

3 Compostos de cério

O Cério (Ce) em estado metálico é paramagnético à temperatura e pressão ambientes; tem três elétrons na banda de condução, $[Xe]4f^1(5d6s)^3$, e momento magnético correspondente à presença de seu único elétron $4f$ localizado. O que distingue o Ce das outras terras raras é a proximidade da posição da energia de seu estado $4f$ em relação à borda superior da banda de condução, como mostrado na Figura 3.1. O elétron $4f^1$ está energeticamente muito próximo, $\sim 2eV$, do nível de Fermi, ε_F . Então, existe a possibilidade de hibridização entre os estados $4f$ e os elétrons da banda de condução quando suas energias são próximas [27]. De acordo com o princípio de Heisenberg, uma partícula com tempo de vida bem determinado tem sua energia indeterminada. Assim a hibridização produz um alargamento na energia do nível $4f$. No modelo de Anderson, este alargamento é considerado um estado de ligação virtual com uma largura que depende da densidade de estados eletrônicos no nível de Fermi, da intensidade da hibridização e da diferença de energia. Quando este fenômeno acontece, o Ce que tinha valência 3, passa a ter uma valência fracionária entre 3 e 4.

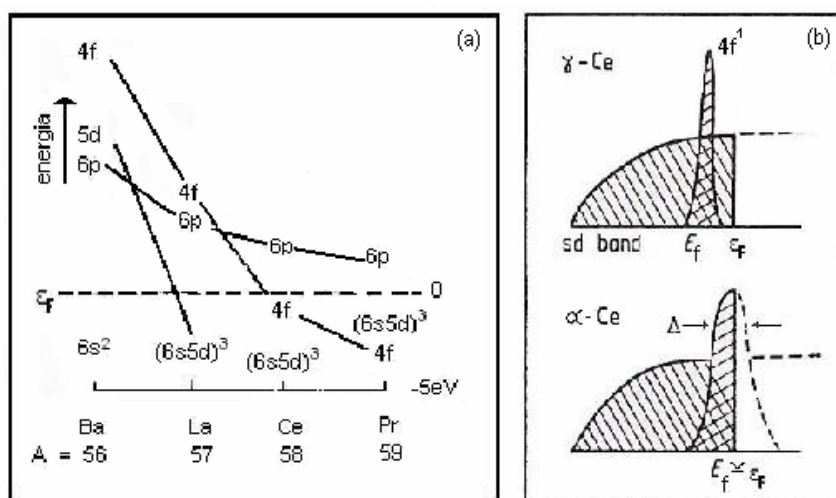


Figura 3.1. Diagramas esquemáticos da variação da energia de alguns orbitais em função do número atômico (a) e da densidade de estados do Ce (b) [27].

No diagrama T-P do cério metálico [28], mostrado na Figura 3.2, uma linha de transição de fase de primeira ordem ($T_{\gamma\alpha}$) separa a fase γ , de baixa densidade ($a_0 = 5,15 \text{ \AA}$ e valência 3) de uma fase α de alta densidade ($a_0 = 4,85 \text{ \AA}$ e valência intermediária entre 3-4). Esta transição de fase isomórfica, pois não existe mudança na simetria do cristal, ocasionada pela descontinuidade de ocupação dos elétrons no estado $4f$, finaliza num ponto crítico em torno de $T_{cr} = 600 \text{ K}$ e $P = 22 \text{ kbar}$ e atinge $T_{\gamma\alpha}(0) \sim 100 \text{ K}$ em $p = 0$.

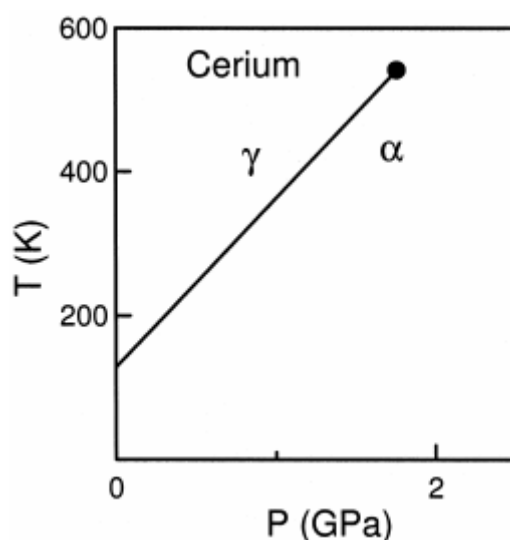


Figura 3.2. Diagrama de fase (T-P) do Ce metálico [28].

Quando o átomo de cério é uma impureza única submersa em uma matriz de elétrons de condução provenientes de um metal hospedeiro não-magnético, estes elétrons de condução blindam o momento magnético do cério à temperaturas muito baixas e a impureza comporta-se como não-magnética. Este é o fundamento do efeito Kondo para uma única impureza.

Finalmente, quando o cério forma parte de ligações ou compostos, os elétrons de condução desenvolvem um duplo papel. Por um lado, blindam o momento como no caso anterior e, por outro lado, são os mensageiros do acoplamento indireto dos momentos do cério mediante a interação RKKY. Assim, os compostos de cério podem ser não-magnéticos (completamente Kondo) se o primeiro efeito é predominante, ou apresentar ordem magnética (em geral antiferromagnetismo) se as interações RKKY forem as dominantes.

Dependendo do grau de hibridização dos níveis de energia do elétron f e os níveis de energia dos elétrons de condução, as propriedades magnéticas e

eletrônicas do estado fundamental do Ce variam de um composto para outro, tendo como resultado uma variedade de fenômenos físicos interessantes. Conseqüentemente, o estudo da correlação entre elétrons e o comportamento magnético de compostos de Ce continuam sendo o foco de intensas pesquisas experimentais e teóricas. Estes compostos podem ser classificados dentro de dois grupos, os compostos rede de Kondo e de valência intermediária (VI). Os íons de Ce em compostos rede Kondo têm usualmente valências inteiras ou quase inteiras.

Diagramas de fase de Doniach foram construídos para muitos sistemas ternários para os quais os parâmetros de interação podem ser continuamente variados. Compostos de rede tetragonal tipo $ThCr_2Si_2$ e seus pseudoternários* são alguns dos sistemas mais estudados, e exibem uma rica variedade de fenômenos físicos como rede Kondo, férmions pesados, flutuações de valência e não líquido de Fermi.

Uma classe amplamente estudada de compostos intermetálicos ternários que apresentam estados fundamentais eletrônicos diferentes é formado pelos compostos tetragonais CeT_2X_2 (1:2:2), com X sendo Si ou Ge . Paramagnetismo de Pauli e ordem antiferromagnética de longo alcance são encontradas nestes compostos ao lado de fenômenos exóticos associados com férmions pesados, como estado tipo onda de spin, supercondutividade e a coexistência de supercondutividade e antiferromagnetismo. O férmion pesado $CeCu_2Si_2$ [29] é agora um exemplo clássico por, entre outras coisas, ter sido o primeiro supercondutor não convencional descoberto.

Menos trabalhos têm sido desenvolvidos sobre os compostos $CeTX_3$. Os compostos $CeTSi_3$ ($T = Co, Ru, Rh, Pd, Os, Ir$ e Pt), sobre os quais trabalhos têm sido realizados, apresentam propriedades magnéticas de valência estável de Ce^{3+} , exceto para $T = Co, Ru$ e Os [30,31,32]. Para $T = Rh$ e Ir [32], os compostos

* Compostos ternários são aqueles compostos constituídos por três átomos diferentes. Os átomos do mesmo tipo se arranjam na célula unitária formando configurações atômicas (no caso particular de um sistema ternário observaríamos 3 configurações atômicas). Alguns sistemas também compostos de três átomos diferentes apresentam mais de três configurações atômicas (aqui átomos do mesmo tipo podem se arranjar em duas configurações diferentes), estes sistemas são conhecidos como pseudoternários.

apresentam comportamento de rede Kondo com altos valores de T_K (maior que $100K$) e em baixas temperaturas ordenam-se antiferromagneticamente ($T_N \approx 1,8K$ e $5K$ respectivamente). O $CeCoSi_3$ [30] é o único composto supercondutor desta série com $T_C \sim 1,4K$ e apresenta comportamento de flutuação de valência em altas temperaturas [33]. Os compostos $CeTGe_3$ com $T = Rh, Ir$ apresentam efeito Kondo muito fraco e estado fundamental complexo abaixo de $15K$ ($T_N \approx 14K; 10K; 0,5K$ para $CeRhGe_3$ e $T_N \approx 9K; 5K; 0,7K$ para $CeIrGe_3$) [32]. A natureza dessas transições não é muito clara e acredita-se que possam ser explicadas por efeitos de campo cristalino e de anisotropia magnética. O $CeCoGe_3$ apresenta ordem magnética abaixo de $22K$ e características de sistemas de rede de Kondo [34,35]. Por outro lado, o composto $CeFeGe_3$ com valência estável e alta temperatura Kondo - de mais de $100K$ - apresenta um estado fundamental não-magnético [36,37].

A maioria destes sistemas ternários cristalizam-se na estrutura tetragonal tipo $BaNiSn_3$ [38], em particular $CeCoGe_3$ e $CeCoSi_3$, a qual é relacionada ao tipo $ThCr_2Si_2$ [39] com grupo espacial $I4mm$.

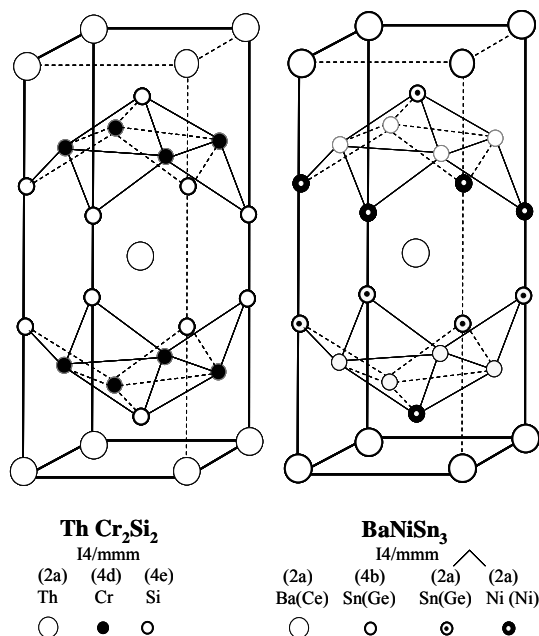


Figura 3.3. Estruturas cristalinas do $BaNiSn_3$ (a), e $ThCr_2Si_2$ (b) [39].

Os compostos férmions pesados $CeCoGe_3$ e $CeCoSi_3$ apresentam estados magnéticos muito diferentes. O primeiro ordena-se antiferromagneticamente

(ordem de longo alcance) abaixo de $\approx 21 K$ e o segundo é um sistema de valência intermediária. O *Ge* e o *Si* têm suas camadas eletrônicas mais externas iguais e, como o raio do *Si* é menor que o raio do *Ge*, pode-se considerar em princípio que o $CeCoSi_3$ representa o $CeCoGe_3$ sob aplicação de pressão. Desta forma, a variação das distâncias interatômicas teriam um papel fundamental no estabelecimento das propriedades magnéticas.

3.1.

O composto $CeCoGe_3$

No percurso de investigações sobre novos compostos intermetálicos, foram encontradas algumas propriedades magnéticas interessantes no $CeCoGe_3$. Este composto apresenta estrutura cristalina tipo $BaNiSn_3$ com valores do parâmetros da rede tetragonal $a = 4,3192 \text{ \AA}$ e $c = 9,8298 \text{ \AA}$.

