo e a condição de ressonância.

### Regra de seleção

Conforme a teoria da mecânica quântica, a probabilidade de uma perturbação  $A$  causar uma transição de um estado  $\psi_i$  para um estado  $\psi_j$  é proporcional ao quadrado da integral  $\langle \psi_j | A | \psi_i \rangle$ , onde  $A$  é o operador correspondente à perturbação. Assim, a Hamiltoniana da perturbação, gerada pelo campo magnético oscilante da micro-onda aplicada, é

$$\mathbf{H}_p = g\mu_B \vec{S} \cdot \vec{H}_1, \quad (2.39)$$

onde  $H_1$  é o vetor campo magnético da micro-onda. Perceba que essa equação representa a interação entre o campo magnético da micro-onda e o momento magnético de spin eletrônico e, portanto, não deve ser confundida com a interação com o campo externo  $\vec{H} \propto H_0$ . Há duas situações diferentes que devem ser analisadas para essa interação.

Caso  $i$ ) O campo  $H_1$  está na direção  $z$ :

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

$$|\langle\psi_{+1/2}|H_p|\psi_{-1/2}\rangle|^2 = \left| \langle\psi_{+1/2}|g\mu_B\vec{H}_1 \cdot \vec{S}|\psi_{-1/2}\rangle \right|^2 = (g\mu_B)^2 H_{1z}^2 \left| \langle\psi_{+1/2}|\vec{S}_z|\psi_{-1/2}\rangle \right|^2. \quad (2.40)$$

No entanto, devido a  $|\psi_{-1/2}\rangle$  ser autofunção do operador  $S_z$  ( $S_z|\psi_{-1/2}\rangle = -1/2|\psi_{-1/2}\rangle$ ), a probabilidade de transição será proporcional a  $H_{1z}^2 \left(-\frac{1}{2}\right)^2 |\langle\psi_{+1/2}|\psi_{-1/2}\rangle|^2$  e como  $|\psi_{-1/2}\rangle$  e  $|\psi_{+1/2}\rangle$  são autoestados mutuamente ortogonais do operador  $S_z$ , então a probabilidade de transição é nula. Portanto, se  $H_1$  está na direção  $z$ , não há transições entre os dois estados.

Caso *ii*) O campo  $H_1$  está em uma das direções  $x$  ou  $y$ :

Agora, nesse caso, a probabilidade de transição entre os estados  $|\psi_{-1/2}\rangle$  e  $|\psi_{+1/2}\rangle$  será proporcional a  $H_{1x}^2 |\langle\psi_{+1/2}|S_x|\psi_{-1/2}\rangle|^2$ , ou a  $H_{1y}^2 |\langle\psi_{+1/2}|S_y|\psi_{-1/2}\rangle|^2$ , onde os operadores  $S_x$  e  $S_y$  podem ser escritos em termos dos operadores escada  $S_+$  e  $S_-$  conforme as equações

$$S_x = \frac{S_+ + S_-}{2} \quad (2.41)$$

e

$$S_y = \frac{S_+ - S_-}{2i}. \quad (2.42)$$

Esses operadores  $S_+$  e  $S_-$  atuam nos autoestados,  $|\psi_{-1/2}\rangle$  e  $|\psi_{+1/2}\rangle$ , de tal modo que  $S_+|\psi_m\rangle \propto |\psi_{m+1}\rangle$ , e  $S_-|\psi_m\rangle \propto |\psi_{m-1}\rangle$ . Isto é, eles aumentam ou diminuem em uma unidade o valor da projeção  $z$  do momento angular de spin e, por isso, haverá transições entre esses dois estados para todos os valores de  $m$  que sejam uma unidade a mais ou a menos. Portanto, a regra de seleção para transições em ESR é

$$\Delta m = \pm 1. \quad (2.43)$$

## Processos de relaxação

Em ESR existem dois importantes processos de relaxação, o primeiro chamado de relaxação spin-rede e o segundo de spin-spin. O processo de relaxação é o modo que o sistema físico utiliza para retornar ao estado de equilíbrio termodinâmico, após a ação de uma perturbação. Esse processo é caracterizado por um tempo de relaxação e geralmente tem uma dependência exponencial.

A relaxação spin-rede é caracterizada por um tempo  $T_1$ , que está relacionado com equilíbrio

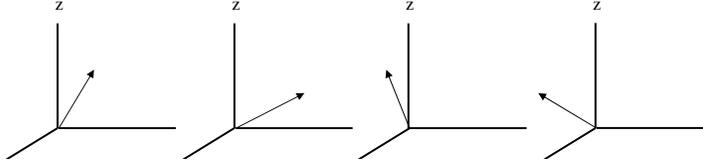


Figura 2.10: Sistema de spins aleatoriamente distribuídos.

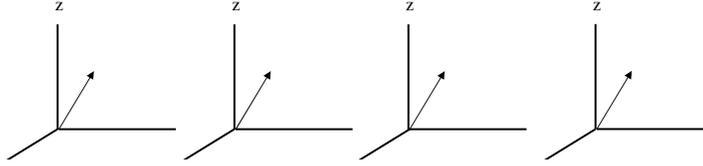


Figura 2.11: Sistema de spins ordenadamente distribuídos.

térmico dos spins ressonantes com a rede cristalina (fônons) ou com o ambiente eletrônico do sistema de spins (elétrons de condução). Ao voltarem para o equilíbrio, esses spins transferem energia para a rede.  $T_1$  também é chamado de tempo de relaxação *longitudinal* porque está relacionado com o equilíbrio entre os diferentes estados de energia  $S_z$  e, portanto, não envolve  $S_x$  ou  $S_y$ . A equação característica do processo de relaxação spin-rede, em função de um tempo  $t$ , é

$$\mu_z = \mu_0 (1 - e^{-t/T_1}), \quad (2.44)$$

onde  $\mu_z$  é o momento magnético na direção  $z$  e  $\mu_0$  o módulo do momento.

Diferentemente do processo acima, a relaxação spin-spin está relacionada com as componentes de  $\vec{S}$  no plano  $x-y$ . No estado de equilíbrio, tanto  $S_x$  como  $S_y$  dos spins da amostra estão completamente aleatórios um com respeito ao outro, isto é, não há coerência de fase (Fig. 2.10). Porém, ao aplicar um pulso de micro-onda no sistema de spins eles entram em um regime de coerência de fase (Fig. 2.11). O decaimento para a condição de equilíbrio é dado pelo tempo característico  $T_2$ , chamado tempo de relaxação spin-spin, descrito por:

$$\mu_{x,y} = \mu_0 e^{-t/T_2}, \quad (2.45)$$

onde  $\mu_{x,y}$  é o momento magnético na direção  $x$  ou  $y$ .

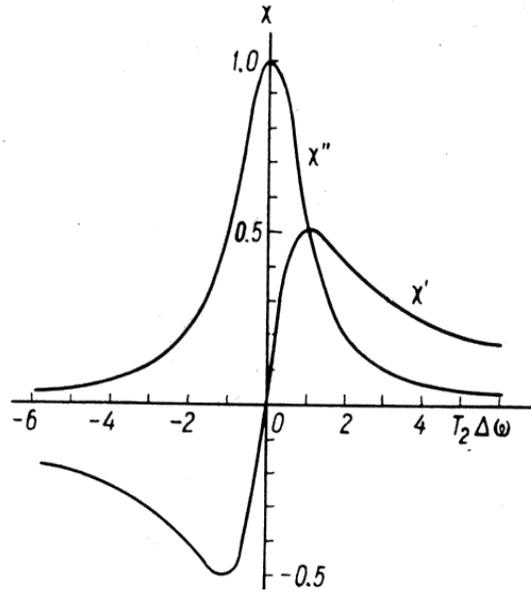


Figura 2.12: Curvas de absorção e dispersão da susceptibilidade magnética dinâmica, em função da frequência, para uma forma geral de linha Lorentziana.

### 2.8.2 Forma de linha de ESR

A linha em um experimento de ESR é resultado da absorção de micro-ondas (componente imaginária da susceptibilidade magnética complexa,  $\chi''$ ). Sua forma usualmente é do tipo Lorentziana, isto é, uma linha simétrica, encontrada comumente em materiais isolantes (Figs. 2.12 e 2.13). Porém, em metais, o sinal de ESR obtido não é somente devido ao modo de absorção de micro-ondas mas também ao modo de dispersão, ou seja, a componente real da susceptibilidade magnética complexa,  $\chi'$ . A qual está em fase com o campo oscilante externo e, portanto, é uma mistura desses modos. Sua forma de linha é do tipo Dysoniana (Fig. 2.13) [31]. Experimentalmente, por características da eletrônica do aparato experimental, o que se observa na realidade é a derivada da linha de absorção,  $d\chi''/dH$  (Fig. 2.13).

Assim, o que determina a diferença entre essas duas formas de linha é o caráter metálico da amostra. Ele estabelece o comprimento de penetração da micro-onda no material, devido ao efeito de *skin depth*  $\delta$ . Geralmente em metais o *skin depth* é menor que o tamanho da amostra, favorecendo reflexões da micro-onda dentro do material e o surgimento da dispersão  $\chi'$ . Este juntamente com a absorção  $\chi''$ , resulta em uma linha Dysoniana. No caso em que não há dispersão, a forma de linha será Lorentziana ( $\delta \gg$  tamanho da amostra). O *skin depth* para cada material

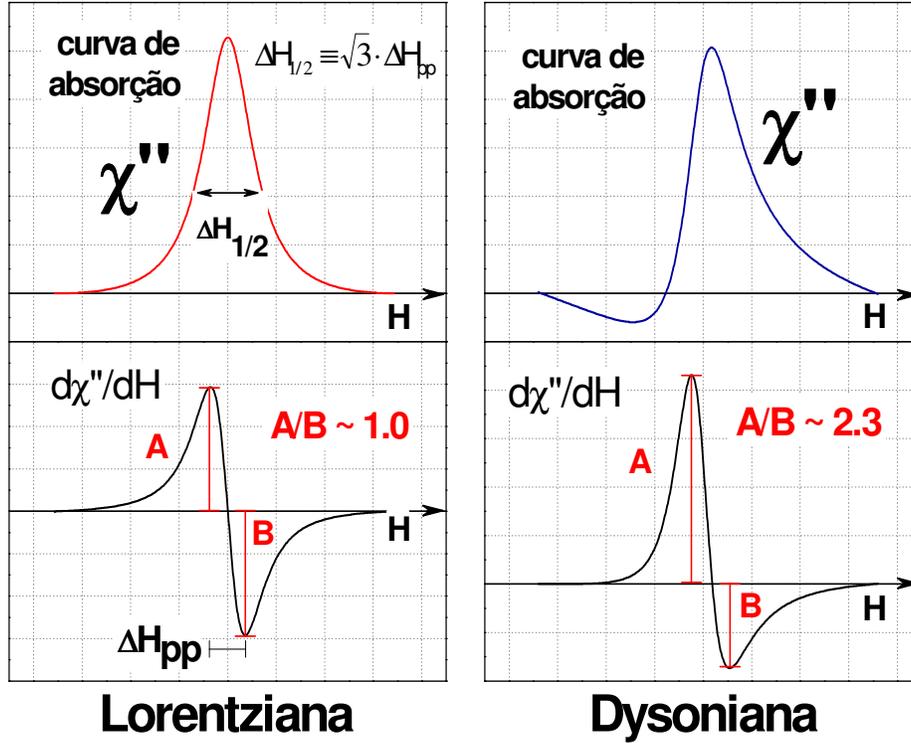


Figura 2.13: Forma de linha Lorentziana (meio isolante) e Dysoniana (meio metálico) para espectros de ESR.

pode ser determinado através da seguinte equação:

$$\delta = \sqrt{\frac{\rho}{\pi\mu_0\nu}}, \quad (2.46)$$

onde  $\rho$  é a resistividade elétrica da amostra e  $\mu_0$  é a permeabilidade do vácuo.

### 2.8.3 ESR em metais

Em metais, devido a presença dos elétrons de condução que dominam o processo de relaxação do spin, podemos considerar que  $T_1 \approx T_2 = T_{se}$ , onde  $T_{se}$  é o tempo de relaxação spin-elétrons de condução. Nesta Tese, para as medidas de ESR, a entidade paramagnética utilizada foi sempre um íon de  $Gd^{3+}$ . Nesse íon há um momento localizado tipo  $f$ , mas seu momento é  $S$ , isto é, sem componente orbital. Nesse caso, a Hamiltoniana de interação de troca é dada por:

$$\mathbf{H} = -2J_{fs}(q)\vec{S} \cdot \vec{s}, \quad (2.47)$$

onde  $J_{fs}$  é a constante de troca entre o spin  $4f$  do  $\text{Gd}^{3+}$  e os elétrons de condução, o qual depende da transferência de momento  $q = \left| \vec{k}_F^{\text{out}} - \vec{k}_F^{\text{in}} \right| = k_F [2(1 - 2\cos\theta)]^{1/2}$ ;  $\vec{S}$  é o spin da entidade paramagnética ressonante; e  $\vec{s}$  é o spin dos elétrons de condução.

Essa interação causa um deslocamento de  $g$  ( $\Delta g$ ), em relação ao valor de  $g$  para a mesma entidade paramagnética em um meio isolante, pois provoca um campo interno, alterando a condição de ressonância (Eq. 2.38), uma vez que desloca o campo de ressonância. Tal deslocamento é descrito pela equação

$$\Delta g = J_{fs}(0)\eta_F, \quad (2.48)$$

onde  $J_{fs}(0)$  é a componente em  $q = 0$  do parâmetro de troca e  $\eta_F$  é a densidade de estados para uma direção de spin na superfície de Fermi [31–34].

Em sistemas reais, pelo fato de nem todas as entidades paramagnéticas sentirem o mesmo campo, há uma distribuição de valores de  $g$ . Além disso, o tempo característico  $T_{se}$  do processo de relaxação não é exatamente o mesmo para todos os momentos. Isso causa uma largura de linha  $\Delta H$  na ressonância observada por ESR. Como  $T_{se}$  é dependente da temperatura, isso determina um alargamento de  $\Delta H$  em função da temperatura, expresso pela taxa de Korringa [35]:

$$b = \frac{\pi k_B}{g\mu_B} \langle J_{fs}^2(q) \rangle \eta_F^2, \quad (2.49)$$

onde  $\pi k_B/g\mu_B = 2.34 \times 10^4$  Oe/K e  $\langle J_{fs}^2(q) \rangle_F$  é o quadrado da constante de troca calculado na superfície de Fermi, na presença de transferência de momento dos elétrons de condução  $q$  [36].

Assim, a dependência com a temperatura de  $\Delta H$  é dada por:

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

onde  $a$  é a largura de linha residual, que depende de diversos fatores, mas que geralmente é proporcional à resistividade elétrica residual  $\rho_0$  e  $b$  é a taxa de Korringa dada pela Eq. 2.49.

Como  $T_{se}$  é inversamente proporcional à temperatura, então [31–33]:

$$\Delta H \propto \frac{1}{T_{se}} \quad (2.51)$$

e, portanto, quanto mais rápida é a relaxação, maior é a largura de linha.

Embora normalmente  $J(q = 0)$  e  $J(q)$  não sejam iguais, em alguns casos onde a superfície de Fermi é isotrópica,  $\langle J_{fs}(q) \rangle_F^{1/2} = J_{fs}(0)$ , a taxa de Korringa é

$$b = \frac{d(\Delta H)}{dT} = \frac{\pi k_B}{g\mu_B} (\Delta g)^2 \quad (2.52)$$

ou, equivalentemente,

$$b = \frac{\pi k_B}{g\mu_B} J_{fs}^2 \eta_F^2. \quad (2.53)$$

Assim, resumindo, o deslocamento de  $g$ , ou *g-shift*, é devido à polarização dos elétrons de condução pelo momento magnético localizado e mede com precisão a interação de troca  $J_{fs}(q = 0)$ . Já a taxa de Korringa mede a transferência de momento média na superfície de Fermi ( $0 \leq q \leq 2k_F$ ).

Para sistemas onde a interação de troca elétron-elétron é relevante, o fator de intensificação de Stoner deve ser incorporado na análise, assim como foi na susceptibilidade eletrônica  $\chi_e$  (Eq. 2.9). Em um sistema com superfície de Fermi isotrópica, as Eqs. 2.48 e 2.49 ficam, respectivamente:

$$\Delta g = J_{fs} \frac{\eta_F}{1 - \alpha} \quad (2.54)$$

e

$$b = \frac{\pi k_B}{g\mu_B} J_{fs}^2 \eta_F^2 \frac{K(\alpha)}{(1 - \alpha)^2}, \quad (2.55)$$

onde  $(1 - \alpha)^{-1}$  e  $K(\alpha)$  são os fatores de intensificação de Stoner e de Korringa, respectivamente, devido à interação de troca elétron-elétron [3, 4].

Até agora foi considerado que a banda de condução é devido a um único tipo de elétron de condução, que seria do tipo *s*. No entanto, podem haver casos em que na banda de condução exista a presença de outras bandas de elétrons, tipo *d*, *p* ou *f*. Portanto, nesse caso, mesmo que as interações de troca não dependam de  $q$ , a relação da Eq. 2.52 não é válida, pois comumente o valor de  $b$  encontrado experimentalmente é maior que o obtido a partir do cálculo com o valor de  $\Delta g$  experimental. Isso ocorre porque a dependência de  $b$  com os parâmetros de troca é quadrática enquanto que para  $\Delta g$  é linear. Dessa forma, as Eqs. 2.48 e 2.49 devem ser reescritas,

respectivamente:

$$\Delta g = \Delta g_{fs} + \Delta g_{fd} + \Delta g_{fp} + \dots = J_{fs}\eta_{Fs} + J_{fd}\eta_{Fd} + J_{fp}\eta_{Fp} + \dots \quad (2.56)$$

e

$$b = \frac{\pi k_B}{g\mu_B} J_{fs}^2 \eta_{Fs}^2 + \frac{\pi k_B}{g\mu_B} J_{fd}^2 \eta_{Fd}^2 + \frac{\pi k_B}{g\mu_B} J_{fp}^2 \eta_{Fp}^2 + \dots, \quad (2.57)$$

onde  $J_{fs}$ ,  $J_{fd}$  e  $J_{fp}$  são as constantes de troca entre o spin  $4f$  do  $\text{Gd}^{3+}$  e as banda  $s$ ,  $d$  e  $p$ , respectivamente; e  $\eta_{Fs}$ ,  $\eta_{Fd}$  e  $\eta_{Fp}$  são as densidades de estados para uma direção de spin, para as respectivas bandas.

O sinal da constante de troca depende do tipo de interação, sendo positivo para interações atômicas, isto é, tipo ferromagnéticas, e negativo para mistura covalente, tipo antiferromagnéticas. Logo, o sinal de  $\Delta g$  pode dar a informação sobre as interações entre o momento localizado e o meio. Nos sistemas estudados nesta Tese, que são do tipo  $\text{RT}_3$ , onde R é um íon de terra rara e T = Al, Cd, In ou Sn;  $J_{fs}$  e  $J_{fd}$  são positivos e  $J_{fp}$  e  $J_{ff}$  negativos [31].

#### 2.8.4 Campo cristalino em íons de estado fundamental $S$

Efeitos de campo cristalino podem ser observados em íons de estado  $S$ , isto é, aqueles que não possuem contribuição do momento angular orbital, em medidas de ESR, caso mecanismos de ordem superior sejam relevantes. Dessa maneira, o CEF separa os multipletos excitados  $J$ , o que leva à observação da estrutura fina no espectro de ESR de materiais isolantes, semicondutores ou mesmo metálicos com a presença de impurezas diluídas, por exemplo, de  $\text{Eu}^{2+}$  e  $\text{Gd}^{3+}$  (Fig. 2.14). Para íons não- $S$ , como a separação entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado é geralmente muito grande, não se observa a estrutura fina.

Em sistemas cúbicos, um interessante comportamento é sistematicamente observado para o parâmetro de campo cristalino de quarta ordem  $B_4$  (Eq. 2.21):

$B_4 < 0$  em materiais isolantes e semicondutores;

$B_4 > 0$  em metais.

No entanto, para metais a observação da estrutura fina é mais complicada devido ao efeito de *exchange narrowing*. Esse efeito está ilustrado na Fig. 2.15 para a ressonância do  $\text{Gd}^{3+}$  no composto

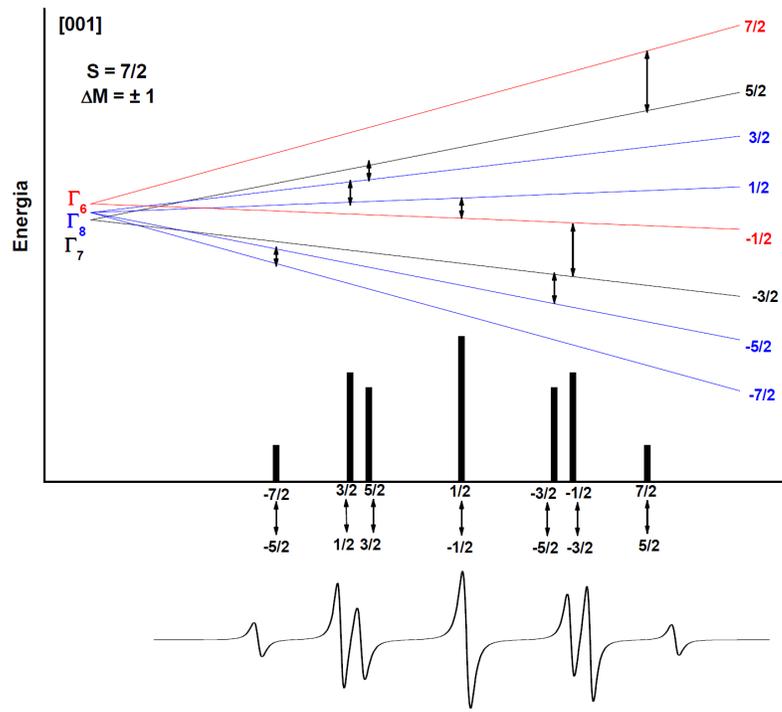


Figura 2.14: Diagrama de níveis de energia para um íon  $4f^7$ ,  $S = 7/2$ .

LaSb [37]. Podemos notar, nesse sistema, que a estrutura fina está resolvida em  $T = 4$  K e, ao aumentar a temperatura, a estrutura fina começa a colapsar permanecendo parcialmente resolvida, quando então em 300 K é uma única linha, centrada na transição  $+1/2 \leftrightarrow -1/2$ . O *narrowing* ocorre porque o momento localizado no estado  $M$  pode relaxar para a rede ou para um estado  $S_z-1$  ou  $S_z+1$ , através dos elétrons de condução. Como cada transição  $S_z \leftrightarrow S_z+1$  é diretamente acoplada às transições vizinhas por  $1/T_{S_z^{\pm 1}}$ , onde  $1/T_{S_z^{\pm 1}} = (1/2)[S(S+1) - S_z(S_z+1)](1/T_{se})$ , o que mostra que acoplamento entre as transições é proporcional à taxa de Korringa. Se o acoplamento  $(1/T_{S_z^{\pm 1}} + 1/T_{S_z^{\pm 1}})$ , entre duas linhas de ressonância ultrapassa a separação  $|H_{res}^{S_z+1} - H_{res}^{S_z}|$ , então as duas linhas tornam-se mais estreitas (Fig. 2.16) [31].

Outro fenômeno que pode ocorrer na relaxação da ressonância é o efeito “*bottleneck*”, que faz com que a largura de linha seja mais fina e a taxa de Korringa seja menor que o esperado para o sistema. Nesse caso, a taxa de relaxação entre o momento localizado e os elétrons de condução,  $1/T_{S_z e}$ , é muito maior que a taxa entre os elétrons de condução e a rede,  $1/T_{eL}$ , fazendo com que a transferência do momento dos spins para os elétrons de condução possa ser transferida novamente para os momentos localizados antes de decair para a rede (ver Fig. 2.15). Como  $1/T_{S_z e}$  é diretamente proporcional à concentração dos momentos magnéticos ressonantes, o efeito “*bottleneck*” tende a aparecer em sistemas concentrados [31].

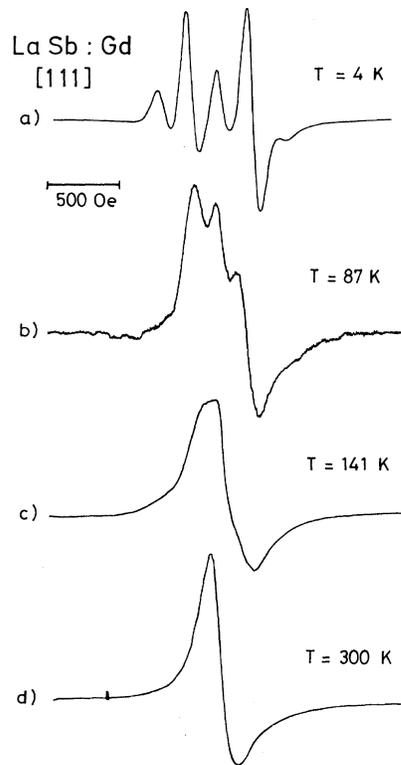


Figura 2.15: Espectro de ESR ( $\nu = 34.7 \text{ GHz}$ ) para 2000 ppm de Gd em um monocristal de LaSb, para diferentes temperaturas. Campo magnético ao longo da direção [111]. Figura extraída da referência [37].

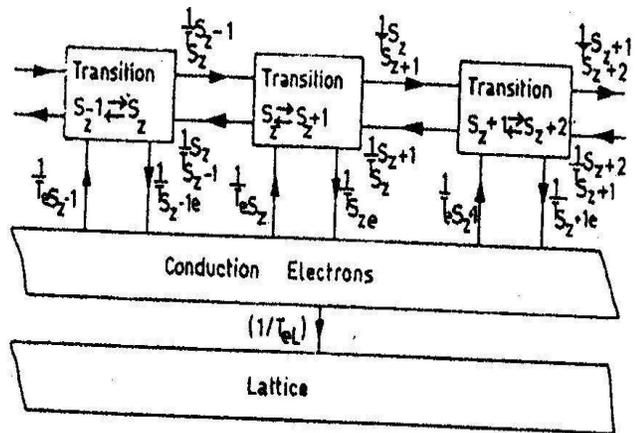


Figura 2.16: Relaxação cruzada na presença de estrutura fina. Figura extraída da referência [31].

# Capítulo 3

## Técnicas experimentais

Este capítulo é dedicado a uma breve revisão da técnica de crescimento de monocristais por fluxo metálico, bastante utilizada na obtenção dos sistemas estudados nesta Tese. Também descrevemos as principais técnicas experimentais empregadas neste trabalho.

### 3.1 Crescimento de monocristais por fluxo metálico

O campo de pesquisa de física da matéria condensada experimental muitas vezes depende de materiais interessantes que desvendam fenômenos físicos fascinantes. Para estudar esses materiais, geralmente pesquisadores buscam investigar suas propriedades na sua forma mais ordenada, que no caso de compostos intermetálicos é a forma monocristalina. Desse modo, espera-se que os parâmetros extrínsecos, que podem ofuscar o fenômeno físico intrínseco a ser observado, sejam excluídos do processo de análise. Portanto, amostras de alta qualidade de materiais são essenciais para a investigação. Ao longo dos anos, vários métodos para crescimento de monocristais foram desenvolvidos. Recentemente a técnica de crescimento de monocristais por fluxo metálico tem sido empregada com bastante sucesso para se obter grande número de diferentes materiais, notavelmente para compostos intermetálicos. O processo de crescimento por fluxo metálico é uma rota relativamente fácil para se obter monocristais de alta qualidade e aqui apresentamos as características dessa técnica.

A técnica de crescimento por fluxo metálico resume-se em crescer amostras monocristalinas em um meio com um solvente de baixo ponto de fusão [38,39]. Ela apresenta duas grandes vantagens,

que são:

- i) Materiais podem ser crescidos a temperaturas bem abaixo do seu ponto de fusão, produzindo assim materiais com menos defeitos e muito menos tensão térmica. Geralmente, a temperatura de síntese se dá em torno de 1000 °C;
- ii) Metais fundidos oferecem um ambiente limpo para o crescimento, uma vez que o fluxo de metal fundido geralmente agrega as impurezas. Isso faz com que a maioria das impurezas sejam eliminadas com o fluxo e não se incorporem aos cristais.

No processo utilizado ao longo desta Tese, os reagentes são colocados em um cadinho de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), o qual, em geral, reage pouco com o estado fundido. Os materiais com maior ponto de fusão são colocados no fundo para que os compostos com baixo ponto de fusão, ao fundirem, incorporem-nos ao estado fundido. Pela alta facilidade de oxidação da maioria dos metais, um método eficaz para se manter um ambiente propício para o crescimento do monocristal é selar os materiais em um tubo de quartzo, onde a atmosfera pode ser um gás inerte ou mesmo vácuo. Alguns metais que funcionam bem como fluxo são o Al (alumínio), Ga (gálio), In (índio), Sn (estanho), Pb (chumbo), Sb (antimônio) e Bi (bismuto), os quais possuem baixo ponto de fusão e alto ponto de ebulição, facilitando a escolha de vários perfis de tratamento térmico. Quando o cristal desejado contém um dos constituintes como fluxo potencial, há maiores chances de sucesso no crescimento. Vale ressaltar que a síntese por fluxo metálico é um procedimento que necessita de uma infraestrutura bastante simples, como um forno tubular convencional.

Um passo inicial para determinar a rota de síntese da técnica de fluxo metálico é analisar os diagramas de fases binários dos reagentes com o metal escolhido para o fluxo, principalmente verificar a solubilidade deles com a concentração e a temperatura. Esse procedimento muitas vezes determina proporção entre os reagentes e o fluxo e também a temperatura mínima que deve se atingir para solubilizar todos os reagentes no fluxo, embora outros fatores, além dos contidos nos diagramas, contribuam no processo. Portanto, às vezes, é necessário otimizar as condições de crescimento sem se ater a detalhes dos diagramas de fases. Isso se deve ao fato de que frequentemente, no crescimento de materiais não binários, as informações contidas nos diagramas de fases binários se alteram significativamente.

