

ARMANDO YOSHIHAKI TAKEUCHI

EFEITO DA SUBSTITUIÇÃO DE Al POR

Fe EM CeAl_2

TESE de

DOUTORADO

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

Rio de Janeiro, de Junho de 1988

AGRADECIMENTOS

- Meus maiores agradecimentos à Profa. Sonia Franco da Cunha, pela interessante sugestão e eficiente orientação deste trabalho. Sou também grato pelos importantes ensinamentos na área de magnetismo de intermetálicos, além do constante estímulo e apoio recebidos no decorrer deste trabalho.

- A todos os colegas do Departamento de Matéria Condensada e do CBPF.

- Agradeço a todo o pessoal de apoio técnico, pela valiosa colaboração e dedicação no trabalho de laboratório, em especial a:

- Henrique Duarte e Ivanildo A. de Oliveira, do Laboratório de Criogenia;

- Eng^o Geraldo Cernichiaro e sua equipe, Márcio, Marcelo, Gugu, Marcos, Lauro e Eduardo, do setor de informática;

- Eng^o Alexandre de Paula Mello, do DME, e a todos da Oficina Mecânica;

- Professores: Augusto Batista (IEN) e Romeu Abraão (CBPF), pelos difratogramas de raio-X;

- Pessoal da Eletrônica, da Vidraria e da Química.

- A Helena de S. Ferreira, pelo excelente trabalho de datilografia.

- A todos os colegas de pós-graduação do CBPF, em particular aos colegas de laboratório, Luiz, Dirceu, Jorge e Nilton, pelo companheirismo e apoio no dia a dia de laboratório.

- Finalmente, meus agradecimentos vão a todos aqueles que de alguma forma colaboraram na realização deste trabalho.

R E S U M O

O estudo experimental dos efeitos da substituição de Al por até 40% de Fe em $CeAl_2$ foi realizado através de medidas de resistividade elétrica e, de magnetização DC pelo método de Foner, ambas na faixa de temperatura de 2 a 300K. As amostras foram fundidas em forno de arco e analisadas por difratometria de raio-X.

O comportamento magnético revelado foi representado em um diagrama de fase magnético com três regiões características. Na Região-I (até 10% Fe) o efeito Kondo e o antiferromagnetismo do extremo $CeAl_2$ permanecem, e a temperatura de Néel decai. Da Região-II para a Região-III a altas temperaturas, passamos de uma fase ferromagnética dos íons de Ce com interação fraca e um rápido aumento de T_{Curie} , para uma fase quase ferromagnética entre os íons de Ce e de Fe com T_{Curie} praticamente constante. A baixas temperaturas estas duas regiões apresentam uma fase magnética mista onde comportamentos de vidros de spin, ferromagnetismo e bloqueamento de paredes de Bloch aparecem.

Foi constatado que se trata de um sistema interessantíssimo, muito rico em comportamentos magnéticos porém, e por isso mesmo, bastante complexo na sua interpretação.

S U M Á R I O

	<u>Pág.</u>
AGRADECIMENTOS	ii
RESUMO	iii
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	xi
<u>INTRODUÇÃO</u>	1
<u>CAPÍTULO 1</u> - COMPORTAMENTO MAGNÉTICO DAS LIGAS DE R(Fe,Al) ₂ e (Ce,R)Al ₂	7
1.1 - INTRODUÇÃO	7
1.1.1 - Propriedades Magnéticas do sistema R(Fe,Al) ₂ R=Y e Zr	10
1.1.2 - Comportamento Magnético do siste- ma R(Fe,Al) ₂ R=Gd,Tb,Dy,Er	14
1.2 - COMPORTAMENTO MAGNÉTICO DO SISTEMA Ce(Fe,Al) ₂	26
1.2.1 - Comportamento Magnético do CeFe ₂	26
1.2.2 - Comportamento Magnético do CeAl ₂	30
1.2.2.1-Introdução	30
1.2.2.2-Estrutura Magnética	31
1.2.2.3-Propriedades de Transporte..	41
1.2.3 - Comportamento Magnético do Sistema Ce(Fe _{1-x} Al _x) ₂ - Lado Rico em Fe.....	46
1.2.3.1-Medidas de Magnetização	48
1.2.3.2-Medidas de Resistividade Elé- trica	52
- Conclusão	55
1.3 - PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DO SISTEMA (Ce,R)Al ₂	56
<u>CAPÍTULO 2</u> - EFEITO KONDO E VIDROS DE SPIN	61
2.1 - EFEITO KONDO	61
2.1.1 - Introdução	61

2.1.2 - Sistema Diluído de Metal Nobre com Metal de Transição	62
2.1.3 - Ligas Magnéticas com Impurezas de Terras Raras Anômalas	72
2.1.3.1-A Hamiltoniana de Anderson para Ligas de Impurezas de Cério	75
2.1.3.2-A Influência Combinada de Campo Cristalino e Efeito Kondo nas Ligas e Compostos de Ce - Propriedades de Transporte	78
2.1.4 - "Rede Kondo"	80
2.1.4.1-Introdução	80
2.1.4.2-O "Regime Kondo" e o Regime de Valência Intermediária	81
2.1.4.3-Modelo "Rede Kondo"	83
2.2 - VIDROS DE SPINS	88
2.2.1 - Introdução	88
2.2.2 - Vidros de Spins (Clássicos).....	90
2.2.3 - Vidros de Spins (Não Clássicos)....	97
2.2.4 - Histerese e Remanência em Vidro de Spin	99
<u>CAPÍTULO 3</u> - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	103
3.1 - INTRODUÇÃO	103
3.1.1 - Preparação dos Compostos	104
3.1.2 - Medidas de Resistividade Elétrica..	105
3.1.3 - Medidas de Magnetização	107
3.1.3.1-Criostatos de Medidas.....	108
3.1.3.2-Campos Altos	109
<u>CAPÍTULO 4</u> - APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS	111
4.1 - APRESENTAÇÃO	111
4.1.1 - Resultados e Análises de Raios-X...	111
4.1.2 - Resultados de Medidas de Resistividade Elétrica	115
4.1.3 - Resultados de Medidas de Magnetização	124

4.1.3.1-Magnetização em Função de T	124
4.1.3.2-Magnetização em Função de H	135
4.1.3.2.1-Ciclo de Histerese (T=2 e 5K)	138
4.1.3.2.2-M×H (várias temperaturas).....	145
4.1.3.2.3-M×H (campos altos)	159
4.2 - ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS	162
4.2.1 - Região-I ($0.90 < x \leq 1.0$)	162
4.2.2 - Região-II ($0.80 < x < 0.90$)	172
4.2.3 - Região-III ($0.60 \leq x \leq 0.78$).....	179
4.2.4 - Análise em Função da Concentração	187
<u>CONCLUSÃO</u>	193
<u>APÊNDICE A</u> - A TABELA DE MOMENTOS MAGNÉTICOS DAS TER- RAS RARAS	196
<u>BIBLIOGRAFIA</u>	197

LISTA DE FIGURAS

<u>FIG.</u>	<u>PÁG.</u>
1.1.1 - Propriedades estruturais e magnéticas dos sistemas $R(Fe,Al)_2$..	7
1.1.2 - Resistividade elétrica do sistema $Y(Fe,Al)_2$	12
1.1.3 - Magnetização em função do campo para algumas ligas de $Y(Fe,Al)_2$	13
1.1.4 - Dependência da magnetização de saturação do sistema $Gd(Fe,Al)_2$	16
1.1.5 - Susceptibilidade inicial versus T do sistema $Gd(Fe,Al)_2$ - lado rico em Al	17
1.1.6 - Magnetização versus campo interno H do sistema $Tb(Fe,Al)_2$	19
1.1.7 - $1/\chi$ versus T do sistema $Dy(Fe,Al)_2$	21
1.1.8 - M(T) do sistema $Dy(Fe_{0.5}Al_{0.5})_2$	21
1.1.9 - $\rho \times T$ do sistema $Dy(Fe,Al)_2$	22
1.1.10 - Esquema do arranjo magnético do sistema $Dy(Fe,Al)_2$	22
1.1.11 - Magnetização de saturação do sistema $Er(Fe,Al)_2$	24
1.1.12 - Momento magnético do $Er_{0.333}Fe_{0.333}Al_{0.333}$	25
1.2.1 - Temperatura de ordenamento de compostos R_xFe_y	27
1.2.2 - ρ e $d\rho/dT$ do composto $CeFe_2$	29
1.2.3 - Difração de neutrons do $CeAl_2$	32
1.2.4 - Estrutura magnética do $CeAl_2$	33
1.2.5 - Susceptibilidade versus T do $CeAl_2$	38
1.2.6 - Torque em função da T do $CeAl_2$	38
1.2.7 - $M \times H$ do composto $CeAl_2$	40
1.2.8 - Magnetização em função da pressão do $CeAl_2$	41
1.2.9 - Calor específico do $CeAl_2$ em função de T	42
1.2.10 - C^* versus T do sistema $(La_{1-x}Ce_x)Al_2$	43
1.2.11 - Resistividade magnética do $CeAl_2$	45
1.2.12 - Resistividade em função de T de sistemas "rede Kondo". (a) $CeAl_2$; (b) $CeCu_2Si_2$ e $CeAl_3$	46
1.2.13 - a_0 versus x do sistema $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$	47
1.2.14 - $M \times T$ e $M \times H$ do sistema $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$	48
1.2.15 - Momento médio do Fe e T_c do sistema $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$ e do siste ma $Y(Fe_{1-x}Al_x)_2$	50
1.2.16 - M versus T do composto $Ce(Fe_{0.85}Al_{0.15})_2$	52

1.2.17 - χ versus T do composto $Ce(Fe_{0.85}Al_{0.15})_2$	52
1.2.18 - Resistividade elétrica do sistema $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$	53
1.2.19 - Diagrama de fase do sistema $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$ - lado rico em Fe	55
1.3.1 - (a) Momento magnético do sistema $Ce_xNd_{1-x}Al_2$; (b) Diagrama de fase do sistema $Ce_{1-x}Pr_xAl_2$	58
2.1.1 - Níveis de energia 3d e 2p de um metal de transição	64
2.1.2 - Diminuição da temperatura supercondutora do sistema <u>LaCe</u> versus pressão	73
2.1.3 - Estrutura de banda obtida pela Hamiltoniana de Anderson ...	74
2.1.4 - Esquema de energia do nível 4f na presença de campo cris- talino	78
2.1.5 - Estrutura de banda obtida pela Hamiltoniana de Anderson. (a) Regime de valência intermediária - não magnético; (b) magnético; (c) Regime Kondo	81
2.1.6 - Variação térmica da resistividade de um sistema Kondo	86
2.1.7 - Diagrama de fase teórico de um sistema Kondo	87
2.2.1 - Susceptibilidade versus T de um sistema vidro de spin	92
2.2.2 - Magnetização termorremanente e magnetização iso-termorrema- nente do sistema <u>AuFe</u>	92
2.2.3 - Ciclo de histerese de um sistema vidro de spin	101
2.2.4 - Geometria para uma interação DM	102
3.1.1 - Diagrama de blocos do sistema de medida de resistividade elétrica	106
3.1.2 - Diagrama de blocos do MAV	108
3.1.3 - Criostato de medidas a campos altos	110
4.1.1 - Difratoograma do sistema $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$ (linha 422)	112
4.1.2 - a_0 e fase cristalográfica vs concentração do sistema $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$	114
4.1.3 - Resistividade elétrica do sistema $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$ ($0.60 \leq x \leq 1.0$)	117
4.1.4 - Resistividade elétrica em função da temperatura dos compos- tos $CeAl_2$ e $Ce(Fe_{0.05}Al_{0.95})_2$	118
4.1.5 - Resistividade elétrica em função da temperatura dos compos- tos $Ce(Fe_{0.10}Al_{0.90})_2$ e $Ce(Fe_{0.12}Al_{0.88})_2$	119
4.1.6 - Resistividade elétrica em função da temperatura dos compos- tos $Ce(Fe_{0.14}Al_{0.86})_2$ e $Ce(Fe_{0.16}Al_{0.84})_2$	120
4.1.7 - Resistividade elétrica em função da temperatura dos compos- tos $Ce(Fe_{0.18}Al_{0.82})_2$ e $Ce(Fe_{0.2}Al_{0.8})_2$	121