O $CeCoGe_3$ é um sistema férmion pesado moderado, denominado assim pelo valor comparativamente pequeno do coeficiente do calor específico eletrônico, $\gamma = 111 \text{ mJ / mol Ce} \cdot \text{K}^2$. Os primeiros estudos neste composto foram realizados em amostras policristalinas [34] e em amostras policristalinas de grão alinhado [35]. Os estudos em amostras policristalinas indicam que o $CeCoGe_3$ ordena-se magneticamente em temperaturas um pouco abaixo de 20 K . Por outro lado, estudos sobre amostras policristalinas de grão alinhado indicam duas transições magnéticas, em $T \approx 21 \text{ K}$ e $T \approx 18 \text{ K}$. Estas transições aparecem com bastante clareza nas medidas de calor específico (Figura 3.4). Porém, nas medidas de resistividade elétrica (Figura 3.4) observa-se apenas uma única transição em torno de 20 K [35].

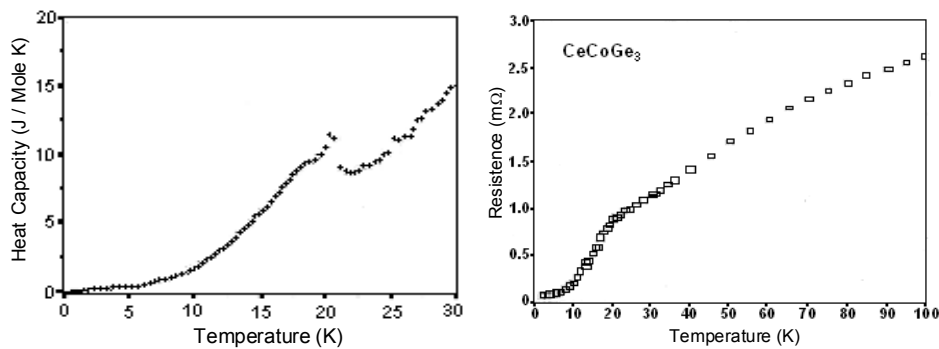


Figura 3.4. Calor específico de $CeCoGe_3$ (à esquerda) e resistência elétrica (à direita) em função da temperatura para amostras policristalinas de grão alinhado [35].

Em adição às medidas de calor específico e resistividade, os valores dos momentos magnéticos efetivos com respeito ao eixo c ($\mu_{eff //} = 2,43 \text{ K} \mu_B$ e $\mu_{eff \perp} = 2,48 \text{ K} \mu_B$) e das temperaturas de Curie-Weiss ($\theta_{//} = -30,4 \text{ K}$ e $\theta_{\perp} = -66,8 \text{ K}$) foram obtidos dos dados das medidas de susceptibilidade magnética (com campo magnético de 1 T desde 3 até 350 K). A medida de

susceptibilidade e o inverso da mesma são apresentadas na Figura 3.5. Estes resultados indicam que o *Ce* no composto é trivalente, que se ordena antiferromagneticamente e é fortemente anisotrópico [35]. O momento magnético efetivo encontra-se próximo do valor esperado para o íon do Ce^{3+} ($2,14 \mu_B$), o que sugere que todo o momento magnético seja devido ao *Ce* e que o *Co* não carrega momento. O alto valor negativo de θ para ambas as direções implica que pode haver um ordenamento antiferromagnético forte, particularmente no plano *ab* da estrutura tetragonal. Abaixo de 60K o inverso da susceptibilidade, χ^{-1} , cai muito mais rápido que a dependência linear com o decréscimo da temperatura, quer dizer, um desvio negativo do comportamento de Curie-Weiss, o que indica uma tendência para o ferromagnetismo. Em outras palavras, existem algumas interações ferromagnéticas fracas na presença das correlações antiferromagnéticas dominantes.

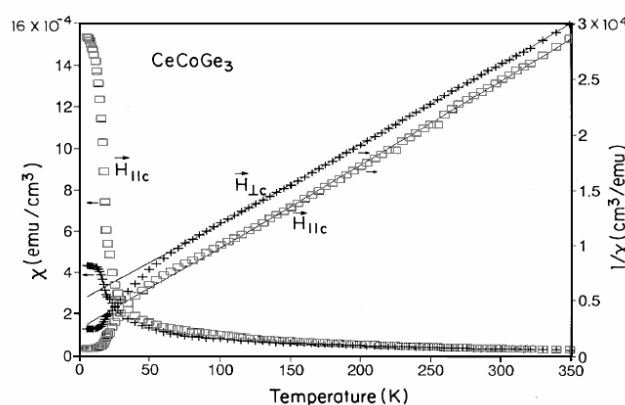


Figura 3.5. Susceptibilidade magnética com campo paralelo (\square) e perpendicular ($+$) ao eixo *c* para a amostra policristalina $CeCoGe_3$ de grão alinhado [35].

As medidas de calor específico mostram que o $CeCoGe_3$ apresenta duas transições magnéticas, porém isto não parece ficar claro nas medidas de susceptibilidade [35]. Ao invés de duas transições magnéticas, as medidas de susceptibilidade sugerem a coexistência de dois domínios magnéticos. Para compreender melhor o ordenamento magnético deste composto, descreveremos a seguir as medidas de magnetização em função da temperatura ($M \times T$), com campos baixos ($100 Oe$) e altos (até $4 T$), e em função do campo magnético aplicado até $5,5 T$ ($M \times H$) realizados por V. K. Pecharsky [35].

A magnetização de $CeCoGe_3$ em função da temperatura com campo baixo (100 Oe) ao longo da direção $[001]$ em diferentes condições é mostrada na Figura 3.6. Com a diminuição da temperatura observa-se um aumento na magnetização (típico de um material ferromagnético) abaixo de 20 K , seguido de um gradual decréscimo para temperaturas menores do que 15 K . Além das diferenças entre as curvas com resfriamento a campo nulo (curva *a*) e com campo (curvas *b* ou *c*), uma recuperação notável dos momentos congelados medidos em campo zero depois do resfriamento é observado (curvas *a* e *d*). Uma única fase magnética com estrutura ferromagnética provavelmente não explicaria tal recuperação, mas esta poderia ser explicada pela coexistência de duas fases magnéticas; uma ferromagnética ao longo do eixo *c* e uma fase não ferromagnética. A temperatura de irreversibilidade, onde a curva de magnetização com resfriamento a campo nulo separa-se da curva com resfriamento com campo, é 17 K em 100 Oe . O valor desta temperatura está próxima da temperatura da pequena anomalia observada nas medidas de calor específico (Figura 3.4) [35].

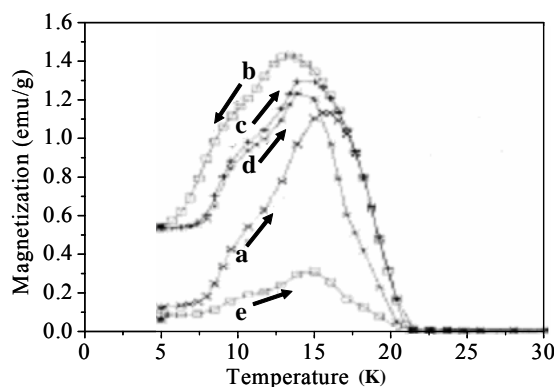


Figura 3.6. Magnetização de $CeCoGe_3$ com $H//[001]$. a) depois do resfriamento a campo nulo, b) medido diminuindo a temperatura com campo aplicado, c) resfriado com campo e medido com aumento da temperatura e d) igual que c) mas com o campo desligado. A curva e) corresponde a magnetização com $H \perp [001]$, resfriado com campo e medido com aumento da temperatura [35].

O tipo de ordenamento da transição magnética dessas amostras em torno de 20 K torna-se mais evidente nas medidas de magnetização com diferentes campos magnéticos paralelos ao eixo *c*. Pode-se observar Figura 3.7 que, para campos abaixo de 2 T , uma fraca mudança na inclinação da curva em $\approx 20\text{ K}$ é evidente (consistente com o pico observado na medida de calor específico). A forma das

curvas de $M \times T$ é similar à de um material ferrimagnético (ou ferromagnético). Quando o campo magnético é aumentado ($H \geq 2,5 T$), um pico aparece em torno de $20 K$, o qual é deslocado para baixas temperaturas quando H aumenta. Para $H = 4 T$, este pico não é mais observado e a curva $M \times T$ é bastante parecida com a de um material ferromagnético típico. Devido ao valor da magnetização para $1 T$ ser aproximadamente 3 vezes menor do que para $4 T$, os autores acreditam [35] que para campos inferiores a $2 T$ o $CeCoGe_3$ ordena-se ferrimagneticamente.

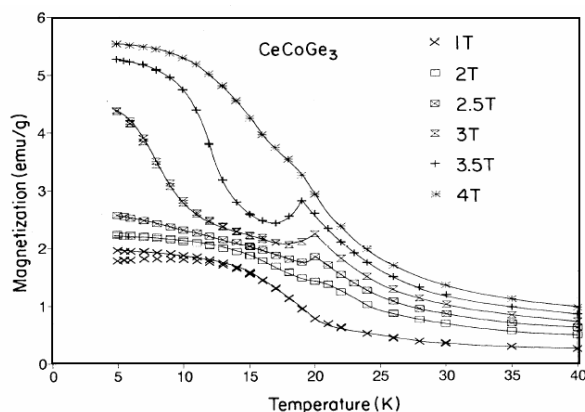


Figura 3.7. Magnetização do $CeCoGe_3$ em função da temperatura para campos magnéticos altos com o campo magnético paralelo ao eixo c [35].

Isotermas magnéticas foram medidas com campos até $5,5 T$ nas direções paralela e perpendicular ao eixo c [35]. A magnetização com $H \perp [001]$ aumenta linearmente com o campo em todas as temperaturas medidas. A curva para $T = 15 K$ é mostrada na Figura 3.8.a). Todas as isotermas para a amostra com o eixo- c alinhado paralelamente ao campo magnético, abaixo de $20 K$, exibem uma transição metamagnética devido ao processo de *spin-flip* em altos campos. Nessa figura também é possível observar que apenas as curvas com temperaturas inferiores a $15 K$ apresentam histerese magnética e o valor encontrado do campo coercivo para $3 K$ é $800 G$. O campo crítico metamagnético, H_m , aumenta rapidamente com a diminuição da temperatura abaixo de $20 K$, alcançando um máximo em $\sim 15 K$. Diminuindo mais a temperatura, observa-se que H_m diminui lentamente, como visto na Figura 3.8.b). O salto no campo crítico metamagnético, ΔM , aumenta a uma relação aproximada de $(1 - T/T_c)^{1/2}$ quando a temperatura é diminuída entre $20 K$ e $13 K$, como esperado por uma teoria de campo médio

(TCM) [40]. Abaixo de 13 K , no entanto, o aumento de ΔM é menor do que o esperado da TCM. Os valores da magnetização de saturação (M_s) foram obtidos para todas as medidas (ver Figura 3.8.b). No caso das curvas com temperaturas acima de 15 K - que não apresentam histerese - uma extrapolação da parte linear das isotermas para campo zero foi realizada para obter o valor de M_s . Como pode ser observado na Figura 3.8.b), o valor de ΔM é duas vezes maior que M_s , o que sugere que os momentos de Ce tenham um ordenamento do tipo $++-+-$ ao longo do eixo c . Dado que o valor de M_s está em torno de $0,12\ \mu_B$ em 3 K , o momento longitudinal total será $0,37\ \mu_B$, que é um valor muito menor que o momento total do Ce ($2,14\ \mu_B$). Conseqüentemente, acredita-se que os momentos do Ce , quando o sistema é resfriado, são primeiramente ordenados antiferromagneticamente no plano ab , mas estão inclinados em relação ao eixo c . A ordem de inclinação é $++-+-$, de modo que efetivamente só $1/3$ dos momentos satura. Dado que a componente longitudinal do momento magnético efetivo ($0,37\ \mu_B$) é somente $1/6$ do valor teórico ($g_J J = 2,14\ \mu_B$), um ângulo de inclinação de aproximadamente 10° respeito ao plano ab seria necessário para dar conta do momento magnético observado no eixo- c [35].