Uma desvantagem da técnica é que nem sempre é possível encontrar um fluxo metálico apro-

priado para crescer o composto desejado. Ademais, dependendo da escolha do fluxo, ele pode se incorporar ao cristal como impureza. Outro problema são as inclusões de fluxo, devido ao crescimento do cristal em torno de uma gota do fluxo. Para evitar esse caso, deve-se tomar cuidado com a taxa de crescimento, a qual geralmente controlada pela taxa de resfriamento escolhida. Se essa for muito rápida, também causa excesso de nucleação, produzindo cristais pequenos.

Existem dois diferentes procedimentos para remoção do fluxo, o químico e o mecânico. No processo químico utiliza-se o princípio da corrosão galvânica<sup>1</sup>, onde usa-se reagentes que atacam apenas o fluxo, deixando intacto o composto crescido. O método mecânico é realizado por uma centrífuga, onde o fluxo deve estar ainda fundido. Durante a centrifugação ele é filtrado e separado dos cristais.

A partir da técnica de crescimento por fluxo metálico se obtêm bons cristais em um tempo relativamente curto. Em geral, o tratamento térmico dura por volta de sete dias. O que determina esse tempo é a taxa de resfriamento, que deve ser lenta o suficiente para permitir o crescimento de cristais grandes, com morfologia bem definida e livres de defeitos.

Neste trabalho, a grande maioria dos compostos estudados foram sintetizados utilizando-se a técnica de fluxo metálico.

Os reagentes, nas proporções indicadas para cada composto, foram colocados em cadinhos de alumina e posteriormente selados a vácuo ou com atmosfera de argônio em um tubo de quartzo, conforme ilustrado na Fig. 3.1. Para evitar que haja quebra do tubo devido a diferenças na expansão térmica entre ele e o cadinho, coloca-se lâ de quartzo entre eles. Também coloca-se essa lâ em cima do cadinho, a qual posteriormente servirá como filtro na remoção mecânica do fluxo.

Um tratamento térmico típico utilizado está ilustrado na Fig. 3.2. A partir da temperatura ambiente, aqueceu-se a 200°C/h até 1100°C, permanecendo nessa temperatura por duas horas e posteriormente resfriou-se a 5 °C/h até 650 °C. Nessa etapa, os tubos de quartzo mantiveram-se na posição vertical.

Ao atingir a temperatura base, os cristais já estão formados, mas essa temperatura ainda está

---

<sup>1</sup>A corrosão galvânica se caracteriza pelo contato de dois metais ou ligas que possuem diferentes composições em um meio corrosivo, gerando uma diferença de potencial. Essa diferença faz com que haja um fluxo de elétrons do material menos nobre para o material mais nobre, ou seja, o metal menos resistente torna-se anódico e o mais resistente catódico. O mais inerte, o cátodo, irá corroer com uma taxa de corrosão inferior àquela que ele iria corroer se estivesse sozinho no meio. Contudo, o menos inerte, o ânodo, irá corroer a uma taxa de corrosão bem superior àquela que ele iria corroer se permanecesse sozinho no meio.



Figura 3.1: Montagem de uma amostra de  $R_3Co_4Sn_{13}$  para crescimento por fluxo metálico e detalhe do tubo de quartzo.

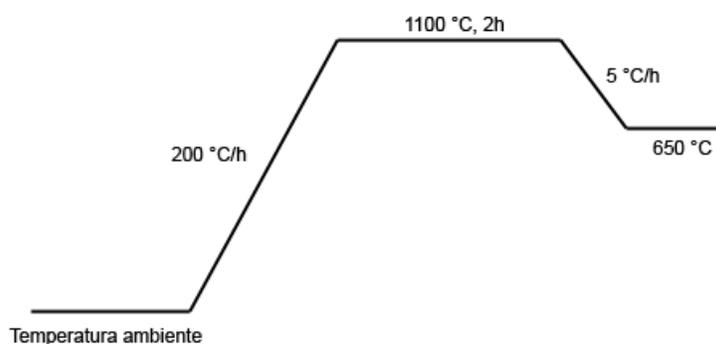


Figura 3.2: Tratamento térmico típico utilizado para a síntese dos compostos estudados nesta Tese.

acima do ponto de fusão do fluxo metálico. Então, o tubo é retirado do forno, sendo invertido na centrífuga e rapidamente centrifugado. Isso faz com que o fluxo, ainda líquido, passe pela lã de quartzo, deixando os cristais no cadinho (Fig. 3.3).



Figura 3.3: (A) Centrífuga utilizada na extração mecânica do fluxo. (B) Cadinho após remoção do fluxo.

A partir da técnica de crescimento por fluxo metálico, obtêm-se cristais com morfologia bem definida, conforme mostrado na Fig. 3.4.

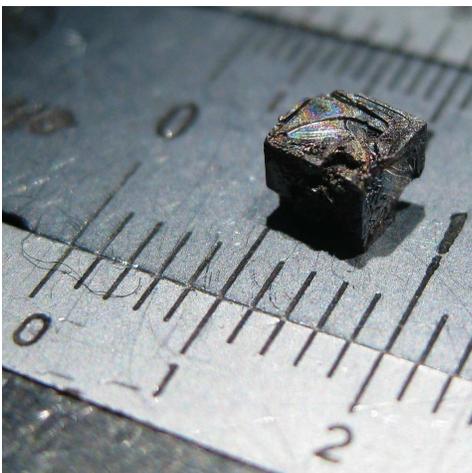


Figura 3.4: Monocristal típico de compostos com estrutura cristalina cúbica tipo  $\text{AuCu}_3$ , ilustrado na foto por um cristal do sistema  $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$ , obtido via técnica de fluxo metálico.

## 3.2 Difração de pó de raios X

Uma vez sintetizadas as amostras, estas são primeiramente estudadas por difração de pó de raios X, com o objetivo de determinar a fase cristalina e os parâmetros de rede. Nesse procedimento, alguns cristais são selecionados e triturados em um almofariz e depois o pó resultante é colocado em uma lâmina de vidro, a qual irá no equipamento de medida. O aparato instrumental utilizado foi um difratômetro Rigaku, na geometria Bragg-Brentano, onde a fonte de raios X foi um tubo convencional de Cu com radiação  $K_\alpha$ , sendo a componente  $K_\beta$  retirada com um filtro de Ni. O detector utilizado foi de cintilação. Os dados foram coletados a temperatura ambiente entre os ângulos  $20^\circ < 2\theta < 90^\circ$ , com um passo de  $0.02^\circ$  e com um tempo de aquisição de 2 a 4 segundos por ponto.

Os difratogramas medidos foram comparados com os de bancos de dados para confirmar a fase desejada e parâmetros de rede foram obtidos analisando-se as posições dos picos de difração. Picos espúrios, associados ao fluxo metálico podem aparecer nos padrões de difração. Esses picos são associados a pequenas quantidades residuais que ficam na superfície ou em inclusões nos monocristais.

### 3.3 Medidas magnéticas

As medidas de susceptibilidade magnética DC (corrente contínua - *direct current*) apresentadas nesta Tese foram realizadas em três diferentes equipamentos da *Quantum Design*, onde o momento magnético é medido pelo método indutivo, em que se move a amostra através de espiras condutoras. Ao se colocar o material estudado em um campo magnético constante, se a amostra é magnética, esse campo magnético constante irá magnetizar a amostra ao alinhar os spins com o campo e, assim, o momento de dipolo magnético da amostra irá criar um campo magnético em torno dela. Conforme a amostra se move, gera-se uma força eletromotriz (Lei de Farady) nas espiras condutoras, que é proporcional ao momento magnético da amostra. Em outras palavras, o efeito indutivo da variação de fluxo magnético afeta a corrente de forma precisamente mensurável, permitindo determinar a variação de fluxo e, portanto, o momento magnético da amostra. Essa corrente pode então ser conduzida por fios supercondutores a um sensor SQUID (Dispositivo Supercondutor de Interferência Quântica - *Superconducting Quantum-Interference Device*), o qual age basicamente como um conversor de corrente-tensão extremamente sensível. Pela comparação com um sinal de uma amostra com um momento conhecido (geralmente Paládio), o equipamento é capaz de fornecer o valor para a magnetização do material. O sensor SQUID permite medições de momento com extrema exatidão e sensibilidade ( $> 10^{-6}$  emu).

Os magnetômetros usados foram o MPMS-5 (*Magnetic Property Measurement System*) e a plataforma PPMS-14 (Physical Property Measurement System), em Campinas, e o MPMS-VSM, em Irvine. O primeiro e o último equipamento citados funcionam com um sensor SQUID, o segundo funciona com apenas com bobinas coletoras (*pickup coils*), e sua sensibilidade é maior que  $10^{-4}$  emu. O PPMS-14 e o MPMS-VSM são do tipo VSM (*Vibrating Sample Magnetometer*). Nesses casos, a amostra move-se rapidamente, com uma frequência típica de 40 Hz, em torno de uma pequena distância, da ordem de poucos milímetros. Diferentemente, no MPMS-5 o material percorre poucas vezes uma distância maior, em torno de alguns centímetros, porém lentamente. Nesses equipamentos, o campo magnético externo é gerado por um magneto supercondutor, constituído por uma bobina supercondutora que, no modo permanente, produz um campo bastante estável na região de varredura da amostra.

A Fig. 3.5 ilustra o Magnetômetro MPMS-5, que permite medições entre 1.8 e 400 K para

campos entre -5 T e 5 T. O qual é equipado com um forno especial, que pode atingir até 800 K.

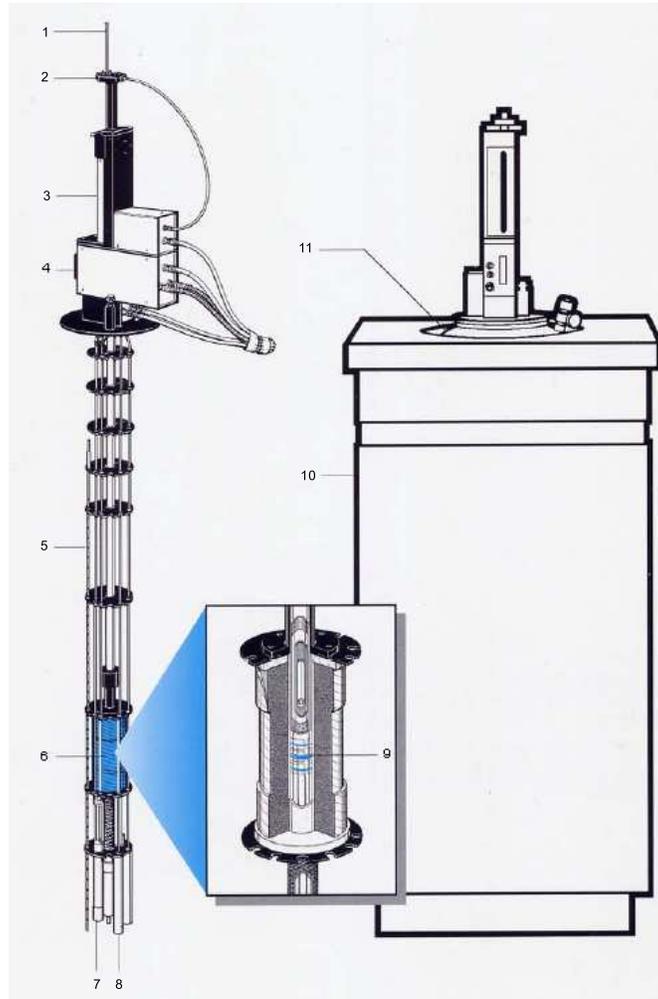


Figura 3.5: Esquema do Magnetômetro SQUID MPMS-5 (*Quantum Design*), contendo os seus principais componentes: 1 - Suporte de amostra; 2 - Mecanismo para girar a amostra; 3 - Mecanismo para o transporte da amostra; 4 - Visor; 5 - Sensor de nível de hélio; 6 - Magneto supercondutor; 7 - Impedância de fluxo (para controle de temperatura); 8 - Cápsula do sensor SQUID; 9 - Espiras de detecção; 10 - Gabinete do Dewar; 11 - Dewar. Figura extraída da referência [40].

### 3.4 Calor específico

O calor específico à pressão constante,  $C_p$ , é definido como:

$$C_p = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p, \quad (3.1)$$

onde  $Q$  é o calor fornecido ao sistema e  $T$  a temperatura.

Nesta Tese, as medidas de calor específico foram realizadas na plataforma PPMS-9 *Quantum Design*. Nesse equipamento, o magneto supercondutor é capaz de produzir campos no intervalo de -9 T à 9 T e um sistema de controle de temperatura que permite medidas sobre um intervalo de 1.8 K à 350 K. Um sistema de He3 da própria *Quantum Design*, acoplado ao PPMS-9, permite medidas a mais baixas temperaturas, até 0.3 K. Para a medida, a amostra é montada sobre uma plataforma localizada no centro do suporte (denominado de *puck*), utilizando-se de uma fina camada de graxa que garante o contato térmico. Existem quatro contatos: dois para o banho térmico, um para o termômetro e outro para o aquecimento (Fig. 3.6).

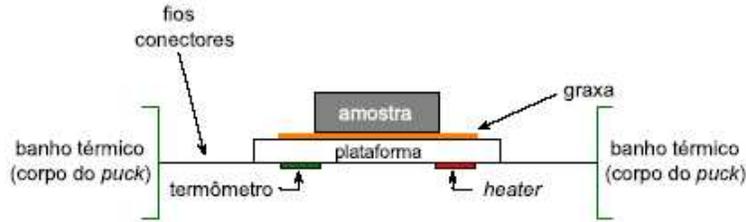


Figura 3.6: Esquema da montagem da amostra para medida de calor específico.

A medição de  $C_p$ , pelo equipamento, é feita através da técnica de relaxação térmica, onde o calor fornecido ou retirado da amostra é controlado, enquanto a mudança resultante na temperatura é monitorada. Durante a medida, uma quantidade conhecida de calor é aplicada com potência constante durante um tempo fixo e então esse período de aquecimento é seguido de um período de resfriamento de mesma duração. Assim, nesse processo:

$$C_{Total} \frac{dT}{dt} = -K_w(T - T_b) + P(t), \quad (3.2)$$

onde  $K_w$  é a condutividade térmica do *puck*,  $T_b$  é a temperatura do banho térmico e  $P(t)$  a potência aplicada.

A solução dessa equação é do tipo exponencial,  $e^{t/\tau}$ , e a partir da constante de tempo se obtém o calor específico total,  $\tau = C_{Total}/K_w$ . Uma medida prévia (a *addenda*) é realizada com o *puck* sem a amostra, sendo posteriormente subtraída da medida com a amostra para se obter o calor específico do material estudado. Essa subtração é feita pelo próprio programa de aquisição de dados que controla o experimento.

## 3.5 Resistividade elétrica DC

Assim como para as medidas de calor específico, as medidas de resistividade elétrica,  $\rho$ , utilizou-se a plataforma PPMS-9 da *Quantum Design*. No PPMS pode-se optar em medir a resistividade através do uso de fontes de corrente AC ou DC. Nesta Tese, as medidas de resistividade foram realizadas utilizando-se corrente contínua, a qual atravessa a amostra e se medindo, então, a queda de tensão entre dois pontos diferentes na superfície. A fonte de corrente tem resolução de  $0.02 \mu\text{A}$  e corrente máxima de 5 mA. Na opção AC, a fonte tem a capacidade de fornecer corrente com frequência entre 1 Hz e 1 kHz.

Para eliminar os efeitos da resistência dos contatos nas medidas de  $\rho$ , as amostras foram preparadas na configuração de quatro pontas, com os contatos de corrente nas extremidades e os de tensão internamente.

O valor extraído do equipamento é a resistência elétrica da amostra,  $R$ , de tal forma que, para determinar a resistividade do material, basta calcular o fator geométrico da amostra. O qual é simplesmente a distância entre os contatos de tensão  $l$  e a área seccional  $A$  por onde passa a corrente  $I$ . A resistividade é então dada por:

$$\rho = \frac{V A}{I l} = R \frac{A}{l}, \quad (3.3)$$

onde  $V$  é a queda de potencial medida e  $I$  é a corrente através da amostra, tal que  $R = V/I$ .

## 3.6 Ressonância de spin eletrônico

Em um experimento típico de ressonância de spin eletrônico (ESR), a frequência da radiação eletromagnética é mantida constante e se varia o campo magnético aplicado, para que haja uma separação entre os níveis de energia degenerados do estado fundamental (efeito Zeeman). Faz-se isso até que a diferença em energia desses níveis atinja a condição de ressonância e a micro-onda seja absorvida, conforme explicado no capítulo anterior.

Esquemáticamente um equipamento de ESR é constituído por: uma ponte de micro-onda, que engloba a fonte de radiação eletromagnética e o detector; uma cavidade metálica, que permite amplificar o sinal da amostra; um eletroímã, que permite ajustar a diferença energética entre os



Figura 3.7: Espectrômetro de ESR.

níveis eletrônicos com a frequência da radiação incidente; e o sistema de controle, de detecção e modulação, que permite coordenar os diferentes componentes e registrar os dados de saída. O espectrômetro de ESR utilizado nesta Tese foi um Bruker modelo ELEXSYS-500, como mostrado na Fig. 3.7, equipado com uma cavidade retangular  $TE_{102}$  para o caso de frequências emitidas em 9.4 GHz (banda  $X$ ). O equipamento utiliza um controlador de temperatura de fluxo de gás hélio da marca Oxford. O qual, por sua vez, utiliza uma bomba de vácuo mecânica e outra turbo-molecular para que o criostato de quartzo e, portanto, a amostra em seu interior, possa atingir temperaturas entre 4.2 e 300 K.

O equipamento de ESR descrito acima faz uso de uma técnica para a detecção do sinal chamada detecção sensível à fase (*lock-in*), que permite melhorar a sensibilidade. Assim se elimina grande parte do ruído e as instabilidades da linha de base. Porém, dessa maneira, o resultado apresentando é a derivada do espectro de absorção, como já mencionado no capítulo anterior. A detecção do sinal segue os seguintes passos: adiciona-se um pequeno campo magnético oscilante (geralmente 100 kHz) ao campo externo, chamado campo de modulação; o campo resultante  $H_0 + H_{mod}$  oscila (Fig. 3.8) e, portanto, a corrente do detector irá variar senoidalmente entre os limites  $i_a$  e  $i_b$ ; o detector está sintonizado em amplificar somente em oscilações entre esses dois pontos e, para  $a$  e  $b$  suficientemente próximos, temos o valor da derivada da absorção.

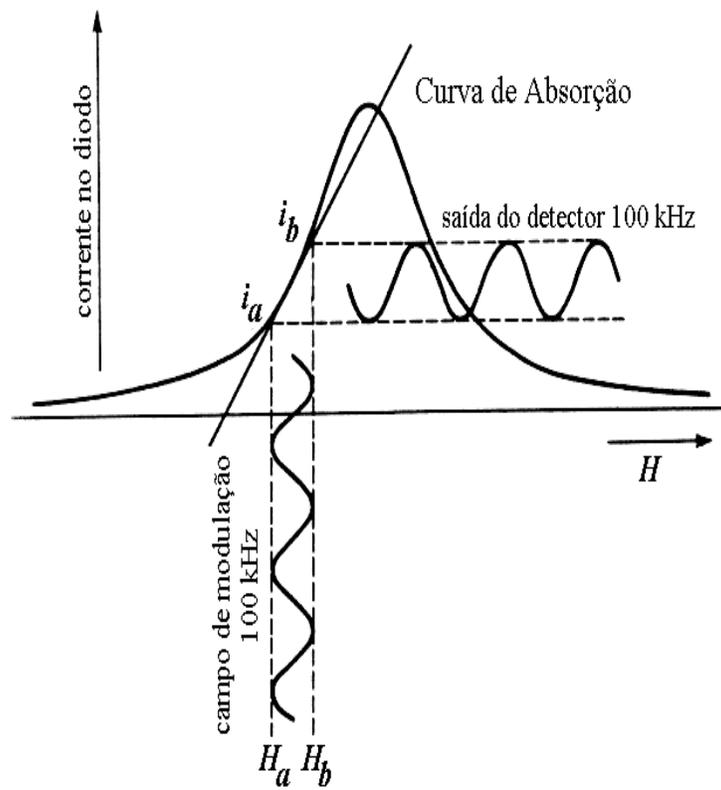


Figura 3.8: Efeito de uma pequena amplitude do campo de modulação (100 kHz) na corrente de saída do cristal detector.

# Capítulo 4

## Ressonância de spin eletrônico do $\text{Gd}^{3+}$ no sistema férmion pesado, cúbico, $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$ e no seu sistema de referência $\text{LaIn}_{3-x}\text{Sn}_x$

Neste capítulo apresentamos o estudo realizado no sistema férmion pesado cúbico  $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$ , o qual foi feito através da técnica de ressonância de spin eletrônico utilizando-se o íon de  $\text{Gd}^{3+}$  como sonda para as medidas espectroscópicas. Como referência aos compostos de Ce, analisou-se também o sistema  $\text{LaIn}_{3-x}\text{Sn}_x$ , o análogo não magnético.

Na primeira seção deste capítulo apresentamos uma introdução aos sistemas estudados e justificamos nossa pesquisa nesses materiais. Em seguida, descrevemos os procedimentos experimentais e, posteriormente, mostramos os resultados separados em subseções por técnica utilizada. Na quarta seção analisamos os resultados de cada sistema em separado, para cada  $x$  sintetizado. Finalizamos o capítulo com as discussões dos resultados e conclusões.

### 4.1 Introdução

O composto férmion pesado (HF) cúbico  $\text{CeIn}_3$  é um importante caso de estudo na física de HF, uma vez que a despeito de sua estrutura cristalina simples (cúbica tipo  $\text{AuCu}_3$  - grupo espacial  $Pm-$

3*m*, n°. 221), apresenta uma variedade de comportamentos interessantes. Centenas de trabalhos já foram publicados nesse material, em grande parte por causa da disponibilidade de grandes monocristais de alta qualidade. A pressão ambiente, o CeIn<sub>3</sub> se ordena antiferromagneticamente à  $T_N = 10$  K [41] e possui um coeficiente de Sommerfeld  $\gamma = 130$  mJ/mol K<sup>2</sup> [42] e  $T_K \approx 10$  K [43]. No estado ordenado o momento magnético é aproximadamente  $0.65 \mu_B$  por íon de Ce<sup>3+</sup>, comparável com o valor de  $0.71 \mu_B$  do estado dubleto fundamental  $\Gamma_7$  [44]. Esse dubleto fundamental surge da quebra da degenerescência do estado degenerado ( $J = 5/2$ ) do íon livre, devido aos efeitos do campo cristalino cúbico. O quarteto excitado  $\Gamma_8$  está separado do estado fundamental por uma energia em torno de 150 K [45].

A descoberta em 1998 de supercondutividade sob pressão externa, nesse composto HF, chamou a atenção da comunidade científica de elétrons fortemente correlacionados. No CeIn<sub>3</sub>, o estado antiferromagnético é suprimido sob pressão, indicando que há uma compensação dos elétrons  $f$  pelo aumento da hibridização com os elétrons de condução (Fig. 4.1) e um estado supercondutor se estabelece a  $P_c \approx 25$  kbar. Nessa pressão,  $T_c$  encontra-se por volta de 0.15 K [46]. A ocorrência de supercondutividade na proximidade de um ponto crítico quântico (QCP) antiferromagnético, trouxe a suposição que a formação dos pares de Cooper pode ser mediada magneticamente, nesse e em outros HF supercondutores [46,47]. A evidência de um QCP induzido por pressão no diagrama de fase do CeIn<sub>3</sub> vem do fato que a resistividade exibe uma dependência com a temperatura, onde o expoente da temperatura é menor que 2 em torno de  $P_c$ , o que corresponde ao colapso do comportamento tipo líquido de Fermi [48]. O aumento do volume da superfície de Fermi, deduzido por medidas de de Haas - van Alphen (dHvA) sob pressão, através da pressão crítica, onde  $T_N \rightarrow 0$ , sugere um QCP local, onde os elétrons  $f$  deixam de contribuir à superfície de Fermi ao se ordenarem [49].

Para simular o efeito da pressão, é possível dopar o composto CeIn<sub>3</sub> com Sn, que possui um elétron a mais que o In, aumentando localmente a densidade de estados no nível Fermi, então estudos nesse sentido foram realizados. Assim como no caso sob pressão, estudos com a dopagem de Sn mostraram que a ordem antiferromagnética do sistema CeIn<sub>3-x</sub>Sn<sub>x</sub> é suprimida para  $T = 0$ , para uma concentração crítica  $x_c \approx 0.7$  (Fig. 4.2), onde observou-se uma divergência logarítmica do calor específico eletrônico (Fig. 4.3), comportamento característico de compostos HF próximos a um QCP [50]. No entanto, os resultados dos trabalhos de dopagem do CeIn<sub>3</sub>, diferentemente dos

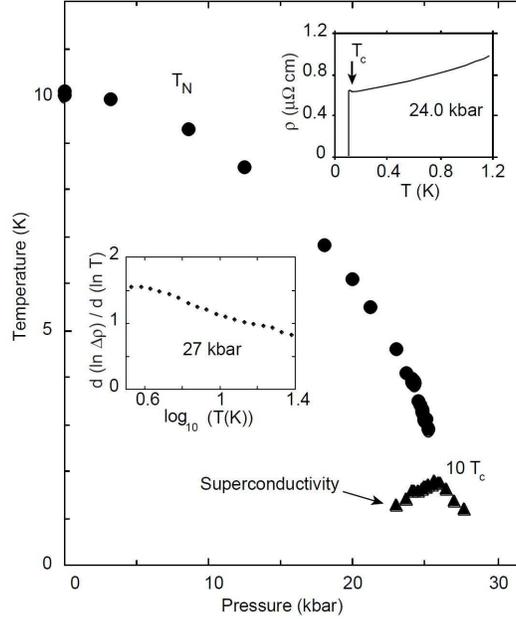


Figura 4.1: Diagrama de fases temperatura vs. pressão para o composto  $\text{CeIn}_3$ . Figura extraída da referência [46].

com pressão, são mais consistentes com um QCP do tipo onda de densidade de spin (SDW). A análise da razão de Grüneisen<sup>1</sup> na concentração crítica mostrou que a divergência da razão tem um expoente esperado para uma criticalidade quântica tridimensional tipo SDW [51]. Esse resultado também é sustentado pelo fato que não há um colapso do comportamento líquido de Fermi em medidas de resistividade elétrica para uma amostra com  $x = 0.25$ , quando  $T_N$  é suprimida por um alto campo magnético aplicado [52].

Sugere-se então que para o composto  $\text{CeIn}_3$  há dois QCP distintos, com diferentes mecanismos, dependendo de como se suprime a ordem antiferromagnética e se atinge o QCP. Um do tipo local, quando a pressão externa é a força motriz para a supressão de  $T_N$ , e outro do tipo itinerante, quando a temperatura de ordem tende a zero pela dopagem com Sn.

Estudos em  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{In}_3$  também mostraram a supressão da temperatura de Néel ( $T_N$ ) com a diluição de Ce (Fig. 4.4) para uma concentração crítica  $x_c \approx 0.4-0.6$  [53,54]. Porém, nenhum comportamento associado à criticalidade quântica foi observado, o que é esperado pois, diferentemente dos efeitos de pressão e dopagem com Sn, em que  $T_N$  decresce por causa do aumento da hibridização  $f-s$  [21], no caso de diluição com La, é o acoplamento RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida)

<sup>1</sup>A razão de Grüneisen  $\Gamma$  é definida como a razão entre o coeficiente de expansão térmica  $\beta(T)$  e o calor específico  $C(T)$  ( $\Gamma \sim \beta(T)/C(T)$ ) e diverge quando a temperatura vai para zero em um QCP. O valor do expoente crítico  $\epsilon$  ( $\Gamma \propto 1/T^\epsilon$ ), quando a razão diverge, pode ser usado para distinguir os diferentes tipos de QCP [51].

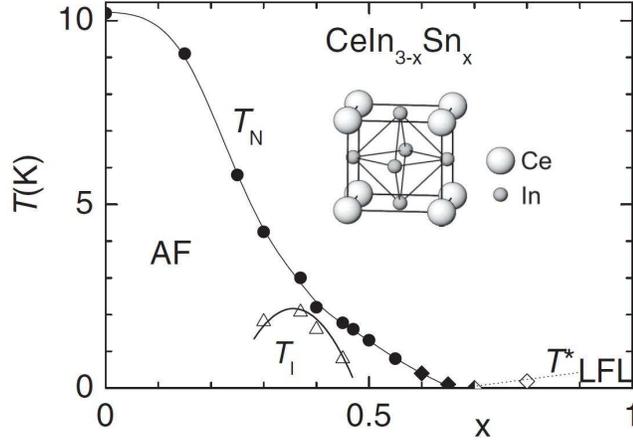


Figura 4.2: Diagrama de fases temperatura vs. concentração de Sn para o composto  $\text{CeIn}_3$ . Figura extraída da referência [51].

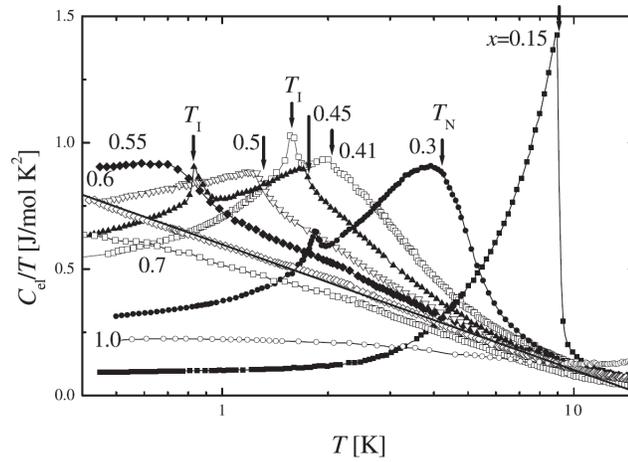


Figura 4.3: Calor específico eletrônico do sistema  $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$ , para  $x \leq 1$ . Figura extraída da referência [50].

que é enfraquecido, diminuindo as interações magnéticas.