4.1.8 - Resistividade elétrica em função da temperatura dos compostos $Ce(Fe_{0.30}Al_{0.70})_2$ e $Ce(Fe_{0.35}Al_{0.65})_2$	122
4.1.9 - Resistividade elétrica em função da temperatura dos compostos $Ce(Fe_{0.40}Al_{0.60})_2$ e $LaAl_2$	123
4.1.10 - Resistividade elétrica em função da temperatura dos compostos $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$ ($0.70 \leq x \leq 0.88$) (até 100K)	125
4.1.11 - Magnetização em função da temperatura dos compostos $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$ ($x=1, 0.96, 0.95$), $H_{ap} = 1kOe$	127
4.1.12 - Magnetização em função da temperatura do composto $Ce(Fe_{0.10}Al_{0.90})_2$, $H_{ap} = 0.1$ e $1kOe$	128
4.1.13 - Magnetização em função da temperatura dos compostos $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$ ($0.82 \leq x \leq 0.88$), $H_{ap} = 0.1 kOe$	131
4.1.14 - Magnetização em função da temperatura dos compostos $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$ ($0.82 \leq x \leq 0.88$), $H_{ap} = 0.1 kOe$, altas temperaturas	132
4.1.15 - Magnetização em função da temperatura dos compostos $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$ ($0.65 \leq x \leq 0.75$), $H_{ap} = 0.1 kOe$	133
4.1.16 - Magnetização em função da temperatura dos compostos $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$ ($0.70 \leq x \leq 0.80$), $H_{ap} = 0.1 kOe$	134
4.1.17 - Magnetização em função da temperatura dos compostos $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$ ($0.70 \leq x \leq 0.80$), $H_{ap} = 0.1 kOe$, altas temperaturas	136
4.1.18 - Magnetização em função da temperatura do composto $Ce(Fe_{0.40}Al_{0.60})_2$, $H_{ap} = 0.1$ e $1 kOe$	137
4.1.19 - Ciclo de histerese, à baixa temperatura, dos compostos $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$ ($0.9 \leq x \leq 1$)	139
4.1.20 - Ciclo de histerese, à baixa temperatura, dos compostos $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$ ($x = 0.88$ e 0.86)	140
4.1.21 - Ciclo de histerese, à baixa temperatura, dos compostos $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$ ($x = 0.84$ e 0.82)	141
4.1.22 - Ciclo de histerese à baixa temperatura: ($x = 0.80$ e 0.75).	142
4.1.23 - Ciclo de histerese à baixa temperatura ($x=0.70$ e 0.65)... ..	143
4.1.24 - Ciclo de histerese à baixa temperatura do composto $Ce(Fe_{0.4}Al_{0.60})_2$	144
4.1.25 - Magnetização em função do campo-composto $CeAl_2$	146
4.1.26 - Magnetização em função do campo-composto $Ce(Fe_{0.05}Al_{0.95})_2$..	147

4.1.27 - Magnetização em função do campo-composto $Ce(Fe_{0.10}Al_{0.90})_2$	148
4.1.28 - Magnetização em função do campo-composto $Ce(Fe_{0.12}Al_{0.88})_2$	149
4.1.29 - Magnetização em função do campo-composto $Ce(Fe_{0.14}Al_{0.86})_2$	150
4.1.30 - Magnetização em função do campo-composto $Ce(Fe_{0.16}Al_{0.84})_2$	151
4.1.31 - Magnetização em função do campo-composto $Ce(Fe_{0.18}Al_{0.82})_2$	152
4.1.32 - Magnetização em função do campo-composto $Ce(Fe_{0.20}Al_{0.80})_2$	153
4.1.33 - Magnetização em função do campo-composto $Ce(Fe_{0.22}Al_{0.78})_2$	154
4.1.34 - Magnetização em função do campo-composto $Ce(Fe_{0.25}Al_{0.75})_2$	155
4.1.35 - Magnetização em função do campo-composto $Ce(Fe_{0.3}Al_{0.70})_2$	156
4.1.36 - Magnetização em função do campo-composto $Ce(Fe_{0.35}Al_{0.65})_2$	157
4.1.37 - Magnetização em função do campo-composto $Ce(Fe_{0.40}Al_{0.60})_2$	158
4.1.38 - Magnetização em função do campo (até 75 kOe) dos compostos $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$ ($0.82 \leq x \leq 1.0$)	160
4.1.39 - Magnetização em função do campo (até 75 kOe) dos compostos $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$ ($0.60 \leq x \leq 0.75$), e M_s versus $1/H$	161
4.2.1 - Classificação de Sistema Kondo Concentrado	164
4.2.2 - Volume atômico do composto $CeAl_2$ e do sistema $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$	166
4.2.3 - Resistividade magnética do sistema $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$ em função da temperatura	170
4.2.4 - T_c e θ_p versus concentração	173
4.2.5 - Inverso da susceptibilidade versus temperatura	174
4.2.6 - Resistividade elétrica em função da temperatura	177
4.2.7 - Temperatura do mínimo da resistividade em função da concentração	178
4.2.8 - Ciclo de histerese do composto $Ce(Fe_{0.30}Al_{0.70})_2$ a $T=4.2K$, resfriada com campo de 1.25kOe	181
4.2.9 - Magnetização remanente em função do tempo	182
4.2.10 - χ_g versus T e M_g versus H , esquemático de uma fase "spin canted" e de vádrio de spin	184
4.2.11 - Resistividade residual do sistema $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$ em função da concentração	188
4.2.12 - $\Delta\chi$ versus T do sistema $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$	190
4.2.13 - Diagrama de fase magnético do sistema $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$	191

LISTA DE TABELAS

<u>TAB.</u>	<u>PÁG.</u>
1.2.1 - Parâmetro de rede, magnetização de saturação e T_c dos compostos RFe_2	28
1.2.2 - Coeficientes de calor específico	42
1.2.3 - Momento médio do Fe e T_c do sistema $Ce(Fe,Al)_2$	50
1.2.4 - T_c , T_{lmin} , T_{2min} e T_f do sistema $Ce(Fe,Al)_2$	54
2.1.1 - Ocorrência de magnetismo	63
4.1.1 - Parâmetro de rede do sistema $Ce(Fe,Al)_2$	113
4.2.1 - T_N , $\chi_g(T_N)$ do sistema $Ce(Fe,Al)_2$	163
4.2.2 - T_{max} e T_{min} de $\rho(T)$	167
4.2.3 - Parâmetro de rede, momento efetivo e temperaturas críticas do sistema $Ce(Fe,Al)_2$	175
4.2.4 - Magnetização espontânea e momento do cério a $T = 80$ K.....	187

INTRODUÇÃO

Desde a descoberta da primeira terra rara, o Gadolínio (Gd) por J. Gadolin em 1794, até os dias atuais, várias pesquisas foram realizadas nestes elementos. Durante longo período, o estudo das propriedades físicas destes metais e de suas ligas foi bastante prejudicado devido à dificuldade em se obter cada elemento com alto grau de pureza. Posteriormente, com o advento da tecnologia e com novos métodos de purificação, grande parte destes metais foram conseguidos com grau de pureza bastante aceitável.

As terras raras (R), ou lantanídeos, são os quinze elementos na tabela periódica compreendidos entre o lantânio (La), com número atômico $Z = 57$, e o lutécio (Lu) com $Z = 71$. (Vide Apêndice A.) Nesta série de metais, a camada 4f que possui pequena extensão espacial devido à blindagem das camadas externas 5s e 5p vai se preenchendo gradativamente à medida que o número atômico aumenta, se tornando totalmente cheia no Lu ($4f^{14}$). No estudo das propriedades físicas das terras raras, usualmente inclui-se os metais homólogos Y e Sc, além do Zr e Hf. Estudos cristalográficos revelam que estes metais formam compostos com os elementos de transição (M), metais nobres (MN) e também com o Al. As propriedades magnéticas dos compostos intermetálicos constituídos pelas terras raras e metais de transição foram extensivamente estudadas durante estas duas últimas décadas. Estes sistemas têm atraído contínua atenção dos físicos experimentais e teóricos, devido a interessantes pro -

priedades físicas que apresentam, e teve grande impulso com a descoberta da utilidade destes materiais para uma variedade de aplicações técnicas. A qualidade dos ímãs permanentes, por exemplo, teve um grande salto a partir de 1973 com a utilização de ligas de SmCo_5 e, posteriormente, com Nd-Fe-B , resultante de pesquisas de laboratórios japoneses e americanos (1). Nestas ligas a terra rara tem a função de gerar uma grande anisotropia magnética, responsável pelo alto valor de campo coercitivo. A aplicação das propriedades magnéticas das terras raras pode ainda ser encontrada em dispositivos eletroacústicos, transformadores e indutores, materiais para gravação magnética, etc. Além disso, certos compostos intermetálicos de terras raras com metais de transição (exemplo, LaNi_5) possuem a excepcional propriedade com respeito à absorção reversível de hidrogênio gasoso, com um potencial de aplicação técnica variada. Recentemente (1987), o estudo das terras raras teve um adicional avanço com a descoberta dos supercondutores à alta temperatura em materiais cerâmicos de terras raras ($\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$) por J. G. Bednorz e K.A. Muller (2), canalizando grande atividade de pesquisa básica e tecnológica.

Por outro lado, os metais de terras raras R que formam compostos intermetálicos com os metais B (B = metal de transição ou Al), apresentam interessantes propriedades físicas. Nestes compostos, podemos realizar a substituição parcial de R ou de B, preservando a estrutura inicial do composto binário, e oferecendo a possibilidade de se estudar o efeito da substituição de uma espécie magnética por outra (magnética ou não magnética) de maneira contínua. Estes compostos são,

então, do tipo $R(B_{1-x}B'_x)_n$ ou $(R_{1-x}R'_x)B_n$ e possuem a denominação genérica de compostos pseudo-binários. Dentre estes sistemas, os compostos intermetálicos pseudo-binários fases de Laves $R(Fe,Al)_2$ têm recebido uma atenção especial. Os sistemas RB_2 , onde $B = Fe$, apresentam uma vantagem adicional em relação aos binários formados com o Co ou o Ni, uma vez que o Fe possui momento magnético e pode se ordenar, mesmo em ausência do momento da terra rara, permitindo acompanhar o desaparecimento da ordem de longo alcance com a diluição por Al, por exemplo.

Estudos realizados em $R(Fe,Al)_2$ (vide Capítulo 1), indicam que os momentos magnéticos da terra rara pesada e do Fe geralmente se acoplam antiparalelamente, enquanto que nas terras raras leves, o acoplamento esperado, com exceção do $SmFe_2$, é paralelo. Nos compostos intermetálicos $R(Fe,Al)_2$, a substituição de Fe por Al geralmente provoca um decréscimo na temperatura crítica, com um conseqüente desaparecimento de ordem de longo alcance em alguma concentração crítica de Al. A diminuição do momento magnético, em alguns casos, é acompanhada pelo aparecimento de uma fase tipo vidro de spin.

Devido ao forte acoplamento spin-órbita, os compostos de terras raras pesadas geralmente possuem uma forte anisotropia magnética, e frequentemente apresentam paredes de domínios estreitas, efeitos de bloqueio da movimentação das paredes, remanências, etc.

No caso de $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$, os estudos realizados no lado rico em Fe indicam que a substituição de Fe por Al provoca não só a diminuição da temperatura de ordenamento, mas tam-

bém, a baixas temperaturas, o aparecimento de uma fase "spin canted", segundo A.Y. Takeuchi et al. (3) e D.F. Francenschini et al. (4), ou antiferromagnetismo, segundo Y. Nishihara et al. (5), ou ainda uma fase vidro de spin reentrante, de acordo com as interpretações de S.B. Roy e B. Coles (6). Por outro lado, o comportamento magnético do lado rico em Al é bastante complexo. A introdução de Fe na matriz RAI_2 , no caso de uma terra rara com momento, geralmente produz uma perturbação na polarização dos elétrons de condução, apresentando uma inicial diminuição de T_c .

As interessantes propriedades acima citadas, aliadas à numerosa quantidade de compostos que se forma, fazem com que o estudo deste sistema em geral, constitua uma interessante área de pesquisa em intermetálicos.