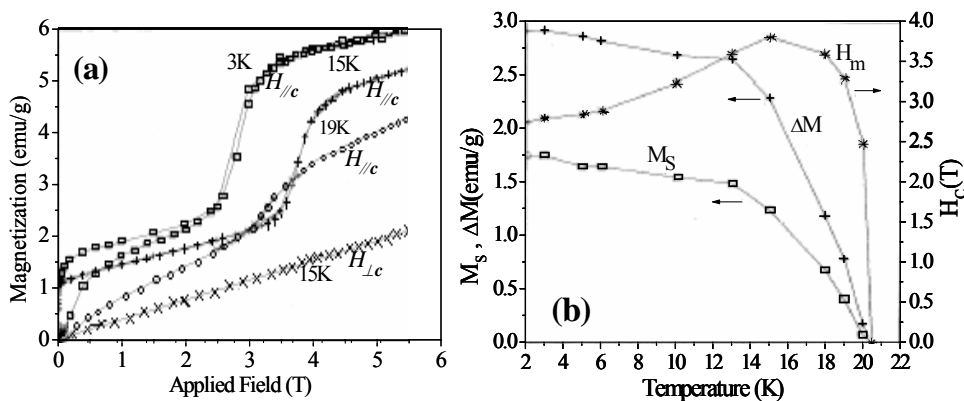


Figura 3.8. Isotermas de magnetização de $CeCoGe_3$ em 3 K , 15 K e 19 K para $H//[001]$ e em 15 K para $H\perp[001]$.

Com base nos resultados comentados acima, Perchasky e colaboradores [35] propuseram um diagrama de fases magnético para o $CeCoGe_3$ (Figura 3.9). No diagrama, PARA significa fase paramagnética, FERRO a fase ferromagnética (eixo c), FERRI a fase ferrimagnética (eixo c) e AF a antiferromagnética. As

setas indicam o possível alinhamento dos momentos dos átomos de *Ce* com respeito à orientação cristalográfica para as várias fases ordenadas. Os diversos tipos de medidas utilizadas na dedução dos contornos das fases também são indicados na figura.

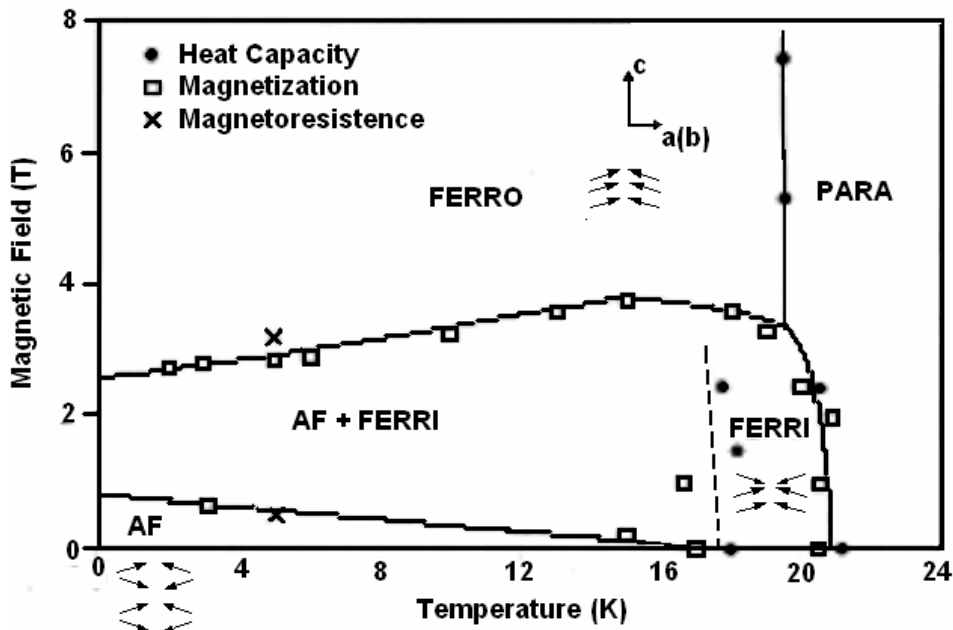


Figura 3.9. Diagrama de fases para o $CeCoGe_3$ [35].

Trabalhos mais recentes em monocristais de $CeCoGe_3$ foram realizados com o objetivo de investigar as propriedades magnéticas com maior precisão [41]. O ordenamento magnético é claramente marcado por uma mudança na forma da curva das medidas de resistividade em $T_{N1} = 21K$ com a corrente $J // [100]$ e $[001]$. Esta temperatura de ordenamento magnético está de acordo com as encontradas em amostras policristalinas [34, 35]. Para a corrente ao longo da direção $[100]$, a resistividade em baixas temperaturas revela mais duas transições magnéticas, $T_{N2} = 12K$ e $T_{N3} = 8K$, como mostrado na Figura 3.10. Pode-se observar da figura que a resistividade elétrica é altamente anisotrópica para as correntes nas duas direções, mais provavelmente refletindo estados eletrônicos quase bidimensionais. Essas duas transições também são observadas nas medidas de susceptibilidade magnética.

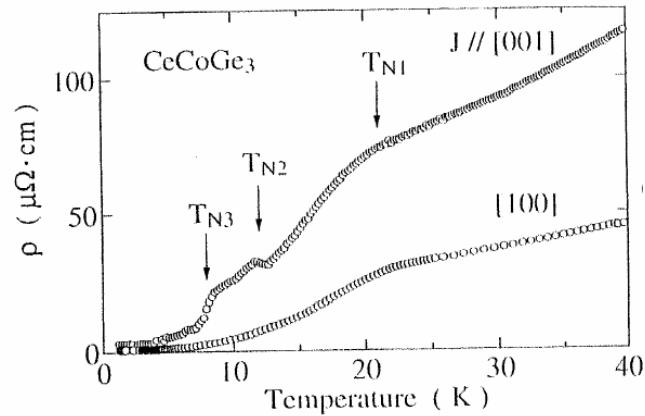


Figura 3.10. Resistividade elétrica de CeCoGe_3 para baixas temperaturas. As setas correspondem a transições antiferromagnéticas [41].

Medidas magnéticas em campos baixos ($0 \leq H \leq 1,25T$) e ao longo da direção $[001]$, realizadas para diversas temperaturas, são mostradas na Figura 3.11.a). Em 24 K , a magnetização aumenta linearmente com o campo magnético, como esperado para um material no estado paramagnético. No entanto, as curvas de magnetização em 18 K , 16 K e 14 K apresentam comportamentos diferentes. O salto visualizado nas curvas é característico de um material ferromagnético. A partir dessas observações podemos associar o rápido aumento da susceptibilidade visto na Figura 3.11.b) abaixo de 21 K , com o desenvolvimento de momentos magnéticos espontâneos. Baixando mais a temperatura, a susceptibilidade mostra duas transições metamagnéticas em $T_{N2} = 12\text{ K}$ e $T_{N3} = 8\text{ K}$, como indicado pelas curvas de magnetização em 2 K e 10 K .

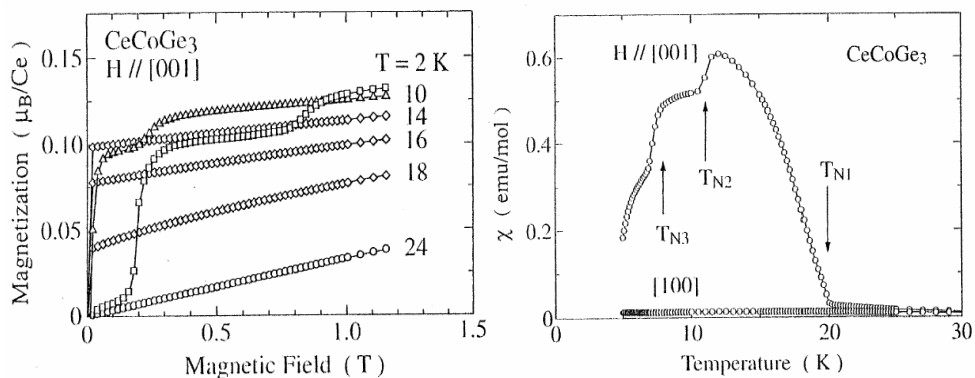


Figura 3.11.a) Curvas de magnetização para $H//[001]$ em diferentes temperaturas. b) susceptibilidade magnética em baixas temperaturas de 5 K até 30 K com os campos magnéticos em duas diferentes direções [41].

Para amostras de grão alinhado foi observada uma transição metamagnética apenas acima de $3T$ em curvas isotérmicas abaixo de $20K$ [35]. Esta transição em mais alto campo também foi observada em amostras monocristalinas como mostrado na Figura 3.12. A isoterma em $2K$ (Figura 3.12.a) com $H//[001]$ apresenta três degraus associados a transições metamagnéticas em: $H_{C1} = 0,19T$; $H_{C2} = 0,84T$ e $H_{C3} = 3,0T$. Foi confirmado por medidas de magnetização com altos campos pulsados [41] que acima de $H_{C3} = 3,0T$ o sistema não experimenta transição metamagnética. O campo, correspondente à terceira transição metamagnética aumenta de $H_{C3} = 3,0T$ em $2K$ para $H_{C3} = 4,1T$ em $16K$ e depois decresce para campos menores para temperaturas acima de $16K$ e finalmente desaparece em $22K$, onde a magnetização em altas temperaturas aumenta linearmente com o campo magnético, indicando o estado paramagnético. Por outro lado, para $H//[100]$ em $2K$, a magnetização aumenta linearmente até $7T$. Com respeito ao valor do momento magnético efetivo, dois diferentes valores foram determinados a partir das curvas de magnetização para as direções $H//[001]$ e $[100]$ em $2K$. Num campo de $7T$, a magnetização para $H//[001]$ soma somente $0,42\mu_B/Ce$ e para $H//[100]$ $0,15\mu_B/Ce$, significativamente reduzidos quando comparados ao momento magnético de $1,0\mu_B/Ce$ comumente observado em compostos intermetálicos ternários baseados em Ce .

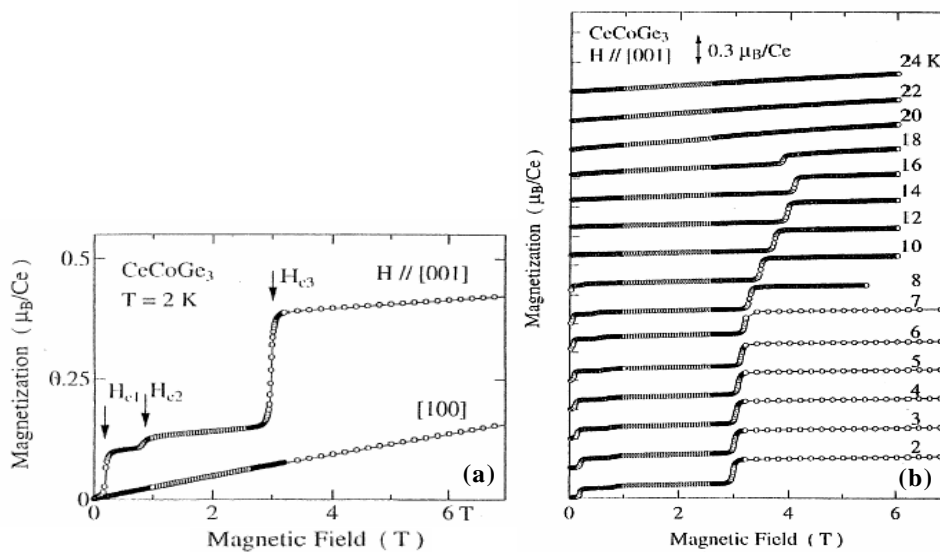


Figura 3.12. Magnetização em $2K$ para $H//[001]$ e $[100]$, isotermas de magnetização em $CeCoGe_3$ para $H//[001]$ para diferentes temperaturas [41].