O intuito do nosso trabalho apresentado neste capítulo foi estudar via a técnica de ressonância de spin eletrônico (ESR) o QCP no sistema HF, cúbico,  $\text{CeIn}_3$ . Medidas de ESR foram primeiramente utilizadas nas investigações de compostos HF no estudo do  $\text{UBe}_{13}$  [55]. Posteriormente outros trabalhos de ESR em  $\text{UPt}_3$  [56],  $\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Al}_2$  [57],  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  e  $\text{CeAl}_3$  [58],  $\text{YbAgCu}_4$  [59],  $\text{Ce}(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Ge}_2$  [60] e  $\text{CeNiSn}$  [61] foram realizados. É importante ressaltar que todas essas medidas de ESR foram feitas utilizando um íon de terra rara, frequentemente o  $\text{Gd}^{3+}$ , como sonda. Isso se deu pois um sinal de ESR de um íon Kondo tradicionalmente não é observado em sistemas HF concentrados (ou redes de Kondo) porque a largura de linha, que é proporcional a  $k_B T_K / \mu_B$ , é muito grande para ser detectada. No entanto, há exceções a esse comportamento. Por exemplo, surpreendentemente, um espectro de ESR dos íons de  $\text{Yb}^{3+}$  foi de fato observado em

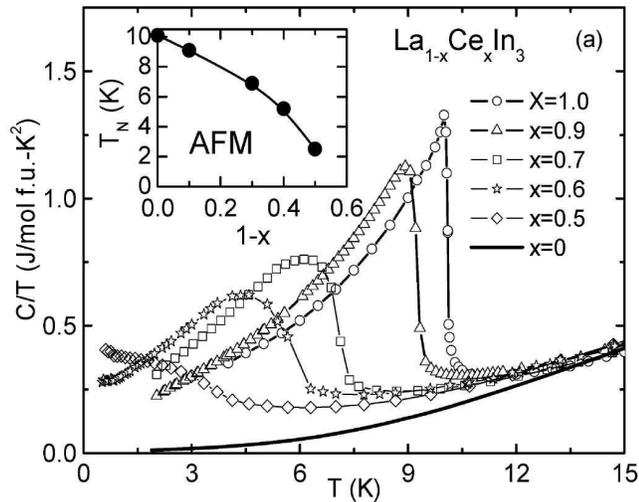


Figura 4.4: Calor específico dividido pela temperatura total em função da temperatura para  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{In}_3$ , em que  $0 \leq x \leq 1$ . O *inset* mostra a supressão da temperatura de Néel em função do decréscimo da concentração de Ce, indicando uma concentração crítica  $x_c \approx 0.4-0.6$ . Figura extraída da referência [54].

$\text{YbRh}_2\text{Si}_2$  [62, 63]. Recentemente uma linha de ESR também foi vista no primeiro supercondutor HF à base de Yb,  $\beta\text{-YbAlB}_4$  [64]. Outro exemplo de sistema HF concentrado que apresenta ressonância é o  $\text{CeRuPO}$  [65]. Porém a origem para a observância dessas linhas de ressonância é um debate ainda em aberto.

Uma vez que o  $\text{CeIn}_3$  não apresentou nenhuma ressonância relacionada aos íons de  $\text{Ce}^{3+}$  para estudar esse composto por ESR utilizou-se íons de  $\text{Gd}^{3+}$  como sonda, assim como na maioria dos trabalhos anteriores de ESR em HF. A escolha do  $\text{Gd}^{3+}$  como sonda se deve ao fato que esse íon de terra rara não apresenta componente de momento angular orbital, sendo o momento angular total somente devido ao momento angular de spin (ver Tabela 2.4) e por isso, para aproximações de primeira ordem, os efeitos de campo cristalino são desprezíveis e não há relaxação da linha via estado excitado. Assim, a linha de ESR da ressonância do  $\text{Gd}^{3+}$  é sempre em  $g \approx 2$  para qualquer simetria do campo cristalino, enquanto que para a ressonância dos outros íons de outras terra raras a posição da linha depende fortemente de como a simetria quebra a degenerescência do estado fundamental, dado pelas regras de Hund. Para estudar o QCP recorreremos ao sistema  $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$ , pois medidas de ESR sob pressão são bastante complicadas. O sistema  $\text{LaIn}_{3-x}\text{Sn}_x$ , o análogo não magnético dos compostos de Ce, também foi analisado como referência. Em comum, os sistemas  $\text{RIn}_3$  e  $\text{RSn}_3$  ( $\text{R} = \text{Ce}, \text{La}$ ) são isoestruturais e os compostos são completamente miscíveis, isto é, basta uma mistura apropriada dos reagentes que se obtém o material desejado. Embora a dopagem introduza certa desordem, essa desordem está restrita aos sítios de In-Sn, deixando o íon

de terra rara praticamente inalterado. Também, os elétrons de valência do In-Sn estão nos orbitais  $5s$  e  $5p$  e podem ser suficientemente estendidos tal que a nuvem eletrônica sentida pelos elétrons do Ce seja relativamente uniforme [41]. A seguir detalharemos melhor as características de cada sistema.

No sistema  $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$  conforme se aumenta a concentração de Sn uma variedade de comportamentos são observados. Enquanto no extremo, onde  $x = 0$ , temos um antiferromagnético com o íon de Ce trivalente, na outra ponta, onde  $x = 3$ , o composto apresenta um parâmetro de rede anômalo e um máximo largo na susceptibilidade magnética, típico de compostos com valência intermediária. Para valores crescentes de  $x$ , a  $T_N$  diminui e, como vimos anteriormente, para  $x \approx 0.7$  observa-se um QCP. Entre  $x = 0$  e  $x \approx 2$  a evolução do parâmetro de rede é linear, pois segue a lei de Vegard obtida pela comparação entre os parâmetros de rede entre  $\text{LaIn}_3$  e  $\text{LaSn}_3$ . Porém, para  $x \gtrsim 2.2$ , há um desvio da linearidade, devido à mudança da valência do Ce no extremo rico em Sn, que passa de 3 para um valor maior, mas ainda próximo de 3, pois os íons sofrem uma redução na ocupação dos elétrons na camada  $4f$  [41, 50], conforme ilustra a Fig. 4.5.

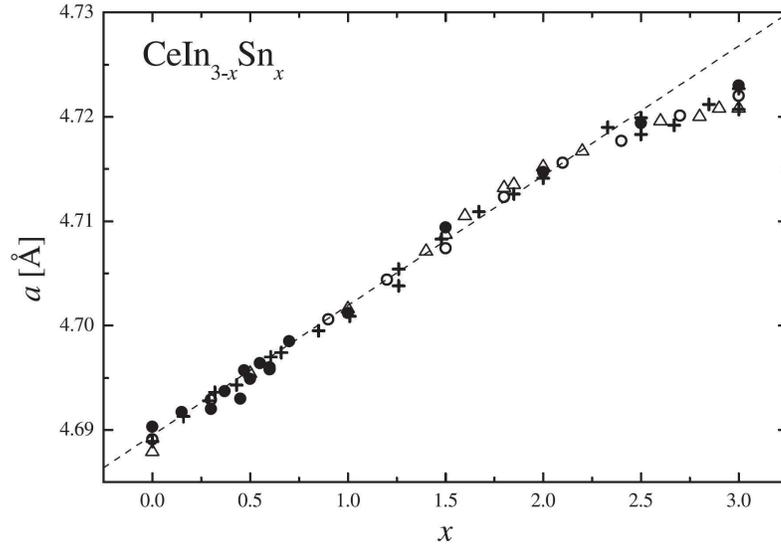


Figura 4.5: Parâmetro de rede ( $a$ ) da estrutura cúbica tipo  $\text{AuCu}_3$  para o sistema  $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$  em função de  $x$ . A linha tracejada representa a lei de Vegard obtida pela interpolação entre os parâmetros de rede do  $\text{LaIn}_3$  e  $\text{LaSn}_3$  deslocados. Figura extraída da referência [50].

A susceptibilidade magnética dos compostos  $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$  é basicamente devida aos elétrons  $4f$  e, para todos os valores de  $x$ , apresenta um comportamento tipo Curie-Weiss a altas temperaturas.  $\chi(T)$  para  $x \gtrsim 0.8$  exibe um máximo largo, como pode ser visto na Fig. 4.6.

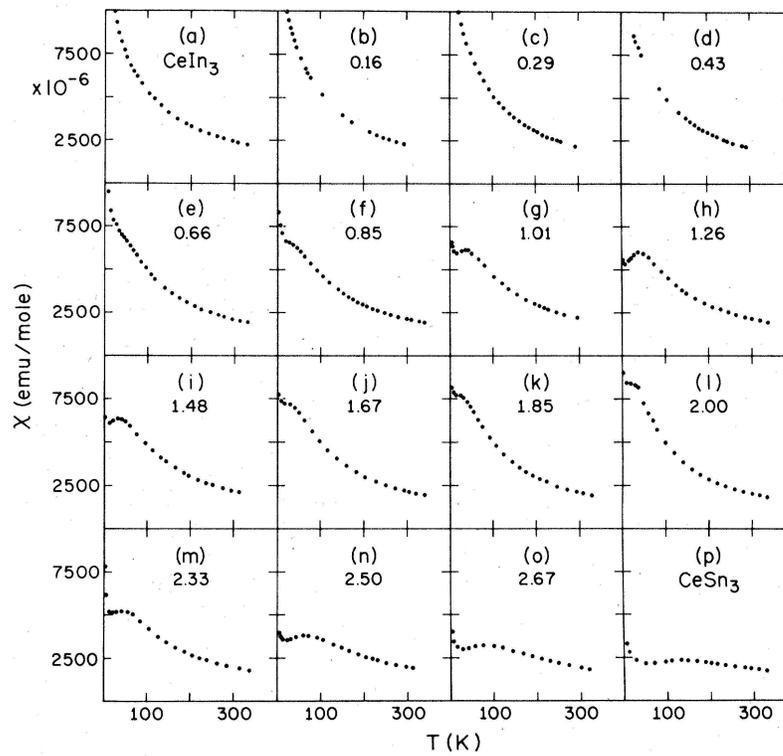


Figura 4.6: Susceptibilidade magnética em função da temperatura para 16 ligas do sistema  $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$ .  
Figura extraída da referência [41].

Os compostos do sistema  $\text{LaIn}_{3-x}\text{Sn}_x$  são paramagnetos de Pauli supercondutores, em que aumentando-se os valores  $x$  eleva-se a temperatura de transição supercondutora não monotonicamente de  $T_c \approx 0.7$  para 6.4 K (ver Fig. 4.7) [66–68]. O estado supercondutor desses materiais caracteriza-se por ser do tipo convencional, pois  $T_c$  decai com o aumento de impurezas magnéticas, conforme a previsão de Abrikosov-Gorkov (ver Fig. 4.8) [69–71].

Agora passamos a apresentar os resultados obtidos por nosso trabalho.

## 4.2 Detalhes experimentais

Monocristais de  $\text{RIn}_{3-x}\text{Sn}_x$  ( $\text{R} = \text{Ce}, \text{La}$ ) dopadas com Gd foram sintetizadas a partir do método de fluxo metálico. Fluxo de In e Sn e uma mistura entre esses fluxos foram utilizados no crescimento. Partiu-se de materiais puros  $(\text{Ce}, \text{La})\text{:Gd:In:Sn}$ , e pesou-se eles na proporção  $1-y:y:10-(10x/3):10x/3$ ,  $y$  nominal de 0.005 e  $x = 0, 1.5$  e 3. Essas amostras seguiram um tratamento térmico de  $200^\circ\text{C/h}$  até atingir  $1100^\circ\text{C}$  onde permaneceram por 2h. Em seguida foram lentamente resfriadas numa taxa de  $5^\circ\text{C/h}$  até  $450^\circ\text{C}$ . Após serem retiradas do forno, o fluxo de  $\text{In}_{3-x}\text{Sn}_x$  foi removido por centrifugação. Amostras policristalinas também foram feitas utilizando-se um forno a arco em atmosfera de argônio, porém a proporção dos reagentes usada foi  $1-y:y:3-x:x$ ,  $y$  nominal de 0.005 e  $x = 0, 0.65, 1.5$  e 3. Notou-se que a remoção de excesso de fluxo na superfície por ácido

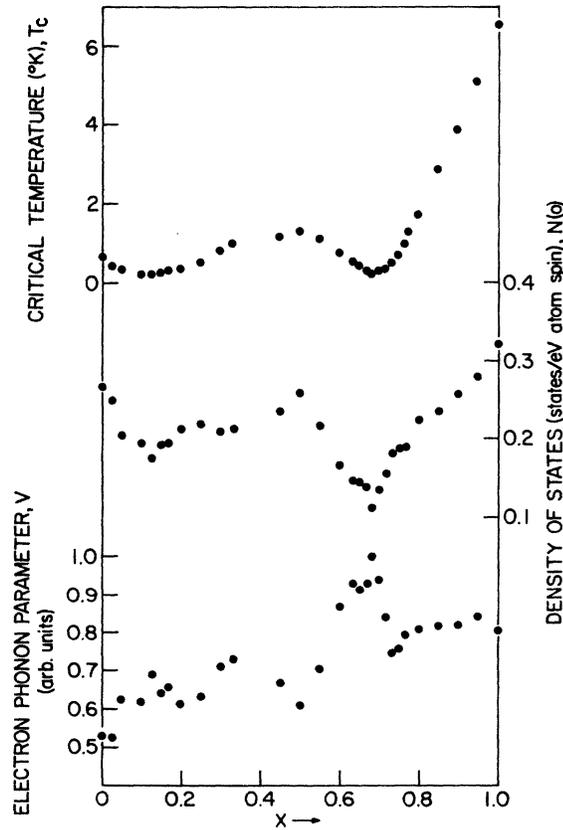


Figura 4.7: Variação com a composição da temperatura de transição supercondutora ( $T_c$ ), da densidade de estados ( $N(0)$ ), e da força da interação elétron-fônon ( $V$ ), normalizada pelo seu máximo de 3.13 eV, em  $\text{LaSn}_{3x}\text{In}_{3(1-x)}$ . Figura extraída da referência [68].

clorídrico atacava bastante os cristais, assim como a exposição das amostras à atmosfera causava sua degradação em  $\text{R}(\text{OH})_3$  e In ou Sn livre, principalmente nas amostras com maior quantidade de Sn. Por isso os cristais desses sistemas não passaram por uma limpeza química e se mantiveram guardados em uma atmosfera inerte.

Medidas de difração de raios X confirmaram a fase cúbica tipo  $\text{AuCu}_3$  para todos os compostos sintetizados. Da análise do difratograma obtivemos o parâmetro de rede para cada amostra.

Devido ao problema de degradação, os experimentos de ESR foram realizados assim que as amostras eram retiradas da atmosfera controlada. Os mono e policristais foram triturados para aumentar a relação sinal ruído. Utilizou-se um espectrômetro Bruker ELEXSYS banda X (9.4 GHz), equipado com uma cavidade retangular de modo  $\text{TE}_{102}$ , acoplada a um sistema de fluxo de gás hélio com um controlador de temperatura para  $4.2 \lesssim T \lesssim 300$  K.

Foram utilizados os equipamentos descritos no capítulo 3 para as medidas de ESR e susceptibilidade magnética.

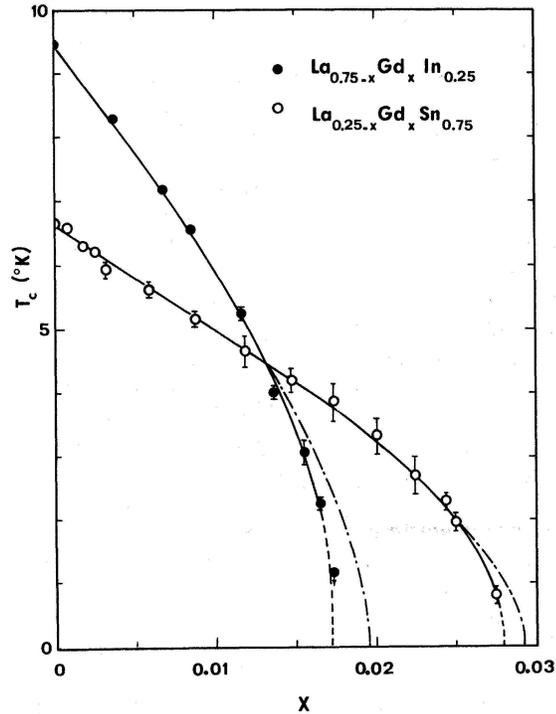


Figura 4.8: Dependência temperatura supercondutora,  $T_c$ , em função da concentração de  $Gd^{3+}$  em  $LaSn_3$  e  $La_3In$ . Figura extraída da referência [71].

### 4.3 Resultados experimentais

Nesta seção apresentamos os resultados e análises das propriedades macroscópicas, em subseções por sistema pesquisado, e os resultados das medidas de ESR. Por fim, resumimos os resultados experimentais em tabelas, separadas por sistema estudado.

Ao longo deste capítulo, convencionaremos que as amostras obtidas por crescimento em fluxo metálico e, portanto, monocristalinas, serão identificadas nos resultados experimentais através de símbolos cheios, enquanto as policristalinas, sintetizadas por fusão a arco, através de símbolos abertos.

#### 4.3.1 Propriedades macroscópicas do $Gd^{3+}$ em $LaIn_{3-x}Sn_x$

Quatro amostras do sistema  $LaIn_{3-x}Sn_x$  foram sintetizadas, com  $x$  nominal de 0, 0.7, 1.5 e 3, pelas técnicas de crescimento descritas na seção anterior. Para se obter a concentração real de Sn baseou-se na lei de Vegard, em que o parâmetro de rede cúbico  $a$  varia linearmente com a dopagem de Sn. A partir da análise das posições dos picos nos difratogramas de cada composto, extraiu-se o parâmetro de rede cúbico e onde o valor cruzou a linha da lei de Vegard obteve-se a concentração

real de  $x$ , que se mostrou bastante próxima às nominais. A Fig. 4.9 ilustra a dependência do parâmetro de rede cúbico em função de  $x$  evidenciando as amostras sintetizadas. As amostras monocristalinas estão representadas por símbolos cheios e os policristais crescidos por fusão a arco por símbolos abertos.

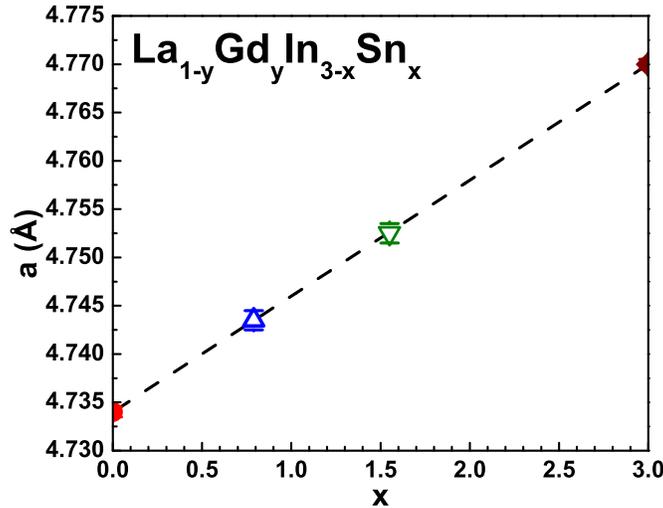


Figura 4.9: Dependência do parâmetro de rede cúbico ( $a$ ) dos compostos  $\text{La}_{1-y}\text{Gd}_y\text{In}_{3-x}\text{Sn}_x$ , em função de  $x$ . A reta tracejada representa a lei de Vegard obtida pela interpolação entre os parâmetros de rede do  $\text{LaIn}_3$  e  $\text{LaSn}_3$ .

A Fig. 4.10 mostra as curvas de susceptibilidade magnética em baixa temperatura para os compostos do sistema  $\text{La}_{1-y}\text{Gd}_y\text{In}_{3-x}\text{Sn}_x$ , posteriormente medidos por ESR. Os dados estão corrigidos para o diamagnetismo do caroço atômico dos compostos. Ajustou-se a lei de Curie-Weiss para os dados de baixa temperatura e usou-se o momento magnético efetivo do  $\text{Gd}^{3+}$  ( $\mu_{eff} = 7.94 \mu_B$ ) para estimar a concentração real da dopagem de Gd, os valores são dados na Tabela 4.2. O *inset* da figura expõe os dados de alta temperatura.

### 4.3.2 Propriedades macroscópicas do $\text{Gd}^{3+}$ em $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$

Assim como no sistema  $\text{LaIn}_{3-x}\text{Sn}_x$ , para  $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$  quatro amostras mono e/ou policristalinas foram sintetizadas, com  $x$  nominal de 0, 0.7, 1.5 e 3. Os valores reais da concentração de Sn foram obtidos do mesmo modo já descrito na subseção anterior e também são muito similares aos nominais. O resultado pode ser observado na Fig. 4.11.

A dependência da susceptibilidade magnética com a temperatura da série de compostos  $\text{Ce}_{1-y}\text{Gd}_y\text{In}_{3-x}\text{Sn}_x$ , corrigidas para o diamagnetismo atômico, está exposta na Fig. 4.12. Igual-

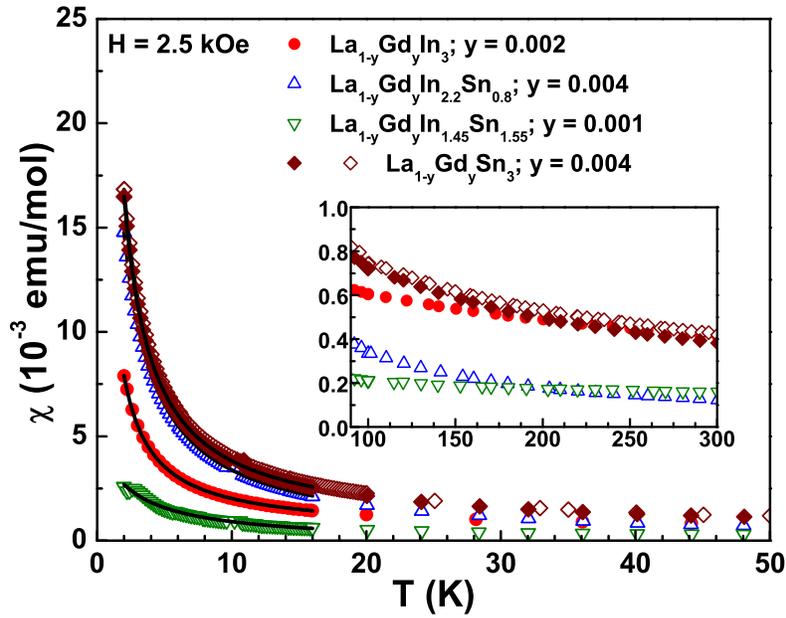


Figura 4.10: Susceptibilidade magnética em função da temperatura,  $\chi(T)$ , para  $H = 2.5$  kOe, para os compostos  $\text{La}_{1-y}\text{Gd}_y\text{In}_{3-x}\text{Sn}_x$ . As curvas sólidas são o ajuste para uma função tipo Curie-Weiss. No *inset* são mostrados os dados para alta temperatura. Os símbolos cheios correspondem às amostras monocristalinas e os abertos os policristais.

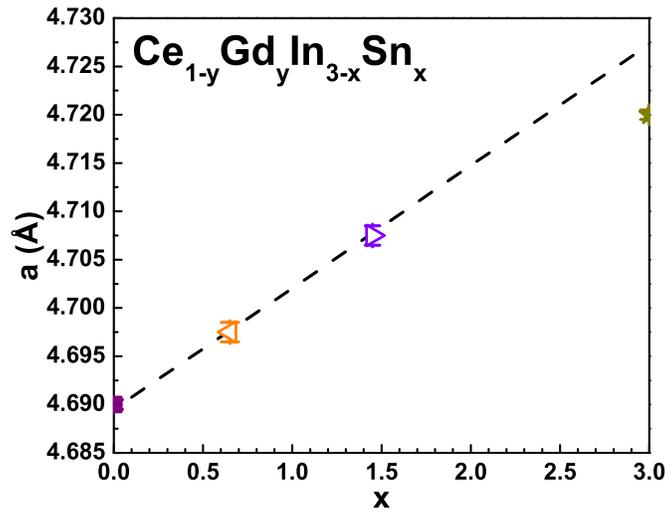


Figura 4.11: Dependência do parâmetro de rede cúbico ( $a$ ) dos compostos  $\text{Ce}_{1-y}\text{Gd}_y\text{In}_{3-x}\text{Sn}_x$ , em função de  $x$ . A linha tracejada representa a lei de Vegard obtida pela interpolação entre os parâmetros de rede do  $\text{LaIn}_3$  e  $\text{LaSn}_3$  deslocados [50].

mente como no caso do sistema  $\text{La}_{1-y}\text{Gd}_y\text{In}_{3-x}\text{Sn}_x$ , ajustou-se a lei de Curie-Weiss para os dados de baixa temperatura e usou-se o momento magnético efetivo do  $\text{Gd}^{3+}$  para estimar a concentração real da dopagem de Gd e os valores são dados na Tabela 4.3. O *inset* da figura mostra os dados de alta temperatura. Observa-se, comparando com os dados da Fig. 4.6, o mesmo compor-

tamento qualitativo das curvas e que realmente o paramagnetismo a baixas temperaturas é devido às impurezas de Gd.

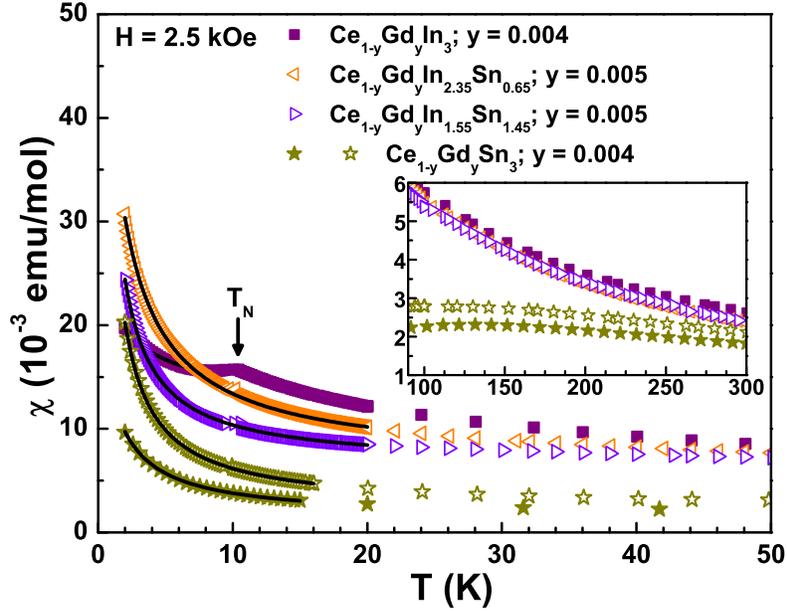


Figura 4.12: Susceptibilidade magnética em função da temperatura,  $\chi(T)$ , para  $H = 2.5$  kOe, para os compostos  $Ce_{1-y}Gd_yIn_{3-x}Sn_x$ . As curvas sólidas são o ajuste para uma função tipo Curie-Weiss. No *inset* são mostrados os dados para alta temperatura. Os símbolos cheios identificam as amostras monocristalinas e os abertos os policristais.

### 4.3.3 Resultados das medidas de ESR

Nas Figs. 4.13 a 4.16 observam-se os espectros de pó de ESR (banda  $X$ ), em 10 K, do  $Gd^{3+}$  em  $Ce_{1-y}Gd_yIn_{3-x}Sn_x$  e  $La_{1-y}Gd_yIn_{3-x}Sn_x$ . As ressonâncias são do tipo Dysoniana, consistente com sistemas com momentos magnéticos localizados em um meio metálico com um *skin depth* menor que o tamanho das partículas. Ajustando-se as curvas experimentais, obtemos os valores de  $g$  (fator de separação espectroscópico) e  $\Delta H$  (largura de linha). As linhas contínuas são os melhores ajustes para as ressonâncias observadas e os valores de  $g$  obtidos são mostrados nas Tabelas 4.3 ( $Ce_{1-y}Gd_yIn_{3-x}Sn_x$ ) e 4.2 ( $La_{1-y}Gd_yIn_{3-x}Sn_x$ ). Conforme convencionado, os símbolos cheios correspondem às amostras monocristalinas e os abertos aos policristais. As curvas sólidas são o melhor ajuste para uma linha tipo Dysoniana. No caso do  $CeIn_3$  (Fig. 4.13) o espectro de ESR do  $Gd^{3+}$  mostra indícios das linhas da estrutura fina, com a linha central em  $H \approx 3.45$  kOe, associada à transição  $1/2 \leftrightarrow 1/2$ , sendo esta a única linha considerada nas análises.

Para  $\text{La}_{0.999}\text{Gd}_{0.001}\text{In}_{1.45}\text{Sn}_{1.55}$  (Fig. 4.15) o espectro de ESR apresenta também uma contribuição do *background* para  $1.5 \leq H \leq 2.5$  kOe, uma vez que o sinal, nessa amostra, é pequeno devido à baixa concentração de  $\text{Gd}^{3+}$ , aproximadamente 0.1%.

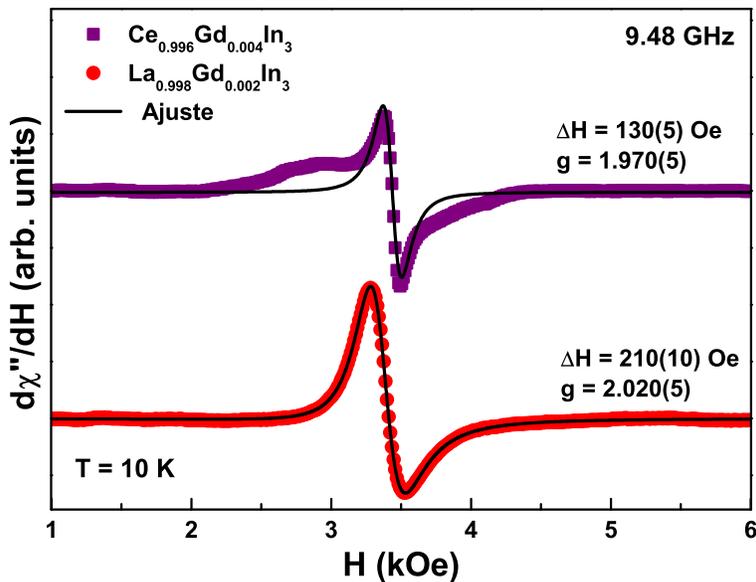


Figura 4.13: Espectro de ESR (banda X) em pó do  $\text{Gd}^{3+}$  em  $\text{Ce}_{0.996}\text{Gd}_{0.004}\text{In}_3$  e  $\text{La}_{0.998}\text{Gd}_{0.002}\text{In}_3$ , a  $T = 10$  K. As curvas sólidas são o melhor ajuste para uma linha tipo Dysoniana.