O objetivo deste trabalho é estudar experimentalmente as propriedades elétricas e magnéticas do sistema $Ce(Fe,Al)_2$ através de medidas de resistividade elétrica em função da temperatura, e de magnetização em função da temperatura e do campo aplicado. Mais especificamente, pretendemos investigar os efeitos da substituição de Al por Fe em determinadas propriedades físicas, tais como: mudança de fase cristalográfica, mudança de fase magnética, temperaturas críticas, efeito Kondo, mudança de valência, etc. Naturalmente como estes fenômenos envolvem propriedades magnéticas e de transporte, as técnicas de medida de resistividade elétrica e de magnetometria constituem juntas uma ferramenta poderosa para o estudo destes compostos, além, naturalmente, da difração de raio-X. Este sistema deve apresentar, em princípio, uma variedade de

comportamentos magnéticos e elétricos interessantes, ensejando a comparação com outros sistemas semelhantes, uma vez que:

- 1) o extremo CeFe_2 é ferromagnético ($T_C = 230\text{K}$), e todo o momento magnético é atribuído ao Fe;
- 2) diferente de todos os outros compostos RAl_2 que são ferromagnéticos, o CeAl_2 possui uma estrutura antiferromagnética ($T_N = 4\text{K}$) modulada senoidalmente, com período incomensurável com a rede química. No CeAl_2 , em oposição ao outro lado da série, todo o momento é atribuído ao Ce. Além disso, este composto apresenta efeito Kondo ($T = 7\text{K}$) que compete com o ordenamento magnético a baixas temperaturas.

No Capítulo 1 apresentamos alguns resultados experimentais representativos da série de compostos intermetálicos pseudo-binários $\text{R}(\text{Fe},\text{Al})_2$ para terras raras leves e pesadas. Neste capítulo uma ênfase especial foi dada aos compostos CeFe_2 , CeAl_2 , extremos da série aqui estudada, onde incluímos os resultados de resistividade elétrica e magnetização do lado rico em Fe do sistema $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$. Apresentamos, ainda, alguns resultados experimentais de interesse, dos compostos de $(\text{R},\text{Ce})\text{Al}_2$.

Na primeira parte do Capítulo 2, apresentamos o efeito Kondo. Seguindo o desenvolvimento histórico, apresentamos inicialmente o modelo de interação de troca s-d proposto para as ligas diluídas de metais de transição em matrizes de metais nobres, e a seguir, o modelo de Anderson para as ligas de terras raras diluídas e concentradas. Fazemos ainda neste capítulo, uma breve menção a algumas teorias sobre "rede Kondo". Na segunda parte, apresentamos as características

gerais de um sistema vidro de spin e fazemos uma descrição superficial de alguns modelos teóricos propostos para a interpretação destes resultados.

No Capítulo 3, fazemos uma descrição do procedimento experimental adotado na preparação das amostras e também dos equipamentos da resistividade elétrica e de magnetometria utilizados.

No Capítulo 4, apresentamos e discutimos os resultados experimentais obtidos de raio-X, resistividade elétrica e magnetização, dividindo-os inicialmente, em três regiões de concentrações. Em seguida, fazemos uma discussão de toda faixa estudada desde $x = 0.60$ até $x = 1.0$.

Finalmente na Conclusão, apresentamos uma interpretação dos fenômenos observados, fazemos algumas críticas, e sugerimos idéias para o prosseguimento do estudo deste complexo sistema.

CAPÍTULO 1

COMPORTAMENTO MAGNÉTICO DOS SISTEMAS $R(\text{Fe,Al})_2$ E $(\text{Ce,R})\text{Al}_2$

1.1 - INTRODUÇÃO

Vários trabalhos referentes aos sistemas $R(\text{Fe,Al})_2$ (R = metal de terra rara ou isoeletrônico) foram publicados, principalmente durante esta última década (7-17). A maioria destes sistemas, incluindo o $\text{Y}(\text{Fe,Al})_2$, apresentam uma estrutura cúbica C-15 do tipo MgCu_2 nos seus compostos extremos e em quase toda a faixa de concentração de (Fe,Al) , exceto por uma pequena faixa de concentração intermediária, onde normalmente uma estrutura hexagonal C-14 do tipo MgZn_2 aparece (Dwight et al. (18)) (Figura 1a).

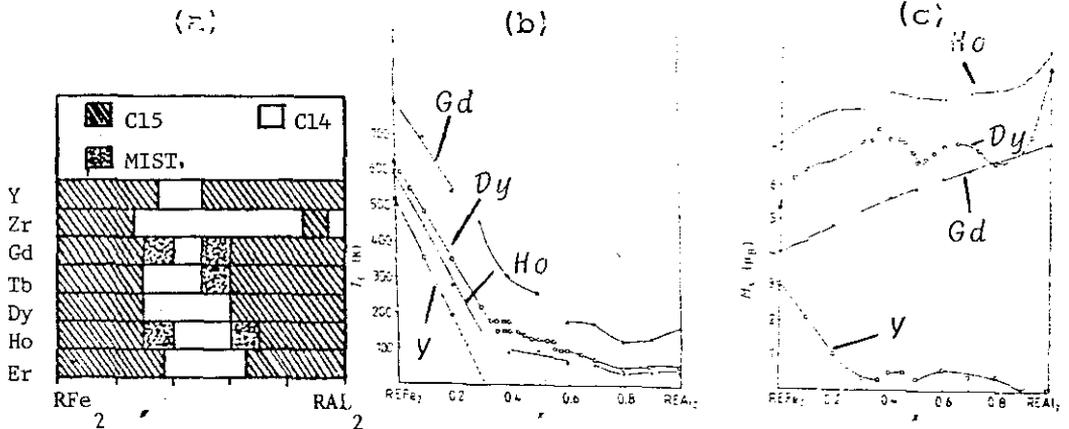


FIGURA 1.1.1 - Propriedades Estruturais e Magnéticas dos sistemas $R(\text{Fe,Al})_2$ em função da concentração; (a) fase cristalográfica; (b) temperatura crítica, e (c) magnetização de saturação.

Sistemas semelhantes como $R(\text{Co,Al})_2$ também exibem estas mesmas transformações cristalográficas (19,20), enquanto

que sistemas como $R(\text{Ni},\text{Al})_2$ e $R(\text{Cu},\text{Al})_2$ apresentam uma mudança para uma estrutura hexagonal do tipo Fe_2P (21,22) em vez de MgZn_2 em concentrações intermediárias. Algumas discrepâncias de resultados encontradas na literatura, para o mesmo composto, são atribuídas a diferentes métodos de fabricação de amostras (tratamento térmico e estequiometria). Estes fatores em alguns casos são determinantes na estabilização do tipo de estrutura cristalina e também nas propriedades elétricas e magnéticas nestes sistemas.

Diferente dos metais magnéticos puros, os sistemas de compostos intermetálicos pseudo-binários de $R(\text{Fe},\text{Al})_2$ oferecem a possibilidade de se estudar o efeito da substituição do Fe magnético por um outro elemento Al não magnético de maneira contínua. Assim, em princípio, a evolução da ordem magnética, o limite de percolação geométrico, as interações magnéticas entre as R e os metais de transição, etc, podem ser analisados neste tipo de sistema.

Estudos sistemáticos em compostos $R(\text{Fe},\text{Al})_2$ indicam comportamentos magnéticos distintos entre o lado rico em Fe e o lado rico em Al, que podem ser resumidos da seguinte forma:

a) Lado Rico em Fe

- i) aumento quase linear da magnetização de saturação e diminuição da temperatura de ordenamento com o aumento de Al (23) (Fig. 1b e 1c);
- ii) estrutura ferrimagnética devido ao acoplamento antiparalelo entre os momentos da terra rara pesada e do Fe;
- iii) desaparecimento do ferromagnetismo acima de uma

certa concentração, seguido por efeitos de aglomerados (vidro de spin) no $Y(Fe,Al)_2$ (24) e no $Ce(Fe,Al)_2$ (3, 4).

b) Lado Rico em Al

- i) Temperatura de ordenamento relativamente menor e magnetização de saturação mais alta;
- ii) diminuição inicial da temperatura de ordenamento com a substituição de Al;
- iii) comportamento magnético dependente da concentração, mais complexo;
- iv) existência de aglomerados superparamagnéticos não acompanhada por uma transição de ordenamento ferromagnético no $Y(Fe,Al)_2$.

Convém ressaltar que diferentemente dos compostos RCo_2 , onde o momento do Co é induzido pela interação R-Co, na maioria dos compostos RFe_2 o átomo de Fe pode ter momento magnético e se tornar ferromagnético sem a ajuda do campo de troca originário dos momentos localizados da terra rara (exemplo: YFe_2 , $ZrFe_2$). Nestes compostos, o comportamento magnético é muito sensível à vizinhança local dos átomos de Fe, portanto quando se substitui o Fe por Al deve-se esperar que haja uma concentração crítica x_c de Al em que o magnetismo desapareça. Assim, analisando os trabalhos previamente realizados por Grosinger et al. (7) e Besnus et al. (13) em $Zr(Fe,Al)_2$ e $Y(Fe,Al)_2$ podemos estudar a diluição magnética do momento do Fe em combinação com o Zr tetravalente, ou com o Y trivalente. Além disso, os estudos de compostos de terra rara com momento

magnético como o Gd, Tb, ou Er, permitem acompanhar a interação magnética entre os spins da terra rara e do Fe. A anisotropia magnética que os sistemas com Dy, Tb, e Er apresentam também pode ser útil para efeito de comparação, uma vez que um dos extremos da série Ce(Fe,Al)_2 aqui estudada, o CeAl_2 , apresenta uma anisotropia magnética induzida pelo campo a baixas temperaturas.

Por outro lado, é interessante também apresentar alguns resultados sobre a evolução da estrutura modulada antiferromagnética do CeAl_2 na presença de impurezas, magnéticas ou não magnéticas, no sítio da terra rara, muito embora a comparação direta não possa ser realizada.

1.1.1 - Propriedades Magnéticas dos Sistemas R(Fe,Al)_2 (R = Y, Zr)

Os vários estudos realizados recentemente nestes sistemas por Besnus, Steiner, Hilscher, Grossinger, Muraoka, etc com os respectivos colaboradores (13,11,8,7,14) indicam que a substituição gradual de Fe por Al provoca uma redução considerável no momento magnético. A substituição, entretanto, atua de maneira diferente nos dois compostos. Embora a magnetização do sistema com Y caia mais rápido do que o com Zr, o momento localizado persiste, mesmo após o colapso do ferromagnetismo no Y(Fe,Al)_2 , em contraste com o Zr(Fe,Al)_2 no qual a liga se torna completamente não magnética onde o ferromagnetismo termina.

Análises mais detalhadas nas concentração entre 10

e 35% de Al no sistema $Y(Fe,Al)_2$ indicam que este composto apresenta comportamento tipo vidro de spin a baixas temperaturas. As medidas de resistividade elétrica ρ em função da temperatura realizadas por S.F. da Cunha et al. (25) nesta faixa de concentração, apresentam uma resistividade que aumenta com a diminuição da temperatura na fase vidro de spin (Figura 2). Um comportamento similar foi encontrado por A.Y. Takeuchi et al. (3) no sistema $Ce(Fe,Al)_2$ atribuído também à existência de uma fase congelada de vidro de spin (vide Capítulo 1, Seção 1.2.3). Este tipo de comportamento é encontrado também em alguns sistemas canônicos como $RhFe$. Entretanto, a descrição teórica deste comportamento anômalo da resistividade para sistemas concentrados, bem como as medidas existentes nestes compostos, não apresentam uma sistemática de comportamento.

A substituição de Fe por Al no sistema $Y(Fe,Al)_2$ provoca, além deste comportamento anômalo, um aumento excessivo na resistividade total e um comportamento quase independente de ρ com a temperatura indicando um alto grau de desordem no sistema. Portanto, os coeficientes negativos das curvas de $\rho \times T$ a altas temperaturas observados em ligas com maior concentração de Al provavelmente indicam que a liga atingiu o limite de espalhamento onde a correlação de Mooij (26) pode ser aplicada.