A partir dos resultados descritos acima, um diagrama de fase magnético foi construído [41], como mostrado na Figura 3.13. A principal característica desse diagrama é a presença de transições metamagnéticas múltiplas, cujo número de etapas varia de acordo com a temperatura. Abaixo de 8 K a transição apresenta três etapas. No intervalo entre $T_{N3} = 8\text{ K}$ para $T_{N2} = 12\text{ K}$ apenas duas etapas estão presentes. Já para temperaturas até $T_{N1} = 21\text{ K}$, a transição metamagnética passa a ter uma única etapa.

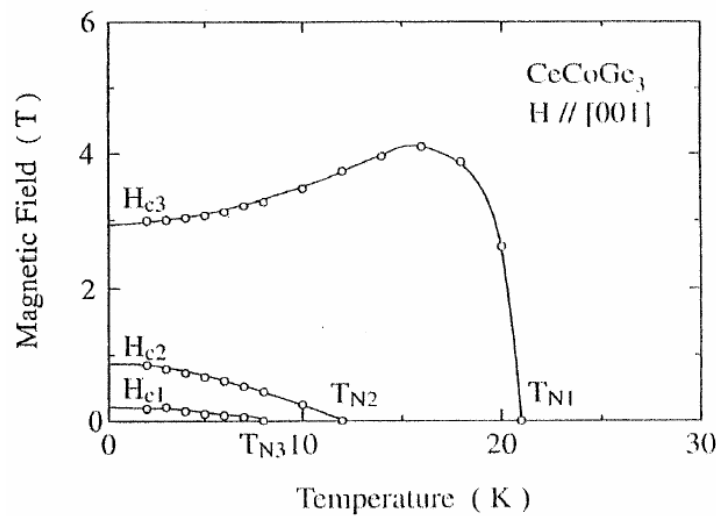


Figura 3.13. Diagrama de fase magnético de CeCoGe_3 [41].

As três etapas na transição metamagnética podem ser explicadas como se segue: o estado fundamental em $H = 0\text{ T}$ é um estado antiferromagnético (AF) com o momento ordenado de $M_S = 0,43 \mu_B / \text{Ce}$, formando uma estrutura de spin $\uparrow\downarrow$. Nos três campos de transição H_{C1} , H_{C2} e H_{C3} , a estrutura de spin muda na seguinte seqüência de $\text{AF} \Rightarrow \uparrow\uparrow\downarrow \Rightarrow \uparrow\uparrow\downarrow \Rightarrow \text{F}$ (estado ferromagnético induzido por campo), mostrando valores de magnetização de 0 , $M_S/4$, $M_S/3$ e M_S em cada estado, como mostrado na Figura 3.14. A linha sólida na figura representa um processo de magnetização em $T = 0\text{ K}$. Para reproduzir teoricamente os processos de magnetização, um cálculo de campo médio deveria ser considerado.

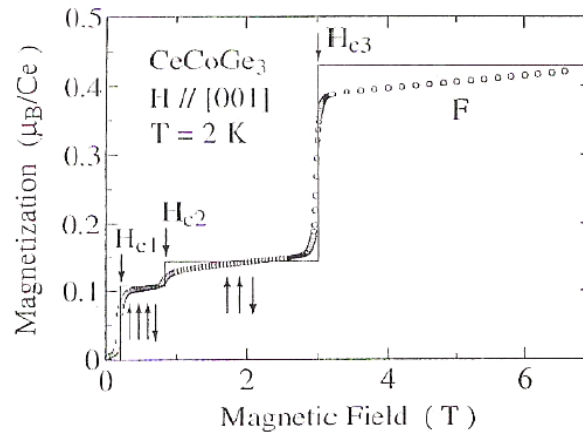


Figura 3.14. Curva de magnetização para $H//[001]$ em 2 K. as linhas sólidas representam um processo de magnetização em 0 K [41].

Os dados de calor específico para $CeCoGe_3$ [41], mostrados na Figura 3.15, apresentam claramente um pico em $T_{N1} = 21 K$, indicando a ordem magnética que foi observada nas medidas de resistividade, susceptibilidade e magnetização. No entanto, as medidas de calor específico não apresentam nenhuma anomalia em $T_{N2} = 12 K$ e $T_{N3} = 8 K$ ao contrário das medidas de magnetização e resistividade [41]. Para o calor específico é observado uma anomalia na curva próximo a $18 K$.

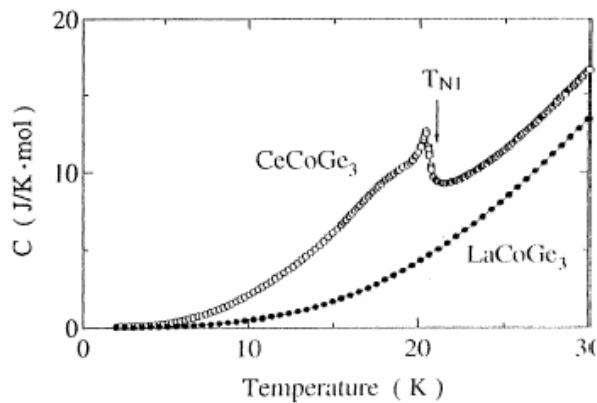


Figura 3.15. Calor específico de $CeCoGe_3$ monocristal em baixas temperaturas [41].

Até o momento, nos detivemos na descrição dos principais resultados disponíveis na literatura, os quais se concentraram na caracterização do tipo de ordenamento magnético presente no $CeCoGe_3$. Agora descreveremos o comportamento do sistema em altas temperaturas. O inverso da susceptibilidade magnética para temperaturas até $300 K$ [41] é mostrado na Figura 3.16. Observa-se um comportamento tipo Curie-Weiss até aproximadamente $150 K$. O momento

magnético efetivo μ_{eff} e a temperatura paramagnética de Curie são estimados em $2,23 \mu_B / Ce$ e $-71 K$, respectivamente, para $H // [100]$ e $2,16 \mu_B / Ce$ e $-29 K$, para $H // [001]$. Os momentos magnéticos são pouco menores que o valor do momento do íon livre de Ce^{3+} ($2,54 \mu_B / Ce$).

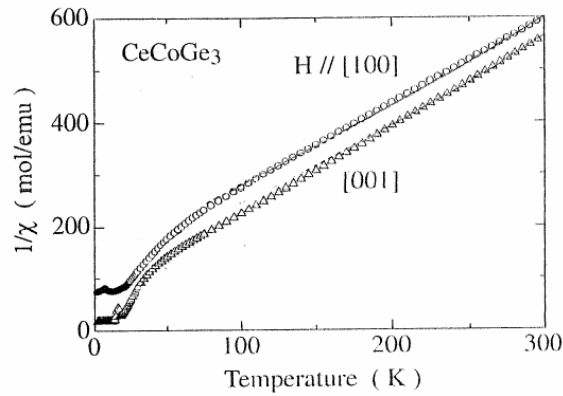


Figura 3.16. Inverso da susceptibilidade magnética de $CeCoGe_3$ [41].

A parte magnética da resistividade elétrica ρ_{mag} [41], calculada a partir da diferença entre a resistência elétrica de $CeCoGe_3$ e de $LaCoGe_3$, é mostrada na Figura 3.17. Com a redução da temperatura, a resistividade cresce logarithmicamente, como esperado para um típico espalhamento Kondo. Para temperaturas abaixo de $100 K$, a resistividade cai muito rapidamente, o que pode ser atribuído à característica de coerência de uma rede de Kondo. A resistividade magnética mostra um largo pico em altas temperaturas devido à interação entre o campo elétrico cristalino (CEC) e o efeito Kondo, como explicado pela teoria [42, 43].

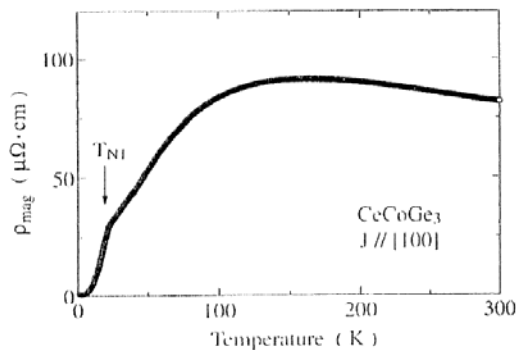


Figura 3.17. Parte magnética da resistividade em função da temperatura [41].

Visto que na medida de resistividade para altas temperaturas o efeito de campo elétrico cristalino parece estar presente, um estudo do estado do CEC no $CeCoGe_3$ foi realizado [41]. O multipletto $J = 5/2$ do íon de Ce^{3+} desdobra-se em três dubletos no efeito do CEC com simetria tetragonal:

$$|\Gamma_7^{(2)}\rangle = a|\pm 5/2\rangle + b|\mp 3/2\rangle, \quad \text{Eq. 3.1}$$

$$|\Gamma_7^{(1)}\rangle = a|\pm 3/2\rangle - b|\mp 5/2\rangle, \quad \text{Eq. 3.2}$$

$$|\Gamma_6\rangle = |\pm 1/2\rangle. \quad \text{Eq. 3.3}$$

Lembraremos os resultados experimentais anteriormente descritos que foram associados ao esquema do CEC para deduzir seu estado fundamental. Abaixo de $T_{N3} = 8K$, a magnetização para $H//[100]$ em $2K$ aumenta linearmente até $7T$ e o valor da magnetização em $7T$ está em torno de $0,15 \mu_B / Ce$. Por outro lado, a magnetização para $H//[001]$ apresenta três transições metamagnéticas e quase satura em $7T$ com um momento de saturação de $\approx 0,42 \mu_B / Ce$. O alto campo de magnetização para $H//[001]$ em $1,3K$ revela que não existe transição metamagnética acima de $7T$ e a magnetização é sempre constante até $40T$, mostrando um valor de magnetização entorno de $0,46 \mu_B / Ce$. Estes resultados sugerem que o estado fundamental do CEC poderia ser $|\Gamma_6\rangle = |\pm 1/2\rangle$, porque este estado tem o valor de $g_J J_z = 0,43$ [44, 45]. Se $|\Gamma_7^{(2)}\rangle$ ou $|\Gamma_7^{(1)}\rangle$ fossem o estado fundamental, esperaria-se que a magnetização para $H//[001]$ aumentasse gradualmente quando a magnitude da magnetização ultrapassasse $0,43 \mu_B / Ce$ e saturasse com um valor de magnetização de $1,29 \mu_B / Ce$ ou $2,14 \mu_B / Ce$ em campos magnéticos altos.

Outro resultado importante que contribui para a discussão do estado do CEC é o largo pico observado em torno de $60K$ na contribuição magnética do calor específico (C_{mag}), obtida da subtração do calor específico da rede $C(LaCoGe_3)$ do calor específico de $C(CeCoGe_3)$: $C_{mag} = C(LaCoGe_3) - C(CeCoGe_3)$ [41]. A Figura 3.18.a) mostra a dependência com a temperatura de C_{mag} , para temperaturas até $80K$. Em adição ao pico agudo correspondente à transição magnética, o pico largo observado está associado a uma excitação de Schottky no

CEC. O calor específico magnético possui duas componentes, C_{ord} e C_{sch} . O C_{ord} está relacionado ao ordenamento antiferromagnético, o qual é derivado da contribuição do duplete do estado fundamental no esquema do CEC. Por outro lado, C_{sch} é derivado do desdobramento do CEC entre dois dubletos excitados e o duplete do estado fundamental. A linha sólida na Figura 3.18.a) é o calor específico Schottky calculado baseado no esquema do CEC e da informação acerca do desdobramento de energias entre os sub-níveis do CEC. A entropia magnética alcança um valor em torno de $1,5R \ln 2$ em $80 K$. Destes resultados experimentais, os autores sugerem que o desdobramento de energia entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado é maior que $100K$ [41].