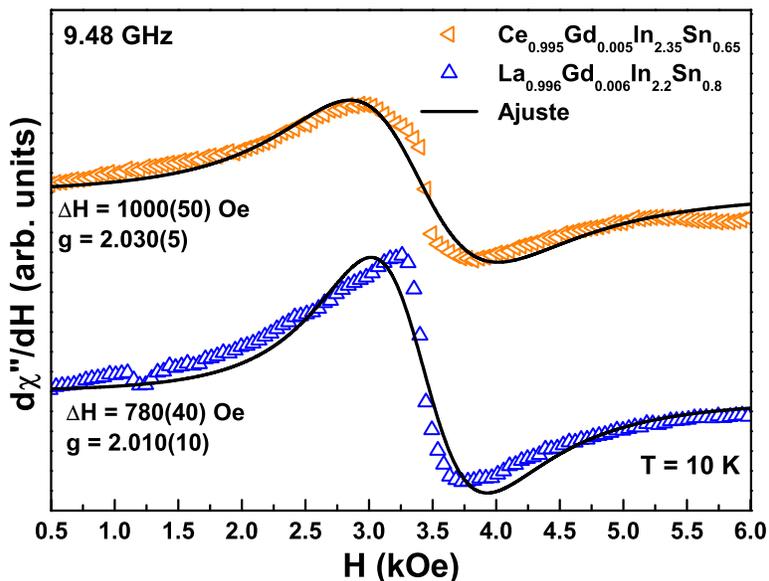


Figura 4.14: Espectro de ESR (banda X) em pó do  $\text{Gd}^{3+}$  em  $\text{Ce}_{0.995}\text{Gd}_{0.005}\text{In}_{2.35}\text{Sn}_{0.65}$  e  $\text{La}_{0.996}\text{Gd}_{0.004}\text{In}_{2.2}\text{Sn}_{0.8}$ , a  $T = 10$  K. As curvas sólidas são o melhor ajuste para uma linha tipo Dysoniana.

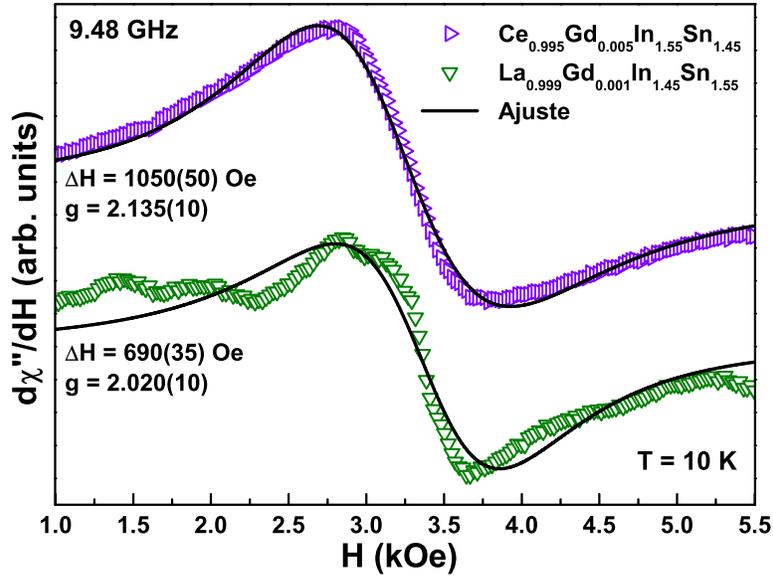


Figura 4.15: Espectro de ESR (banda X) em pó do  $Gd^{3+}$  em  $Ce_{0.995}Gd_{0.005}In_{1.55}Sn_{1.45}$  e  $La_{0.999}Gd_{0.001}In_{1.45}Sn_{1.55}$ , a  $T = 10$  K. As curvas sólidas são o melhor ajuste para uma linha tipo Dysoniana.

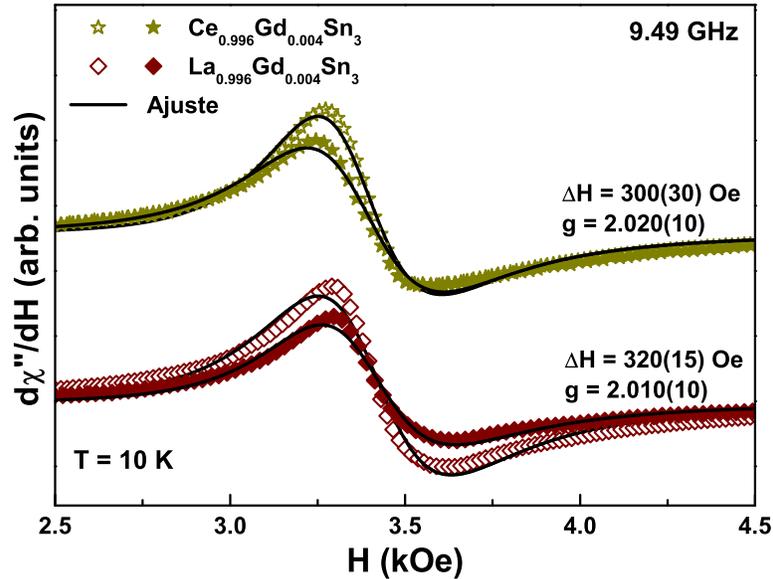


Figura 4.16: Espectro de ESR (banda X) em pó do  $Gd^{3+}$  em  $Ce_{0.996}Gd_{0.004}Sn_3$  e  $La_{0.996}Gd_{0.004}Sn_3$ , a  $T = 10$  K. As curvas sólidas são o melhor ajuste para uma linha tipo Dysoniana.

As dependências das larguras de linha dos espectros de ESR, para  $Gd^{3+}$  em  $CeIn_{3-x}Sn_x$  e  $LaIn_{3-x}Sn_x$ , com a temperatura são mostradas nas Figs. 4.17 a 4.20. Para todas as amostras analisadas sempre houve uma região onde a largura aumenta linearmente com a temperatura e essa dependência linear pôde ser ajustada com a expressão  $\Delta H = a + bT$ , onde os valores de  $a$

e  $b$  estão expostos nas Tabelas 4.2 e 4.3. Para o composto  $\text{Ce}_{0.996}\text{Gd}_{0.004}\text{In}_3$  (Fig. 4.17) somente a dependência com a temperatura da linha central é analisada.

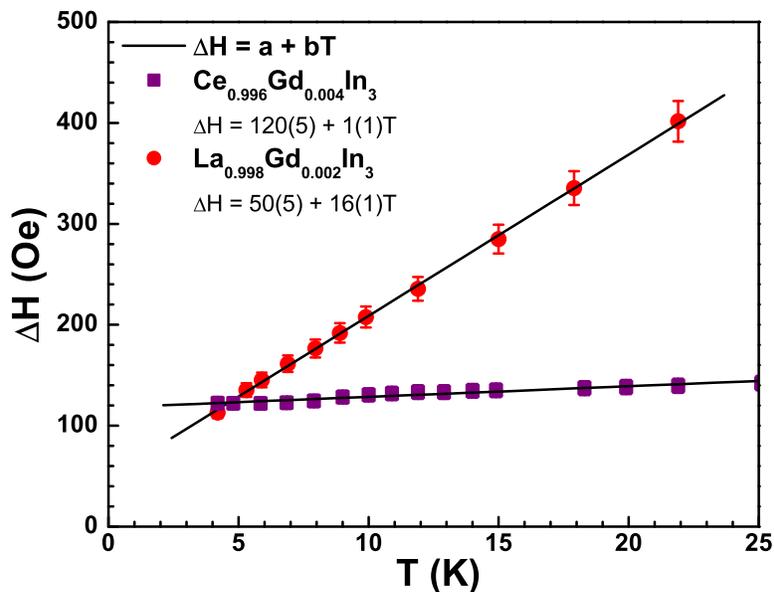


Figura 4.17: Dependência da largura de linha com a temperatura para  $\text{Gd}^{3+}$  em  $\text{CeIn}_3$  e  $\text{LaIn}_3$ . As linhas sólidas são o melhor ajuste para  $\Delta H = a + bT$ .

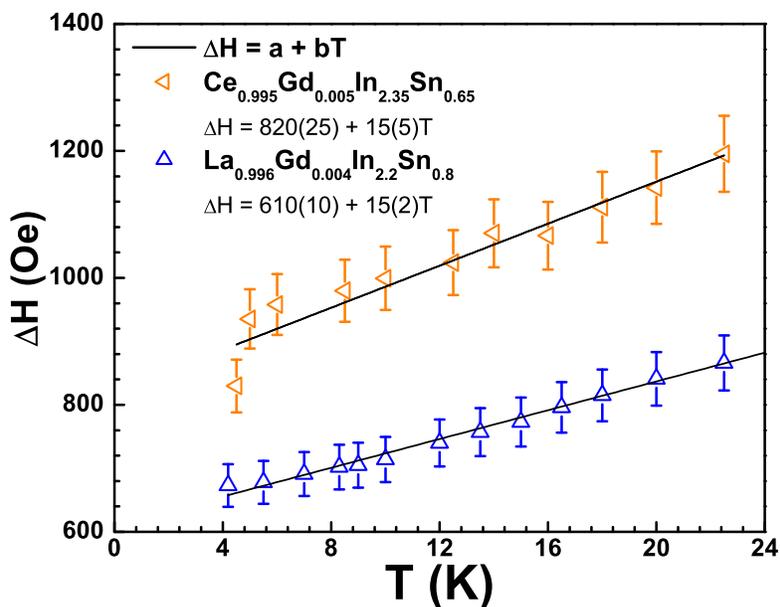


Figura 4.18: Dependência da largura de linha com a temperatura para  $\text{Gd}^{3+}$  em  $\text{CeIn}_{2.35}\text{Sn}_{0.65}$  e  $\text{LaIn}_{2.2}\text{Sn}_{0.8}$ . As linhas sólidas são o melhor ajuste para  $\Delta H = a + bT$ .

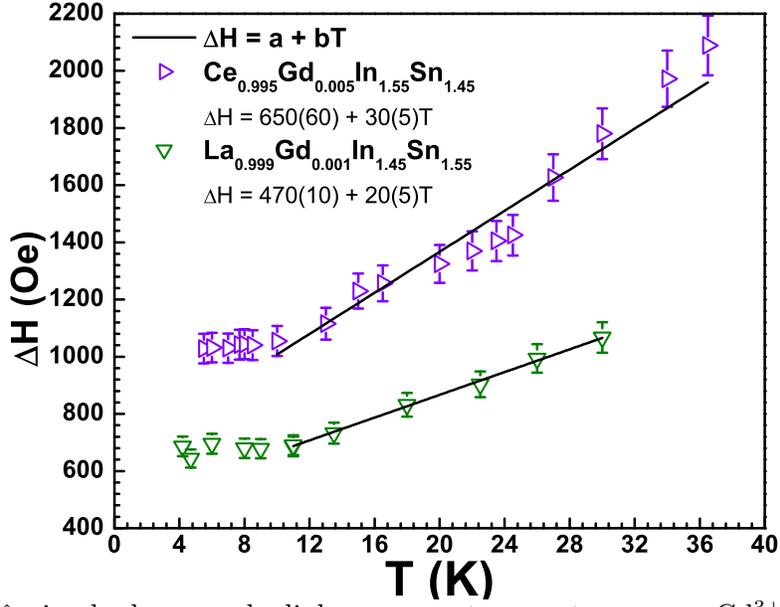


Figura 4.19: Dependência da largura de linha com a temperatura para  $Gd^{3+}$  em  $CeIn_{1.55}Sn_{1.45}$  e  $LaIn_{1.45}Sn_{1.55}$ . As linhas sólidas são o melhor ajuste para  $\Delta H = a + bT$ .

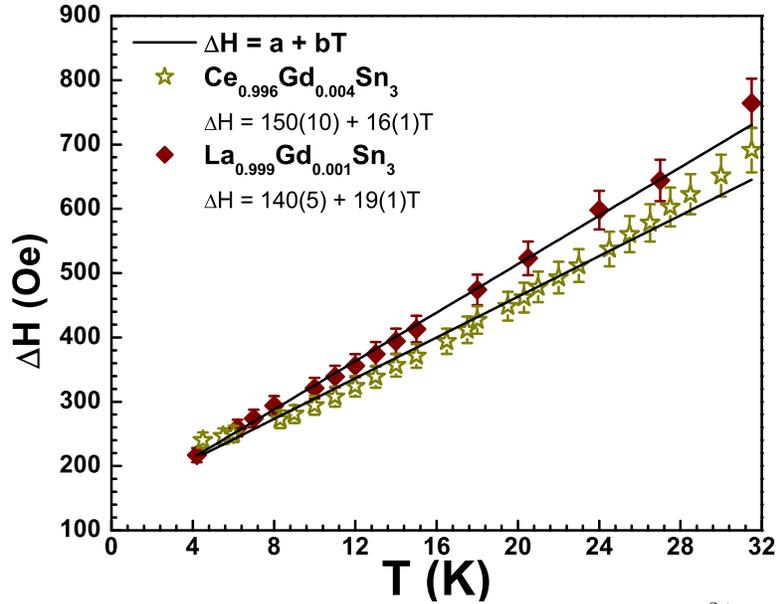


Figura 4.20: Dependência da largura de linha com a temperatura para  $Gd^{3+}$  em  $CeSn_3$  e  $LaSn_3$ . As linhas sólidas são o melhor ajuste para  $\Delta H = a + bT$ .

#### 4.3.4 Resumo dos resultados experimentais

As Tabelas 4.1 e 4.2 apresentam os principais parâmetros experimentais do sistema  $LaIn_{3-x}Sn_x$  puro e com  $Gd^{3+}$  diluído, respectivamente. No caso do sistema  $CeIn_{3-x}Sn_x$  os parâmetros experimentais com  $Gd^{3+}$  diluído são encontrados na Tabela 4.3.

Tabela 4.1: Parâmetros experimentais do sistema  $\text{LaIn}_{3-x}\text{Sn}_x$ .

	$\gamma$ [mJ/mol K <sup>2</sup> ]	$\lambda^a$	$\chi_e$ [10 <sup>-3</sup> emu/mol]	$\frac{\Delta T_c}{\Delta c}$ [K/%]
$\text{LaIn}_3$	6.3 <sup>b</sup>	0.55(5)	0.4(1)	
$\text{LaIn}_{2.20}\text{Sn}_{0.80}$		0.65(5)	0.1(1)	
$\text{LaIn}_{1.45}\text{Sn}_{1.55}$		0.60(5)	0.2(1)	
$\text{LaSn}_3$	11.7 <sup>c</sup>	0.80(5)	0.4(1)	-1.25(3) <sup>d</sup>

<sup>a</sup> Ref. [68]; <sup>b</sup> Ref. [42]; <sup>c</sup> Ref. [70]; <sup>d</sup> Ref. [71].

Tabela 4.2: Parâmetros experimentais para  $\text{Gd}^{3+}$  diluído em  $\text{La}_{1-y}\text{Gd}_y\text{In}_{3-x}\text{Sn}_x$ .

$\text{Gd}^{3+}$ em	$g$	$\Delta g$	$a$ [Oe]	$b$ [Oe/K]	$y$
$\text{LaIn}_3$	2.020(5)	+0.027(5)	50(5)	16(1)	0.002
$\text{LaIn}_{2.20}\text{Sn}_{0.80}$	2.010(10)	+0.020(10)	610(5)	15(2)	0.004
$\text{LaIn}_{1.45}\text{Sn}_{1.55}$	2.020(10)	+0.030(10)	470(10)	20(5)	0.001
$\text{LaSn}_3$	2.010(10)	+0.020(10)	140(5)	19(1)	0.004

Tabela 4.3: Parâmetros experimentais para  $\text{Gd}^{3+}$  diluído em  $\text{Ce}_{1-y}\text{Gd}_y\text{In}_{3-x}\text{Sn}_x$ .

$\text{Gd}^{3+}$ em	$g$	$\Delta g$	$a$ [Oe]	$b$ [Oe/K]	$y$	$\gamma$ [mJ/mol K <sup>2</sup> ]	$\chi_e$ [10 <sup>-3</sup> emu/mol]
$\text{CeIn}_3$	1.970(5)	-0.023(5)	120(5)	1(1)	0.004	130 <sup>a</sup>	2.6(1)
$\text{CeIn}_{2.35}\text{Sn}_{0.65}$	2.030(10)	+0.035(10)	820(25)	15(5)	0.005	750(50) <sup>b</sup>	2.4(1)
$\text{CeIn}_{1.55}\text{Sn}_{1.45}$	2.135(10)	+0.140(10)	650(60)	30(5)	0.005	250(20) <sup>b</sup>	2.4(1)
$\text{CeSn}_3$	2.020(10)	+0.027(5)	150(5)	16(1)	0.004	73 <sup>b</sup>	2.0(2)

<sup>a</sup> Ref. [42]; <sup>b</sup> Ref. [50].

## 4.4 Análise dos resultados

A seguir expomos as análises dos resultados experimentais apresentados na seção anterior, separadas em subseções por sistema investigado. Toda análise feita está baseada nos conceitos tratados no capítulo 2, especialmente utilizando-se as equações da subseção 2.8.3 .

### 4.4.1 Análise do $\text{Gd}^{3+}$ em $\text{LaIn}_{3-x}\text{Sn}_x$

Para facilitar a leitura, esta subseção está organizada por composto de lantânio estudado.

## Gd<sup>3+</sup> em LaIn<sub>3</sub>

Para o composto LaIn<sub>3</sub>, utilizando a Eq. 2.35 com os dados de  $\gamma = 6.3$  mJ/(mol K<sup>2</sup>) e de  $\lambda = 0.55(5)$  [42, 68], calculamos  $\eta_F = 0.8(1)$  estados/(eV mol spin). Estudos de ressonância magnética nuclear (NMR) em LaIn<sub>3</sub> e em outros compostos do tipo LaT<sub>3</sub> (T = Sn, In, Pb, Tl, etc.) [66, 68, 72, 73] indicaram que as interações de troca elétron-elétron são desprezíveis e, portanto,  $\alpha = 0$  e  $K(\alpha) = 1$ , nesses materiais.

Como primeira aproximação, para o material La<sub>0.998</sub>Gd<sub>0.002</sub>In<sub>3</sub>, vamos assumir que  $\langle J_{fs}(q) \rangle_F^{1/2} = J_{fs}$  e, portanto, analisaremos a Eq. 2.52. Usando o valor de  $g$  do Gd<sup>3+</sup> em isolantes, 1.993(1) [33] e o medido experimentalmente,  $g = 2.020(5)$  (Fig. 4.13), para o composto La<sub>0.998</sub>Gd<sub>0.002</sub>In<sub>3</sub>, obtemos  $\Delta g \simeq 27(5) \times 10^{-3}$ . Com esse deslocamento de  $g$  e  $\pi k_B / g \mu_B = 2.34 \times 10^4$  Oe/K, a Eq. 2.52 prediz um alargamento térmico  $b \approx 17(5)$  Oe/K, muito próximo ao medido,  $b = 16(1)$  Oe/K (Fig. 4.17 e Tabela 4.2) e, por isso, as aproximações feitas, de que a relaxação não depende de  $q$  e que é via uma única banda tipo  $s$ , são válidas para esse composto.

Com os dados acima, podemos calcular a partir da Eq. 2.53 os parâmetros de troca  $J_{fs}$  para o Gd<sup>3+</sup> em LaIn<sub>3</sub> e assim encontramos  $J_{fs} = 33(5)$  meV (ver Tabela 4.4).

## Gd<sup>3+</sup> em LaIn<sub>2.20</sub>Sn<sub>0.80</sub>

Sabendo que a densidade de estados para LaIn<sub>2.20</sub>Sn<sub>0.80</sub> é muito próxima ao do composto LaIn<sub>3</sub>, temos que  $\eta_F = 0.8(1)$  estados/(eV mol spin) (Fig. 4.7).

No La<sub>0.996</sub>Gd<sub>0.004</sub>In<sub>2.20</sub>Sn<sub>0.80</sub>,  $\Delta g \simeq 20(10) \times 10^{-3}$ , que pela Eq. 2.52 calcula-se  $b \approx 10(10)$  Oe/K, que está próximo, dentro do erro, de  $b = 15(2)$  Oe/K encontrado experimentalmente (Figs. 4.18, 4.14 e Tabela 4.2). Portanto, considerando os erros experimentais, o modelo de uma única banda sem dependência de  $q$  pode ser usado na análise da ressonância nesse material, como no caso do Gd<sup>3+</sup> em LaIn<sub>3</sub> visto acima. Logo, da Eq. 2.53, encontramos  $J_{fs} = 32(6)$  meV (ver Tabela 4.4).

## Gd<sup>3+</sup> em LaIn<sub>1.45</sub>Sn<sub>1.55</sub>

A densidade de estados da amostra La<sub>0.999</sub>Gd<sub>0.001</sub>In<sub>1.45</sub>Sn<sub>1.55</sub> é  $\eta_F = 0.9(1)$  estados/(eV mol spin) (Fig. 4.7) e o valor  $\Delta g \simeq 30(10) \times 10^{-3}$  observado está relacionado com uma taxa de Korringa  $b = 20(15)$  Oe/K, via Eq. 2.52, muito próxima ao alargamento térmico visto experimentalmente,

$b = 20(5)$  Oe/K (Figs. 4.19, 4.15 e Tabela 4.2). Consequentemente, uma análise usando uma única banda é válida, procedimento já utilizado para os compostos descritos acima. Da Eq. 2.53 encontramos  $J_{fs} = 32(8)$  meV (ver Tabela 4.4).

### **Gd<sup>3+</sup> em LaSn<sub>3</sub>**

Da Eq. 2.25, sabendo que o composto LaSn<sub>3</sub> possui  $\gamma = 11.7$  mJ/(mol K<sup>2</sup>) e  $\lambda = 0.80(5)$  [68,70], obtemos  $\eta_F = 1.4(1)$  estados/(eV mol spin).

A taxa de Korringa e o  $\Delta g$  encontrados experimentalmente para o La<sub>0.996</sub>Gd<sub>0.004</sub>Sn<sub>3</sub> são 19(1) Oe/K e  $20(10) \times 10^{-3}$ , respectivamente (Figs. 4.20, 4.16 e Tabela 4.2). Da Eq. 2.52 temos que  $b \approx 10(10)$  Oe/K, ou seja, respeitando os erros experimentais, efeitos de múltiplas bandas e a dependência da interação de troca com  $q$  podem ser desprezadas. Assim, calculamos  $J_{fs} = 20(2)$  meV (ver Tabela 4.4).

É interessante comparar o parâmetro de troca  $J_{fs}$  obtido no experimento de ESR e o obtido pela dependência de  $T_c$  pela adição de impurezas magnéticas de Gd<sup>3+</sup>,  $\Delta T_c/\Delta c$ . Da teoria de Abrikosov-Gorkov [28] temos que:

$$\left| \frac{\Delta T_c}{\Delta c} \right| = \frac{\pi^2}{8k_B} J_{fs}^2 \eta_F (g_J - 1)^2 J(J + 1), \quad (4.1)$$

onde  $g_J$  é o fator de Landé (Eq. 2.6).

O valor de  $\Delta T_c/\Delta c = -1.25(3)$  K/% (Fig. 4.8) foi obtido na literatura [71] e quando usado na Eq. 4.1 prediz um valor de  $J_{fs} \approx 20$  meV, de acordo com o obtido por ESR (ver Tabela 4.4). Esse resultado prova microscopicamente o caráter convencional da supercondutividade no LaSn<sub>3</sub> e também corrobora que o mecanismo de relaxação da ressonância do íon de Gd<sup>3+</sup> nesse composto é via uma única banda, no caso a banda de condução tipo  $s$ .

### **4.4.2 Análise do Gd<sup>3+</sup> em CeIn<sub>3-x</sub>Sn<sub>x</sub>**

Para facilitar a leitura, esta subsecção está organizada por composto de cério estudado.

## Gd<sup>3+</sup> em CeIn<sub>3</sub>

O composto CeIn<sub>3</sub> possui  $\gamma = 130$  mJ/(mol K<sup>2</sup>) [42] e da Eq. 2.25 calculamos  $\eta_F = 28(2)$  estados/(eV mol spin). Do mesmo modo que para os compostos de La, as interações de troca elétron-elétron não serão consideradas nas análises de todos os materiais do sistema CeIn<sub>3-x</sub>Sn<sub>x</sub>.

Assumindo que  $\langle J_{fs}(q) \rangle_F^{1/2} = J_{fs}$ , ao analisarmos a Eq. 2.52 com o valor de  $\Delta g \simeq -23(5) \times 10^{-3}$ , obtemos um alargamento térmico  $b \approx 12(5)$  Oe/K. Esse valor é muito maior que o medido,  $b = 1(1)$  Oe/K (Fig. 4.17 e Tabela 4.3), e, por isso, as aproximações feitas, de que a relaxação não depende de  $q$ , além de que é via uma única banda de condução tipo  $s$ , não são válidas para esse composto.

Nota-se que o valor de  $\Delta g$  é negativo e, portanto, uma interação com uma única banda tipo  $s$  não é plausível, pois como observado no capítulo 2, a constante de troca  $J_{fs}$  é positiva, logo,  $\Delta g > 0$  (Eq. 2.48). Para deslocamentos de  $g$  negativos, há a necessidade de participação de bandas tipo  $p$  ou  $f$  no processo de relaxação, uma vez que  $J_{fp}$  e  $J_{ff} < 0$ . No entanto, como também ressaltado no capítulo 2, múltiplas bandas aumentam a taxa de Korringa, se comparado com o valor de  $b$  obtido a partir da Eq. 2.52 com o valor de  $\Delta g$  experimental. O que não é o caso do comportamento do Gd<sup>3+</sup> em CeIn<sub>3</sub>, pois  $b$  experimental é muito menor que o calculado, o qual indica que há também dependência com  $q$ . Assim, provavelmente, uma análise que contemple múltiplas bandas e interação de troca dependente de  $q$  seja necessária para esse sistema, porém, não há como analisar esses dois fenômenos ao mesmo tempo somente com os dados de ESR.

Contudo, um modo de abordar o problema da ressonância do Gd<sup>3+</sup> em CeIn<sub>3</sub> é considerar que a grande diferença no alargamento térmico de  $\Delta H$ , em relação ao Gd<sup>3+</sup> em LaIn<sub>3</sub>, pode ser devida às peculiaridades do composto de Ce. Como o momento magnético do íon de Ce<sup>3+</sup> é fortemente compensado pelos elétrons de condução, por causa do efeito Kondo, existe uma forte atração Coulombiana no sítio do Ce<sup>3+</sup>. Esse potencial faz com que a densidade de estados local, no sítio do Gd<sup>3+</sup>, decresça e, portanto, a taxa de Korringa diminua (Eq. 2.53), ver Fig. 4.21. Cálculos teóricos corroboram essa idéia, pois mostraram que a taxa de relaxação de spin de um momento magnético bem definido na vizinhança de íons com valência flutuante de fato diminui em relação à taxa de um metal puro [74]. Também, a presença de algumas características de estrutura fina no espectro (Fig. 4.13) sugere uma baixa densidade de estados local no sítio do Gd<sup>3+</sup>. Outra consequência da blindagem do íon de Ce<sup>3+</sup> pelos elétrons de condução é observada na relaxação (Fig. 4.17),

onde o  $\text{Gd}^{3+}$  simplesmente não sente o campo interno causado pela transição antiferromagnética e, portanto, nenhuma mudança na relaxação e nem no campo de ressonância são vistos abaixo de  $T_N = 10$  K.

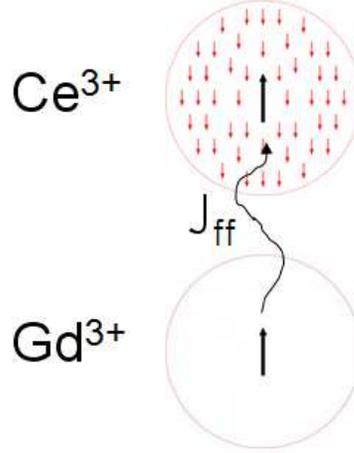


Figura 4.21: Representação esquemática da interação de troca  $J_{ff}$  do  $\text{Gd}^{3+}$  com um íon de  $\text{Ce}^{3+}$ , que tem em seu entorno um alta densidade de elétrons de condução devido ao efeito Kondo, no  $\text{CeIn}_3$ .

Das considerações acima, podemos assumir que a densidade de estados local reduzida, no sítio do  $\text{Gd}^{3+}$ , é devida a elétrons tipo  $f$ , que podem ser dos elétrons localizados dos íons  $\text{Ce}^{3+}$  ou de elétrons de condução que assumem um caráter tipo  $f$ . A interação dos elétrons  $4f$  do  $\text{Gd}^{3+}$  com essa banda  $f$ ,  $J_{ff}$ , é do tipo covalente que é negativa e, assim,  $\Delta g$  também é negativo. Porém, como a taxa de Korringa experimental é muito menor que a calculada, ainda assim essa interação é dependente de  $q$ . Desse modo, podemos calcular uma interação dependente de  $q$  para uma única banda tipo  $f$  e das Eqs. 2.48 e 2.53, adaptadas, temos:

$$\Delta g = J_{ff}(0)\eta_F \quad (4.2)$$

e

$$b = \frac{\pi k_B}{g\mu_B} \langle J_{ff}^2(q) \rangle_F \eta_F^2, \quad (4.3)$$

onde  $J_{ff}(0)$  e  $\langle J_{ff}^2(q) \rangle_F$  são o parâmetro de troca efetivo entre os momentos locais do  $\text{Gd}^{3+}$  e a banda tipo  $f$ , na presença de transferência de momento. Nessas condições, o deslocamento de  $g$

do  $\text{Gd}^{3+}$  mede a polarização ( $q = 0$ ) e  $b$  a taxa de transferência de momento ( $0 \leq q \leq 2k_F$ ) média na superfície de Fermi.