Na região rica em Al, onde a magnetização espontânea desaparece, as medidas de Mössbauer (MB) realizadas por W. Steiner (11), indicam que o momento do Fe ainda persiste. Por exemplo, em $Y(Fe_{0.30}Al_{0.70})_2$ com campo aplicado de 1.72 T um campo hiperfino de 1.24 T foi determinado como claro re -

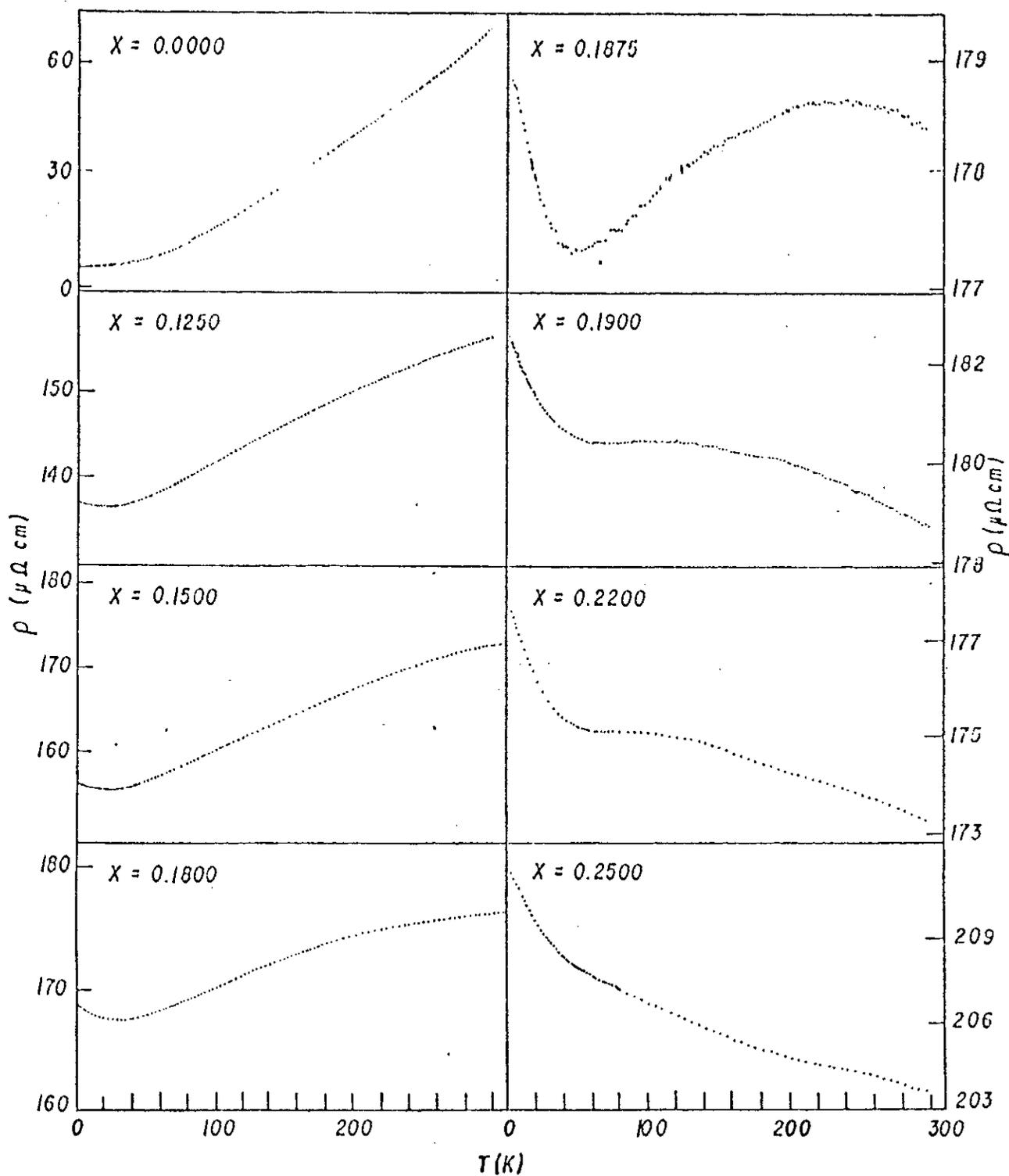


FIGURA 1.1.2 - Resistividade elétrica em função da temperatura do sistema $\text{Y}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$.

flexo da existência de um momento de Fe. Besnus et al. (13) realizaram medidas de $M(H)$ nesta faixa de concentração e atribuíram a origem do processo de magnetização como sendo do alinhamento de possíveis aglomerados magnéticos de átomos de Fe em meio não magnético, os quais subsistem como entidades superparamagnéticas (Figura 3).

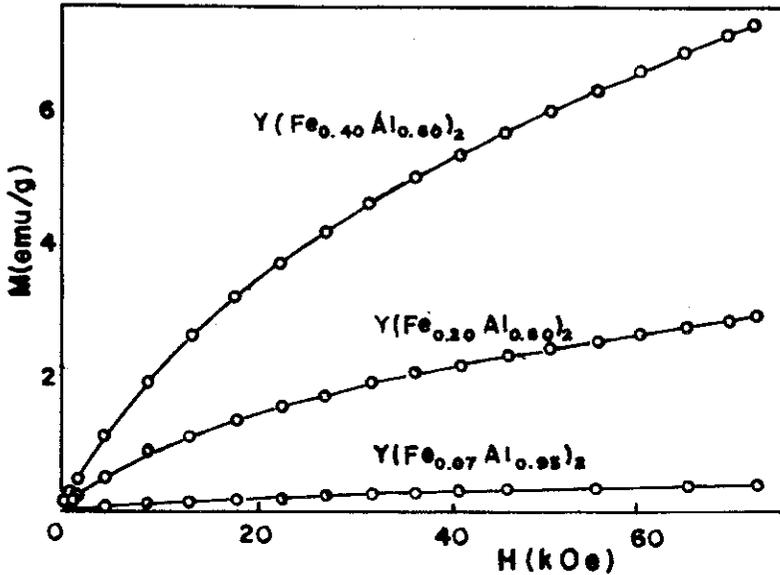


FIGURA 1.1.3 - Magnetização em função do campo para algumas ligas de $Y(Fe,Al)_2$ (Ref. (13)).

Em oposição, no composto $Zr(Fe,Al)_2$, onde o Zr também não carrega momento, o Fe não possui nenhum caráter magnético acima da concentração crítica de ordenamento magnético $x = 0.55$.

Neste sistema, o processo de ordenamento magnético é fortemente influenciado pela variação da vizinhança local provocada pela substituição do Fe por Al. Assim, a temperatura de ordenamento, o momento de saturação e o campo hiperfino, apresentam uma descontinuidade na passagem da região cúbica para hexagonal ($x = 0.25$).

Na faixa de concentração $0.26 \leq x \leq 0.40$ (totalmente

hexagonal), os resultados de magnetização indicam que os gráficos de Arrott ($M^2 \times (H/M)$) se apresentam curvados devido à anisotropia magnetocristalina. Este comportamento foi discutido por Grossinger et al. (7) em termos de ferromagnetismo itinerante fraco baseado no modelo de Stoner-Edwards-Wohlfarth (27) SEW.

Em concentrações próximas do desaparecimento de ordenamento magnético, o sistema apresenta ocorrência de aglomerados magnéticos.

Em resumo, as propriedades magnéticas do sistema $Zr(Fe,Al)_2$ são fortemente afetadas pela anisotropia magnetocristalina causada pela estrutura hexagonal bem como pela influência do aparecimento de ordem de curto alcance e de aglomerados magnéticos. Assim, o comportamento magnético deste sistema não pode ser descrito através de um modelo simples de banda ou vizinhança local na base do modelo de Jaccarino e Walker (10) como no $Y(Fe,Al)_2$.

1.1.2 - Comportamento Magnético dos Sistemas $R(Fe,Al)_2$ $R = Gd, Tb, Dy, Er$

Estudos realizados em sistemas intermetálicos de $R(Fe,Al)_2$ onde R é uma terra com momento magnético indicam que o acoplamento que aparece entre o momento do Fe essencialmente do spin e da terra rara é sempre negativo. No caso das terras raras pesadas, onde $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$, o acoplamento negativo produz um ordenamento ferrimagnético das subredes de R e Fe . No lado rico em Fe este acoplamento produz uma diminu

ição da temperatura de ordenamento com o aumento da concentração de Al. Por outro lado, a adição de Fe na matriz RAl_2 provoca uma perturbação na polarização dos elétrons de condução e/ou mudança da concentração de elétrons de condução que, geralmente, produzem uma diminuição inicial da temperatura crítica e uma dependência na magnetização altamente complexa no lado rico em Al.

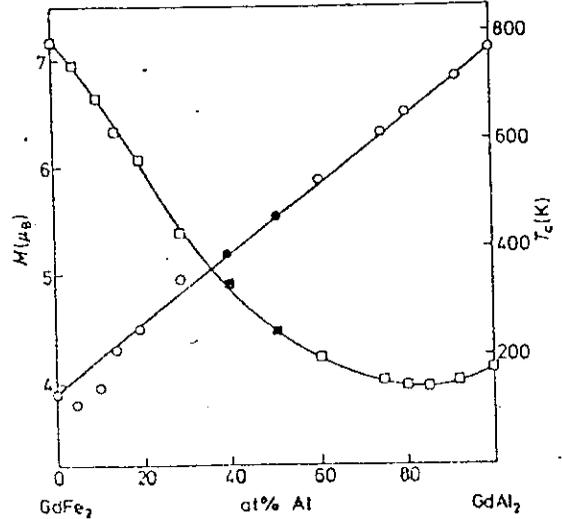
R = Gd

Dentre as séries de terras raras, o Gd se apresenta como um dos sistemas mais promissores para o estudo das propriedades magnéticas em compostos de $R(Fe,Al)_2$ e similares. Estando o Gd no estado \vec{S} , altamente isotrópico, com ausência de efeitos de campo cristalino no seu momento, é possível determinar-se com precisão, a contribuição magnética dos átomos de Fe, por exemplo, através das medidas de magnetização de saturação a campos altos. Estudos em compostos análogos, realmente indicam que a presença de campo cristalino produz uma redução no momento angular e, devido à forte anisotropia, a saturação dificilmente é alcançada e, conseqüentemente, a contribuição magnética devida ao Fe ou metal de transição não pode ser extraída.

Na Figura 4 apresentamos alguns resultados obtidos em medidas de magnetização, realizadas por Besnus et al. (16).

Partindo de $M_s = 7.1\mu_B$ em $GdAl_2$, atribuída ao momento magnético do íon Gd e a uma pequena contribuição devido à polarização dos elétrons de condução ($0,1\mu_B$), a magnetização de saturação começa a diminuir quase linearmente com a adição de Fe até atingir $3.9\mu_B$ em $GdFe_2$.

FIGURA 1.1.4 - Dependência com a concentração da magnetização de saturação a $T = 4.2$ K e da temperatura de Curie no sistema $Gd(Fe,Al)_2$. Símbolos abertos C-15; símbolos cheios C-14; círculos $M(\mu_B)$; quadrados T_c . (Ref. (16)).



Supondo um acoplamento ferrimagnético entre

os momentos da terra rara e o Fe, a magnetização de saturação extraída produz um valor constante de $1.6 \mu_B$ por átomo de Fe em toda a faixa de concentração em $Gd(Fe,Al)_2$.

O aparecimento do momento magnético no átomo de Fe mesmo na região rica em Al, é atribuído ao estado magnético da subrede da terra rara. Diferente do sistema $Y(Fe,Al)_2$, onde o efeito da vizinhança local exerce papel predominante na sustentação do momento magnético, o Fe no sistema $Gd(Fe,Al)_2$ se torna magnético através de um mecanismo de troca devido à presença de íons magnéticos de Gd. Entretanto, apesar da aparente simplicidade destes fenômenos apresentados, o comportamento magnético principalmente no lado rico em Al é altamente complexo e não é totalmente compreendido. Por exemplo, a diminuição inicial da temperatura de ordenamento com a adição de Fe na matriz $GdAl_2$ que este e outros sistemas $R(Fe,Al)_2$ apresentam, não é explicado por nenhum dos autores que realizaram trabalhos nestes sistemas. Sima et al. (17) interpretaram este efeito como sendo uma consequência da redução da interação de troca devido à perturbação da polarização dos elétrons de condução. Além disso, as curvas de susceptibilidade inicial

χ_i em função da temperatura (Fig. 5) apresentam um alargamento da região de transição de fase magnética. O intervalo de aproximadamente 10K, onde a transição ocorre em $GdAl_2$, aumenta gradativamente com o aumento de Fe, e a transição em $Gd(Fe_{0.30}Al_{0.70})_2$ acontece dentro do intervalo de 30K. Esta anomalia, segundo Herzer et al. (28), pode ser interpretada como efeito de aglomerados acompanhado de flutuações de troca.