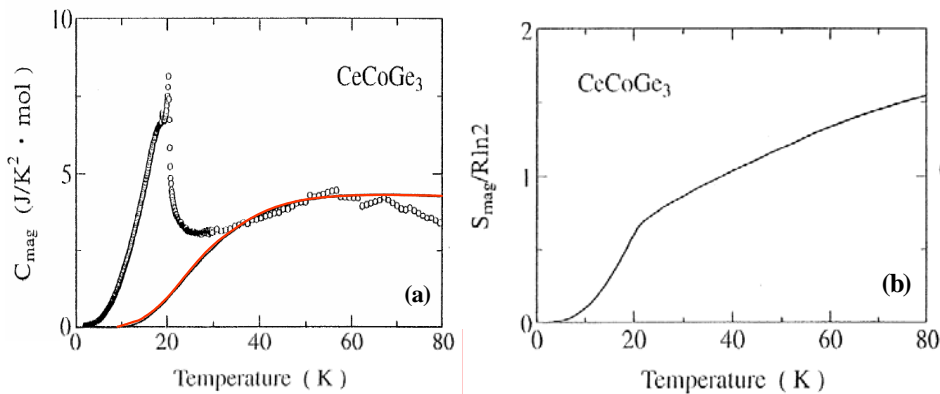


Figura 3.18. a) Contribuição da parte magnética do calor específico e b) entropia magnética de $CeCoGe_3$. A linha sólida em a) é o resultado de cálculos de CEC [41].

Para analisar os resultados experimentais sobre a base do modelo de CEC os autores [41] introduzem a seguinte função hamiltoniana:

$$H = H_{CEC} - g_J \mu_B \sum_{\alpha=x,y,z} H_{\alpha} J_{\alpha} - \sum_{\alpha=x,y,z} h_1^{\alpha} J_{\alpha}^{\Gamma_6} - \sum_{\alpha=x,y,z} h_2^{\alpha} J_{\alpha}, \quad \text{Eq. 3.4}$$

onde g_J é o fator de Landé e μ_B o magnéton de Bohr. H_{CEC} é o hamiltoniano para uma simetria cristalina tetragonal. O segundo termo é o termo de Zeeman, e o terceiro descreve a interação de troca anisotrópica, a qual atua apenas no sub-espço Γ_6 , e o último é o termo de campo molecular anisotrópico. Sobre a base deste hamiltoniano, foram calculados o calor específico Schottky, a magnetização e a susceptibilidade. A linha sólida na Figura 3.18.a) foi calculada somente sobre a base do esquema do CEC, que não está relacionada à interação de troca. O pico em torno de $60 K$ parece ser bem modelado pelo presente esquema. Por outro

lado, o hamiltoniano da Eq. 3.4, que inclui o esquema do CEC e a interação de troca, foi aplicado no cálculo da susceptibilidade magnética em altas temperaturas e para medidas de magnetização em altos campos. A anisotropia nas medidas de susceptibilidade e magnetização, assim como o valor da magnetização em altos campos, parecem bem modelados. No entanto, este modelo não pode ser estendido para o ordenamento antiferromagnético e a estrutura magnética. A Figura 3.19.b) apresenta as medidas de magnetização com campos magnéticos pulsados altos. As linhas vermelhas nas Figura 3.19.a) e b) são o resultado de cálculos de CEC para a susceptibilidade e para a magnetização, respectivamente.

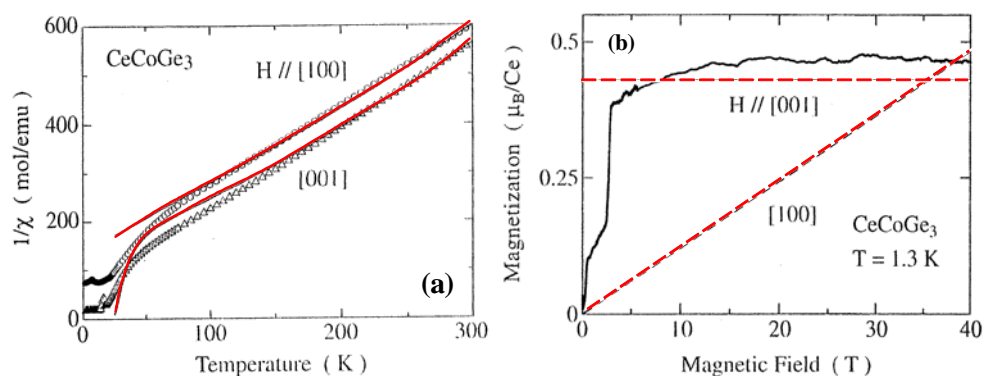


Figura 3.19. Inverso da susceptibilidade magnética de $CeCoGe_3$. As linhas sólidas são o resultado de cálculos de CEC [41].

O modelo de CEC com estado fundamental $|\pm 1/2\rangle$ foi proposto [41] para explicar a anisotropia nos dados de magnetização e susceptibilidade magnética. Pelo observado nas medidas em altas temperaturas este modelo parece descrever bem os dados experimentais.

3.2.

O composto $CeCoSi_3$

O $CeCoSi_3$ é o único composto supercondutor da série $CeTSi_3$, onde T representa um metal de transição. A estrutura cristalina do $CeCoSi_3$ é a mesma que a do $CeCoGe_3$ (tipo $BaNiSn_3$), com os parâmetros da rede tetragonal: $a = 4,14 \text{ \AA}$ e $c = 9,50 \text{ \AA}$. A medida de resistividade mostra que $CeCoSi_3$ tem características típicas de um metal de comum, a resistividade varia com $T^{2,5}$ abaixo de $\sim 100K$ e quase linearmente acima. Além disso, a resistividade apresenta uma transição supercondutora em $1,4K$.

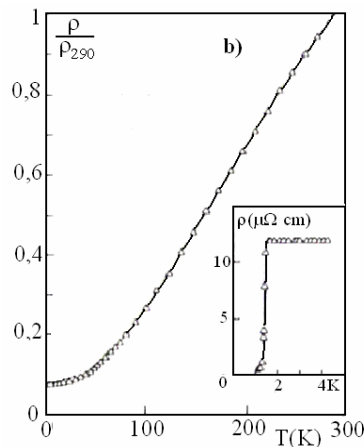


Figura 3.20. Medidas de resistividade em função da temperatura para $CeCoSi_3$, o inset mostra a transição supercondutora [32].

O inverso da medida de susceptibilidade de $CeCoSi_3$ apresenta um desvio da lei de Curie-Weiss. O largo mínimo na χ_g^{-1} é uma curvatura típica de sistemas de valência intermediárias, comumente atribuídos a efeitos de desmagnetização de flutuações de spin surgindo de flutuações de valência do Ce [30]. A linha mostrada na figura representa um ajuste com mínimos quadrados, seguindo o enfoque de flutuação de valência proposto por Sales e Wohlleben [46]. O valor obtido para a temperatura característica das flutuações de valência (T_{FV}) é $T_{FV} = 230 K$.

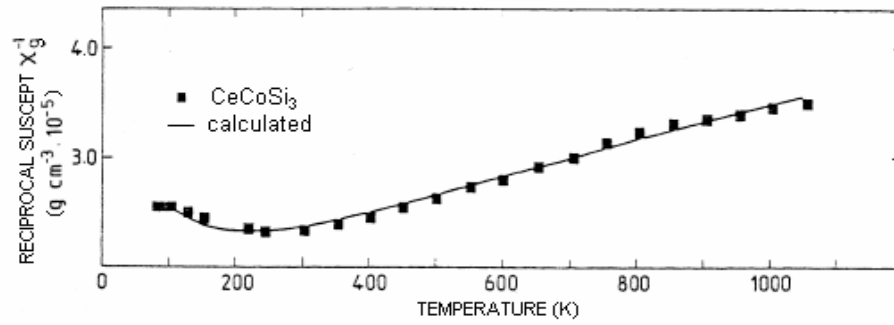


Figura 3.21. Inverso da susceptibilidade para CeCoSi_3 (símbolo) e o ajuste com mínimos quadrados (linha sólida) [30].

3.3.

O sistema $CeCoGe_{3-x}Si_x$

Com o propósito de fazer um estudo detalhado da supressão da ordem magnética de longo alcance pelo efeito Kondo e o concomitante desenvolvimento do estado de valência intermediária, uma progressiva substituição de *Si* por *Ge* no sistema pseudoternário $CeCoGe_{3-x}Si_x$ ($0 \leq x \leq 3$) foi realizado por D. H. Eom e colaboradores [10]. Espera-se que a substituição de *Si* gere uma pressão química normal e aumente a constante de interação J . Fazendo o sistema evoluir continuamente do estado antiferromagnético do composto rede de Kondo $CeCoGe_3$ ($T_N \approx 21 K$) para o composto de valência intermediária $CeCoSi_3$ ($T_{VF} \approx 230 K$), onde T_N e T_{VF} são as temperaturas de Néel e de flutuações de valência, respectivamente.

A substituição de *Si* por *Ge* diminui o volume e os parâmetros de rede da célula unitária, como pode ser visto na Figura 3.22. A variação de volume entre os compostos $CeCoGe_3$ e $CeCoSi_3$ é de aproximadamente 10%, sendo que a compressão do parâmetro a (ou b) é de aproximadamente 5% e, a de c , ~3%. Esta contração da célula unitária produz um aumento no valor da constante de acoplamento J . Como previsto pelo diagrama de fase de Doniach quando a razão entre a constante de acoplamento e a largura da banda de condução (J/W) é aumentada o sistema evolui de um estado magnético ordenado para um não-ordenado. A substituição neste sistema é do tipo isoeletrônica - as camadas eletrônicas mais externas destes átomos são iguais - o que, em princípio, não mudaria a banda de condução. Deste modo, aumentando a quantidade de *Si*, aumentaremos o valor de J e reduziremos a temperatura de ordenamento magnético. Para uma quantidade x_c de silício o sistema poderia experimentar uma transição para um estado não-ordenado.

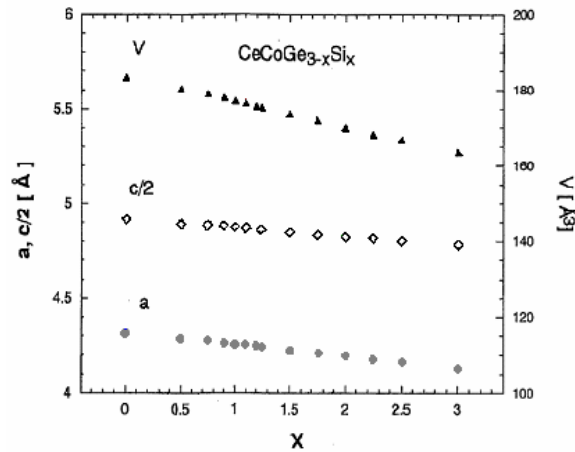


Figura 3.22. Parâmetros de rede a , c e o volume V da célula unitária à temperatura ambiente em função da concentração x de silício para $CeCoGe_{3-x}Si_x$ [10].

A temperatura de ordem antiferromagnética no $CeCoGe_3$ é quase linearmente reduzida com a concentração de Si . Para concentrações acima de $x=1$, a ordem magnética de longo alcance não é mais observada e, acima de $x=1,25$, surge um estado de valência intermediária com uma temperatura Kondo de aproximadamente 900K (estimada de medidas de calor específico). Características típicas de um comportamento não-líquido de Fermi ($C/T \sim \ln T$) são observadas próximo à concentração crítica $x_c = 1,25$.

Para um melhor entendimento, o sistema $CeCoGe_{1-x}Si_x$ será dividido em três intervalos de concentração; a) região antiferromagnética, $0 \leq x < 1$, b) região crítica quântica, $1 \leq x \leq 1,5$, e c) região de valência intermediária, $1,5 \leq x \leq 3$.

3.3.1. Região Antiferromagnética ($0 \leq x < 1,0$)

Na seção 3.1, mostramos que o $CeCoGe_3$ apresenta duas transições magnéticas abaixo de $\sim 20 K$. Para concentrações de silício menores que 0,75, estas duas transições ainda podem ser observadas. Para concentrações a partir deste valor, somente uma única transição é observada.