Adotando que a densidade de estados total do  $\text{CeIn}_3$  é toda devida aos elétrons  $4f$ , calculamos a partir da Eq. 4.2 o parâmetro de troca efetivo  $J_{ff}(0) = -0.8(2)$  meV (ver Tabela 4.5). Utilizando o alargamento térmico obtemos  $\langle J_{ff}^2(q) \rangle_F^{1/2} = 0.23(1)$  meV (Eq. 4.3). A razão  $\langle J_{ff}^2(q) \rangle_F^{1/2} / J_{ff}(0) \approx 0.3$  é a mesma encontrada para compostos cúbicos isoestruturais [75, 76].

### **$\text{Gd}^{3+}$ em $\text{CeIn}_{2.35}\text{Sn}_{0.65}$**

Para a dopagem de Sn com  $x = 0.65$ , o sistema encontra-se na vizinhança do QCP. Calculando a densidade de estados para  $\text{CeIn}_{2.35}\text{Sn}_{0.65}$ , do dado do coeficiente de Sommerfeld (Tabela 4.3), temos que  $\eta_F = 160(10)$  estados/(eV mol spin).

No  $\text{Ce}_{0.995}\text{Gd}_{0.005}\text{In}_{2.35}\text{Sn}_{0.65}$ ,  $\Delta g \simeq 35(10) \times 10^{-3}$ , que pela Eq. 2.52 calcula-se  $b \approx 30(20)$  Oe/K, que é da mesma ordem de  $b = 15(5)$  Oe/K encontrado experimentalmente (Figs. 4.18, 4.14 e Tabela 4.3). Portanto, levando em conta os erros experimentais, consideramos o modelo de uma única banda sem dependência de  $q$  na análise da ressonância nesse material. Logo, da Eq. 2.53 encontramos  $J_{fs} = 0.16(5)$  meV (ver Tabela 4.5).

### **$\text{Gd}^{3+}$ em $\text{CeIn}_{1.55}\text{Sn}_{1.45}$**

A densidade de estados calculada para a amostra com  $x = 1.45$  é  $\eta_F = 53(4)$  estados/(eV mol spin). O valor  $\Delta g \simeq 140(10) \times 10^{-3}$  observado para  $\text{La}_{0.995}\text{Gd}_{0.005}\text{In}_{1.55}\text{Sn}_{1.45}$  está relacionado com uma taxa de Korringa  $b \simeq 500(100)$  Oe/K, via Eq. 2.52. Esse valor é muito maior que o alargamento térmico visto experimentalmente,  $b = 30(5)$  Oe/K (Figs. 4.19, 4.15 e Tabela 4.3). Consequentemente, uma análise usando uma única banda sem dependência de transferência de momento não é válida e, portanto, nesse caso  $\langle J_{fs}(q) \rangle_F^{1/2} \neq J_{fs}$ .

Assim, na análise dos dados de ressonância deverão ser usadas as Eqs. 2.48 e 2.49. Dessa forma, encontramos  $J_{fs}(0) = 2.6(2)$  meV e  $\langle J_{fs}^2(q) \rangle_F^{1/2} = 0.7(1)$  meV (ver Tabela 4.5). Como para o  $\text{Gd}^{3+}$  em  $\text{CeIn}_3$ , a razão  $\langle J_{fs}^2(q) \rangle_F^{1/2} / J_{fs}(0) \approx 0.3$ .

## Gd<sup>3+</sup> em CeSn<sub>3</sub>

Sabendo que o composto CeSn<sub>3</sub> possui  $\gamma = 73 \text{ mJ}/(\text{mol K}^2)$  (Tabela 4.3), obtemos  $\eta_F = 16(1)$  estados/(eV mol spin). A taxa de Korringa e o  $\Delta g$  encontrados experimentalmente para o Ce<sub>0.996</sub>Gd<sub>0.004</sub>Sn<sub>3</sub> são 15(1) Oe/K e  $27(5) \times 10^{-3}$ , respectivamente (Figs. 4.20, 4.16 e Tabela 4.3). Da Eq. 2.52 temos que  $b \approx 17(5)$  Oe/K, ou seja, efeitos de múltiplas bandas e a dependência da interação de troca com  $q$  podem ser desprezadas. Assim, calculamos  $J_{fs} = 1.7(1)$  meV (ver Tabela 4.5).

### 4.4.3 Resumo das análises experimentais

As tabelas 4.4 e 4.5, a seguir, apresentam os principais parâmetros calculados a partir das análises dos dados experimentais obtidos no estudo do Gd<sup>3+</sup> diluído nos sistemas LaIn<sub>3-x</sub>Sn<sub>x</sub> e CeIn<sub>3-x</sub>Sn<sub>x</sub>, respectivamente.

Tabela 4.4: Parâmetros calculados para Gd<sup>3+</sup> diluído em LaIn<sub>3-x</sub>Sn<sub>x</sub>.

Gd <sup>3+</sup> em	$\eta_F$ [estados/(eV mol spin)]	ESR	SC
		$J_{fs}$ [meV]	$J_{fs}$ [meV]
LaIn <sub>3</sub>	0.8(1)	33(5)	
LaIn <sub>2.2</sub> Sn <sub>0.8</sub>	0.8(1) <sup>a</sup>	32(6)	
LaIn <sub>1.45</sub> Sn <sub>1.55</sub>	0.9(1) <sup>a</sup>	32(8)	
LaSn <sub>3</sub>	1.4(1)	20(2)	≈20

<sup>a</sup> Ref. [68]

Tabela 4.5: Parâmetros calculados para Gd<sup>3+</sup> diluído em CeIn<sub>3-x</sub>Sn<sub>x</sub>.

Gd <sup>3+</sup> em	$\eta_F$ [estados/(eV mol spin)]	$J_{fs}$ [meV]	$\langle J_{fs}^2(q) \rangle_F^{1/2}$	$ J_{ff} $	$\langle J_{ff}^2(q) \rangle_F^{1/2}$
			[meV]	[meV]	[meV]
CeIn <sub>3</sub>	28(2)			0.8(2)	0.23(1)
CeIn <sub>2.35</sub> Sn <sub>0.65</sub>	160(10)	0.16(5)			
CeIn <sub>1.55</sub> Sn <sub>1.45</sub>	53(4)	2.6(2)	0.7(1)		
CeSn <sub>3</sub>	16(1)	1.7(1)			

## 4.5 Discussão dos resultados e conclusões

As Figs. 4.22, 4.23 e 4.24 resumem alguns parâmetros experimentais e calculados, obtidos para a ressonância do  $Gd^{3+}$  nos sistemas  $LaIn_{3-x}Sn_x$  e  $CeIn_{3-x}Sn_x$ .

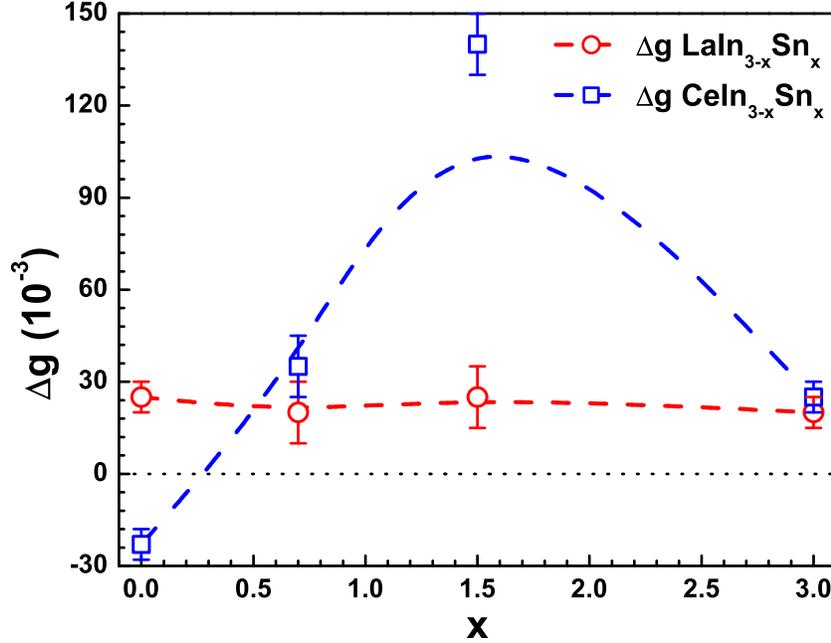


Figura 4.22: Deslocamento de  $g$ ,  $\Delta g$ , em função da dopagem de Sn,  $x$ , para os sistemas  $LaIn_{3-x}Sn_x$  e  $CeIn_{3-x}Sn_x$ . As linhas tracejadas são guias para os olhos.

Observa-se que o deslocamento de  $g$  (Fig. 4.22) e a taxa de Korringa (Fig. 4.23) no sistema  $LaIn_{3-x}Sn_x$  não são alterados pela dopagem com o Sn e, das análises dos resultados experimentais, na seção anterior, percebemos que a relaxação da ressonância do  $Gd^{3+}$  nesses compostos ocorre para uma única banda de condução tipo  $s$ , independente da transferência de momento. Dessas análises, extraímos os valores das constantes de troca  $J_{fs}$ , que tende a diminuir com a substituição do In por Sn (Fig. 4.24).

Para o sistema  $CeIn_{3-x}Sn_x$  a evolução do comportamento da ressonância do  $Gd^{3+}$  com a dopagem de Sn não é tão simples, quanto do sistema de referência, e nossa interpretação é que nesse caso, as interessantes peculiaridades que aparecem no diagrama de fases do sistema (Fig. 4.2) se apresentam também nas medidas de ESR. Como visto para  $x = 0$  ressonância do  $Gd^{3+}$  relaxa para uma banda ou elétron tipo  $f$ , pois nesse composto o elétron  $4f$  exibe um comportamento tipo localizado, que faz com que, devido ao efeito Kondo, haja um grande potencial atrativo para

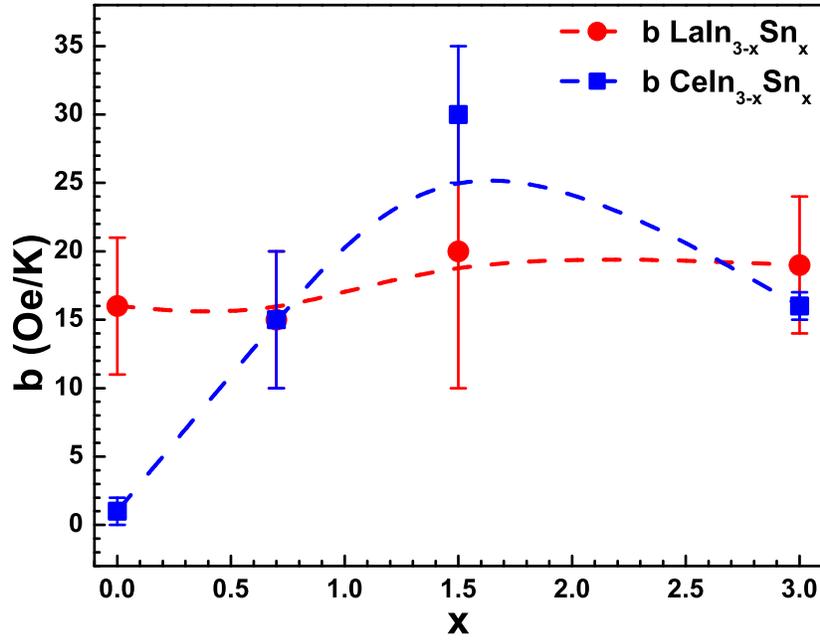


Figura 4.23: Taxa de Korringa,  $b$ , em função da dopagem de Sn,  $x$ , para os sistemas  $\text{LaIn}_{3-x}\text{Sn}_x$  e  $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$ . As linhas tracejadas são guias para os olhos.

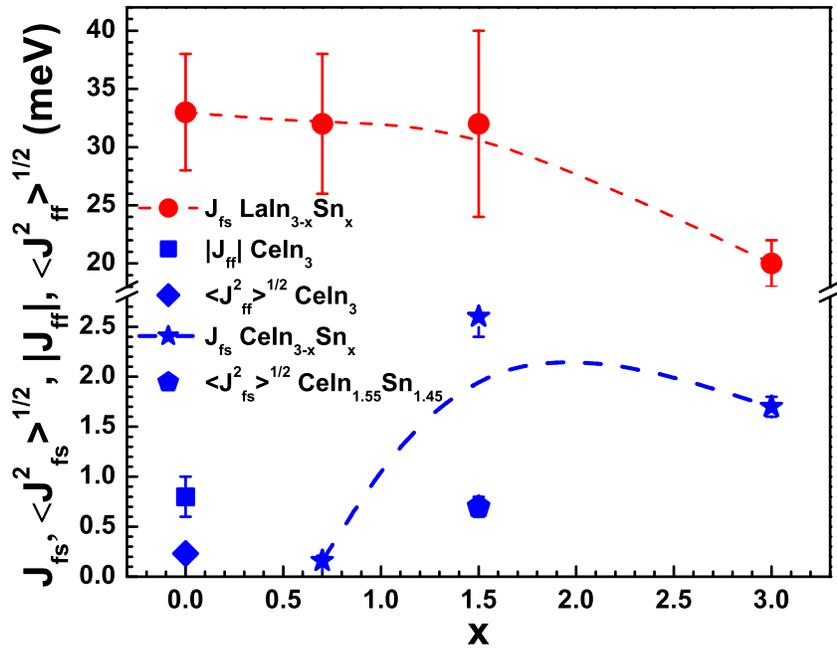


Figura 4.24: Constante de troca,  $J_{fi}$ , em função da dopagem de Sn,  $x$ , para os sistemas  $\text{LaIn}_{3-x}\text{Sn}_x$  e  $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$ . As linhas tracejadas são guias para os olhos.

os elétrons de condução, desfavorecendo a interação de troca do  $\text{Gd}^{3+}$  com a banda de condução. Também observou-se que essa interação  $J_{ff}$  é dependente da transferência de momento. Na vizinhança do QCP,  $x = 0.65$ , a ressonância assume um caráter parecido com a do composto não magnético, onde a relaxação é devida a uma única banda tipo  $s$  sem dependência de  $q$ , porém o valor de  $J_{fs}$  é duas ordens de grandeza menor. É importante ressaltar a diferença do momento  $4f$  do  $\text{Ce}^{3+}$  que antes do QCP é localizado e ordena magneticamente e depois tem um caráter deslocado, pois dessa forma é possível entender porque a interação de troca do  $\text{Gd}^{3+}$  muda de  $J_{ff}$  para  $J_{fs}$ . Os elétrons  $4f$  no  $\text{CeIn}_3$  são localizados e ao se dopar com Sn o sistema é levado ainda mais para um comportamento do tipo HF, conforme o diagrama de Doniach, fazendo com que se tornem cada vez mais itinerantes. Uma vez deslocalizados, esses elétrons adquirem propriedades como as de uma banda tipo  $s$ . Isso é exatamente o que as medidas de ESR do  $\text{Gd}^{3+}$  estão sondando no sistema, a deslocalização dos elétrons  $4f$  no QCP e sugerindo que, diferentemente do que se havia proposto [51, 52], o QCP nesse sistema é do tipo local. Porém, experimentos com outras dopagens perto do QCP são necessários para verificar mais detalhadamente a natureza local do QCP.

O posterior aumento na substituição do In pelo Sn nos materiais  $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$  não alteram o processo de relaxação da ressonância do  $\text{Gd}^{3+}$ , que continua sendo para uma única banda de condução tipo  $s$  e o valor da constante de troca  $J_{fs}$  aumenta, conforme esperado, pois o elétron  $4f$  torna-se cada vez mais itinerante aumentando a sobreposição de sua função de onda com os elétrons localizados do  $\text{Gd}^{3+}$  (Fig. 4.24). Para  $x = 1.45$  a interação de troca é dependente da transferência de momento, o que indica que a superfície de Fermi não é isotrópica e essa dependência pode estar relacionada com uma anisotropia observada na hibridização  $s$ - $f$  no composto  $\text{CeIn}_1\text{Sn}_2$  [77], uma composição próxima a  $x = 1.45$ . No  $\text{CeSn}_3$  o valor de  $J_{fs}$  diminui pouco em relação ao  $\text{CeIn}_{1.55}\text{Sn}_{1.45}$  possivelmente devido ao efeitos de valência intermediária.

Portanto, experimentos de ESR de  $\text{Gd}^{3+}$  no sistema  $\text{LaIn}_{3-x}\text{Sn}_x$  foram analisados com um modelo de uma única banda (tipo  $s$ ) e sem dependência em  $q$ . Para  $\text{Gd}^{3+}$  no sistema  $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$ , quando  $x = 0$  a interação é com uma única banda, com dependência em  $q$ , e como os elétrons  $4f$  do Ce se mantêm localizados, mais com a presença do efeito Kondo, a relaxação do  $\text{Gd}^{3+}$  é para uma banda tipo  $f$ . A partir do QCP os elétrons  $4f$  do Ce se hibridizam e a relaxação do  $\text{Gd}^{3+}$  adquire as características de uma relaxação via uma única banda tipo  $s$ .

Os resultados e análises para os compostos com  $x = 0$ ,  $\text{CeIn}_3$  e  $\text{LaIn}_3$ , podem ser também

encontrados no artigo “Electron spin resonance of  $Gd^{3+}$  in the antiferromagnetic heavy fermion  $CeIn_3$  and its reference compound  $LaIn_3$ ”, no periódico *Physica B*, volume 404, página 2995, do ano de 2009. Um outro artigo mais completo contendo os resultados e análises para todos os valores de  $x$  estudados, conforme apresentado neste capítulo, está em preparação.

# Capítulo 5

## Propriedades magnéticas, térmicas e de transporte do sistema $\text{CeIn}_{3-x}\text{Cd}_x$

O estudo do sistema  $\text{CeIn}_{3-x}\text{Cd}_x$  apresentado neste capítulo foi desenvolvido durante o período do doutorado sanduíche, realizado na University of California, Irvine (UCI), EUA, sob supervisão do Prof. Dr. Zachary Fisk.

Este capítulo possui cinco seções. A primeira seção apresenta o nosso objetivo e uma introdução ao sistema estudado. Na seção seguinte são descritos os procedimentos experimentais. Na terceira e quarta seções expomos os resultados e as análises e discussões dos resultados, respectivamente. A quinta seção finaliza o capítulo com as conclusões.

### 5.1 Introdução

O objetivo do estudo no sistema  $\text{CeIn}_{3-x}\text{Cd}_x$  foi comparar com os resultados de ressonância de spin eletrônico (ESR) com os obtidos para o sistema  $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$ , descritos no capítulo anterior. Porém, diferentemente do sistema  $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$ , onde diversos trabalhos prévios já haviam explorado as varias regiões do diagrama de fases ( $0 \leq x \leq 3$ ), no caso do  $\text{CeIn}_{3-x}\text{Cd}_x$  não havia nenhuma pesquisa reportada para  $x \neq 0$ . Desse modo, antes de podermos realizar o estudo de ESR havia, primeiramente, a necessidade de se caracterizar macroscopicamente o sistema  $\text{CeIn}_{3-x}\text{Cd}_x$ , cujo resultados estão expostos neste capítulo.

Como visto no capítulo anterior, o composto  $\text{CeIn}_3$  é um férmion pesado antiferromagnético

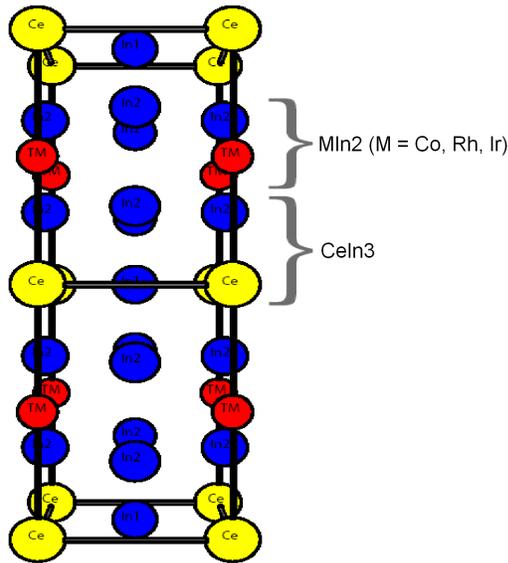


Figura 5.1: Estrutura cristalina dos compostos  $\text{CeMIn}_5$  ( $M = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$ ).

( $T_N = 10$  K) que pertence à família de compostos binários de Ce, com estrutura cúbica do tipo  $\text{AuCu}_3$ . Ao dopar  $\text{CeIn}_3$  com Sn a transição antiferromagnética decresce e, para  $x_{\text{Sn}} \sim 0.7$ ,  $T_N \rightarrow 0$  [50], onde há evidência de um ponto crítico quântico (QCP) [51]. Com o aumento de  $x_{\text{Sn}}$  o sistema passa a ter um comportamento de valência intermediária [41].

A substituição do In por Cd é equivalente a uma dopagem com buracos, em oposição à dopagem com elétrons com Sn. A dopagem com Cd em compostos tetragonais relacionados  $\text{CeMIn}_5$  ( $M = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$ ) apresentou resultados interessantes. A estrutura cristalina dos materiais  $\text{CeMIn}_5$  pode ser vista na Fig. 5.1, onde se observa que há planos de  $\text{CeIn}_3$  intercalados por planos de  $\text{MIn}_2$ . Nesses compostos, poucos por cento de Cd suprimem o estado supercondutor em favor de um estado antiferromagnético no  $\text{CeCoIn}_5$  e  $\text{CeIrIn}_5$ , enquanto  $T_N$  no  $\text{CeRhIn}_5$  tem uma evolução não monotônica com a dopagem (ver Fig. 5.2) [78]. Outro aspecto interessante é que o efeito da dopagem com Cd pode ser revertido pela aplicação de uma pressão externa [78], embora a variação do volume da rede cristalina devido ao Cd seja pequena. Também, medidas de ressonância magnética nuclear (NMR - *nuclear magnetic resonance*) em  $\text{CeCoIn}_5$  dopado com Cd sugeriram que o Cd aumenta as correlações antiferromagnéticas localmente, entre os íons de Ce vizinhos [79]. Ainda é um mistério como essas gotículas antiferromagnéticas podem percolar mesmo com um nível de dopagem de poucos por cento.

Recentemente, as propriedades magnéticas de outros compostos tetragonais relacionados  $\text{Ce}_2\text{MIn}_8$  ( $M = \text{Rh}, \text{Ir}$ ) dopados com Cd também foram estudados. Nesses cristais, dois planos de  $\text{CeIn}_3$  são intercalados por um plano de  $\text{MIn}_2$ . Assim como nos materiais  $\text{CeMIn}_5$ , (1-1-5)s, a

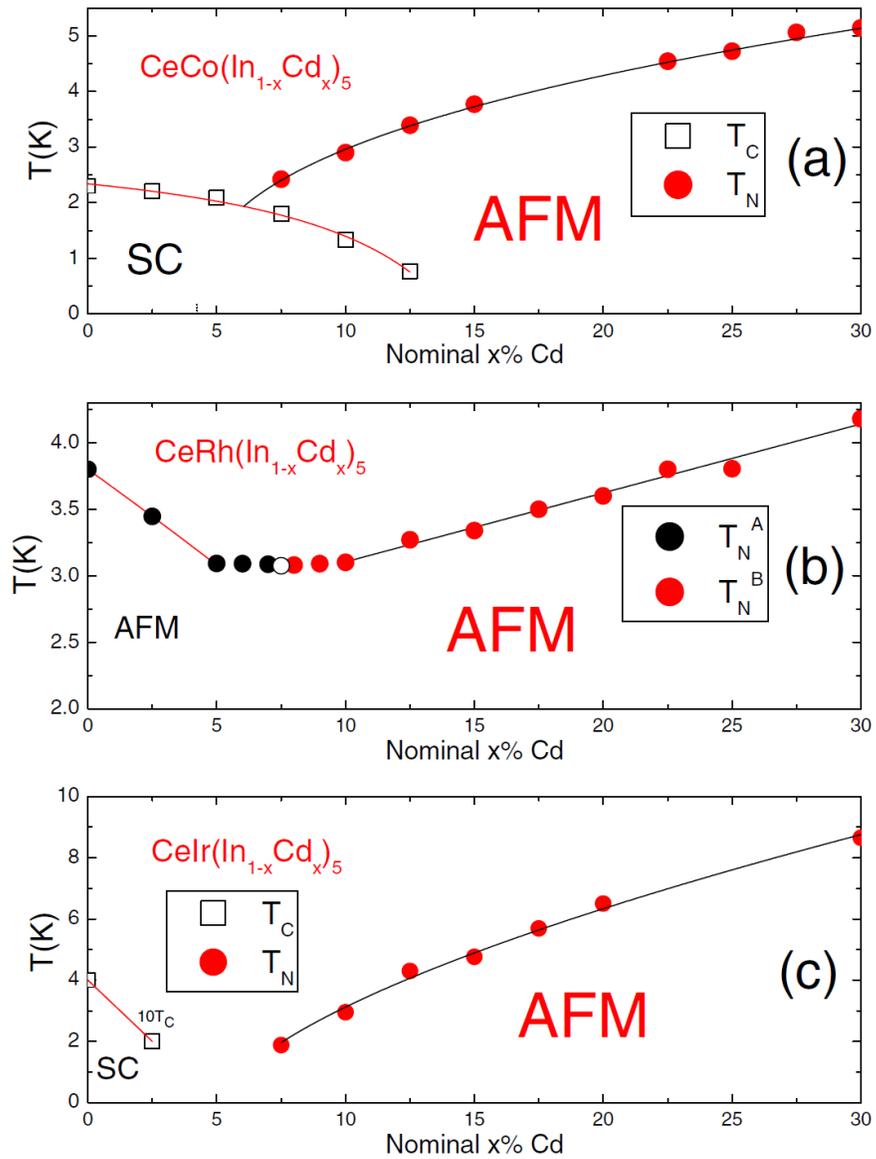


Figura 5.2: Dependências das temperaturas de transições supercondutoras  $T_c$  e antiferromagnéticas  $T_N$  com  $x$ , onde  $x$  é a concentração nominal de Cd em: (a)  $\text{CeCoIn}_{5-x}\text{Cd}_x$ , (b)  $\text{CeRhIn}_{5-x}\text{Cd}_x$ , e (c)  $\text{CeIrIn}_{5-x}\text{Cd}_x$ . Figura extraída da referência [78].

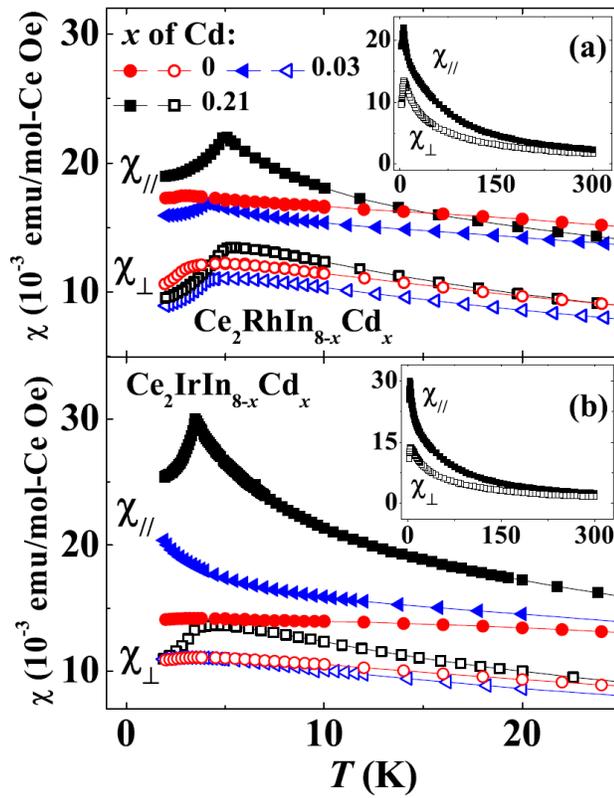


Figura 5.3: Dependência da susceptibilidade magnética em função da temperatura, para baixas temperaturas, de monocristais de: (a)  $\text{Ce}_2\text{RhIn}_{8-x}\text{Cd}_x$  e (b)  $\text{Ce}_2\text{IrIn}_{8-x}\text{Cd}_x$ . Figura extraída da referência [80].

substituição do In por Cd nos  $\text{Ce}_2\text{MIn}_8$ , (2-1-8)s, revelou um aumento da temperatura de ordem antiferromagnética de  $T_N = 2.8$  K ( $x = 0$ ) para  $T_N = 4.8$  K ( $x = 0.21$ ) em  $\text{Ce}_2\text{RhIn}_{8-x}\text{Cd}_x$  e induziu uma ordem antiferromagnética de longo alcance com  $T_N = 3.8$  K ( $x = 0.21$ ) em  $\text{Ce}_2\text{IrIn}_{8-x}\text{Cd}_x$  (ver Fig. 5.3). Portanto, confirmando que a dopagem com Cd favorece as correlações antiferromagnéticas [80].

Os nossos resultados para o sistema cúbico  $\text{CeIn}_{3-x}\text{Cd}_x$  são apresentados a seguir.

## 5.2 Detalhes Experimentais

Monocristais de  $\text{CeIn}_{3-x}\text{Cd}_x$  foram crescidos a partir do método de fluxo metálico, com uma razão molar de 1:20(1-x):20x (Ce:In:Cd). O tratamento térmico utilizado foi aquecer os reagentes a 200 °C/h até 1100 °C, onde permaneceram por 2h, e lentamente resfriar a uma taxa de 5 °C/h até 650 °C. O excesso de fluxo de In:Cd foi removido mecanicamente por centrifugação.