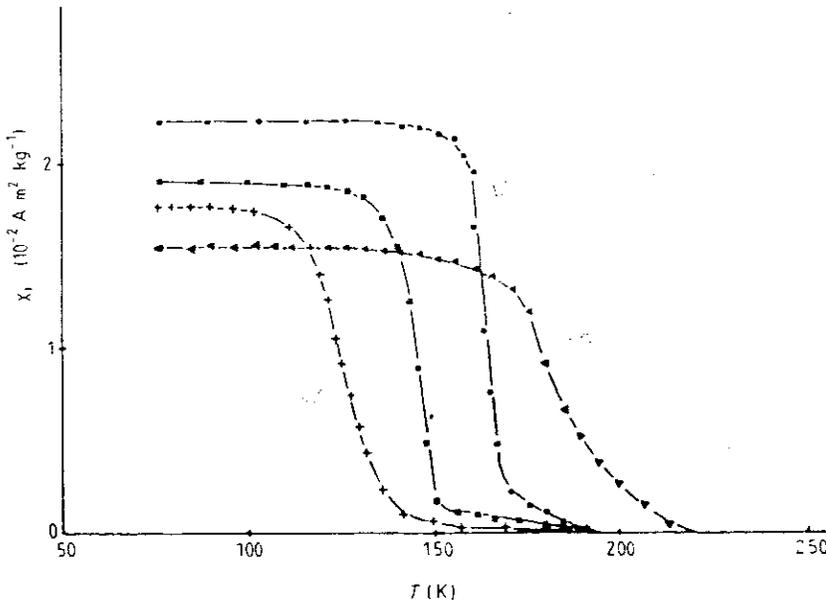


FIGURA 1.1.5 - Susceptibilidade inicial versus T do sistema $Gd(Fe,Al)_2$ do lado rico em Al ($x = 1.0$ (●), 0.9 (■), 0.8 (+) e 0.7 (▲). Ref.(17)).

A diminuição do valor absoluto de χ pode ser explicada pela gradual diminuição da magnetização de saturação devido ao aumento da concentração de momentos de Fe na subrede (Fe,Al) da estrutura ferrimagnética.

$$\underline{R = Tb}$$

As terras raras pesadas, excetuando o Gd, possuem um forte acoplamento spin órbita e exibem uma forte anisotro-

pia magnética. Estes efeitos predominam no comportamento magnético de sistemas intermetálicos constituídos destes elementos.

Nos intermetálicos $R(\text{Fe},\text{Al})_2$, em altas concentrações de Al, o momento do Fe geralmente é inibido pela transferência de elétrons para o metal de transição. Portanto, o comportamento magnético nesta faixa de concentração é de um sistema de metal de terra rara com momento magnético, embebido em uma matriz constituída de dois metais inativamente magnéticos com diferentes contribuições de elétrons de condução, combinado com forte anisotropia magnética.

Estudos realizados por H. Oesterreicher (19) no sistema $\text{Tb}(\text{Fe},\text{Al})_2$ indicam que a magnetização de saturação $M_s = 8.38 \mu_B/\text{fórmula}$ em TbAl_2 , diminui com a adição de Fe até alcançar $M_s = 4.93 \mu_B/\text{fórmula}$ no outro extremo TbFe_2 . Em algumas concentrações da fase C14, pobre em Al, o momento de saturação se apresenta maior que o esperado do acoplamento antiparalelo entre a terra rara e o Fe, segundo Oesterreicher, provavelmente devido à inibição parcial do momento de Fe com a adição de Al.

As medidas de magnetização em função do campo aplicado de até 45 kOe (Figura 6), apresentam algumas características não usuais ao longo da concentração.

- i) Um forte comportamento tipo-S que se desenvolve a baixas temperaturas;
- ii) aumento quase linear da magnetização, mesmo a campos altos (sem alcançar a saturação);
- iii) efeitos de remanência magnética que aumentam a

baixas temperaturas.

As medidas de magnetização em função da temperatura a campos constantes exibem um máximo em todas as amostras com

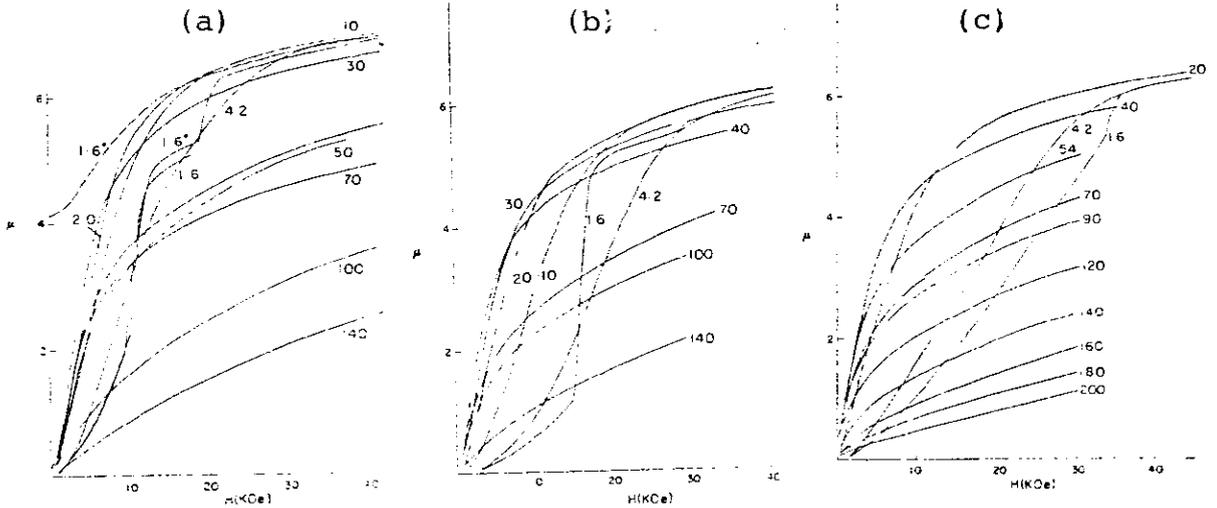


FIGURA 1.1.6 - Magnetização versus campo interno H para diferentes temperaturas do sistema $Tb(Fe,Al)_2$. (a) $x = 0.90$; (b) 0.75 e (c) 0.676. As linhas tracejadas indicam que as medidas foram realizadas decrescendo o campo aplicado. (Ref. (19)).

comportamento ($M \times H$) tipo-S. Entretanto, este máximo na curva de $M \times T$ não tem caráter de temperatura de Néel. A alta remanência e as medidas de difração de neutrons indicam que estes efeitos estão possivelmente conectados com efeitos de paredes de domínio em vez de um comportamento metamagnético.

$$\underline{R = Dy}$$

O sistema $Dy(Fe,Al)_2$ apresenta uma variedade de comportamentos magnéticos resultantes, geralmente, da alta anisotropia da matriz $DyAl_2$ e da desordem local provocada pela substituição de Al por Fe na subrede (Fe,Al). Estes efeitos provocam o aparecimento de paredes de domínios estreitas e alarga-

mento nos ciclos de histereses.

A introdução de Fe na matriz altamente anisotrópica $DyAl_2$ provoca inicialmente uma diminuição da temperatura de ordenamento, e um posterior aumento com a adição de mais Fe, produzindo um mínimo na curva de T_c versus concentração. Entretanto, a região de temperatura de transição ordenada-paramagnética, em concentrações intermediárias, é alargada (Fig. 7), indicativo de sistema aglomerado com distribuição de temperatura de ordenamento (17).

As medidas de magnetização em função do campo apresentam saltos que podem ser explicados como efeitos de bloqueamento que produzem barreiras de energias influenciando os processos de magnetização a campos baixos. Comportamento similar pode ser observado nas medidas de $M \times T$ (Fig. 8), efetuadas em $Dy(Fe,Al)_2$ e realizadas a vários campos. As curvas $M(T)$ realizadas com amostras resfriadas com campo aplicado e sem campo são diferentes devido a processos de magnetização distintos que se apresentam em $T = 4K$ e em $T = T_c$. As medidas de resistividade elétrica realizadas nesta mesma amostra indicam um comportamento $\rho \times T$ com coeficiente negativo a temperaturas abaixo do máximo de $M \times T$ além de uma resistividade muito alta, e quase independente, da temperatura (Fig. 9).

Medidas sistemáticas, no lado rico em Al, realizadas neste composto, indicam um aumento excessivo na resistividade residual com o aumento da concentração de Fe indicando um aumento da componente desordenada na estrutura cristalográfica ou magnética. Este excessivo aumento da resistividade não pode ser explicado em termos de processos normais de espalhamento.

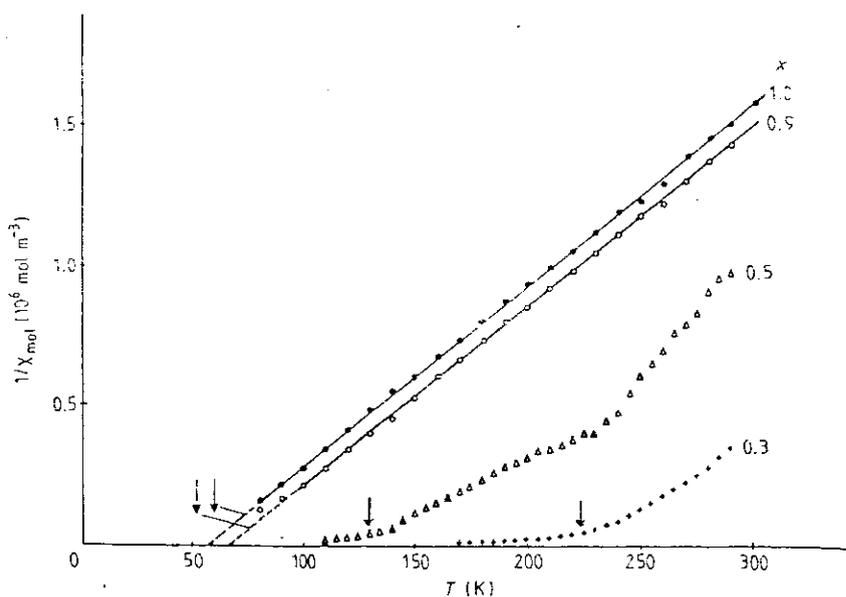


FIGURA 1.1.7 - $1/\chi$ versus T do sistema $\text{Dy}(\text{Fe},\text{Al})_2$. A seta indica a temperatura crítica (Ref. (17)).

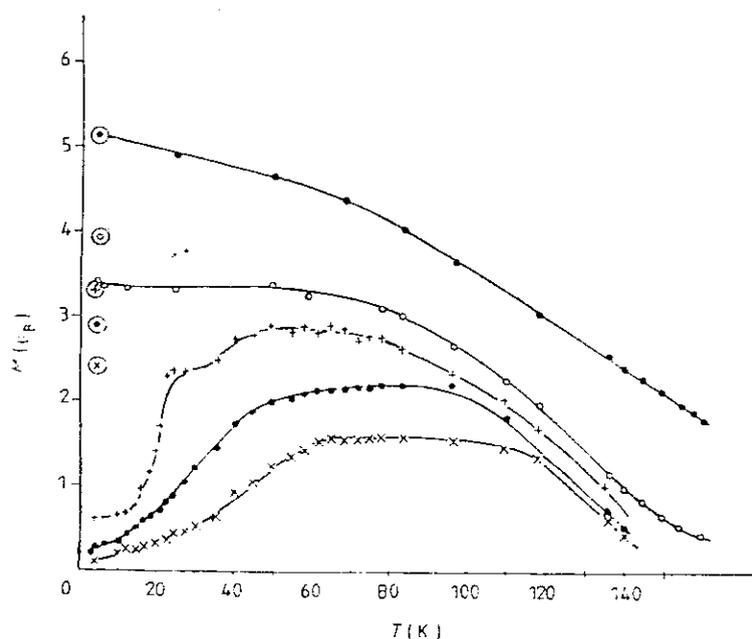


FIGURA 1.1.8 - $M(T)$ do sistema $\text{Dy}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$, medida em vários campos. $H = 0.1 \times 10^6 \text{ Am}^{-1}$ (\times), $0.167 \times 10^6 \text{ Am}^{-1}$ (\bullet de baixo), $0.251 \times 10^6 \text{ Am}^{-1}$ ($+$), $0.401 \times 10^6 \text{ Am}^{-1}$ (o), $3.34 \times 10^6 \text{ Am}^{-1}$ (\bullet , de cima). Os símbolos com círculo indicam a magnetização obtida esfriando-se no correspondente campo. (Ref. (17)).