O composto $CeCoGe_{2,5}Si_{0,5}$ segue uma lei de Curie Weiss até aproximadamente 50 K e apresenta momento efetivo ($\mu_{eff} = 2,57\mu_B / Ce$) próximo ao valor do íon Ce^{+3} e valor alto de θ ($-81 K$). As duas transições magnéticas podem ser observadas nas medidas de magnetização em função da

temperatura, $M(T)$, em baixos campos. Nas Figura 3.23, apresentam-se $M(T)$ com $H = 133 Oe$, $150 Oe$ e $3 kOe$ para $CeCoGe_3$ (a) e para $CeCoGe_{2,5}Si_{0,5}$ (b). A magnetização em campos baixos apresenta duas anomalias para cada concentração (~ 21 e $14 K$ para $x=0$, e ~ 12 e $8 K$ para $x=0,5$). As pequenas anomalias, melhor vistas nos *insets* das figuras, em $21 K$ e $12 K$ são características de um ordenamento antiferromagnético. Para temperaturas menores, vemos que $M(T)$ aumenta rapidamente, mais especificamente a partir de $20 K$ para $x=0$ e $9 K$ para $x=0,5$. Para $H = 3 kOe$ o aumento da magnetização é maior. No caso do $CeCoGe_3$, o aumento é seguido de um gradual decréscimo, aproximadamente abaixo de $14 K$, para campos baixos. No entanto, para $x=0,5$, a magnetização permanece quase constante para os três campos medidos. A magnetização é fortemente dependente do campo para ambos os compostos. Numa tentativa de interpretar estas variações, D. H. Eom e colaboradores [10] associam estas duas temperaturas à transição de um estado paramagnético para um antiferromagnético e uma seguinte transição para um estado ferrimagnético, embora Pecharsky e colaboradores tenham feito uma interpretação contrária (para- \Rightarrow ferri- \Rightarrow antiferromagnético) [35]

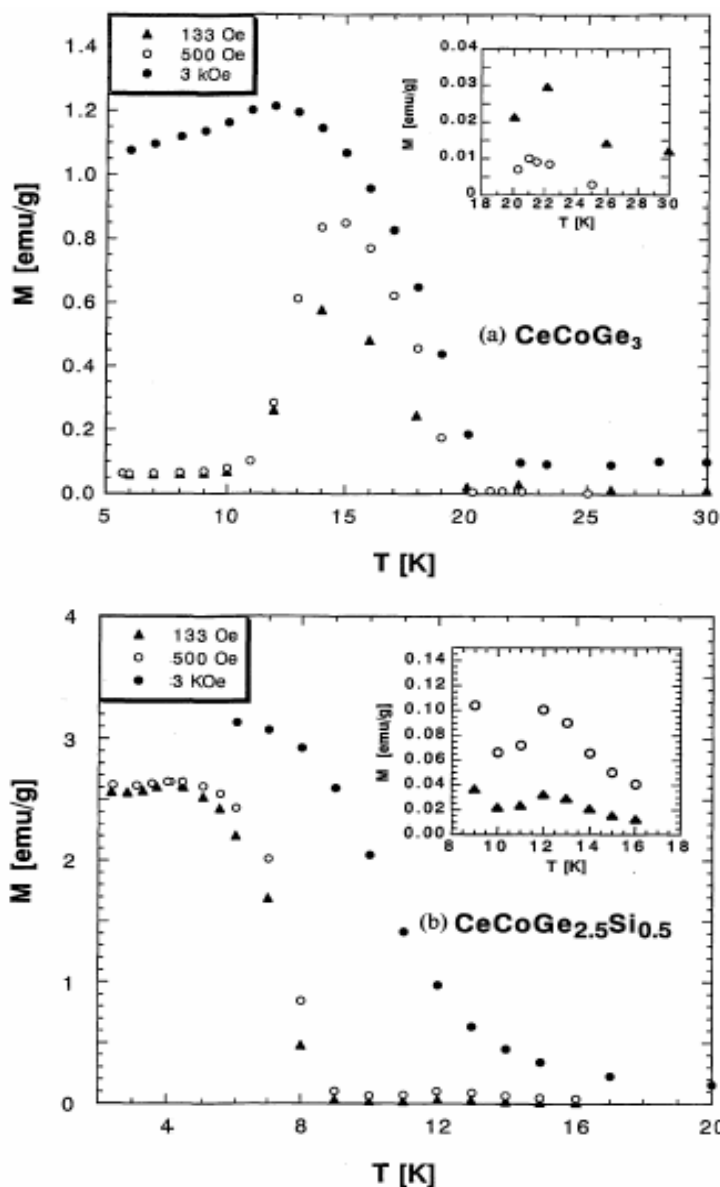


Figura 3.23. Magnetização em função da temperatura para três campos magnéticos diferentes nos compostos com $x=0$ (a) e $x=0.5$ (b). Os *insets* mostram as anomalias para baixos campos [10]

Estas duas transições magnéticas, observadas nas medidas de magnetização, também foram vistas em medidas de calor específico, mostradas na Figura 3.24. Nesta mesma figura, também são apresentadas as medidas para os compostos $\text{CeCoGe}_{2.25}\text{Si}_{0.75}$ e $\text{CeCoGe}_{2.1}\text{Si}_{0.9}$, as quais aparentemente exibem uma única transição antiferromagnética em 5,5 e 4 K, respectivamente [10].

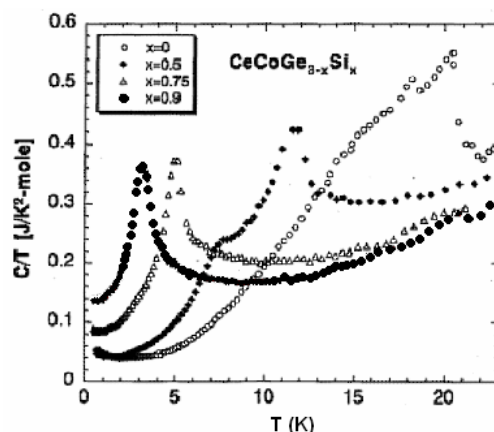


Figura 3.24. Curvas de C/T Vs T para $x= 0; 0,5; 0,75; e 0,9$ mostrando ordem antiferromagnética, para as duas primeiras concentrações são observada um pico maior e outro mais pequeno [10].

Particularmente, a região do diagrama de fase pressão-temperatura do composto $CeCoGe_{2,25}Si_{0,75}$ onde há ordenamento magnético foi estudada utilizando medidas de resistividade [11, 12]. Para $T < T_N$, a análise é feita considerando o sistema como um antiferromagneto anisotrópico e que a resistividade elétrica é dominada pelo espalhamento de elétrons de condução por mágnons antiferromagnéticos com relação de dispersão $\omega = \sqrt{\Delta^2 + Dk^2}$, onde Δ é o gap das ondas de spin e D a velocidade das ondas de spin. Na Figura 3.25.a) são apresentadas medidas de resistência elétrica para três diferentes pressões, as linhas correspondem ao ajuste considerando o modelo de espalhamento elétron-mágnon. T_N é reduzida continuamente por aplicação de pressão (círculos abertos na Figura 3.25.b) e a existência de um ponto crítico quântico é sugerida em $P_C = 7,5 \text{ kbar}$. Da análise da variação do gap e da velocidade das ondas de spin (D) em função da pressão - parâmetros obtidos do ajuste - acima de uma certa pressão (próxima de P_C), encontrou-se que Δ decresce com a pressão e é acompanhado por uma redução de T_N . Esta correlação entre T_N e o gap das ondas de spin sugere que, no intervalo de pressão perto do PCQ, o sistema é dominado por flutuações bidimensionais [12].

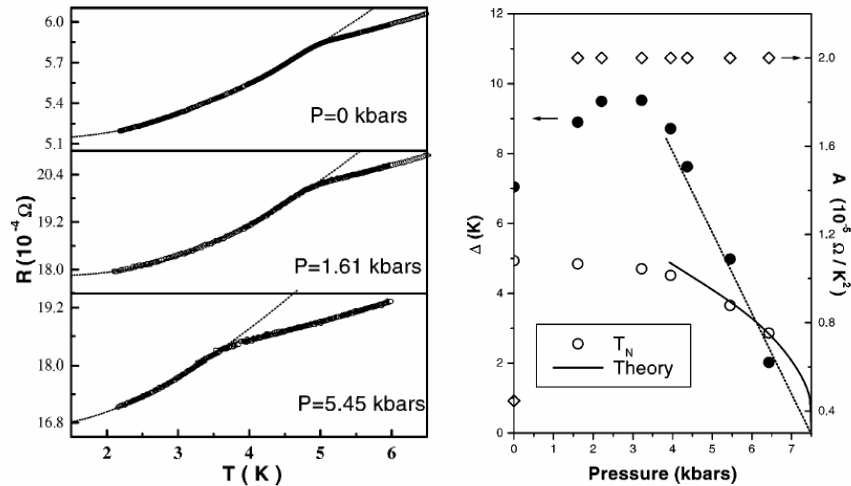


Figura 3.25. Do lado direito, curvas de resistência em baixas temperaturas para $\text{CeCoGe}_{2,25}\text{Si}_{0,75}$ em diferentes pressões. a linha corresponde ao ajuste considerando espalhamento elétron-mágnons. Do lado esquerdo, parâmetros obtidos dos ajustes a linha sólida representa o calculo teórico de T_N considerando um modelo de flutuações bidimensionais (ver ref. [12]),

3.3.2. Região crítica ($1,0 \leq x \leq 1,5$)

Apesar da ordem magnética de longo alcance não estar presente em nenhum composto deste intervalo de concentrações, ordenamento magnético de curto alcance é observado para os composto com $1 \leq x \leq 1,2$. No gráfico C/T vs T , mostrado na Figura 3.26, pode-se observar uma longa curvatura, a qual se desloca para temperaturas menores assim como a concentração de silício aumenta. Este tio de comportamento é bastante comum em sistemas que apresentam ordenamento magnético de curto alcance. Neste sistema a temperatura do ordenamento magnético de curto alcance (corroborada posteriormente através de espectros de rotação e relaxação de múoms) encontra-se em torno de 2 K para $x=1$ e de $\sim 1\text{ K}$ para $x=1,1$. Acima deste intervalo de concentrações não é observado ordenamento magnético. O contínuo decréscimo da temperatura de ordenamento magnético parece finalizar em torno de $x_c = 1,25$. Desse modo, os compostos acima desta concentração perdem a característica de momento local e entram em um estado fundamental não-magnético em baixas temperaturas. É importante notar que a dependência $\ln T$ de C/T está presente para as amostras com $1,1 \leq x \leq 1,5$, que é conhecida como um comportamento típico do estado de não-líquido de Fermi [47]. Particularmente $\text{CeCoGe}_{1,75}\text{Si}_{1,25}$ e $\text{CeCoGe}_{1,5}\text{Si}_{1,5}$ exibem

esta dependência num intervalo mais amplo de temperatura. Isto pode ser um resultado da diminuição do ordenamento de curto alcance. O *inset* da Figura 3.26 apresenta os valores de γ , para todo o intervalo de concentrações, obtidos em $T = 0,5 K$. Quando a concentração de *Si* no composto aproxima-se de $x = 1,25$ o valor de γ aumenta rapidamente, observando-se um pico para este valor, este crescimento de γ caracteriza o desenvolvimento do estado férmion pesado.

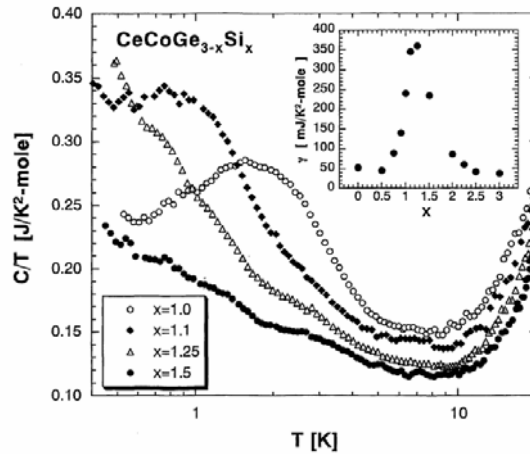


Figura 3.26. C/T vs T para $x=1,0$; $1,1$; $1,25$; e $1,5$, mostrando comportamento não-líquido de Fermi. O *inset* mostra os valores de γ para $T=0.5 K$ em função da concentração de *Si*.