Medidas de espectroscopia por energia dispersiva (EDS - *energy dispersive X-ray spectroscopy*) determinaram as concentrações reais de Cd nas amostras, que se mostraram aproximadamente

dez vezes menor que as nominais, de acordo com o encontrado para os compostos tetragonais relacionados (1-1-5)s e (2-1-8)s.

As medidas de susceptibilidade magnética foram feitas com  $H = 1$  T de 1.8 a 400 K utilizando um magnetômetro VSM-SQUID (Quantum Design). Os dados de calor específico e resistividade elétrica foram obtidos utilizando-se uma plataforma PPMS-9 da Quantum Design.

### 5.3 Resultados Experimentais

A Tabela 5.1 mostra os resultados experimentais para a concentração real de Cd  $x$  e o parâmetro de rede cúbico  $a$ , obtidos por EDS e difração de raios X, respectivamente. Observa-se que não se obteve sucesso em crescer amostras com dopagens de Cd maior que 12%, devido ao fato que o composto  $CeCd_3$  não cristaliza na estrutura tipo  $AuCu_3$  e, portanto, o excesso de Cd no fluxo levava a formação de fases secundárias, como o  $CeCd_{11}$ .

Tabela 5.1: Parâmetros experimentais do sistema em  $CeIn_{3-x}Cd_x$ .

$x$	$a$ [Å]	$T_N$ [K]	$\theta_{CW}$ [K]	$\mu_{eff}$ [ $\mu_B$ ]
0	4.690(5)	10.0(2)	-56(2)	2.7(1)
0.06(1)	4.690(10)	9.5(2)	-50(2)	2.7(1)
0.07(1)	4.690(10)	9.1(2)	-56(2)	2.6(1)
0.09(1)	4.690(10)	8.1(2)	-53(2)	2.6(1)
0.15(1)		7.1(2)	-50(2)	2.7(1)
0.22(1)	4.690(10)	6.7(2)	-49(2)	2.6(1)
0.25(1)	4.690(10)	6.4(2)	-58(2)	2.7(1)
0.36(1)	4.690(10)	6.0(2)	-56(2)	2.7(1)

As temperaturas de transições antiferromagnéticas  $T_N$ , os parâmetros de Curie-Weiss,  $\theta_{CW}$ , e os momentos efetivos,  $\mu_{eff}$ , também são apresentados na Tabela 5.1. Os mesmos foram determinados através de medidas de susceptibilidade magnética,  $\chi$ . A inversa da susceptibilidade,  $\chi^{-1}$ , exposta na Fig. 5.4(a), é linear entre 100 e 400 K para todas as concentrações e, da inclinação, obtém-se que o momento efetivo é bastante próximo ao valor teórico para o íon  $Ce^{3+}$  ( $2.54\mu_B$ ). Os valores de  $\theta_{CW}$  são negativos, indicando correlações antiferromagnéticas, e não variam muito com a dopagem. A transição antiferromagnética em  $T_N$  é caracterizada por um pico na susceptibilidade, como visto na Fig. 5.4(b), que decresce com o aumento da concentração de Cd. O aumento da susceptibilidade

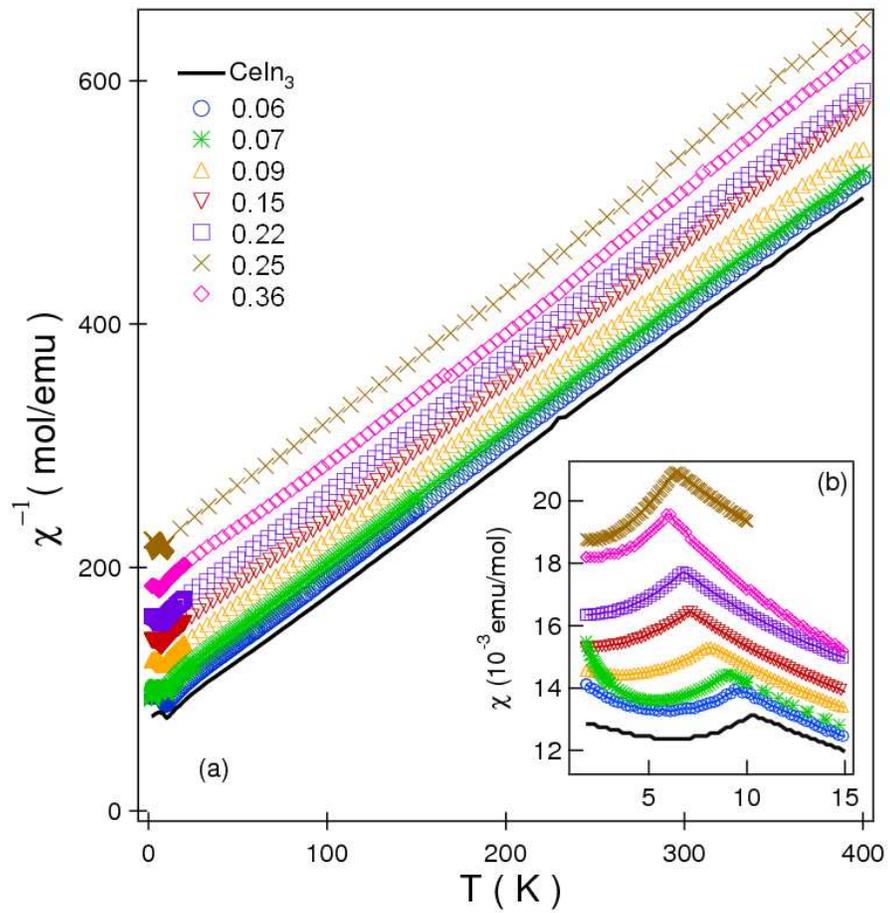


Figura 5.4: (a) Inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura dos monocristais do sistema  $\text{CeIn}_{3-x}\text{Cd}_x$ . Os dados foram transladados verticalmente para maior clareza. (b) Susceptibilidade em função da temperatura para as mesmas amostras, abaixo de  $T = 15$  K, evidenciando a temperatura de Néel.

abaixo de  $T_N$  para algumas dopagens é muito provavelmente devido a baixas concentrações de impurezas magnéticas.

A Fig. 5.5(a) mostra a dependência com a temperatura do calor específico total ( $C$ ) até 0.5 K em monocristais de  $\text{CeIn}_{3-x}\text{Cd}_x$ . O composto análogo não magnético  $\text{LaIn}_3$  também foi medido para comparação. A transição antiferromagnética é marcada por um salto em  $C$ , característico de uma transição de segunda ordem. O calor específico eletrônico  $\gamma$  no estado paramagnético é obtido do ajuste linear de  $C/T$  em função de  $T^2$ , no intervalo 11-20 K (Fig. 5.5(b)), onde percebe-se a supressão do valor de  $\gamma$  com o aumento da dopagem de Cd.

A dependência com a temperatura da parte magnética da resistividade elétrica está exposta na Fig. 5.6(a). A contribuição magnética  $\rho_{mag}$  foi obtida pela subtração da contribuição fonônica da resistividade total, assumindo que é a mesma que para o análogo  $\text{LaIn}_3$ :  $\rho_{mag} = \rho - \rho_{\text{LaIn}_3}$ . Um pico característico foi observado em  $T_{max} = 50$  K para  $\text{CeIn}_3$  puro, consistente com medidas prévias [48].

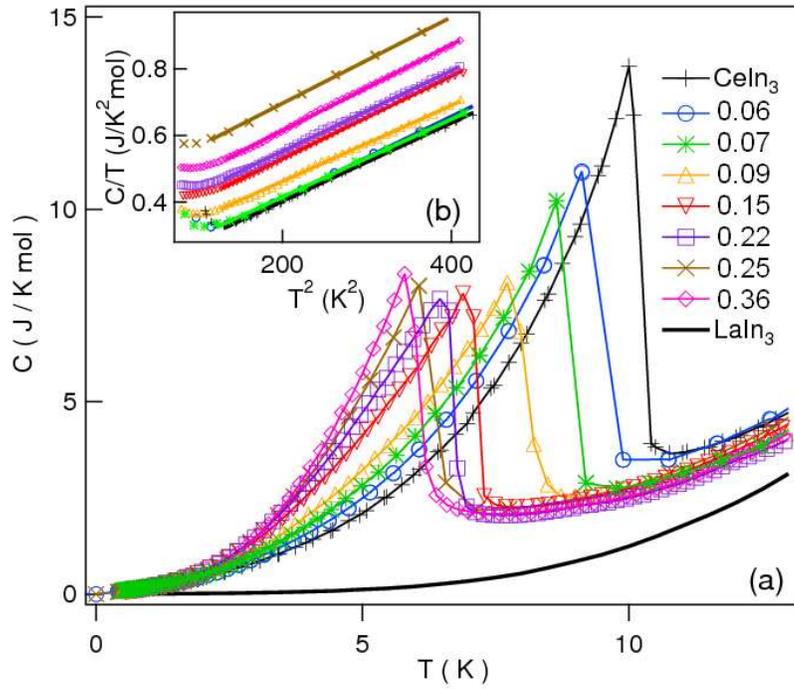


Figura 5.5: (a) Calor específico total em função da temperatura para monocristais de  $\text{CeIn}_{3-x}\text{Cd}_x$  no intervalo 0.5-15 K. Também é mostrado o calor específico do  $\text{LaIn}_3$  não magnético. (b) Calor específico dividido pela temperatura em função de  $T^2$  no estado paramagnético. As linhas sólidas representam os ajustes lineares. Os dados foram transladados verticalmente por  $0.05 \text{ J}/(\text{K}^2 \text{ mol})$  para maior clareza.

O  $T_{max}$ , determinado pelo pico na resistividade, em função de  $T_N$  pode ser acompanhado na Fig. 5.6(b), onde se observa um decréscimo com a dopagem de Cd.

## 5.4 Análises e discussões dos resultados

A diminuição de  $T_N$  com o aumento da concentração de Cd indica que o Cd efetivamente substitui o In, porém nenhuma mudança no parâmetro de rede cúbico  $a$  com a dopagem foi observada (ver Tabela 5.1). Esperaria-se que haveria uma contração da rede cristalina com o Cd, pois o Cd é menor que o In, o que de fato foi observado no  $\text{CeCoIn}_5$  dopado com Cd, onde  $a$  diminui sistematicamente [81]. Analogamente,  $a$  aumenta sistematicamente com Sn em  $\text{CeIn}_3$ , conforme esperado, sendo o Sn maior que o In [41].

Em princípio, os dopantes de Cd poderiam capturar um elétron da banda de condução, o que forçaria os íons de  $\text{Ce}^{3+}$  vizinhos doarem seus elétrons  $f$  de modo a manterem a neutralidade eletrônica localmente, que tornaria-os no íon não magnético  $\text{Ce}^{4+}$ . Pelo fato de o momento efetivo, o  $\theta_{CW}$  e o parâmetro de rede, no estado paramagnético, não serem alterados com a dopagem, a ideia

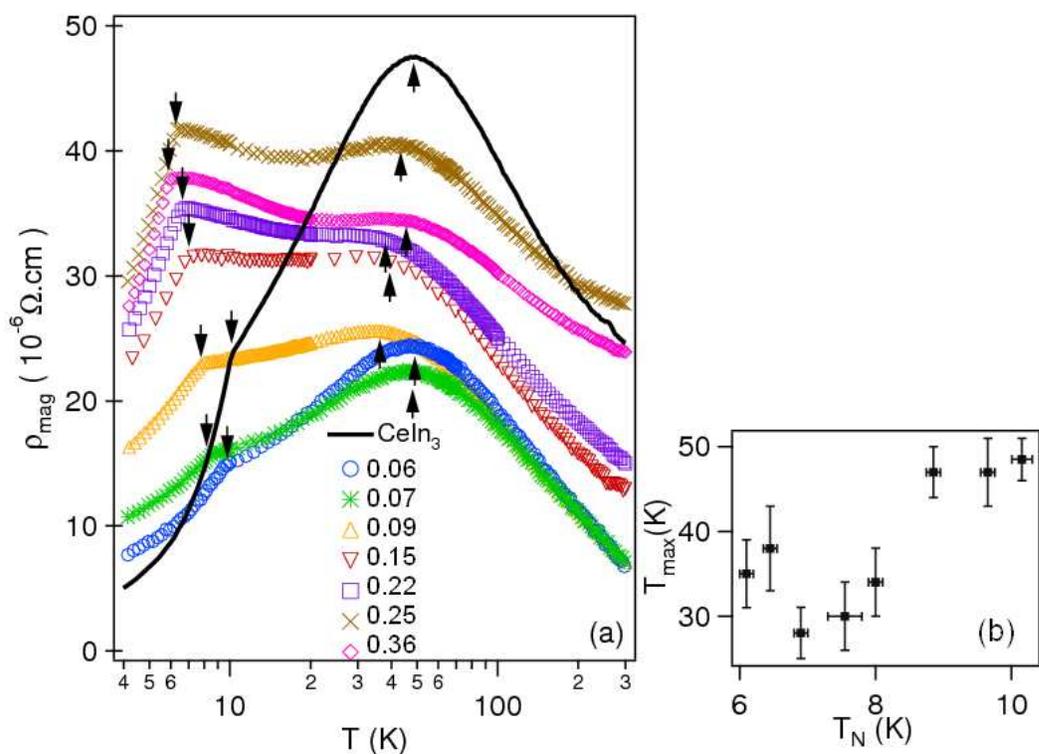


Figura 5.6: (a) Contribuição magnética da resistividade ( $\rho_{mag}$ ) em função da temperatura em monocristais de  $\text{CeIn}_{3-x}\text{Cd}_x$ , no intervalo de 4-350 K, em uma escala semilogarítmica. As flechas para cima e para baixo indicam a posição de  $T_{max}$  e de  $T_N$ , respectivamente. A contribuição magnética foi obtida pela subtração da contribuição fonônica:  $\rho_{mag} = \rho - \rho_{LaIn_3}$ . (b)  $T_{max}$  em função de  $T_N$ .

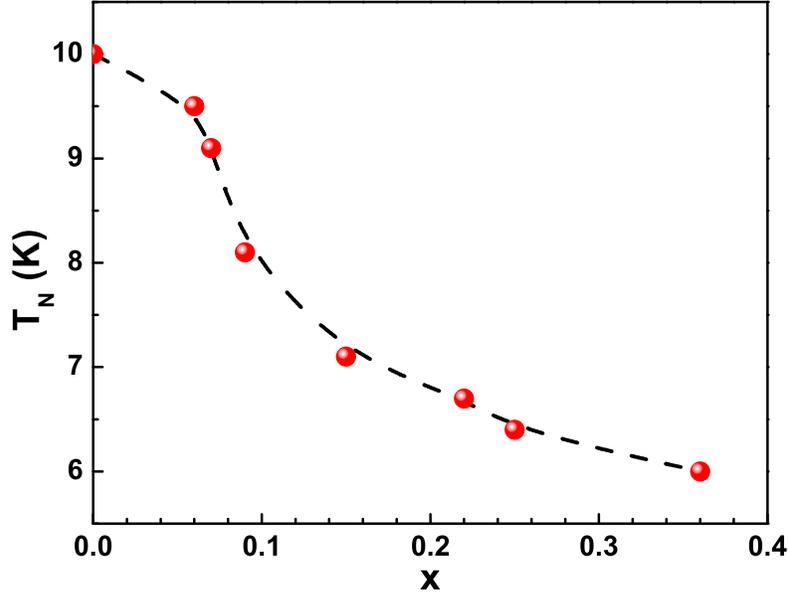


Figura 5.7: Temperatura de transição antiferromagnética  $T_N$  em função da dopagem de Cd.

que o Cd pode estar causando uma mudança de valência no Ce pode ser excluída. Em comparação, como visto no capítulo anterior, a dopagem com Sn causa uma mudança de valência [41].

A supressão de  $T_N$  com a dopagem de Cd no  $\text{CeIn}_3$  (Fig. 5.7) é inesperada pois o Cd aumenta  $T_N$  nos (1-1-5)s e (2-1-8)s [78, 80]. Essa diferença pode decorrer do fato de que nos compostos tetragonais existem dois sítios cristalográficos distintos para o In (ver Fig. 5.1). Foi demonstrado que o momento do Ce é mais hibridizado com o In(2) que está fora do plano de Ce (Fig. 5.1), comparado com o In(1) no plano [82] e, apesar do Cd substituir preferencialmente o In(1) [81], a pequena dopagem no sítio fora do plano é suficiente para aumentar as correlações antiferromagnéticas nos materiais tetragonais. No entanto, como no composto cúbico não há o sítio fora do plano, o favorecimento do antiferromagnetismo não ocorre e, portanto, a diminuição de  $T_N$  pode estar relacionada com mudanças no campo cristalino. A dopagem de Cd pode mudar localmente a simetria do campo cristalino no sítio de Ce, que pode alterar a separação entre o estado fundamental  $\Gamma_7$  e o primeiro estado excitado  $\Gamma_8$ , ou mesmo quebrar a degenerescência do quadrupeto alterando significativamente a temperatura de ordem [83].

Da Fig. 5.5(a) podemos observar que o tamanho do pico no calor específico, relacionado com a transição antiferromagnética, tem uma evolução não monotônica com a dopagem de Cd, onde primeiramente decresce, no intervalo de 0 a 2.2% de Cd, quando então aumenta até a concentração

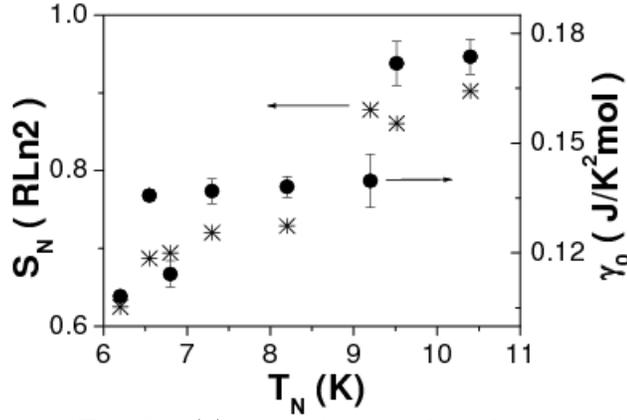


Figura 5.8: Entropia magnética em  $T_N$ ,  $S_N$  (\*), e coeficiente do calor específico eletrônico no estado paramagnético,  $\gamma$  (•), em função da dopagem de  $T_N$  em  $\text{CeIn}_{3-x}\text{Cd}_x$ .

de 12% de Cd. No entanto, a entropia magnética em  $T_N$ , dada por:

$$S_{mag}(T_N) = \int^{T_N} \frac{C - C_{LaIn_3}}{T} dT, \quad (5.1)$$

e diminui monotonicamente com a dopagem (ver Fig. 5.8). Essa perda de entropia com a dopagem não pode ser explicada pela supressão local do antiferromagnetismo em torno das impurezas de Cd, mas pode ser devida a uma blindagem Kondo efetiva maior antes da temperatura de ordem. Pois, se  $T_N$  decrescesse mais rapidamente que  $T_K$ , a entropia magnética na transição seria suprimida simplesmente por causa da blindagem dos momentos do Ce. Como nesse caso o Cd tem muito pouca influência em  $T_K \sim 10$  K [43], porém faz com que  $T_N$  diminua monotonicamente, isso resulta que a blindagem dos momentos de Ce no intervalo  $T_N \leq T \leq T_K$  resulte em uma menor entropia em  $T_N$ .

A supressão do coeficiente do calor específico eletrônico  $\gamma$  com o aumento da dopagem de Cd pode ser vista na Fig. 5.8. Essa diminuição do estado férmion pesado, ao mesmo tempo em que a ordem magnética também é suprimida, sugere que o Cd leva o  $\text{CeIn}_3$  para longe de um ponto crítico quântico (QCP), pois, pelo diagrama de Doniach (Fig. 2.6) um estado paramagnético pesado deveria em princípio emergir com a diminuição do estado antiferromagnético.

## 5.5 Conclusões

Medidas de susceptibilidade magnética, calor específico e resistividade elétrica no sistema  $\text{CeIn}_{3-x}\text{Cd}_x$  mostraram, consistentemente, que a dopagem de Cd suprime o estado antiferro-

magnético, porém sem mudar os momentos magnéticos localizados do Ce, sugerindo que o Cd perturba a ordem de longo alcance. O coeficiente de Sommerfeld é sistematicamente e significativamente suprimido no estado paramagnético, indicando a diminuição da massa efetiva dos portadores induzida pelo Cd. A supressão simultânea da ordem magnética e o estado férmion pesado sugerem que o Cd não está sintonizando o sistema para um QCP.

O estudo apresentado neste capítulo está publicado com o título “Magnetic, thermal, and transport properties of Cd-doped CeIn<sub>3</sub>”, no periódico *Physical Review B*, volume 81, artigo n° 17441, no ano de 2010.

# Capítulo 6

## Efeitos de múltiplas bandas na ressonância de spin eletrônico do $Gd^{3+}$ no composto de valência intermediária $YbAl_3$ e no seu composto de referência $LuAl_3$

Outro estudo, utilizando ressonância de spin eletrônico, realizado nesta Tese foi no sistema férmion pesado cúbico de valência intermediária  $YbAl_3$  e no seu composto de referência  $LuAl_3$ . Nesses sistemas também utilizou-se o íon de  $Gd^{3+}$  como sonda para as medidas espectroscópicas.

O capítulo está dividido em cinco seções, onde na primeira apresentamos uma introdução aos compostos estudados. Os procedimentos experimentais, os resultados e as análises e discussões dos resultados encontram-se nas segunda, terceira e quarta seções, respectivamente. Na quinta seção, finalizamos o capítulo com as conclusões.

### 6.1 Introdução

O íon de  $Yb^{3+}$ , como visto na Tabela 2.2, possui 13 elétrons na camada  $4f$  e por isso pode-se pensar que tem um buraco nessa camada, logo é possível fazer uma analogia com o  $Ce^{3+}$  que tem

um elétron  $4f$ . Assim, com o intuito de comparar as propriedades de férmions pesados cúbicos de Ce, utilizando a técnica de ressonância de spin eletrônico (ESR), realizamos um estudo com um férmion pesado cúbico de Yb. No caso, escolhemos o composto  $\text{YbAl}_3$ , pois no  $\text{YbIn}_3$  e no  $\text{YbSn}_3$ , que seriam mais convenientes para a comparação, são não magnéticos. Assim como o  $\text{CeIn}_3$ , o  $\text{YbAl}_3$  possui a estrutura cúbica tipo  $\text{AuCu}_3$ .

Os compostos do tipo  $\text{RAl}_3$ , onde R é um íon de terra rara, têm sido estudados extensivamente devido às diversas propriedades físicas magnéticas [84, 85], térmicas [86] e eletrônicas [87–90] curiosas que apresentam. Em especial, o  $\text{YbAl}_3$  foi foco de muitos estudos detalhados por causa do fenômeno de valência intermediária encontrado nesse composto, efeito similar ao observado em  $\text{YbAgCu}_4$ ,  $\text{YbCu}_2\text{Si}_2$  e  $\text{CeNi}$  [90–93]. De fato, o comportamento microscópico de sistemas de valência intermediária relacionado com a mudança entre a natureza localizada para a itinerante dos elétrons  $4f$ , em uma rede cristalina densa é um problema interessante e ainda não resolvido na física de sistemas de férmions pesados (HF). O mecanismo fundamental dessa mudança envolve a força do acoplamento Kondo entre um elétron  $f$  e os elétrons de condução [22].

Um entendimento razoável do problema Kondo foi obtido para uma única impureza, como observado no capítulo 2, porém, muitas propriedades dos sistemas concentrados de valência intermediária e HF não são explicadas por esse modelo. Embora uma solução completa para uma rede Kondo ainda não esteja disponível, existem diversas teorias desenvolvidas considerando uma rede periódica de impurezas Kondo [94–96], que consideram o papel da coerência da rede nos modelos. Essa coerência pode ser pensada como um comportamento tipo banda dos elétrons  $4f$  ou que as correlações entre os elétrons  $4f$  ocorrem para todos os sítios da rede, em contraste com o modelo para uma única impureza.

A simplicidade do sistema de valência intermediária  $\text{YbAl}_3$  proporciona uma oportunidade para investigar os modelos de rede de Kondo. Experimentos revelaram que existem duas escalas de energia no composto  $T_K \sim 670$  K e  $T_{coh} \sim 30\text{--}40$  K, a qual determina passagem para o regime tipo líquido de Fermi [97]. Para estabelecer se os efeitos dessas duas escalas de energia observadas são gerais em materiais de valência intermediária necessita-se explorar em detalhes o comportamento microscópico dos elétrons  $4f$  do Yb. Nesse sentido, realizamos o presente estudo de ESR de  $\text{Gd}^{3+}$  diluído no composto  $\text{YbAl}_3$  e no composto de referência isoestrutural não magnético  $\text{LuAl}_3$ .

## 6.2 Detalhes experimentais

Amostras monocristalinas de  $RAl_3$  ( $R = \text{Yb}, \text{Lu}$ ) dopadas com Gd foram sintetizadas a partir do método de fluxo metálico. No crescimento dos monocristais foi utilizado o fluxo de Al. Os materiais de partida (Yb,Lu):Gd:Al foram pesados na proporção 1- $x$ : $x$ :10,  $x$  nominal de 0 e 0.005. Como o Al possui baixa pressão de vapor, os tubos de quartzo estavam sob atmosfera de argônio. As amostras foram sintetizadas seguindo um tratamento térmico de 200 °C/h até atingir 1100 °C, onde permaneceram por 2 h. Em seguida foram lentamente resfriadas numa taxa de 5 °C/h até 650 °C. Após serem retiradas do forno, o excesso de fluxo de Al foi removido em solução de NaOH.

Os experimentos de ESR foram realizados em monocristais triturados, para aumentar a relação sinal ruído, utilizando um espectrômetro Bruker ELEXSYS banda X (9.4 GHz), equipado com uma cavidade retangular de modo  $TE_{102}$ , acoplada a um sistema de fluxo de gás hélio com um controlador de temperatura para  $4.2 \lesssim T \lesssim 300$  K.

As medidas de susceptibilidade magnética foram realizadas em um magnetômetro-dc SQUID da Quantum Design (MPMS-5) para  $2 \leq T \leq 300$  K, com um campo magnético externo aplicado de 1 kOe. O método de relaxação foi aplicado para as medidas de  $C_p(T; H)$  utilizando a plataforma PPMS-9 da Quantum Design.

## 6.3 Resultados experimentais

A Fig. 6.1 mostra as medidas de susceptibilidade magnética para os cristais  $\text{Yb}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Al}_3$  e  $\text{Lu}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Al}_3$  usados no experimento de ESR. A curva para o composto  $\text{YbAl}_3$  também foi incluída na figura. Os dados estão corrigidos para o diamagnetismo atômico dos compostos. Ajustou-se a lei de Curie-Weiss para os dados de baixa temperatura e usou-se o momento magnético efetivo do  $\text{Gd}^{3+}$  ( $\mu_{eff} = 7.94 \mu_B$ ) para estimar a concentração real da dopagem de Gd, os valores são dados na Tabela 6.1. Como reportado por Cornelius *et al.* [97], duas características principais podem ser observadas na curva do  $\text{YbAl}_3$ : um máximo em torno de 127 K, que corresponde a uma temperatura Kondo  $T_K \approx 500$  K, e outro em aproximadamente 15 K, caracterizando uma segunda escala de energia da ordem de  $T_{coh} \approx 40$  K (ver *inset* Fig. 6.1), possivelmente associado com a coerência da rede Kondo [97,98]. A dopagem com  $\text{Gd}^{3+}$  faz com que o máximo em 127 K se desloque para uma temperatura um pouco mais baixa, em torno de 114 K, conforme visto para

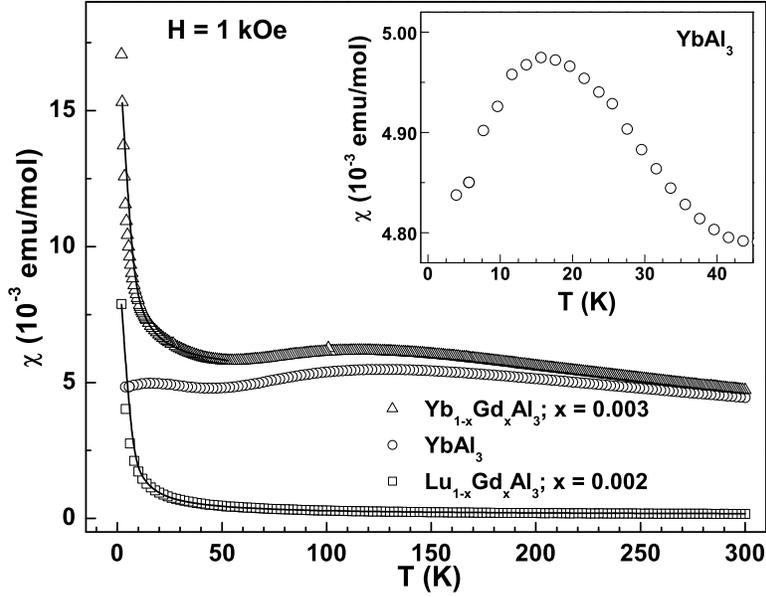


Figura 6.1: Susceptibilidade magnética em função da temperatura,  $\chi(T)$ , para  $H = 1$  kOe, para os compostos  $(\text{Yb,Lu})_{1-x}\text{Gd}_x\text{Al}_3$ . As curvas sólidas são o ajuste para uma função tipo Curie-Weiss.

o dado da amostra  $\text{Yb}_{0.997}\text{Gd}_{0.003}\text{Al}_3$ , contrariando o que ocorre para a dopagem com  $\text{Lu}^{3+}$ , onde a dopagem leva o máximo para mais alta temperatura [98]. Essa diferença, provavelmente, está associada com a diferença de pressão química exercida pelos íons de  $\text{Gd}^{3+}$  e  $\text{Lu}^{3+}$ . O máximo em baixa temperatura não aparece mais para uma dopagem com 0.3% de Gd.