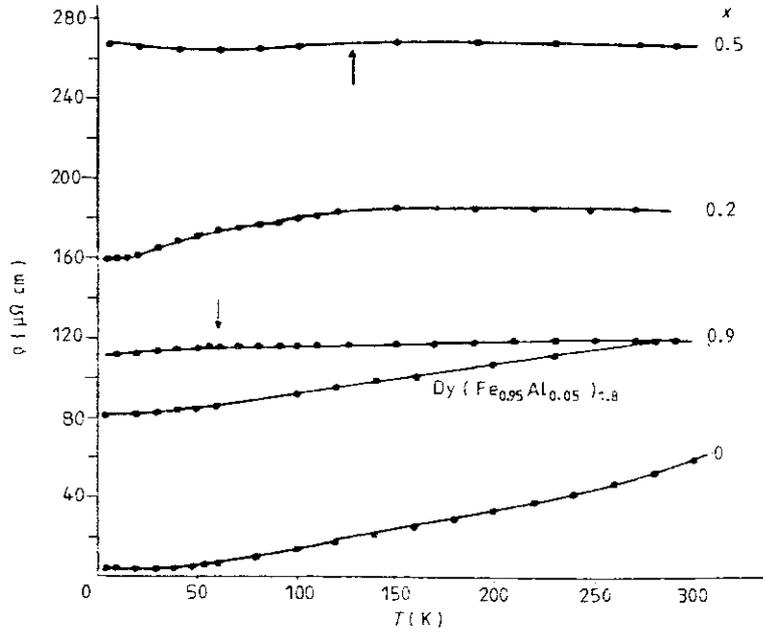
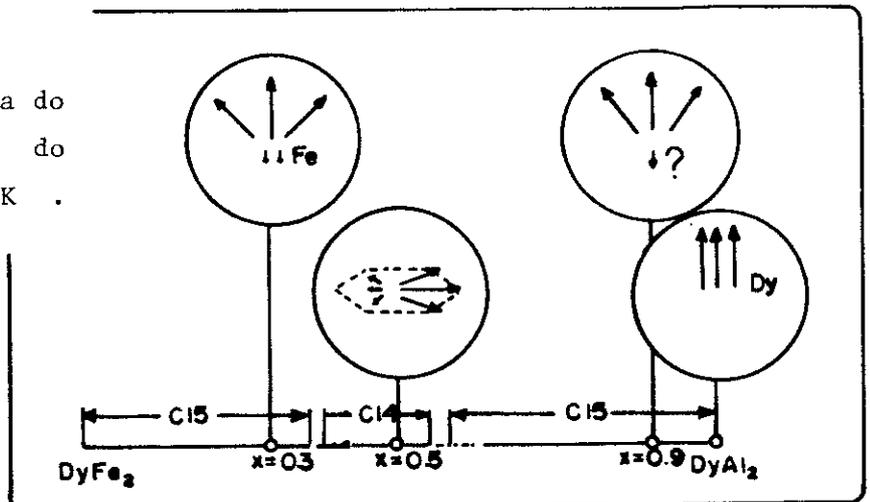


FIGURA 1.1.9 - $\rho \times T$ do sistema $Dy(Fe,Al)_2$. A seta indica a temperatura de transição T_c . (Ref. (17)).

Portanto uma forte mudança de estrutura eletrônica deve ocorrer nestes sistemas.

Um provável arranjo dos momentos de Dy e Fe no sistema $Dy(Fe,Al)_2$ foi proposto por Sima et al. (17) (Fig. 10) baseado em estudos de difração de neutrons e medidas magnéticas.

FIGURA 1.1.10 - Esquema do arranjo magnético do $Dy(Fe,Al)_2$ a $T = 4.2 K$. (Ref. (17)).



$$\underline{R = Er}$$

Resultados de magnetização de saturação no sistema $Er(Fe,Al)_2$, obtidos através da extrapolação a campos altos em bora possuem significado limitado devido ao comportamento quase linear de $M \times H$ indicam um aumento de M_s com a substituição de Fe por Al (Fig. 11) (29). O crescimento inicial excessivo indica um aumento de transferência de elétrons para a banda 3d de Fe conectado com o aumento de concentração de elétrons livres com a adição de Al. No entanto, superposto ao aumento linear de M_s podemos observar um comportamento oscilatório ao longo da concentração com máximos e mínimos locais. Este comportamento é atribuído principalmente ao desenvolvimento de uma componente magnética desordenada devido à mudança de concentração de elétrons livres.

A extrapolação linear da magnetização de saturação para o momento do Er ordenado $M_s = 9\mu_B$ (Fig. 11, linha tracejada) dá 60% Al como concentração crítica onde o momento do Fe vai a zero. Entretanto a medida de magnetização realizada em 60% Al apresenta a curva $M \times T$ que segue a lei de Curie-Weiss, produzindo $\theta_p = 46$ K e $\mu_{ef} = 9,7 \mu_B$ (essencialmente o momento efetivo de Er tripositivo). Por outro lado, a medida de $M \times T$ em 50% Al apresenta desvios da lei de Curie-Weiss, indicando que o Fe carrega momento nesta concentração. Portanto, o desenvolvimento do momento localizado do Fe provavelmente ocorre entre estas duas concentrações.

As medidas de magnetização em função de campo aplicado, do lado rico em Fe, apresentam um comportamento tipo - S com campos de saturação da ordem de 20kOe. Este comportamento

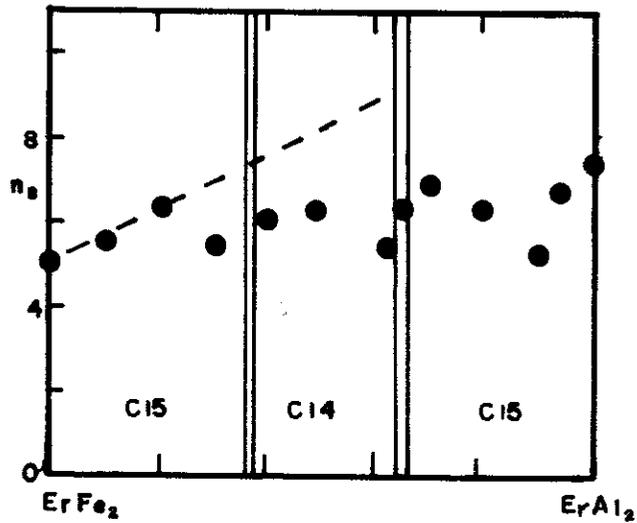


FIGURA 1.1.11 - Magnetização de saturação a 4.2 K vs. concentração do sistema $Er(Fe,Al)_2$. A linha pontilhada representa a extrapolação para o momento zero do Fe.

pode ser devido a metamagnetismo ou à dureza magnética originária de efeitos de paredes de domínio.

Na região de concentrações intermediárias, o resultado das curvas de $M \times H$ é novamente tipo-S, entretanto, a curva apresenta um aumento em M acima de 47 kOe aplicado. As medidas de magnetização em função da temperatura nesta faixa de concentração apresentam um pico que se alarga em função do campo aplicado (Fig. 12). Porém, em vista da alta remanência que estes sistemas apresentam, este máximo não tem caráter de temperatura de Néel real.

Por outro lado, as medidas de $M \times H$ do lado rico em Al não apresentam efeitos de paredes de domínios e a magnetização alcança a saturação em campos relativamente baixos (2kOe).

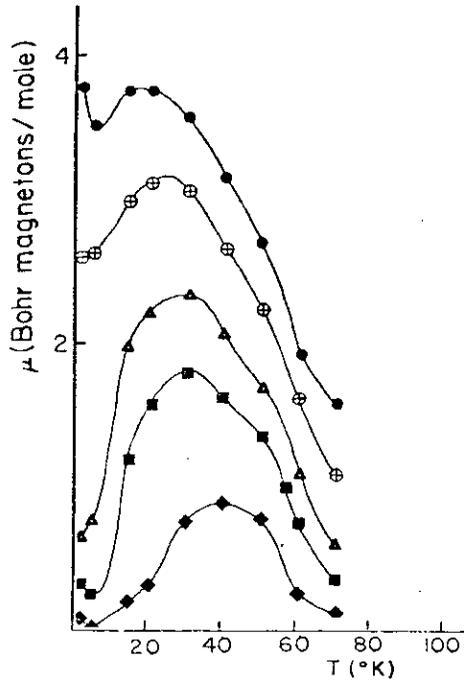


FIGURA 1.1.12 - Momento magnético do $\text{Er}_{0.333}\text{Fe}_{0.333}\text{Al}_{0.333}$ em função da temperatura para vários campos (do alto para baixo: 35, 20, 10, 5 e 2kOe). Ref. (29).

Porém o mecanismo magnético neste lado de concentração é complexo. Por exemplo, a diminuição de T_c com a adição de Fe na matriz ErAl_2 , que este e outros sistemas de $\text{R}(\text{Fe},\text{Al})_2$ apresentam, não são totalmente compreendidos.

Os compostos intermetálicos de $\text{R}(\text{Fe},\text{Al})_2$ apresentam uma variedade de comportamentos magnéticos devido a propriedades intrínsecas de cada terra rara que os constitui (vidro de spin, efeitos de aglomerados, paredes de domínio, flutuação de valência, etc). O forte comportamento tipo-S e a alta remanência encontrada na maioria destes compostos são explicados pela presença de paredes de domínios extremamente estreitas, como consequência da energia de anisotropia que é comparável com a energia de troca.

Os fenômenos observados, tais como, a diminuição inicial de T_c com a substituição de Fe na matriz RAl_2 , possivelmente são uma consequência da redução de interação de troca devido à perturbação da polarização dos elétrons de condução. Entretanto, a diferença de concentração de elétrons livres entre o Fe e o Al também pode ser importante. A formação de aglomerados que influencia o comportamento magnético em certos compostos, pode ser devida à diferença de mobilidade dos átomos de Fe e Al.

1.2 - COMPORTAMENTO MAGNÉTICO DO SISTEMA $Ce(Fe,Al)_2$

1.2.1 - Comportamento Magnético do $CeFe_2$

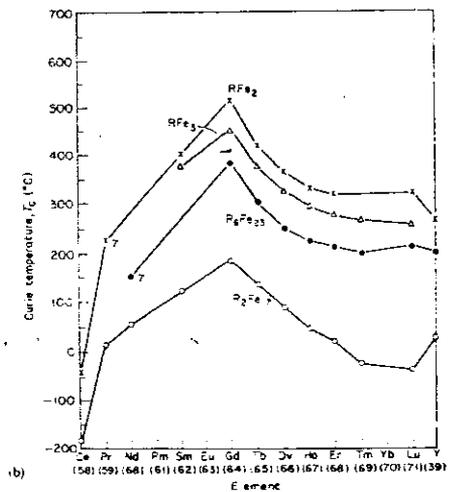
Os compostos de RFe_2 , onde R é uma terra rara ou isoelétrônico, se formam em uma estrutura cúbica $C15$, fases de Laves, com exceção do $ScFe_2$, que possui uma estrutura hexagonal $C14$. Estes compostos não se formam com a maioria dos lanatânídeos situados à esquerda do Sm na tabela periódica, nem com o Yb e o Eu.

A estabilidade do composto $CeFe_2$ foi atribuída ao estado de valência do Ce que, diferentemente da maioria dos compostos RB_2 (B = metal de transição Al), onde a valência predominante das terras raras é +3, o íon cério em $CeFe_2$ tem valência diferente de +3.

A temperatura de transição $T_c = 230$ K do $CeFe_2$, excepcionalmente baixa, se comparada com outros RFe_2 , (vide Figu-

ra 1) tem sido relacionada com a existência deste comportamento anômalo da valência do Ce. Consistente com esta atribuição, o momento do Fe ($\sim 1.2\mu_B$) no $CeFe_2$ é mais baixo que em outros RFe_2 ($\sim 1.45\mu_B$). Este resultado foi explicado por Atzmony e Dariel (31) como sendo originário da transferência de elétrons de condução do Ce para a banda 3d do Fe, rendendo Ce não magnético e reduzindo o momento do Fe.

FIGURA 1.2.1 - Temperatura de ordenamento de compostos R_xFe_y . (Ref. (30)).



As interpretações sobre o comportamento do composto $CeFe_2$ têm sido bastante discutidas ultimamente, uma vez

que recentes resultados experimentais de L_{III} (32,33), indicam que a valência do Ce em $CeFe_2$ é +3,3, um valor bastante diferente dos citados anteriormente na literatura.

Trabalhos de S.B. Roy et al. (6), por exemplo, sugerem a possível existência de momento no Ce se acoplando ferromagneticamente com o Fe no composto $CeFe_2$. A existência de momento no Ce explicaria, por exemplo, o baixo valor do momento do Fe, extraído dos resultados experimentais de magnetização.

As medidas de magnetostricção e magnetização em função da temperatura do $CeFe_2$ realizadas por D.Melville et al. (34) indicam um aumento brusco na magnetostricção em campos externos de 3T, abaixo de 150 K. O campo no qual a transição ocorre diminui lentamente com a diminuição da temperatura e a

direção fácil de magnetização muda de [100] para uma outra direção não simétrica, abaixo de 150 K (35).