Nas medidas de susceptibilidade não foi observada ordem magnética de longo alcance para as amostras dentro deste intervalo de concentração [10]. No entanto, a ordem magnética de curto alcance observada nas medidas de calor específico para $x = 1$, foi corroborada por um largo pico em torno de $2,1 K$, observado nestas medidas. Em temperaturas acima de $100 K$, as medidas de susceptibilidade, χ , foram ajustadas com um termo de Curie-Weiss mais um termo independente da temperatura χ_p e na Figura 3.27 a quantidade $(\chi - \chi_p)^{-1}$ é mostrada em função da temperatura, juntamente com as medidas daqueles compostos ricos em *Si* ($x = 2,0$; $2,5$; e 3). Os valores absolutos da temperatura de Curie-Weiss aumentam gradualmente de 110 para $168 K$ entre $1 \leq x \leq 1,5$ enquanto que o momento magnético efetivo permanece quase constante em torno de $2,6 \mu_B / Ce$ [10].

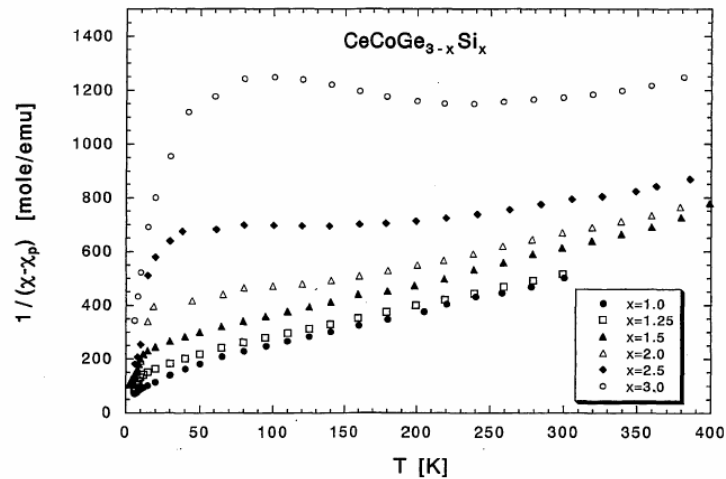


Figura 3.27. Variação térmica da inversa da susceptibilidade magnética para compostos não-magnéticos com $x \geq 1$ [10]

As medidas de resistividade nas amostras com $x = 1,1; 1,25; e 1,5$ também exibem comportamento tipo não-líquido de Fermi [47]. Mais especificamente, a resistividade varia quase linearmente com a temperatura abaixo de 10K, ao invés de ter o comportamento T^2 esperado para um líquido de Fermi. De forma semelhante, a susceptibilidade mostra um comportamento anisotrópico $T^{0,5}$ a baixas temperaturas, embora apenas em um intervalo limitado de temperatura.

As propriedades magnéticas, térmicas e de transporte de um composto rede de Kondo numa região crítica, onde o ordenamento magnético de longo alcance desaparece, apresentam comportamentos tipo não-líquido de Fermi. Teorias propostas para explicar este comportamento em compostos e ligas de terras raras são (i) o modelo de impureza Kondo multicanal, donde mais que um canal de elétrons de condução que não interagem estão acoplados antiferromagneticamente ao spin da impureza tipo Kondo [48], (ii) uma desordem introduzida por uma distribuição de temperaturas Kondo de momentos locais [49], (iii) uma transição de fase quântica de segunda ordem para um estado magnético em $T = 0$ [9] e (iv) fase de Griffith caracterizada por aglomerados magnéticos numa matriz não magnética [25]. Investigações microscópicas de $UCu_{6-x}Au_x$, empregando ressonância magnética nuclear (RMN) e relaxação e rotação de spin de muons (μ^+SR), sugeriram que o comportamento não-líquido de Fermi observado está associado a uma distribuição de temperaturas Kondo dos íons $5f$ de urânio [50]. Os momentos magnéticos na região crítica quântica são usualmente muito

pequenos e instáveis. Conseqüentemente, uma investigação do estado NLF usando a técnica microscopicamente sensível μ^+SR no sistema $CeCoGe_{3-x}Si_x$ torna-se importante para responder questões como: a ordem magnética desaparece de forma homogênea ou não-homogênea na proximidade de um ponto crítico quântico? e, se o ordenamento magnético não é homogêneo perto do PCQ então, como ocorre o comportamento NLF em tais sistemas eletrônicos $4f$ desordenados?

A técnica de rotação e relaxação do spin dos múons (μSR) é um método hiperfino de sonda local, como também o são a ressonância magnética nuclear (RMN) e a espectroscopia Mössbauer. A característica principal desta técnica é a sensibilidade para detectar momentos magnéticos tão pequenos quanto $0,04mT$, [51, 52]. Esta técnica pode distinguir entre pequenos momentos com ordem de curto alcance e regiões paramagnéticas. No método de *time-differential μSR* , múons positivos (μ^+) com spin polarizados ($\vec{P}(0)$) são implantados dentro da amostra. Quando a polarização do spin dos múons é parada, este pode se tornar dependente do tempo ($\vec{P}(t)$, chamada de função de despolarização), o monitoramento da despolarização do spin dos múons fornece informação acerca das propriedades do campo magnético no sítio do múon.. Em altos campos aplicados perpendicularmente (campo aplicado perpendicularmente à polarização do μ^+), a razão de relaxação é usualmente determinada pela distribuição não-homogênea de campos locais estáticos nos sítios do μ^+ . Em campos altos aplicados paralelos, a relaxação é devida a flutuações térmicas de campos locais (relaxação de spin-rede) e, em campo zero aplicado, as componentes da relaxação dinâmica e estática do momento magnético local podem ser observadas [53].

As medidas do espectro de tempo μ^+SR , para $CeCoGe_{3-x}Si_x$ com $x = 1,1$ e $1,5$ [54], mostraram dois sítios com suas taxas de relaxação Kubo-Toyabe (KT), originadas dos campos nucleares dipolares quase-estáticos do ^{59}Co , fortemente diferentes nestes compostos. Assim, os espectros de tempo das amostras foram ajustados pela função de despolarização com dois sítios de spin de múons:

$$P_Z(t) = A_1 G_{KT}(\Delta_{KT}^1, t) \exp(-\lambda_1 t) + A_2 G_{KT}(\Delta_{KT}^2, t) \exp(-\lambda_2 t) + A_{bg}, \quad \text{Eq. 3.5}$$

onde o primeiro termo descreve o tempo de relaxação em um sítio de múon, chamado “A”, que tem uma razão de relaxação KT $\gamma_{\mu}A_{KT}^1 = 0,350(5)\mu s^{-1}$, e o segundo termo o termo de relaxação em um outro sítio do múon, denominado “B”, o qual tem uma razão de relaxação KT menor, $\gamma_{\mu}A_{KT}^2 = 0,010(3)\mu s^{-1}$. Nos sítios A e B, os múons experimentam campos dipolares nucleares do ^{59}Co e flutuações do campo local dos momentos eletrônicos do Ce . Na Eq. 3.2, A_1 , A_2 e A_{bg1} são as assimetrias e λ_1 e λ_2 são as razões de relaxação do spin dos múons.

A Figura 3.28.a) apresenta o espectro de tempo de μ^+SR medido em campo zero para $CeCoGe_{1,9}Si_{1,1}$. Para $T \geq 1,4 K$ a despolarização de spin dos múons pode ser completamente desacoplada em um campo longitudinal (CL) de $100 G$. Entretanto, abaixo de $1,4 K$ relaxação foi observada em CL maiores ou iguais a $150 G$. Nessas temperaturas, a despolarização do spin do muon pode ser desacoplada sob a influência de CLs entre $150-1000 G$, isto mostra a existência de campos estáticos nos múons do sítio A e ordenamento magnético na amostra. A temperatura de Néel obtida para este composto é $1,2 K$. Os resultados das medidas de relaxação de spin de múons são resumidos na Figura 3.28.b). A_1 cai rapidamente abaixo de $1,3 K$, indicando que múons experimentam campos internos maiores que $500 G$ produzidos por momentos de Ce ordenados magneticamente. A razão de relaxação λ_1 aumenta abaixo de $1,2 K$ assim como os múons começam também experimentar campos locais estáticos no sítio A. Este parâmetro outorga uma medida aproximada do valor médio do campo estático interno no sítio A [55]. A_2 não apresenta uma dependência clara com a temperatura abaixo de $1,2 K$, sugerindo que o campo local estático no sítio B é muito pequeno e desprezível. Assim a razão de relaxação fornece principalmente uma medida da razão de relaxação spin-rede do múon. Para temperaturas próximas de T_N (em $1,1$; $1,2$ e $1,3 K$), somente a raiz quadrada do termo exponencial ($\sqrt{\exp(-\lambda_1 t)}$) para o sítio A na Eq. 3.5 pode ajustar bem o espectro. Isto sugere uma distribuição de transições magnéticas em T_N causadas pelo desordem no material. Também uma fração de assimetria ($1/10$) foi encontrada

precessando em $0,9 K$. Estes dois resultados sugerem que este composto comporta-se como um antiferromagneto parcialmente desordenado.

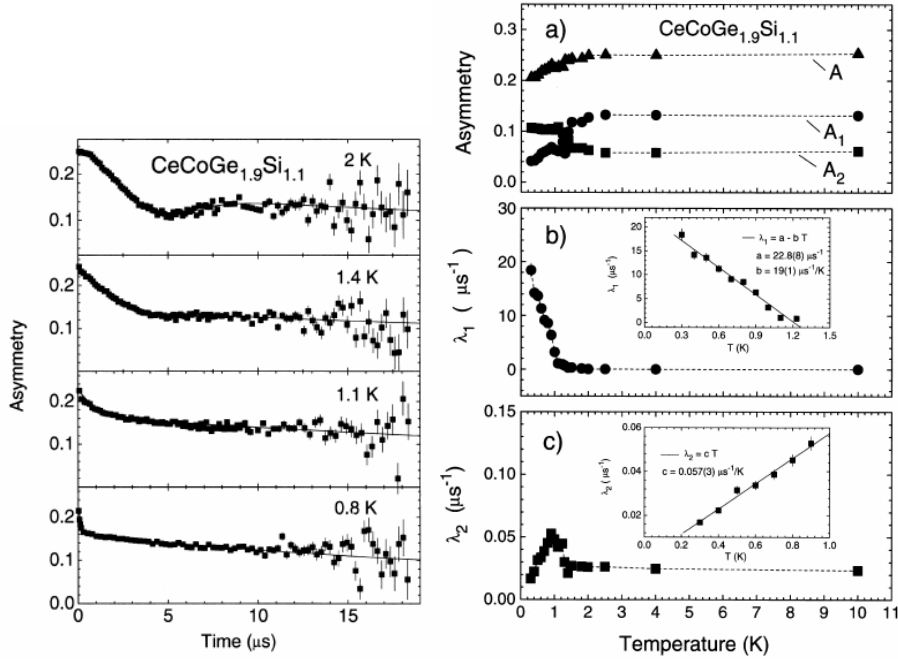


Figura 3.28. Espectro μ^+ SR de $\text{CeCoGe}_{1,9}\text{Si}_{1,1}$ para diferentes temperaturas (do lado esquerdo). Funções de assimetria A_1 e A_2 e as razões de relaxação do spin do muon λ_1 e λ_2 medidos para dois sítios do muon (do lado direito) [54].