As medidas de calor específico ( $C$ ) para os compostos  $\text{YbAl}_3$  e  $\text{LuAl}_3$  em função da temperatura estão ilustradas na Fig. 6.2. A contribuição magnética para o calor específico do  $\text{YbAl}_3$  dividido pela temperatura,  $C_m/T$ , obtida pela subtração do composto de referência não magnético  $\text{LuAl}_3$  ao calor específico total é mostrada no *inset* do lado direito na Fig. 6.2. A análise do calor específico dividido pela temperatura em função de  $T^2$  apresentou comportamento linear do tipo  $C/T = \gamma + \beta T$ , para  $T \leq 5$  K, e do ajuste linear do dado obtiveram-se os valores de  $\gamma$  e  $\beta$  apresentados na Tabela 6.1. Esses valores estão de acordo com dados da literatura [97,98]. Nota-se que a contribuição fonônica ( $\beta$ ) para o calor específico é idêntica em ambos os compostos.

Na Fig. 6.3 observam-se os espectros de pó de ESR (banda X), em 4.2 K, do  $\text{Gd}^{3+}$  em  $\text{Yb}_{0.997}\text{Gd}_{0.003}\text{Al}_3$  e  $\text{Lu}_{0.998}\text{Gd}_{0.002}\text{Al}_3$ . Ambos apresentaram uma ressonância tipo Dysoniana, com  $A/B \approx 2.2(2)$ , consistente com sistemas com momentos magnéticos localizados em um meio metálico com um *skin depth* menor que o tamanho das partículas. Ajustando-se as curvas experi-

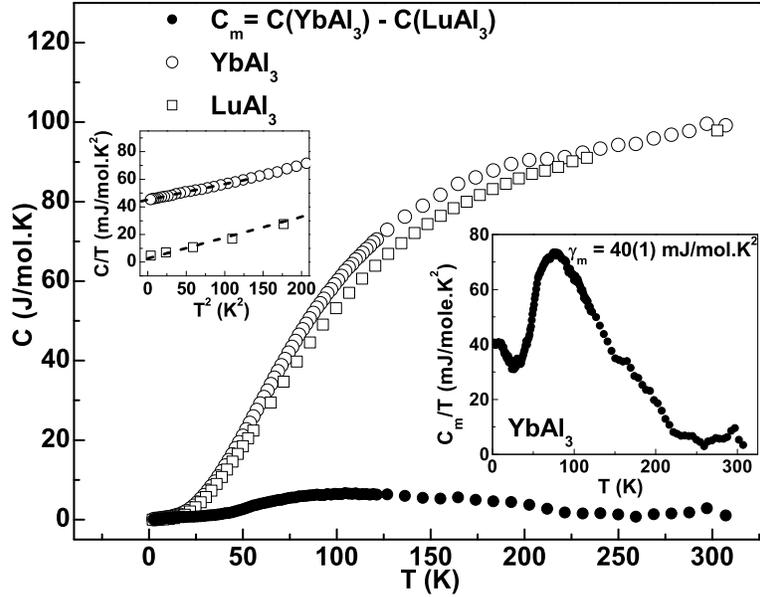


Figura 6.2:  $C$  em função de  $T$  para  $(\text{Yb,Lu})\text{Al}_3$ . O *inset* da direita mostra a contribuição magnética para o calor específico do  $\text{YbAl}_3$ ,  $C_m/T$ . O *inset* da esquerda apresenta o dado  $C/T$  para baixas temperaturas.

mentais, obtemos os valores de  $g$  (fator de separação espectroscópico) e  $\Delta H$  (largura de linha). As linhas contínuas são os melhores ajustes para as ressonâncias observadas e os valores de  $g$  obtidos são mostrados na Tabela 6.1. Esses valores de  $g$  mostraram-se independentes da concentração de Gd e da temperatura e, por isso, efeitos dinâmicos podem ser desprezados.

As dependências das larguras de linha dos espectros de ESR, para  $\text{Gd}^{3+}$  em  $\text{Yb}_{0.997}\text{Gd}_{0.003}\text{Al}_3$  e  $\text{Lu}_{0.998}\text{Gd}_{0.002}\text{Al}_3$ , com a temperatura são mostradas na Fig. 6.4. Para ambas as amostras a largura aumenta linearmente com a temperatura e essa dependência linear pode ser ajustada com a expressão  $\Delta H = a + bT$ , onde os valores de  $a$  e  $b$  estão expostos na Tabela 6.1. Assim como os valores de  $g$ , os parâmetros  $b$  também apontaram ser independentes da concentração de Gd, indicando que o efeito “*bottleneck*” não está presente.

A ausência de qualquer anomalia nos dados de ESR, seja na largura de linha ou no valor de  $g$ , indicam que os efeitos responsáveis pelo máximo em 15 K, que foi observado na susceptibilidade magnética (ver Fig. 6.1) e que provavelmente está relacionado com a coerência da rede Kondo [97, 98], estão ausentes nas amostras dopadas com Gd ou simplesmente não influenciam na interação entre os spins dos elétrons  $4f$  do  $\text{Gd}^{3+}$  com os spins dos elétrons de condução.

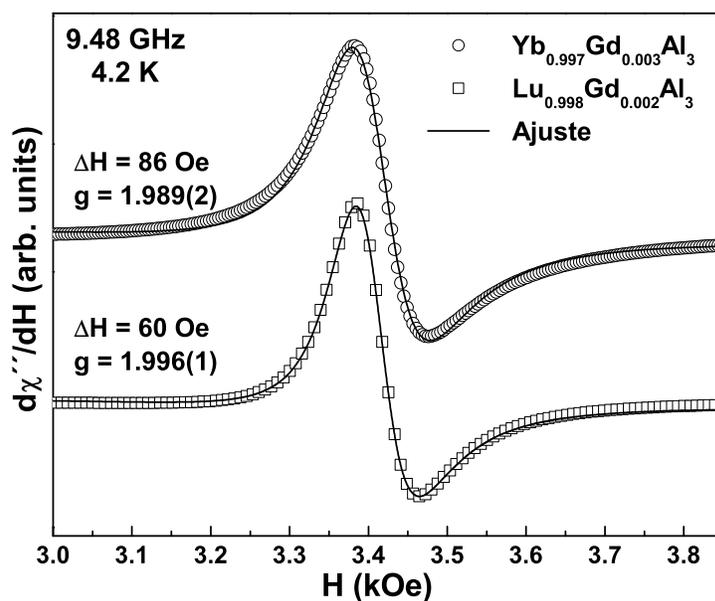


Figura 6.3: Espectro de ESR (banda X) em pó do  $Gd^{3+}$ , em  $Yb_{0.997}Gd_{0.003}Al_3$  e  $Lu_{0.998}Gd_{0.002}Al_3$ , a  $T = 4.2$  K. As curvas sólidas são o melhor ajuste para uma linha tipo Dysoniana.

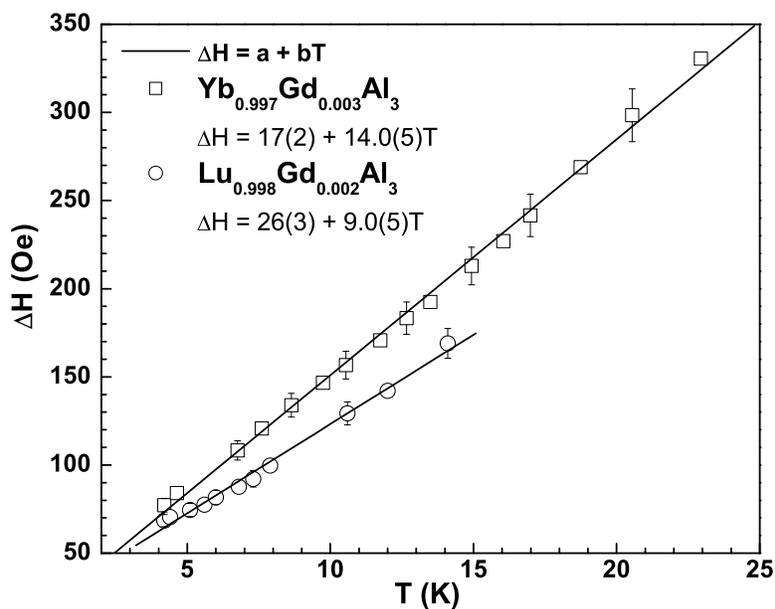


Figura 6.4: Dependência da largura de linha com a temperatura para aproximadamente 0.2% de  $Gd^{3+}$  em  $YbAl_3$  e  $LuAl_3$ . As linhas sólidas são o melhor ajuste para  $\Delta H = a + bT$ . Os valores dos parâmetros  $a$  e  $b$  são dados na Tabela 6.1.

Tabela 6.1: Parâmetros experimentais para  $\text{Gd}^{3+}$  diluído em  $\text{YbAl}_3$  e  $\text{LuAl}_3$ .

$\text{Gd}^{3+}$ em	$g$	$\Delta g$	$a$ [Oe]	$b$ [Oe/K]	$x$	$\gamma$ [mJ/mol K <sup>2</sup> ]	$\beta$ [mJ/mol K <sup>4</sup> ]
$\text{YbAl}_3$	1.989(2)	-0.004(3)	17(2)	14.0(5)	0.003	45(1)	0.11(1)
$\text{LuAl}_3$	1.996(1)	+0.003(2)	26(3)	9.0(5)	0.002	3.7(1)	0.11(1)

## 6.4 Análises e discussões dos resultados

Como primeira suposição, poderíamos assumir que a relaxação do  $\text{Gd}^{3+}$  nos compostos  $\text{Yb}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Al}_3$  e  $\text{Lu}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Al}_3$  ocorreria para uma única banda e os parâmetros de troca satisfazeriam a relação  $\langle J_{fs}(q) \rangle_F = J_{fs}(0)$ . Nesse caso, a Eq. 2.52, do capítulo 2, seria válida. Usando o valor de  $g$  do  $\text{Gd}^{3+}$  em isolantes como 1.993(1) [33] e os valores  $g$  medidos (ver Tabela 6.1), estimamos os deslocamentos de  $g$   $\Delta g^{Yb} \simeq -4(3) \times 10^{-3}$  e  $\Delta g^{Lu} \simeq 3(2) \times 10^{-3}$  para a ressonância do  $\text{Gd}^{3+}$  em  $\text{YbAl}_3$  e  $\text{LuAl}_3$ , respectivamente. Para esses deslocamentos de  $g$  e  $\pi k_B/g\mu_B = 2.34 \times 10^4$  Oe/K a Eq. 2.52 prediz um alargamento térmico muito menor ( $b \lesssim 0.4$  Oe/K) que aqueles medidos para o  $\text{YbAl}_3$  e  $\text{LuAl}_3$  (ver Tabela 6.1). Logo, essa primeira suposição não é válida para nenhum dos compostos estudados.

Uma vez que o valor de  $b$  experimental é maior que o obtido pela Eq. 2.52, pode-se assumir que há contribuição de diferentes bandas de condução no processo de relaxação da ressonância, as quais devem ser consideradas nas análises dos dados de ESR. Essa contribuição pode explicar o fato do deslocamento de  $g$  ter sinal invertido no  $\text{YbAl}_3$  em comparação com no  $\text{LuAl}_3$ . Por exemplo, no  $\Delta g$  essas bandas têm contribuição positiva para elétrons de condução tipo  $s$  ou  $d$  no sítio do Gd (tipo atômica) e negativa para elétrons de condução tipo  $p$  e  $f$  nos sítios de Al e Yb (tipo covalente), enquanto que para a taxa de Korrington a contribuição é sempre positiva, como visto no capítulo 2. Em geral, a mudança do sinal de  $\Delta g$  no composto magnético em relação ao análogo não magnético indica que não há dependência com  $q$  da interação de troca e pode-se assumir que  $\langle J_{fs}(q) \rangle_F = J_{fs}(0)$  [99, 100].

Dos dados de baixas temperaturas do calor específico (Fig. 6.2) obteve-se a contribuição eletrônica para o calor específico nos materiais  $\text{YbAl}_3$  e  $\text{LuAl}_3$  (ver Tabela 6.1), de onde estimamos a densidade de estados no nível de Fermi a partir da Eq. 2.25. Os valores  $\eta_F = 9.5(2)$  estados/(eV mol spin) e  $\eta_F \simeq 0.79(2)$  estados/(eV mol spin) para o  $\text{YbAl}_3$  e  $\text{LuAl}_3$ , respectivamente, obtidos dos dados experimentais de  $\gamma$ , são um pouco diferente dos valores calculados por estrutura

de banda [101].

Usando os valores de  $\eta_F$  por nós encontrados, estimamos, da Eq. 2.8, a susceptibilidade de spin dos elétrons de condução  $\chi_0 \simeq 6.2(2) \times 10^{-4}$  emu/mol e  $\chi_0 \simeq 0.50(2) \times 10^{-4}$  emu/mol para os compostos a base de Yb e Lu, respectivamente. Esses valores são muito menores que os observados nas medidas de susceptibilidade magnética  $\simeq 44 \times 10^{-4}$  emu/mol e  $\simeq 1.5 \times 10^{-4}$  emu/mol (já corrigido pelo diamagnetismo atômico; ver Fig. 6.1). Isso sugere que a susceptibilidade de spin dos elétrons de condução é aumentada pela interação de troca elétron-elétron em ambos os materiais e o fator de Stoner, devido às correlações dos elétrons de condução, deve ser levado em consideração na análise dos resultados de ESR.

### 6.4.1 Análise do $\text{Gd}^{3+}$ em $\text{LuAl}_3$

Na ausência de dependência com  $q$  da interação de troca, mas na presença de (i) forte acoplamento elétron-elétron dos elétrons de condução e (ii) contribuição de diferentes bandas de condução, no caso as banda  $d$  das terras raras e  $p$  do Al, podemos reescrever as Eqs. 2.54 e 2.56 como:

$$\Delta g^{Lu} = \Delta g_{fd} + \Delta g_{fp} = \left[ \frac{J_{fd}\eta_{Fd}}{(1-\alpha_d)} + \frac{J_{fp}\eta_{Fp}}{(1-\alpha_p)} \right], \quad (6.1)$$

e as Eqs. 2.55 e 2.57 como:

$$b^{Lu} = \frac{\pi k_B}{g\mu_B} [F_d \Delta g_{fd}^2 K(\alpha_d) + F_p \Delta g_{fp}^2 K(\alpha_p)] \quad (6.2)$$

ou

$$b^{Lu} = \frac{\pi k_B}{g\mu_B} \left[ F_d \frac{J_{fd}^2 \eta_{Fd}^2}{(1-\alpha_d)^2} K(\alpha_d) + F_p \frac{J_{fp}^2 \eta_{Fp}^2}{(1-\alpha_p)^2} K(\alpha_p) \right], \quad (6.3)$$

onde  $J_{fd}$  é o parâmetro de troca (tipo atômico) entre os spins dos elétrons  $4f$  localizados do  $\text{Gd}^{3+}$  e os spins dos elétrons de condução  $5d$  no sítio do  $\text{Gd}^{3+}$ ;  $J_{fp}$  é o parâmetro de troca (tipo covalente) entre os spins dos elétrons  $4f$  localizados do  $\text{Gd}^{3+}$  e os spins dos elétrons de condução  $3p$  no sítio do Al,  $\eta_{Fd}$  e  $\eta_{Fp}$  são a densidade de estados no nível de Fermi para os elétrons de condução  $5d$  e  $3p$ , respectivamente;  $K(\alpha_d)$  e  $K(\alpha_p)$  são os fatores de redução da taxa de Korrynga; e  $F_d = 1/5$  e  $F_p = 1/3$  são fatores associados respectivamente com a degenerescência orbital das bandas  $5d$  e  $3p$ , no nível de Fermi [102, 103].

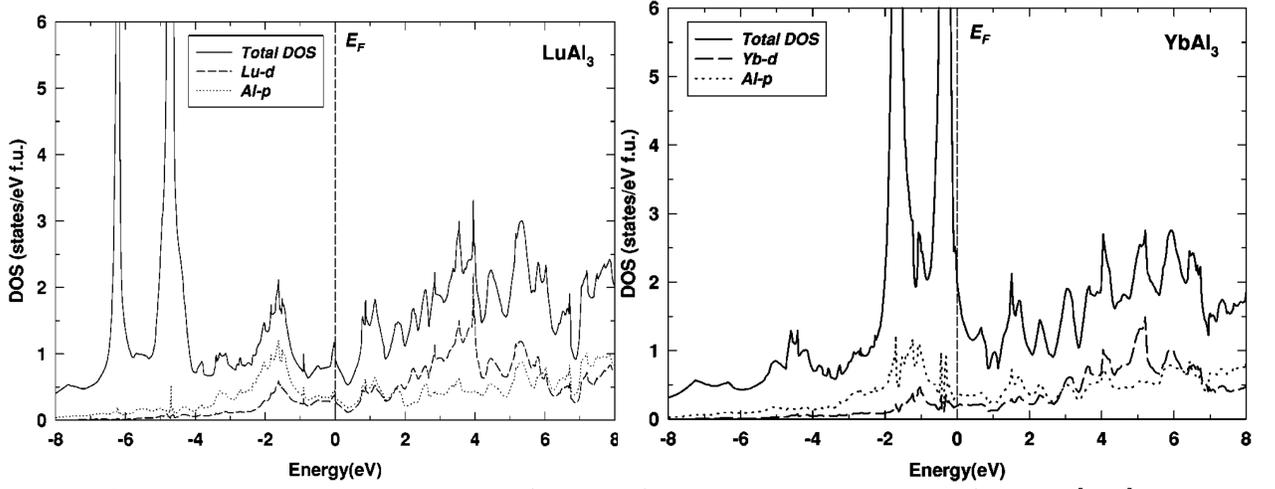


Figura 6.5: Densidade de estados para  $\text{LuAl}_3$  e  $\text{YbAl}_3$ . Figura extraída da referência [101].

Na presença de correlações dos elétrons de condução a Eq. 2.8 também deve ser corrigida conforme a Eq. 2.9, que, na presença de múltiplas bandas, fica:

$$\chi_e = \frac{2\mu_B^2 \eta_{Fd}}{(1 - \alpha_d)} + \frac{2\mu_B^2 \eta_{Fp}}{(1 - \alpha_p)}, \quad (6.4)$$

onde  $(1 - \alpha_{d,p})^{-1}$  é o fator de intensificação de Stoner.

De acordo com os cálculos da estrutura de banda por Lee *et al.* [101], os estados ocupados Yb  $s$ , Lu  $s$  e Al  $s$  são pequenos em  $\text{YbAl}_3$  e  $\text{LuAl}_3$  e, portanto, não são considerados em nossa análise. Além disso, os cálculos mostraram que as densidades parciais dos estados  $d$  e  $p$  no nível de Fermi são aproximadamente as mesmas e também similares em ambos os compostos (ver Fig. 6.5). Portanto, em nossa análise, vamos considerar que  $\eta_{Fd} \simeq \eta_{Fp} = \eta_{Fd,p}$  nos dois materiais e também assumir que os fatores de Stoner para os elétrons  $d$  e  $p$  são os mesmos em ambos os sistemas.

Um limite superior para  $\alpha_d \simeq \alpha_p = \alpha_{d,p}$  pode ser estimado assumindo que a parte de alta temperatura da susceptibilidade, que é independente da temperatura, do  $\text{LuAl}_3$  corresponde à susceptibilidade de spin dos elétrons de condução,  $\chi_e$ . Assim, tomando  $\eta_{Fd,p} = \eta_F / 2 \simeq 0.395$  estados/(eV mol spin) na Eq. 6.4, estimamos  $\alpha_{d,p} \simeq 0.67$  e da Fig. 6.6  $K(\alpha_{d,p}) \simeq 0.40(2)$  (ver Tabela 6.2).

As Eqs. 6.1 e 6.3 podem ser reescritas em termos dos parâmetros de troca  $J_{fd}$  e  $J_{fp}$  e, considerando todas as hipóteses e aproximações acima, temos:

$$\Delta g^{Lu} \frac{(1 - \alpha_{d,p})}{\eta_{Fd,p}} = [J_{fd} + J_{fp}] \quad (6.5)$$

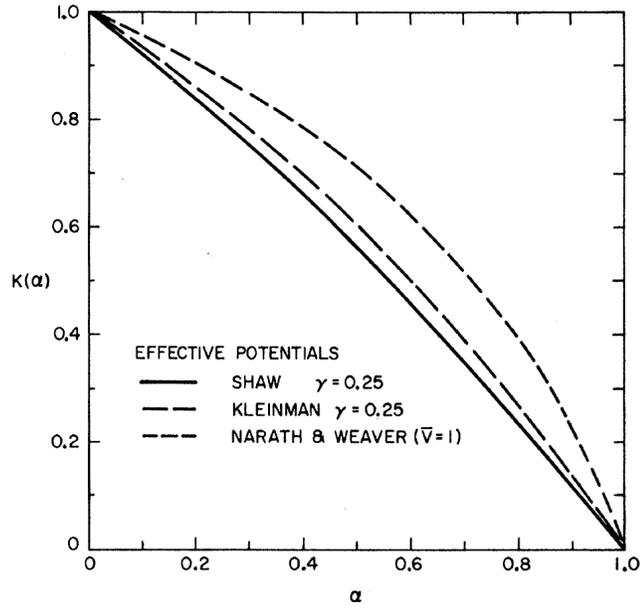


Figura 6.6:  $K(\alpha)$  em função de  $\alpha$ . Figura extraída da referência [4].

e

$$b^{Lu} \frac{g\mu_B}{\pi k_B \eta_{Fd,p}^2} \frac{(1 - \alpha_{d,p})^2}{K(\alpha_{d,p})} = \left[ \left(\frac{1}{5}\right) J_{fd}^2 + \left(\frac{1}{3}\right) J_{fp}^2 \right]. \quad (6.6)$$

Resolvendo-se esse sistema de duas equações e duas variáveis, encontram-se  $J_{fd} \simeq 37(3)$  meV e  $J_{fp} \simeq -34(2)$  meV (ver Tabela 6.2). Como o valor de  $J_{fd}$  é um pouco maior que  $J_{fp}$  o deslocamento de  $g$  no  $\text{LuAl}_3$  é positivo.

### 6.4.2 Análise do $\text{Gd}^{3+}$ em $\text{YbAl}_3$

Na ausência de dependência com  $q$  da interação de troca, mas na presença de (i) forte acoplamento elétron-elétron dos elétrons de condução e (ii) contribuição de diferentes bandas de condução, no caso as bandas  $d$  das terras raras,  $p$  do Al e  $f$  do Yb, podemos reescrever as Eqs. 2.54 e 2.56 como:

$$\Delta g^{Yb} = \Delta g_{fd} + \Delta g_{fp} + \Delta g_{ff} = \left[ \frac{J_{fd}\eta_{Fd}}{(1 - \alpha_d)} + \frac{J_{fp}\eta_{Fp}}{(1 - \alpha_p)} + \frac{J_{ff}\eta_{Ff}}{(1 - \alpha_f)} \right], \quad (6.7)$$

e as Eqs. 2.55 e 2.57 como:

$$b^{Yb} = \frac{\pi k_B}{g\mu_B} [F_d \Delta g_{fd}^2 K(\alpha_d) + F_p \Delta g_{fp}^2 K(\alpha_p) + F_f \Delta g_{ff}^2 K(\alpha_f)] \quad (6.8)$$

ou

$$b^{Lu} = \frac{\pi k_B}{g\mu_B} [F_d \frac{J_{fd}^2 \eta_{Fd}^2}{(1 - \alpha_d)^2} K(\alpha_d) + F_p \frac{J_{fp}^2 \eta_{Fp}^2}{(1 - \alpha_p)^2} K(\alpha_p) + F_f \frac{J_{ff}^2 \eta_{Ff}^2}{(1 - \alpha_f)^2} K(\alpha_f)], \quad (6.9)$$

onde os símbolos são idênticos àqueles usados nas Eqs. 6.1 e 6.3 e têm o mesmo sentido que para o  $\text{LuAl}_3$ .  $J_{ff}$  é o parâmetro de troca (tipo covalente) entre os spins dos elétrons  $4f$  localizados do  $\text{Gd}^{3+}$  e os spins dos elétrons de condução  $f$  no sítio do Yb;  $\eta_{Ff}$  é a densidade de estados no nível de Fermi para os elétrons de condução  $f$ ;  $K(\alpha_f)$  é o fator de redução da taxa de Korringa; e  $F_f = 1/7$  é o fator associado com a degenerescência orbital da banda  $f$  no nível de Fermi [102, 103].

A maior densidade de estados no nível de Fermi no  $\text{YbAl}_3$  deve-se à existência dos elétrons tipo  $f$  do Yb, que não estão presentes no composto de Lu, e a contribuição desses elétrons pode ser estimada pela diferença  $\eta_{\text{YbAl}_3} - \eta_{\text{LuAl}_3} \approx \eta_{Ff} = 8.71$  estados/(eV spin mol). Já a susceptibilidade de spin para os elétrons  $f$ , na presença de correlações entre os elétrons de condução, é dada por:

$$\chi_f = \frac{2\mu_B^2 \eta_{Ff}}{(1 - \alpha_f)}, \quad (6.10)$$

onde  $(1 - \alpha_f)^{-1}$  é o fator de intensificação de Stoner.

A susceptibilidade de spin para os elétrons  $f$  pode ser obtida por  $\chi_e^{\text{Yb}} - \chi_e^{\text{Lu}} = \chi_f \simeq 2.5 \times 10^{-4}$  emu/mol e da Eq. 6.10 encontramos  $\alpha_f \simeq 0.87(1)$  e da Fig. 6.6 o valor correspondente de  $K(\alpha_{d,p}) \simeq 0.14(2)$  (ver Tabela 6.2).

Assumindo que a contribuição dos elétrons de condução  $d$  e  $p$  para  $\Delta g$  e  $b$  no  $\text{YbAl}_3$  e no composto de referência  $\text{LuAl}_3$  são as mesmas, então as Eqs. 6.7 e 6.9 podem ser reescritas como:

$$\Delta g^{\text{Yb}} = \Delta g^{\text{Lu}} + \frac{J_{ff} \eta_{Ff}}{(1 - \alpha_f)} \quad (6.11)$$

e

$$b^{\text{Yb}} = b^{\text{Lu}} + \frac{\pi k_B}{g \mu_B} \left[ F_f \frac{J_{ff}^2 \eta_{Ff}^2}{(1 - \alpha_f)^2} K(\alpha_f) \right]. \quad (6.12)$$

Utilizando os dados experimentais para o deslocamento de  $g$  e a taxa de Korringa para ambos materiais e dos valores de  $\eta_{Ff}$ ,  $\alpha_f$ ,  $K(\alpha_f)$  e  $F_f$  dados acima, obtemos  $J_{ff} \simeq -0.1$  meV e  $J_{ff} \simeq -1.6(2)$  meV das Eqs. 6.11 e 6.12, respectivamente. Pelo fato que o resultado do alargamento térmico tem maior precisão experimental, tomamos o valor  $J_{ff} \simeq -1.6(2)$  meV para a constante de troca (ver Tabela 6.2). Apesar de  $J_{ff}$  ser pequeno, comparado com  $J_{fd}$  e  $J_{fp}$ , o alto valor de  $\eta_{Ff}$  faz com que o deslocamento de  $g$  no  $\text{YbAl}_3$  seja negativo.

Tabela 6.2: Parâmetros calculados para  $\text{Gd}^{3+}$  diluído em  $\text{YbAl}_3$  e  $\text{LuAl}_3$ .

$\text{Gd}^{3+}$ in	$\eta_F$ [states/(eV mol spin)]	$\alpha$ $\alpha_f$ $\alpha_{d,p}$	$K(\alpha)$ $K(\alpha_f)$ $K(\alpha_{d,p})$	$J_{fd}$ [meV]	$J_{fp}$ [meV]	$J_{ff}$ [meV]
$\text{YbAl}_3$	9.5(2)	0.87(1)	0.14(2)	37(3)	-34(2)	-1.6(2)
$\text{LuAl}_3$	0.79(2)	0.67(1)	0.40(2)	37(3)	-34(2)	

## 6.5 Conclusões

Os resultados experimentais de ESR do  $\text{Gd}^{3+}$  em  $\text{YbAl}_3$  e  $\text{LuAl}_3$  foram analisados utilizando um modelo de múltiplas bandas, no caso as bandas  $f$ ,  $d$  e  $p$ , incluindo fortes correlações de troca elétron-elétron. A banda  $f$  foi associada com os elétrons  $4f$  no sítio do Yb, a banda  $d$  com os elétrons  $5d$  das terras raras no sítio do Gd e a banda  $p$  com os elétrons  $3p$  no sítio do Al. Embora o  $\text{YbAl}_3$  seja um sistema de valência intermediária, os resultados de ESR do  $\text{Gd}^{3+}$  mostraram que a taxa de Korringa é comparável com o valor encontrado para o composto de referência  $\text{LuAl}_3$ , indicando que os elétrons  $4f$  do Yb não têm grande importância no processo de relaxação das impurezas de  $\text{Gd}^{3+}$ . Isso ocorre, provavelmente, porque os elétrons de condução  $4f$  do Yb permanecem parcialmente localizados no sítio do Yb. Como visto pela técnica de ESR onde observou-se que  $J_{ff}$  é pequeno no  $\text{YbAl}_3$ , justamente devido a pequena superposição entre os elétrons extremamente localizados do  $\text{Gd}^{3+}$  com os elétrons de condução  $4f$  do Yb [55, 56]. Contudo, apesar do pequeno valor encontrado para  $J_{ff}$ , ele é grande o suficiente para produzir um deslocamento de  $g$  oposto ao encontrado em  $\text{LuAl}_3$ . Ainda que nossa análise possibilitou estimar os valores dos diversos parâmetros de troca envolvidos no mecanismo de interação de troca entre o spin dos elétrons  $4f$  localizados do  $\text{Gd}^{3+}$  e o spin dos elétrons de condução nas diferentes bandas, esses valores devem ser tomados com cuidado uma vez que várias hipóteses e aproximações foram feitas.

O cenário de múltiplas bandas do composto  $\text{YbAl}_3$  e os valores encontrados para a interação de troca entre os elétrons  $4f$  e as diferentes bandas de condução podem ser relevantes para construir modelos mais realistas do comportamento microscópico dos elétrons  $4f$  em  $\text{YbAl}_3$  ou outros sistemas HF de valência intermediária.