As propriedades magnéticas do CeFe_2 e de compostos intermetálicos RFe_2 foram estudadas também por K. H. Buschow et al. (36). Na Tabela 1 estão alguns dados obtidos por estes autores, para efeito de comparação.

TABELA 1.2.1

Parâmetro de rede, momento de saturação e temperatura de Curie dos compostos RFe_2 . (Ref. (36)).

Composto	Parâmetro de rede a_0 (Å)	Momento de saturação M (μ_B /form)	Temperatura de Curie T_c (K)
SmFe_2	7.417	2.75	676
GdFe_2	7.396	2.80	785
TbFe_2	7.347	4.72	711
DyFe_2	7.325	5.50	635
HoFe_2	7.304	5.50	612
ErFe_2	7.283	4.80	590
TmFe_2	7.247	2.52	610
YFe_2	7.363	2.90	545
LuFe_2	7.217	2.97	610
CeFe_2	7.303	2.59	230
ZrFe_2	7.074	3.10	625

As medidas de resistividade elétrica em função da temperatura (1.5-300K) foram realizadas por A.Y. Takeuchi e S.F. da Cunha (37), Figura 2. A resistividade residual obtida a $T = 0$ através da extrapolação a baixas temperaturas é de aproximadamente $4.2 \mu\Omega\text{cm}$, um valor consistente com os observados em, por exemplo, YFe_2 (38) e outros AFe_2 .

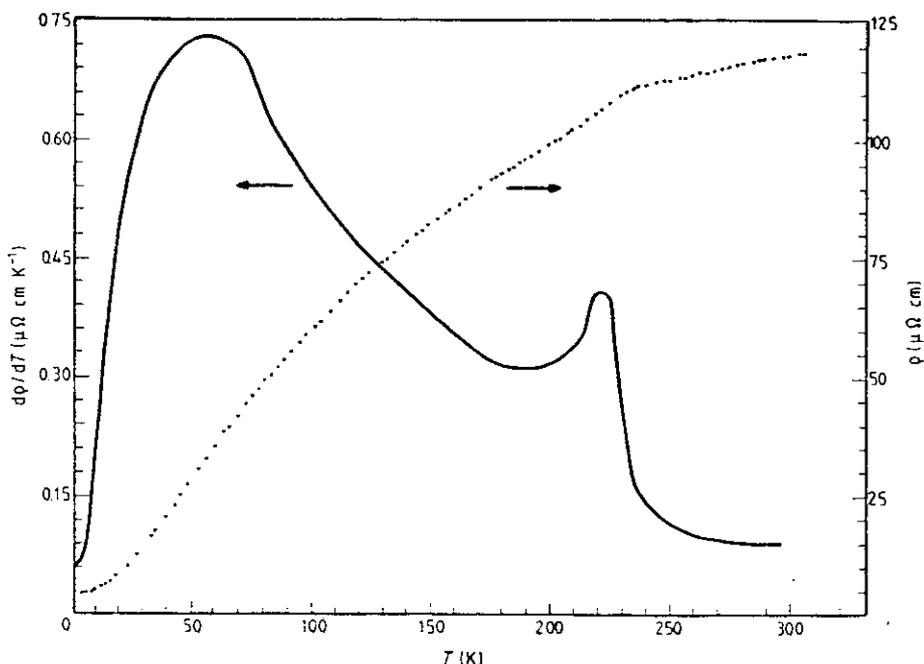


FIGURA 1.2.2 - ρ e $d\rho/dT$ versus T do composto $CeFe_2$. (Ref. (37)).

A baixas temperaturas a resistividade apresenta um comportamento predominantemente proporcional a T^2 até aproximadamente 30 K devido, provavelmente, ao espalhamento por ondas de spin. Entretanto, o coeficiente A de proporcionalidade apresenta um valor muito alto, se comparado com outros ferromagnéticos semelhantes. Seu valor sendo comparável somente com os de paramagnetos fortes como YCo_2 ou ferromagnetos fracos como o $ZrZn_2$ e Sc_3In (39). Este comportamento anômalo da resistividade ainda não é explicado.

A temperatura de transição ferromagnética, obtida através da temperatura do máximo estreito de $d\rho/dT$, fornece $T_c = 220K$, um valor um pouco menor que os obtidos por outras técnicas (vide Tabela 1). Esta diferença aparece frequentemente devido ao método de extrapolação das técnicas utilizadas, principalmente magnetização.

A resistividade magnética de desordem de spin (ρ_{dis}) obtida através da extrapolação a altas temperaturas, utilizando a regra de Matthiessen produz $\rho_{dis} = 87\mu\Omega\text{cm}$, que é um valor da mesma ordem de magnitude dos de sistemas semelhantes.

1.2.2 - Comportamento Magnético do CeAl_2

1.2.2.1 - Introdução

Os elétrons 4f do Ce exibem uma razoável hibridização com os elétrons de condução na maioria dos compostos intermetálicos de Ce que dão origem às propriedades específicas destes compostos (40 - 42). Exemplo:

i) efeito Kondo em várias ligas diluídas de Ce (41).

Exemplo: LaCe ;

ii) mistura de valência em sistemas concentrados (42);

iii) comportamento tipo Kondo em sistemas concentrados.

O composto CeAl_2 é um exemplo de sistema concentrado que apresenta comportamento tipo Kondo (ver Seção 2.1.3) e, devido a várias anomalias que ele apresenta, tem atraído continuamente interesse nestes últimos anos, tanto no aspecto teórico como no experimental. Neste sistema o estado fundamental do íon Ce^{+3} é o $J = 5/2$, que é desdobrado pelo efeito do campo cristalino cúbico (CCC) em dublete Γ_7 e quadruplete Γ_8 , separados por uma energia da ordem de 100 K. A proximidade do nível 4f do nível de Fermi, além do efeito combinado de campo cristalino e efeito Kondo, produz vários comportamentos anômalos.

Apresentaremos, na próxima seção, algumas medidas realizadas no CeAl_2 por diversos autores, de uma maneira resumida, com o intuito de melhor entender este complicado composto.

1.2.2.2 - Estrutura Magnética

a) Difração de Neutrons

A natureza exata da estrutura magnética do composto intermetálico CeAl_2 permaneceu durante muito tempo controversa. Se por um lado existiam várias evidências experimentais (magnetização, calor específico, etc) que sugeriam um ordenamento magnético a baixas temperaturas, por outro lado as experiências realizadas por difração de neutrons, a campo zero, em vários laboratórios não foram capazes de detectar qualquer pico Bragg magnético. Esta situação foi esclarecida em 1977 por B. Barbara et al. (43) através de experimentos realizados com difração de neutrons utilizando um multidetector ultrasensível.

As experiências foram realizadas a $T = 8.2 \text{ K}$ (acima da temperatura de transição), onde apenas os picos nucleares estão presentes, e a $T = 1.9 \text{ K}$, onde aparecem várias linhas extras de intensidade relativa muito pequena (magnéticas). Na Figura 3 estão os dois diagramas e também a diferença entre eles. Estes picos apresentados no diagrama das diferenças, representam um ordenamento magnético não detectado em experiências anteriores por falta de sensibilidade dos aparelhos utilizados.

As linhas magnéticas, assim obtidas, não podem ser indexadas como uma célula magnética comensurável com a célula

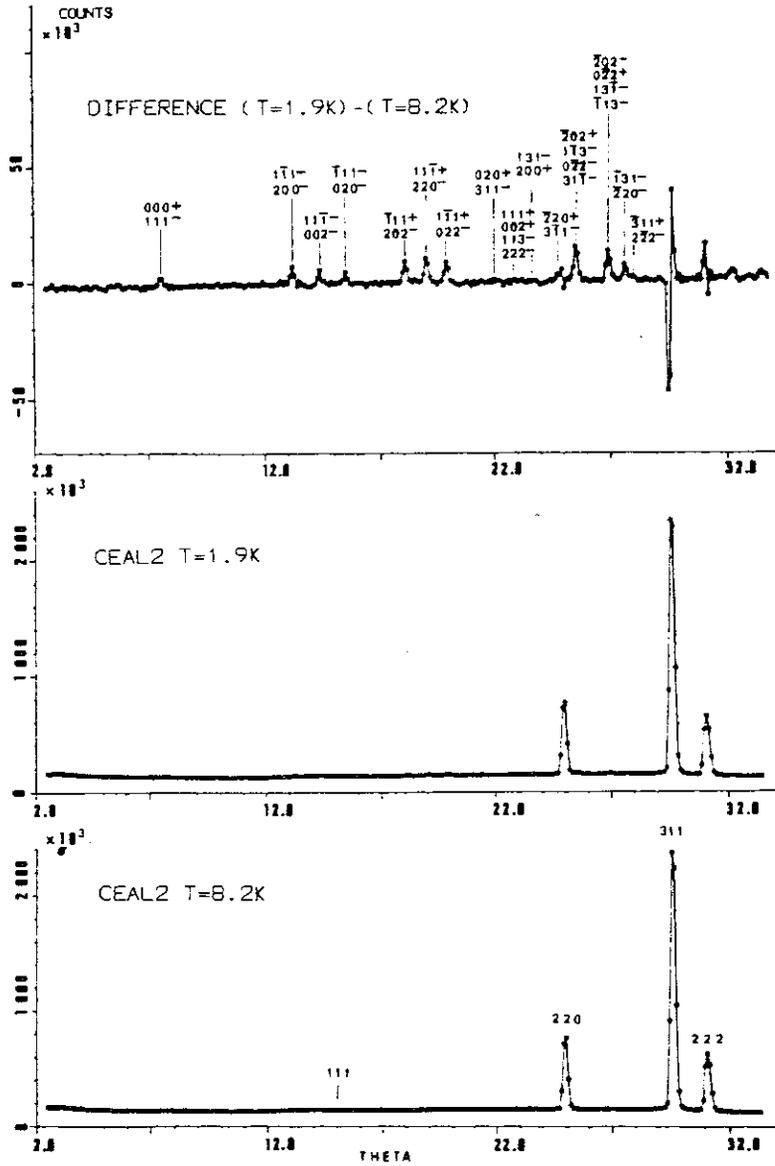
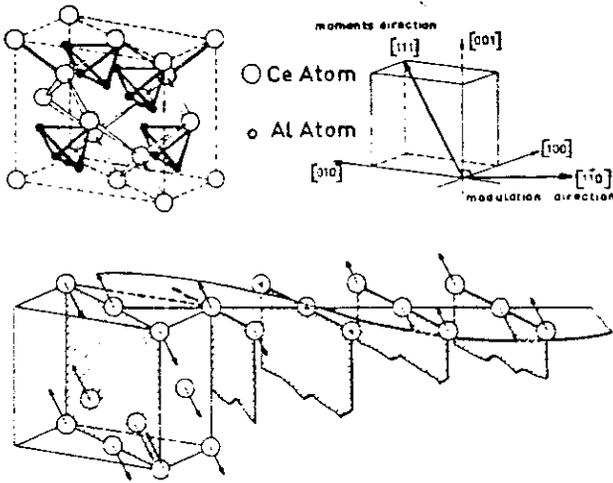


FIGURA 1.2.3 - Difração de neutrons do CeAl_2 . Ref. (43).

química. O resultado é um vetor que pode ser considerado como uma soma do vetor $(1/2, 1/2, 1/2)$ que representa um acoplamento antiferromagnético entre os momentos de Ce de sucessivos planos $[111]$, com o vetor $(0.112, 0.112, 0)$, que representa uma modulação ao longo da direção $[110]$ (Figura 4). Um modelo compatível com este resultado é uma modulação senoidal com to



FIGURA 1.2.4 - Estrutura magnética do $CeAl_2$. Ref. (43).



dos os momentos paralelos à direção $[111]$ com um ângulo de defasagem de $\phi = \pi/4$, e o máximo de amplitude para o momento de Cério de aproximadamente $0.89 \mu_B$.

A justificativa para um modelo de estrutura magnética modulada é baseada em três argumentos.