Aproximadamente abaixo de $1,2 K$, λ_1 segue uma dependência linear com a temperatura dado por

$$\lambda_1 = a + bT, \quad \text{Eq. 3.6}$$

onde a e b são os parâmetros ajustados que dependem da composição do composto (ver o *inset* na Figura 3.28.b). A dependência linear com a temperatura do campo local médio medida por λ_1 pode ser o resultado da quebra da ordem antiferromagnética em uma das três principais direções do cristal devido a um forte desordem presente. A razão de relaxação λ_2 apresenta um pico em $1 K$, este comportamento é consistente para um estado ordenado. A dependência de λ_2 com a temperatura pode ser parametrizada pela dependência linear tipo Korringa. Este comportamento é consistente com o estado magnético férmion pesado observado através do uso de outras técnicas experimentais.

Duas componentes no espectro μSR em campo zero aplicado também foram observadas para amostra $CeCoGe_{1,8}Si_{1,2}$ [56]. Este tipo de espectro já foi observado em outros compostos fêrmions pesados, como $CeCuSi_2$, $YbBiPt$ e $CeAl_3$ sugerindo que dois sítios de múons com diferentes campos locais de momentos nucleares e/ou eletrônicos existam devido à presença de duas estruturas de domínios [57]. No caso do $CeCoGe_{1,8}Si_{1,2}$ os campos internos para estes dois sítios foram determinados através de medidas com campos longitudinais. Com os valores dos campos obtidos para cada sítio e as taxas de relaxação, foi sugerido a coexistência de momentos locais não-correlacionados como aglomerados de spins com ordem de curto alcance e uma região paramagnética, o que representa uma clara evidência da formação de fases de Griffiths [58, 59] neste composto [54].

Para o composto $CeCoGe_{1,5}Si_{1,5}$ [54, 56] não foi observado ordenamento magnético estático nos espectro μ^+SR em campo zero ou em campo transversal ($20 G$) medidos até $34 mK$. Conseqüentemente, pode-se dizer que em $x = 1,5$ encontra-se o ponto crítico quântico. Em campo zero, o melhor ajuste do espectro com a Eq. 3.5 resulta em parâmetros de assimetria independentes da temperatura. A Figura 3.29 apresenta λ_1 e λ_2 em função da temperatura. A ausência de um pico em λ_1 sugere que a ordem magnética foi completamente suprimida nesta concentração, de modo que o mecanismo RKKY é desprezível. De $1,5$ a $34 mK$, λ_2 segue uma dependência logarítmica com a temperatura (Figura 3.29) dada por:

$$\lambda_2 = -a - b \times \log(T/T_0) = -a + (b/n)C_v/T, \quad \text{Eq. 3.7}$$

onde $a = 0,046 \mu s^{-1}$, $b = 0,03 \mu s^{-1}$, $n = 0,11 J/mol K^2$ e T_0 é a temperatura de ressonância Kondo. Ambos λ_2 e C_v/T ($= -n \log(T/T_0)$) puderam ser ajustados melhor com $T_0 = 60 K$. Desta forma, λ_2 escala com o coeficiente de calor específico C_v/T na região NFL. Os resultados de uma dependência logarítmica com a temperatura da razão de relaxação do spin nuclear – rede e sua relação com C_v/T estão de acordo com as previsões, para um comportamento NLF associado a um PCQ em $T = 0$, por Continentino [9]

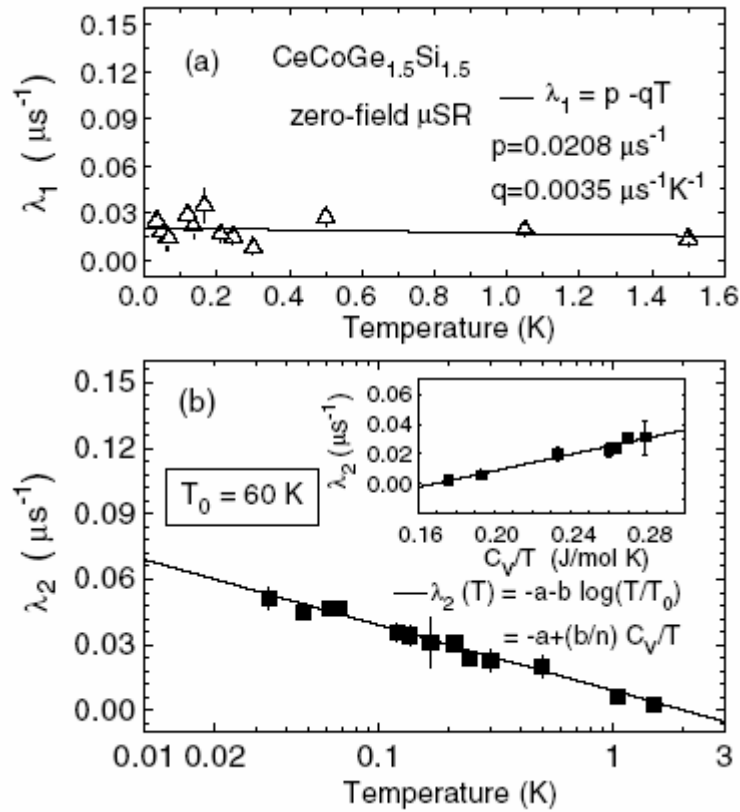


Figura 3.29. Razão de relaxação de múons de spin em campo zero para os dois sítios [56].

3.3.3. Região de valência intermediária ($1,5 < x \leq 3$)

As inversas das medidas de susceptibilidade [10], mostradas na Figura 3.27 para $2 \leq x \leq 3$, exibem um comportamento comumente observado em sistemas de valência intermediária (VI) [27,60], um alto valor negativo de θ (que varia entre -200 e -800 K) e um largo mínimo alargado aproximadamente em 100 K, ambos indicando uma alta temperatura Kondo, maior que 400 K. Abaixo da temperatura onde a susceptibilidade encontra seu valor máximo, uma redução rápida é observada no inverso da susceptibilidade, como visto na figura, a qual pode ser atribuída a pequenos aglomerados de impurezas paramagnéticas. A susceptibilidade máxima χ_m [10] é observada em 230 , 165 , 120 , e 110 K para $x = 3,0$; $2,5$; $2,25$; e $2,0$, respectivamente. Estes picos de temperatura são conhecidos como uma medida da temperatura de flutuações de valência (T_{FV}) e relacionadas à temperatura de Kondo (T_K) e a temperatura de Weiss (θ) [60].

Curvas de C/T vs T para $x = 1,5; 2; 2,5$ e 3 são mostradas na Figura 3.30. Pode-se observar uma região quase constante de C/T em baixas temperaturas, aproximadamente abaixo de 10 K . O valor de C/T neste intervalo diminui de $0,09\text{ J/mol K}^2$ para $0,04\text{ J/mol K}^2$ quando x aumenta de 2 a 3 . O comportamento da curva toda aproxima-se daquele de um metal normal. A variação térmica da susceptibilidade magnética (Figura 3.27) e C/T (Figura 3.30) para as amostras neste intervalo de concentração são consistentes com aquelas do regime de valência intermediária [60]. Este estado foi verificado por espectros de absorção de raios-x na banda L_{III} ou $M_{IV,V}$ [61].

As temperaturas de Kondo foram estimadas dos valores de γ (obtidos em $T = 0,5\text{ K}$) e das temperaturas do picos obtidos nas medidas de susceptibilidade, e são denotadas na Figura 3.31, por $T_{K^{\gamma}}$ e $T_{K^{\pi}}$, respectivamente. Pode-se observar que ambos valores de T_K estimados aumentam fortemente com x , simultaneamente com a variação de θ , para um valor alto da ordem de 900 K em $x = 3$. Este fato significa que uma escala de $T_K \sim 1,5|\theta|$ indica que o sistema apresenta fortes flutuações de valência, em comparação com $T_K \sim 2,3|\theta|$ encontrado para o sistema $CeIn_{3-x}Sn_x$ com a mais fraca flutuação de valência [60].

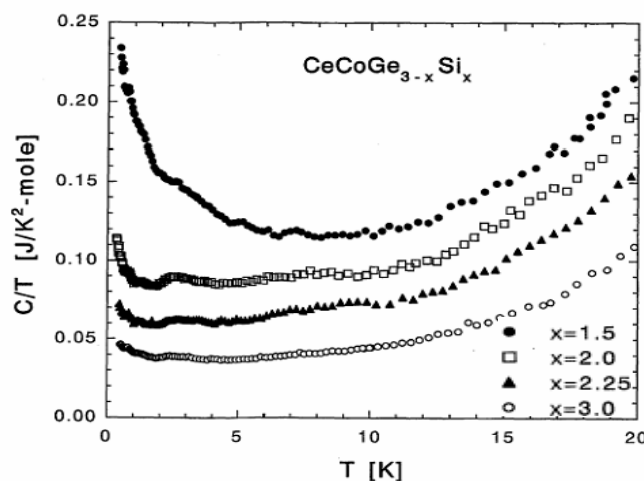


Figura 3.30. Curvas de C/T Vs T para $x = 1,5; 2,0; 2,25; \text{ e } 3,0$ [10].

Um resumo das diversas medidas pode ser observado na Figura 3.31, onde é mostrada a variação das temperaturas de Néel (T_N) e de Curie-Weiss (θ), em

função da concentração de Si para o sistema $CeCoGe_{3-x}Si_x$. Também, pode-se observar a variação da temperatura Kondo (T_K) estimada das medidas de calor específico e susceptibilidade.

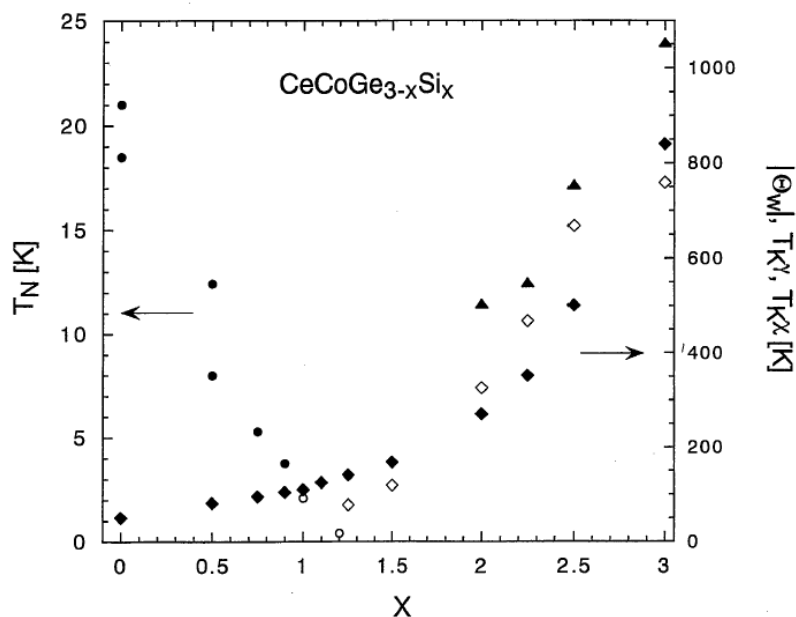


Figura 3.31. T_N (●), θ_W (◆) e T_K estimado para $CeCoGe_{3-x}Si_x$ em função da concentração de silício x . Círculos abertos (○) denotam a temperatura de ordenamento de curto alcance obtida por medidas de susceptibilidade [10].

Quando a ordem antiferromagnética desaparece pela substituição de silício por germânio, o sistema $CeCoGe_{3-x}Si_x$ exibe o comportamento de um sistema próximo a um PCQ, observado nas medidas de susceptibilidade magnética, calor específico e resistividade elétrica em torno de $x \approx 1,25$ [10]. Estes resultados indicam que o efeito da pressão química levou a ordem magnética à instabilidade por mudanças nas magnitudes relativas da interação RKKY e da energia Kondo. As propriedades do estado fundamental são normalmente dominadas por uma destas energias e desse modo determinadas por sua magnitude relativa. A competição destas duas energias é freqüentemente descrita pelo diagrama de fase de Doniach. Para concentrações acima da concentração crítica o sistema é dominado por um estado de valência intermediária com altas temperaturas Kondo. Em torno da concentração crítica se observa um comportamento tipo não-líquido de Fermi e a formação de fases de Griffith.