O artigo “Multi-band effects in the Electron Spin Resonance of  $\text{Gd}^{3+}$  in the intermediate valence compound  $\text{YbAl}_3$  and its reference compound  $\text{LuAl}_3$ ” publicado no periódico Physical Review B,

volume 75, artigo n° 045107, em 2007, também expõe os resultados deste capítulo.

# Capítulo 7

## Considerações finais

Neste trabalho estudamos três séries de compostos intermetálicos cúbicos tipo férmions pesados (HF) diferentes:  $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$ ,  $\text{CeIn}_{3-x}\text{Cd}_x$  e  $\text{YbAl}_3$  e também os seus compostos de referência  $\text{LaIn}_{3-x}\text{Sn}_x$  e  $\text{LuAl}_3$ . Esses materiais foram crescidos a partir da técnica de fluxo metálico ou fusão a arco e se cristalizam na estrutura cúbica tipo  $\text{AuCu}_3$ , grupo espacial  $Pm-3m$ , que apresenta 4 átomos por célula unitária.

Experimentos de ressonância de spin eletrônico (ESR) do  $\text{Gd}^{3+}$  no sistema  $\text{LaIn}_{3-x}\text{Sn}_x$  foram analisados com um modelo de uma única banda (tipo  $s$ ) e sem dependência da interação de troca  $J_{fs}$  com a transferência de momento ( $\vec{q} = \vec{k}_F^{\text{out}} - \vec{k}_F^{\text{in}}$ ) dos elétrons de condução. No sistema  $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$ , dopado com  $\text{Gd}^{3+}$ , medidas de ESR indicaram que os elétrons  $4f$  do Ce passam de um comportamento localizado para itinerante com a dopagem com Sn, sugerindo que o ponto crítico quântico (QCP) nesse sistema tem características de um QCP local, onde há o colapso do comportamento tipo líquido de Fermi. Nesse caso, o elétron  $4f$  do  $\text{Ce}^{3+}$  que antes do QCP é localizado e ordena magneticamente, depois passa a ter um caráter deslocalizado, diferentemente do que foi proposto anteriormente para esse sistema, onde o QCP seria do tipo itinerante, em que os elétrons  $f$  retêm o caráter deslocalizado em ambos os lados do QCP. Também observou-se que para aproximadamente 50% de Sn a interação de troca é dependente da transferência de momento dos elétrons de condução, podendo essa dependência estar relacionada com a anisotropia na hibridização  $s$ - $f$  vista no composto  $\text{CeIn}_1\text{Sn}_2$ .

Assim como a dopagem com o Sn no  $\text{CeIn}_3$ , a substituição do In por Cd faz com que a ordem antiferromagnética decresça no  $\text{CeIn}_3$ . Esse dado contrasta com o visto nos compostos tetragonais

relacionados  $\text{CeMIn}_{5-x}\text{Cd}_x$  e  $\text{Ce}_2\text{MIn}_{8-x}\text{Cd}_x$  ( $M = \text{Co}, \text{Rh}$  ou  $\text{Ir}$ ), em que a dopagem de Cd favorece  $T_N$ . Diferentemente do Sn que possui um elétron a mais que o In, o Cd tem um elétron a menos e por isso é esperado que a dopagem de Cd favorecesse a ordem antiferromagnética pela sintonização eletrônica, como ocorre nos compostos tetragonais. Essa diferença entre o  $\text{CeIn}_3$  cúbico e os materiais tetragonais pode estar relacionada com o fato de que os compostos tetragonais possuem dois sítios cristalográficos distintos para o In, sendo que o In2, que é o sítio que melhor hibridiza com o Ce e, portanto, melhor sintoniza eletronicamente o sistema não existe no  $\text{CeIn}_3$ . Outro resultado observado no composto cúbico é que nesse caso o Cd também diminui o coeficiente do calor específico  $\gamma$ , indicando que o sistema não está sendo levado na direção de um QCP, uma vez que pelo diagrama de Doniach o caráter HF do sistema aumenta com o decréscimo de  $T_N$ , quando esta tende a um QCP. Logo, a substituição com o Cd sugere que este perturba localmente, seja por efeitos de campo cristalino ou desordem, a ordem de longo alcance.

O  $\text{Gd}^{3+}$  nos compostos  $\text{LuAl}_3$  e  $\text{YbAl}_3$  revelou que a relaxação da ressonância de ESR nesses materiais é devida a múltiplas bandas e também que para o  $\text{YbAl}_3$  os elétrons de condução  $4f$  do Yb permanecem parcialmente localizados no sítio do Yb, pois surge uma contribuição de uma banda  $f$  que não existia para o  $\text{LuAl}_3$ . Notamos a diferença desse resultado em comparação com os obtidos para os compostos  $\text{LaSn}_3$  e  $\text{CeSn}_3$ , onde os elétrons  $4f$  do Ce não participam na relaxação do  $\text{Gd}^{3+}$  ou já adquiriram características de interação tipo atômica com o  $\text{Gd}^{3+}$ . As informações obtidas nesse estudo podem ser importantes em modelos teóricos mais realistas para esse e outros sistemas HF com Yb tipo valência intermediária.

Por fim, gostaríamos de enfatizar que nesta Tese conseguimos extrair importantes resultados nos três sistemas HF cúbicos estudados. Também destacamos a fundamental importância que a técnica microscópica de ESR teve sobre o estudo das séries  $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$  e  $\text{LaIn}_{3-x}\text{Sn}_x$ , onde revelou no sistema de Ce a diferença do comportamento do elétron  $4f$  antes e depois do QCP, sugerindo que nesse caso o QCP é local, o que difere do resultado por outras técnicas macroscópicas como por exemplo a análise da razão de Grüneisen. Além disso, provou-se microscopicamente o caráter convencional da supercondutividade no  $\text{LaSn}_3$ . Ainda, os resultados microscópicos dos compostos  $\text{YbAl}_3$  e  $\text{LuAl}_3$ , indicando a contribuição de várias bandas na densidade eletrônica no nível de Fermi, podem ser valiosos em futuras teorias para materiais HF de valência intermediária a base de Yb.

# Capítulo 8

## Perspectivas futuras

Como perspectivas futuras para os sistemas estudados nesta Tese, podemos citar o estudo através de ressonância de spin eletrônico (ESR) de outros materiais no sistema  $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$  na vizinhança do ponto crítico quântico (QCP) para verificar e confirmar o caráter local do QCP. Também propomos o estudo para verificar se há efeitos de criticalidade quântica no sistema  $\text{CeIn}_{3-x}\text{Ga}_x$ , pois diferentemente do Sn o Ga é isovalente ao In e possui raio iônico menor e portanto, dessa forma, a dopagem com Ga imitaria o efeito da pressão no  $\text{CeIn}_3$ . Outros compostos interessantes para serem estudados na busca de QCPs são os  $\text{CeIn}_{3-x}\text{Ge}_x$ , uma vez que a substituição do In por Ge aumenta a densidade de estados local no sítio do Ce ao mesmo tempo que diminui o parâmetro de rede, desfavorecendo de duas formas o ordenamento antiferromagnético.

No sistema  $\text{CeIn}_{3-x}\text{Cd}_x$  propomos pequenas dopagens com  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  e assim investigar por ESR microscopicamente esses compostos, verificando os efeitos de campo cristalino e comparar esses resultados com o sistema  $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$ . Como os estados fundamentais possíveis dos íons de terras raras são facilmente previsíveis em simetria de campo cristalino cúbica [12, 13], como no caso do  $\text{CeIn}_3$ , ao se analisar por ESR diferentes íons tais como  $\text{Nd}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  é possível inferir se o campo cristalino está sendo alterado com a substituição por Cd. Medidas de ressonância nuclear magnética e XAS (*X-ray absorption spectroscopy*) nos compostos  $\text{CeIn}_{3-x}\text{Cd}_x$  também podem ser úteis para o melhor entendimento dos efeitos da dopagem de Cd.

Todos esses são possíveis desdobramentos deste trabalho.

# Apêndice A

## Artigos decorrentes desta Tese

- E. M. Bittar**, C. Adriano, C. Giles, C. Rettori, e P. G. Pagliuso. “*Electron spin resonance of  $Gd^{3+}$  in the  $CeIn_{3-x}Sn_x$  cubic heavy fermion system and its reference system  $LaIn_{3-x}Sn_x$* ”. Em preparação.
- N. Berry, **E. M. Bittar**, C. Capan, P. G. Pagliuso, e Z. Fisk. “*Magnetic, thermal, and transport properties of Cd-doped  $CeIn_3$* ”. *Physical Review B* **81**, 174413 (2010).
- E. M. Bittar**, J. G. S. Duque, P. A. Venegas, C. Rettori, e P. G. Pagliuso. “*Electron spin resonance of  $Gd^{3+}$  in the antiferromagnetic heavy fermion  $CeIn_3$  and its reference compound  $LaIn_3$* ”. *Physica B* **404**, 2995 (2009).
- R. R. Urbano, **E. M. Bittar**, M. A. Pires, L. Mendonça Ferreira, L. Bufaiçal, C. Rettori, P. G. Pagliuso, B. Magill, S. B. Oseroff, J. D. Thompson, e J. L. Sarrao. “*Multiband effects in the electron spin resonance of  $Gd^{3+}$  in the intermediate-valence compound  $YbAl_3$  and its reference compound  $LuAl_3$* ”. *Physical Review B* **75**, 045107 (2007).

# Apêndice B

## Artigos decorrentes de colaboração durante o período do doutorado

- E. M. Bittar**, C. Adriano, L. Bufaiçal, L. Mendonça Ferreira, R. R. Urbano, E. Granado, e P. G. Pagliuso. “*Flux-grown  $BaFe_2As_2$  single crystals: a comparison of different fluxes*”. Em preparação.
- R. R. Urbano, E. L. Green, W. G. Moulton, A. P. Reyes, P. L. Kuhns, **E. M. Bittar**, C. Adriano, T. M. Garitezi, L. Bufaiçal, e P. G. Pagliuso. “*Distinct high- $T$  transitions in underdoped  $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$* ”. Aceito para publicação no periódico Physical Review Letters.
- S. M. Ramos, . M. B. Fontes, E. N. Hering, M. A. Continentino, E. Baggio-Saitovich, F. Dinóla Neto, **E. M. Bittar**, P. G. Pagliuso, E. D. Bauer, J. L. Sarrao, e J. D. Thompson. “*Superconductor quantum critical point in  $CeCoIn_{5-x}Sn_x$* ”. Submetido para Physical Review Letters.
- C. Adriano, C. Giles, **E. M. Bittar**, L. N. Coelho, F. de Bergevin, C. Mazzoli, L. Paolasini, W. Ratcliff, R. Bindel, J. W. Lynn, Z. Fisk, e P. G. Pagliuso. “*Cd-doping effects in  $Ce_2MIn_8$  ( $M = Rh$  and  $Ir$ ) heavy fermion compounds*”. Physical Review B **81**, 245115 (2010).
- E. M. Bittar**, C. Capan, G. Seyfarth, P. G. Pagliuso, e Z. Fisk. “*Correlation effects in the small gap semiconductor  $FeGa_3$* ”. Journal of Physics: Conference Series **200**, 012014 (2010).
- J. G. S. Duque, **E. M. Bittar**, C. Adriano, C. Giles, L. M. Holanda, R. Lora-Serrano, P. G.

- Pagliuso, C. Rettori, C. A. Pérez, Rongwei Hu, C. Petrovic, S. Maquilon, Z. Fisk, D. L. Huber, e S. B. Oseroff. “*Magnetic field dependence and bottlenecklike behavior of the ESR spectra in  $\text{YbRh}_2\text{Si}_2$* ”. Physical Review B **79**, 035122 (2009).
- L. M. Holanda, J. G. S. Duque, **E. M. Bittar**, C. Adriano, P. G. Pagliuso, C. Rettori, R. W. Hu, C. Petrovic, S. Maquilon, Z. Fisk, D. L. Huber, e S. B. Oseroff. “*Field-dependent collective ESR mode in  $\text{YbRh}_2\text{Si}_2$* ”. Physica B **404**, 2964 (2009).
- L. M. Holanda, J. M. Vargas, C. Rettori, P. G. Pagliuso, **E. M. Bittar**, M. A. Avila, e T. Takabatake. “*Electron spin resonance (ESR) of  $\text{Eu}^{2+}$  in type-I clathrate  $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$* ”. Physica B **404**, 3300 (2009).
- L. Mendonça Ferreira, T. Park, V. Siderov, M. Nicklas, **E. M. Bittar**, R. Lora-Serrano, E. N. Hering, S. M. Ramos, M. B. Fontes, E. Baggio Saitovitch, Hanoh Lee, J. L. Sarrao, J. D. Thompson, e P. G. Pagliuso. “*Tuning the pressure-induced superconducting phase in doped  $\text{CeRhIn}_5$* ”. Physical Review Letters **101**, 017005 (2008).
- C. Adriano, L. Mendonça Ferreira, **E. M. Bittar**, e P. G. Pagliuso. “*Crystal structure and low temperature physical properties of  $\text{Ho}_2\text{CoGa}_8$  intermetallic antiferromagnet*”. Journal of Applied Physics **103**, 07B712 (2008).
- E. N. Hering, H. A. Borges, S. M. Ramos, M. B. Fontes, E. Baggio Saitovitch, **E. M. Bittar**, L. Mendonça Ferreira, R. Lora-Serrano, C. Adriano, P. G. Pagliuso, J. L. Sarrao, e J. D. Thompson. “*Two superconducting phases in the bi-layered alloys  $\text{Ce}_2\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x\text{In}_8$* ”. Physica B **403**, 780 (2008).
- S. K. Gaur, R. K. Singhal, K. B. Garg, T. Shripathi, U. P. Deshpande, **E. M. Bittar**, P. G. Pagliuso, e E. Baggio Saitovitch. “*A study of the mechanism of suppression of superconductivity by  $\text{Pr}^{3+}$  substitution for  $\text{Ba}^{2+}$  in the  $\text{YBCO}(123)$  system*”. Journal of Physics: Condensed Matter **19**, 326201 (2007).
- L. Mendonça Ferreira, **E. M. Bittar**, P. G. Pagliuso, E. N. Hering, S. M. Ramos, H. A. Borges, E. Baggio Saitovitch, E. D. Bauer, J. D. Thompson, e J. L. Sarrao. “*Pressure temperature phase diagrams of in-plane doped  $\text{CeRhIn}_5$* ”. Physica C **460**, 672 (2007).

# Referências Bibliográficas

- [1] R. L. Carlin, *Magnetochemistry* (Spring-Verlag, Heidelberg, 1986).
- [2] N. W. Ashcroft e N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Brooks Cole, 1976).
- [3] A. Narath e H.T. Weaver, *Phys. Rev.* **175**, 373 (1968).
- [4] R. W. Shaw e W. W. Warren, *Phys. Rev. B* **3**, 1562 (1971).
- [5] T. Moriya, *J. Phys. Soc. Jpn.* **18**, 516 (1963).
- [6] A. Narath, *Phys. Rev.* **163**, 232 (1967).
- [7] K. H. J. Buschow e F. R. de Boer, *Physics of Magnetism and Magnetic Materials* (Kluwer, New York, 2003).
- [8] A. J. Freeman e R. E. Watson, *Phys. Rev.* **127**, 2058 (1969).
- [9] N. Kaltsoyannis e P. Scott, *The f elements* (Oxford University Press, New York, 1999).
- [10] K. N. R. Taylor e M. I. Darby, *Physics of Rare Earth Solids* (Chapman and Hall, London, 1972).
- [11] G. Burns, *J. Chem. Phys.* **42**, 377 (1965).
- [12] K. R. Lea, M. J. M. Leask, e W. P. Wolf, *J. Phys. Chem. Solids* **23**, 1381 (1962).
- [13] M. T. Hutchings, *Solid State Phys.* **16**, 227 (1964).
- [14] G. Williams e L. L. Hirst, *Phy. Rev.* **185**, 407 (1962).
- [15] H. Tsunetsugu, M. Sigrist, e K. Ueda, *Rev. Mod. Phys.* **69**, 809 (1997).

- [16] C. Pfleiderer, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 1551 (2009).
- [17] G. R. Stewart, *Rev. Mod. Phys.* **73**, 797 (2001).
- [18] H. v. Löhneysen, A. Rosch, M. Vojta, e P. Wölfle, *Rev. Mod. Phys.* **79**, 1015 (2007).
- [19] P. Gegenwart, Q. Si, e F. Steglich, *Nat. Physics* **4**, 186 (2008).
- [20] G. R. Stewart, *Rev. Mod. Phys.* **56**, 755 (1984).
- [21] P. Coleman, *Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials*, Editores: H. Kronmüller e S. Parkin (Vol. 1: Fundamentals and Theory. John Wiley and Sons, 95-148, 2007).
- [22] A. C. Hewson, *The Kondo Problem to Heavy Fermions* (Cambridge University Press, Cambridge, 1993).
- [23] A. Schröder, G. Aeppli, R. Coldea, M. Adams, O. Stockert, H.v. Löhneysen, E. Bucher, R. Ramazashvili, e P. Coleman, *Nature* **407**, 351 (2001).
- [24] P. Gegenwart, J. Custers, C. Geibel, K. Neumaier, T. Tayama, K. Tenya, O. Trovarelli, e F. Steglich, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 056402 (2002).
- [25] J. A. Hertz, *Phys. Rev. B* **14**, 1165 (1976).
- [26] A. J. Millis, *Phys. Rev. B* **48**, 7183 (1993).
- [27] J. M. Lawrence, P. S. Riseborough, e R. D. Parks, *Rep. Prog. Phys.* **44**, 1 (1981).
- [28] A. A. Abrikosov e L. P. Gorkov, *Zh. Éksp. Teor. Fiz.* **39**, 1781 (1960) [*Sov. Phys. JETP* **12**, 1243 (1961)].
- [29] M. Sigrist e K. Ueda, *Rev. Mod. Phys.* **63**, 239 (1991).
- [30] J. P. Donoso e G. E. Barberis, *Revista Brasileira de Ensino de Física* **19**, 125 (1997).
- [31] S. E. Barnes, *Adv. Phys.* **30**, 801 (1981).
- [32] R. H. Taylor, *Adv. Phys.* **24**, 681 (1975).
- [33] A. Abragam e B. Bleaney, *EPR of Transition Ions* (Clarendon Press, Oxford, 1970).

- [34] K. Yosida, Phys. Rev. **106**, 893 (1957).
- [35] J. Koringa, Physica **16**, 601 (1950).
- [36] D. Davidov, K. Maki, R. Orbach, C. Rettori, e E. P. Chock, Solid State Commun. **12**, 621 (1973).
- [37] P. Urban, D. Davidov, B. Elschner, T. Plefka, e G. Sperlich, Phys. Rev. B **12**, 72 (1975).
- [38] Z. Fisk e J. P. Remeika, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 12*, Editores: K. A. Gschneider Jr. e L. Eying (Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1989).
- [39] P. C. Canfield e Z. Fisk, Philos. Mag. B **65**, 1117 (1992).
- [40] M. McElfresh, *Fundamentals of Magnetism and Magnetic Measurements - Featuring Quantum Design's Magnetic Property Measurement System* (Quantum Design, 1994).
- [41] J. M. Lawrence, Phys. Rev. B **20**, 3770 (1979).
- [42] S. Nasu, A. M. van Diepen, H. H. Newman, e R. S. Craig, J. Phys. Chem. Solids **32**, 2773 (1971).
- [43] W. Knafo, S. Raymond, B. Fåk, G. Lapertot, P. C. Canfield, e J. Flouquet, J. Phys.: Condens. Matter **15**, 3741 (2003).
- [44] Y. Kurosawa, I. Umehara, M. Kikuchi, N. Nagai, K. Satoh, e Y. Ōnuki, J. Phys. Soc. Jpn. **5**, 1545 (1990).
- [45] J. M. Lawrence, e S. M. Shapiro, Phys. Rev. B **22**, 4379 (1980).
- [46] N. D. Mathur, F. M. Grosche, S. R. Julian, I. R. Walker, D. M. Freye, R. K. W. Haselwimmer, e G. G. Lonzarich, Nature **394**, 39 (1998).
- [47] P. Monthoux, D. Pines, e G. G. Lonzarich, Nature **450**, 1177 (2007).
- [48] G. Knebel, D. Braithwaite, P. C. Canfield, G. Lapertot, e J. Flouquet, Phys. Rev. B **65**, 024425 (2001).
- [49] P. Coleman, C. Pépin, Q. Si, e R. Ramazashvili, J. Phys.: Condens. Matter **13**, R723 (2001).

- [50] P. Pedrazzini, M. G. Berisso, N. Caroca-Canales, M. Deppe, C. Geibel, e J. G. Sereni, *Eur. Phys. J. B* **38**, 445 (2004).
- [51] R. K uchler, P. Gegenwart, J. Custers, O. Stockert, N. Caroca-Canales, C. Geibel, J. G. Sereni, e F. Steglich, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 256403 (2006).
- [52] A. V. Silhanek, T. Ebihara, N. Harrison, M. Jaime, K. Tezuka, V. Fanelli, e C. D. Batista, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 206401 (2006).
- [53] P. G. Pagliuso, N. O. Moreno, N. J. Curro, J. D. Thompson, M. F. Hundley, J. L. Sarrao, Z. Fisk, A. D. Christianson, A. H. Lacerda, B. E. Light, e A. L. Cornelius, *Phys. Rev. B* **66**, 054433 (2002).
- [54] D. Gout, O. Gourdon, E. D. Bauer, F. Ronning, J. D. Thompson, e Th. Proffen, *Inorg. Chem.* **47**, 2569 (2008).
- [55] F. Gandra, S. Schultz, S. B. Oseroff, Z. Fisk, e J. L. Smith, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2719 (1985).
- [56] F. G. Gandra, M. J. Pontes, S. Schultz, e S. B. Oseroff, *Solid State Commun.* **64**, 859 (1987).
- [57] M. Coldea, H. Sch effler, V. Weissenberger, e B. Elschner, *Z. Phys. B: Condens. Matter* **68**, 25 (1987).
- [58] M. Schlott, B. Elschner, M. Herrmann, e W. Assmus, *Z. Phys. B: Condens. Matter* **72**, 385 (1988).
- [59] P. G. Pagliuso, C. Rettori, S. B. Oseroff, J. Sarrao, Z. Fisk, A. Cornelius, e M. F. Hundley, *Phys. Rev. B* **56**, 8933 (1997).
- [60] H.-A. Krug von Nidda, A. Sch utz, M. Heil, B. Elschner, e A. Loidl, *Phys. Rev. B* **57**, 14344 (1998).
- [61] S. Mair, H.-A. Krug von Nidda, M. Lohmann, e A. Loidl, *Phys. Rev. B* **60**, 16409 (1999).
- [62] J. Sichelschmidt, V. A. Ivanshin, J. Ferstl, C. Geibel, e F. Steglich, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 156401 (2003).

- [63] J. G. S. Duque, E. M. Bittar, C. Adriano, C. Giles, L. M. Holanda, R. Lora-Serrano, P. G. Pagliuso, C. Rettori, C. A. Pérez, R. Hu, C. Petrovic, S. Maquilon, Z. Fisk, D. L. Huber, e S. B. Oseroff, *Phys. Rev. B* **79**, 035122 (2009).
- [64] L. M. Holanda, J. M. Vargas, C. Rettori, S. Nakatsuji, K. Kuga, Z. Fisk, S. B. Oseroff, e P. G. Pagliuso, arXiv:0908.0044 (2009).
- [65] C. Krellner, T. Förster, H. Jeevan, C. Geibel, e J. Sichelschmidt, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 066401 (2008).
- [66] L. B. Welsh, A. M. Toxen, e R. J. Gambino, *J. Appl. Phys.* **42**, 1545 (1971).
- [67] W. D. Grobman, *Phys. Rev. B* **5**, 2924 (1972).
- [68] A. M. Toxen, R. J. Gambino, e L. B. Welsh, *Phys. Rev. B* **8**, 90 (1973).
- [69] R. P. Guertin, J. E. Crow, A. R. Sweedler, e S. Foner, *Solid State Commun.* **13**, 25 (1973).
- [70] L. E. DeLong, M. B. Maple, e M. Tovar, *Solid State Commun.* **26**, 469 (1978).
- [71] F. Heiniger, E. Bucher, J. P. Maita, e L. D. Longinotti, *Phys. Rev. B* **12**, 1778 (1975).
- [72] L. B. Welsh, A. M. Toxen, e R. J. Gambino, *Phys. Rev. B* **4**, 2921 (1971).
- [73] L. B. Welsh, A. M. Toxen, e R. J. Gambino, *Phys. Rev. B* **6**, 1677 (1972).
- [74] J. W. M. Pinto e H. O. Frota, *Phys. Rev. B* **64**, 092404 (2001).
- [75] T. Gambke, B. Elschner, R. Kremer, e M. Schanz, *J. Magn. Magn. Mat.* **36**, 115 (1983).
- [76] P. G. Pagliuso, C. Rettori, J. L. Sarrao, A. Cornelius, M. F. Hundley, Z. Fisk, e S. B. Oseroff, *Phys. Rev. B* **60**, 13515 (1999).
- [77] A. P. Murani, A. Severing, M. Enderle, P. Steffens, e D. Richard, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 206405 (2008).
- [78] L. D. Pham, T. Park, S. Maquilon, J. D. Thompson, e Z. Fisk, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 056404 (2006).

- [79] R. R. Urbano, B.-L. Young, N. J. Curro, J. D. Thompson, L. D. Pham, e Z. Fisk, Phys. Rev. Lett. **99**, 146402 (2007).
- [80] C. Adriano, C. Giles, E. M. Bittar, L. N. Coelho, F. de Bergevin, C. Mazzoli, L. Paolasini, W. Ratcliff, R. Bindel, J. W. Lynn, Z. Fisk, e P. G. Pagliuso, Phys. Rev. B **81**, 245115 (2010).
- [81] C. H. Booth, E. D. Bauer, A. D. Bianchi, F. Ronning, J. D. Thompson, J. L. Sarrao, J. Y. Cho, J. Y. Chan, C. Capan, e Z. Fisk, Phys. Rev. B **79**, 144519 (2009).
- [82] J. H. Shim, K. Haule, e G. Kotliar, Science **318**, 1615 (2007).
- [83] P. G. Pagliuso, D. J. Garcia, E. Miranda, E. Granado, R. Lora Serrano, C. Gilles, J. G. S. Duque, R. R. Urbano, C. Rettori, J. D. Thompson, M. F. Hundley, e J. L. Sarrao, J. Appl. Phys. **99**, 08P703 (2006).
- [84] A. Hiess, J. X. Boucherle, F. Givord, J. Schweizer, E. Lelièvre-Berna, F. Tasset, B. Gillon, e P. C. Canfield, J. Phys.: Condens. Matter **12**, 829 (2000).
- [85] C. M. Varma e Y. Yafet, Phys. Rev. B **13**, 2950 (1976).
- [86] D. M. Rowe *et al.*, Adv. Sci. Technol. (Faenza, Italy) **24**, 793 (1999).
- [87] J.-H. Xu e A. J. Freeman, Phys. Rev. B **41**, 12553 (1990).
- [88] K. Takegahara, Physica B **186-188**, 850 (1993).
- [89] G. Bester e M. Fähnle, J. Phys.: Condens. Matter **13**, 11551 (2001).
- [90] S. J. Oh, S. Suga, A. Kakizaki, M. Taniguchi, T. Ishii, J.-S. Kang, J. W. Allen, O. Gunnarsson, N. E. Christensen, A. Fujimori, T. Suzuki, T. Kasuya, T. Miyahara, H. Kato, K. Schonhammer, M. S. Torikachvili, e M. B. Maple, Phys. Rev. B **37**, 2961 (1988).
- [91] J. M. Lawrence, G. H. Kwei, P. C. Canfield, J. G. DeWitt, e A. C. Lawson, Phys. Rev. B **49**, 1627 (1994).
- [92] J. J. Joyce, A. B. Andrews, A. J. Anko, R. J. Bartlett, R. I. R. Blyth, C. G. Olsen, P. J. Benning, P. C. Canfield, e D. M. Poirier, Phys. Rev. B **54**, 17515 (1996).

- [93] D. Gignoux, F. Givord, R. Lemaire, e F. Tasset, *J. Less-Common Metals* **94**, 165 (1983).
- [94] V. T. Rajan, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 308 (1983); B. Coqblin e J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **185**, 847 (1963).
- [95] A. N. Tahvildar-Zadeh, M. Jarrell, e J. K. Freericks, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5168 (1998).
- [96] S. Burdin, A. Georges, e D. R. Grempel, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1048 (2000).
- [97] A. L. Cornelius, J. M. Lawrence, T. Ebihara, P. S. Riseborough, C. H. Booth, M. F. Hundley, P. G. Pagliuso, J. L. Sarrao, J. D. Thompson, M. H. Jung, A. H. Lacerda, e G. H. Kwei, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 117201 (2002).
- [98] E. D. Bauer, C. H. Booth, J. M. Lawrence, M. F. Hundley, J. L. Sarrao, J. D. Thompson, P. S. Riseborough, e T. Ebihara, *Phys. Rev. B* **69**, 125102 (2004).
- [99] C. Rettori, S. B. Oseroff, D. Rao, P. G. Pagliuso, G. E. Barberis, J. Sarrao, Z. Fisk, e M. Hundley, *Phys. Rev. B* **55**, 1016 (1997).
- [100] D. Davidov, K. Maki, R. Orbach, C. Rettori, e E. P. Chock, *Solid State Commun.* **12**, 621 (1973).
- [101] S. J. Lee, J. M. Park, P. C. Canfield, e D. W. Lynch, *Phys. Rev. B* **67**, 075104 (2003).
- [102] G. E. Barberis, D. Davidov, J. P. Donoso, C. Rettori, J. F. Suassuna, e H. D. Dokter, *Phys. Rev. B* **19**, 5495 (1979); A. Troper e A. A. Gomes, *Phys. Rev. B* **34**, 6487 (1986).
- [103] Y. Yafet e V. Jaccarino, *Phys. Rev.* **133**, A1630 (1964).