- i) Embora a estrutura magnética do $CeAl_2$ seja essencialmente antiferromagnética, existe também uma forte interação positiva (vide, por exemplo, $T_C = 5 \text{ K}$ obtida através da extrapolação do sistema $Pr_{1-x}Ce_xAl_2$ (44) para o $CeAl_2$).
- ii) As medidas de $M \times H$ realizadas em amostras monocristalinas de $CeAl_2$ indicam uma forte anisotropia que favoreceria uma direção preferencial para os momentos magnéticos (45).
- iii) Medidas de resistividade elétrica em função da temperatura indicam que o $CeAl_2$ apresenta um comportamento característico de um sistema Kondo. Assim, a redução dos momentos do Cério seria um resultado da competição entre dois processos opostos: o efeito Kondo e o ordenamento antiferromagnético.

b) Magnetização

Considerável número de experiências de magnetização foram realizadas nestes últimos anos no composto CeAl_2 .

i - Magnetização em Função da Temperatura

Resultados de magnetização apresentados por R. W. Cochrane (46) de amostras monocristalinas de CeAl_2 , apresentam um pico na curva de $\chi \times T$ perto de 4K (Figura 5), atribuído à transição antiferromagnética. Na mesma figura estão também os dados de amostras policristalinas, Refs. (44,47). Uma indicação do comportamento magnético anisotrópico pode ser observado abaixo de 7 K, onde os resultados das medidas em amostras monocristalinas e policristalinas começam a divergir. O comportamento Curie-Weiss ($\chi = C/T - \theta_p$) somente pode ser observado para $T > 70\text{K}$. A extrapolação linear de $1/\chi$ versus T para $1/\chi = 0$ produz $\theta_p = -33\text{K}$ e um momento efetivo $\mu_{\text{ef}} = 2.54 \mu_B$, que corresponde ao momento do íon Cério tri-valente obtido teoricamente.

O comportamento magnético deste composto a baixas temperaturas é originário da competição entre duas interações contraditórias: o efeito Kondo e o ordenamento magnético. O fenômeno da competição pode ser descrito segundo B. Barbara (48) através de um modelo teórico de acoplamento s-f. Embora tenham surgido vários modelos para descrever este tipo de competição, apresentaremos o modelo proposto por Barbara, uma vez que, apesar de simples, consegue descrever com sucesso as propriedades magnéticas do CeAl_2 a baixas temperaturas, como veremos a seguir.

Consideremos uma rede regular com N íons de Ce nos sítios \vec{R}_λ interagindo com os elétrons de condução através do acoplamento s-f. A Hamiltoniana de troca, neste caso, pode então ser escrita como:

$$H = -J\vec{s} \cdot \vec{S}_{R_\lambda} \quad , \quad (1.2.1)$$

onde J é a constante de acoplamento, \vec{s} o spin do elétron de condução, e \vec{S}_{R_λ} o spin do íon Ce no sítio \vec{R}_λ .

Comparando a Hamiltoniana de um sistema com campo magnético $\vec{H}(\vec{R}_\lambda)$ atuando em um gás de elétrons descrita por:

$$H = -g\mu_B \vec{s} \cdot \vec{H}(\vec{R}_\lambda) \quad (1.2.2)$$

com a Hamiltoniana de troca sf (1), podemos obter a expressão para o campo, dada por:

$$\vec{H}(\vec{R}_\lambda) = J/g\mu_B \vec{S}(\vec{R}_\lambda) \quad . \quad (1.2.3)$$

Dentro da teoria da resposta linear, a magnetização está relacionada com o campo segundo a forma $\vec{m} = \chi \vec{H}$. Portanto, substituindo a expressão do campo obtida em (3), temos:

$$\vec{m}(\vec{R}_\lambda) = \chi(\vec{R}_\lambda, \vec{R}_\lambda) \frac{J\vec{S}_{R_\lambda}}{g\mu_B} \quad . \quad (1.2.4)$$

Por outro lado, sabemos que:

$$\vec{m}(\vec{R}_\lambda) = g\mu_B \vec{s}(\vec{R}_\lambda) \quad (1.2.5)$$

que pode ser escrito como:

$$\vec{s}(\vec{R}_\lambda) = \frac{\vec{m}(\vec{R}_\lambda)}{g\mu_B} \quad (1.2.6)$$

Substituindo a $\vec{m}(\vec{R}_\lambda)$ obtida em (4) em (6), temos:

$$\vec{s}(\vec{R}_\lambda) = \chi(\vec{R}_\lambda, \vec{R}_\lambda) J \vec{S}(\vec{R}_\lambda) \quad (1.2.7)$$

Substituindo esta expressão para o spin do elétron de condução na Hamiltoniana de partida (1), produziremos a Hamiltoniana descrita somente em termos dos spins localizados, interagindo através de uma interação efetiva de troca $j(\vec{R}_\lambda, \vec{R}_\lambda)$

$$H = j(\vec{R}_\lambda, \vec{R}_\lambda) \vec{S}(\vec{R}_\lambda) \cdot \vec{S}(\vec{R}_\lambda) \quad (1.2.8)$$

onde a interação efetiva é descrita por:

$$J(\vec{R}_\lambda, \vec{R}_\lambda) = (J/g\mu_B)^2 \chi(\vec{R}_\lambda, \vec{R}_\lambda) \quad (1.2.9)$$

Nesta expressão,

$$\chi(\vec{R}_\lambda, \vec{R}_\lambda) = \chi(\vec{R}_\lambda, -\vec{R}_\lambda) = \sum_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q} \cdot (\vec{R}_\lambda - \vec{R}_\lambda)} \chi_C(\mathbf{q}) \quad (1.2.10)$$

onde $\chi_C(\mathbf{q})$ é a transformada de Fourier da susceptibilidade da banda de condução.

Para descrever o comportamento modulado incomensurável da magnetização, encontrado no CeAl_2 , vamos obter a forma de $\chi_C(\mathbf{q})$. Consideremos uma banda de condução com energia não perturbada $E_{\mathbf{k}}$ com uma função de onda $\psi_{\mathbf{k}}^0$ e uma impureza magnética na origem. Dentro da teoria de perturbação de primeira ordem, a função de onda perturbada pode ser escrita como:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\vec{r}) = \psi_{\mathbf{k}}^0(\vec{r}) - \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}' \neq \mathbf{k}} \frac{\langle \mathbf{k}' | V | \mathbf{k} \rangle}{E_{\mathbf{k}'} - E_{\mathbf{k}}} \psi_{\mathbf{k}'}^0(\vec{r}) \quad , \quad (1.2.11)$$

onde $\langle \mathbf{k}' | V | \mathbf{k} \rangle = V(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ é o elemento de matriz do potencial perturbador. Assumindo $V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = V(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) = V(\mathbf{q})$,

$$\psi_{\mathbf{k}}(\vec{r}) = \psi_{\mathbf{k}}^0(\vec{r}) - \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} V(\mathbf{q}) \frac{f_{\mathbf{k}}(1-f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})}{E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - E_{\mathbf{k}}} \psi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^0(\vec{r}) \quad (1.2.12)$$

onde $f_{\mathbf{k}}$ é função de distribuição de Fermi-Dirac. A susceptibilidade da banda de condução é, portanto,

$$\chi_{\mathbf{C}}(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{f_{\mathbf{k}}(1-f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})}{E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - E_{\mathbf{q}}} \quad , \quad (1.2.13)$$

onde a soma se estende sobre todos os estados ocupados \mathbf{k} ($E_{\mathbf{k}} < E_{\mathbf{F}}$) e estados vacantes $(\mathbf{k}+\mathbf{q})$ ($E_{\mathbf{k}} > E_{\mathbf{F}}$), que representa as possíveis excitações.

No caso de CeAl_2 , como a anisotropia é alta (43,45), podemos assumir que todos os spins estão paralelos. Neste caso $\chi_{\mathbf{C}}(\mathbf{q})$, a transformada de Fourier de $\chi(\mathbf{R})$, possui um máximo em $\mathbf{q} = \mathbf{q}_0 \neq 0$ e $\chi_{\mathbf{C}}(3\mathbf{q}, 5\mathbf{q}, \text{etc})$ são muito menores que $\chi_{\mathbf{C}}(\mathbf{q}_0)$ então, apenas a componente \mathbf{q}_0 de $m(\mathbf{R})$ é grande e a magnetização resultante é modulada com período $1/\mathbf{q}_0$. Como o período da modulação no caso do CeAl_2 é incomensurável com a rede química, conjecturamos que $\mathbf{q}_0 = \pi/\mathbf{a} + \epsilon$, onde \mathbf{a} representa o parâmetro de rede.

As medidas de torque em função da temperatura T realizadas por R.W. Cochrane (46) em um magnetômetro de torção também mostraram uma forte anisotropia que persiste até 20 K.

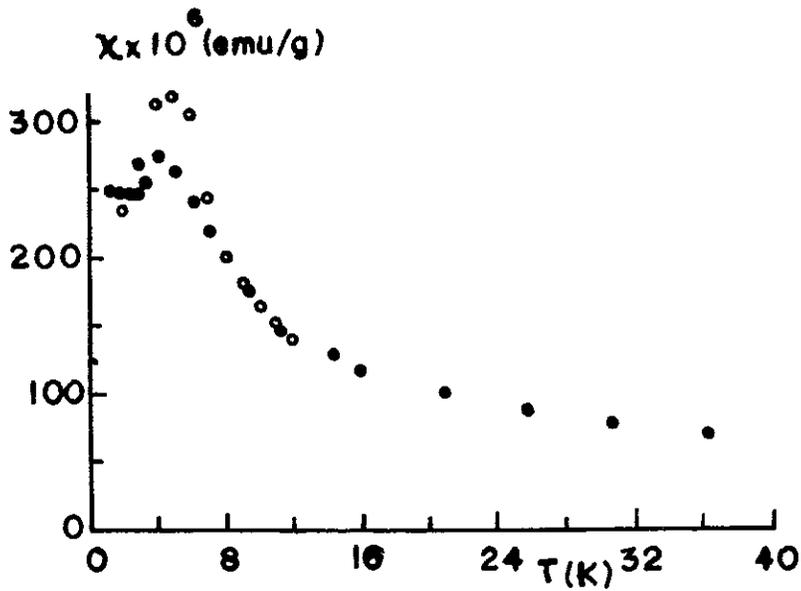


FIGURA 1.2.5 - Susceptibilidade versus Temperatura do $CeAl_2$. Policristal (°) , monocristal (•), Ref. (46).

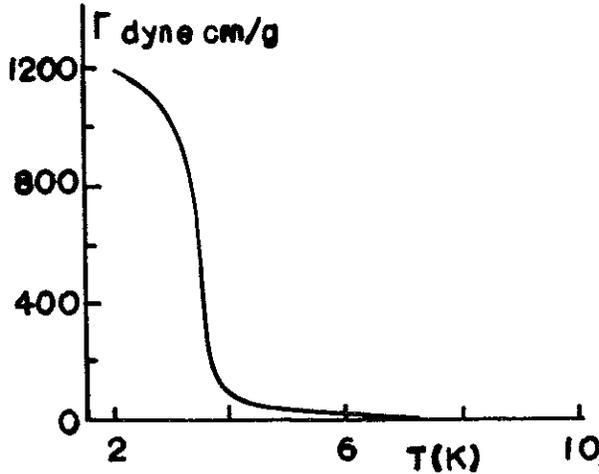


FIGURA 1.2.6 - Torque em função da temperatura do $CeAl_2$. Ref. (46).

A dependência do Γ com o campo foi descrita por um termo exponencial da forma $\Gamma(T,H) = \Gamma_0(T) [\exp(\alpha H^2) - 1]$, que sugere uma anisotropia induzida pelo campo através de algum tipo de acoplamento magneto-elástico.

ii - Magnetização em Função do Campo

Medidas de magnetização em campo aplicado de até 150 kOe, em amostras monocristalinas de $CeAl_2$, foram realizadas por B. Barbara e M.F. Rossignol (45) nas direções dos eixos principais na faixa de temperatura entre 1.5 e 50 K, Fig. 7.

Este sistema apresenta uma anisotropia magnética e a sua magnetização se comporta qualitativamente diferente na faixa de temperatura de 1.5 a 4.2 K e de 6 a 30 K. Nas figuras de baixas temperaturas (1.5 - 4.2 K), a curva da magnetização em função do campo apresenta um ponto de inflexão que é mais pronunciado a mais baixas temperaturas. Para temperaturas acima de 6 K, a magnetização aumenta monotonicamente com o campo aplicado. Em campos inferiores a 50 kOe, as curvas de $M \times H$ são similares a um sistema antiferromagnético com $T_N = 4K$. Esta transição a baixas temperaturas observada perto de 50 kOe pode ser o resultado de um mecanismo de magnetização induzido pelo campo. No entanto, para uma interpretação mais detalhada destas curvas precisamos de um melhor conhecimento da interação dos íons Ce^{+3} com os elétrons de condução e com outros íons.

iii - Magnetização em Função da Pressão

Medidas de magnetização em amostras monocristalinas e policristalinas de $CeAl_2$ em função de campo aplicado (até 80 kOe) sob pressão hidrostática de até 18 kbar, foram realizadas por B. Barbara e co-autores, Fig. 8 (49).

Uma forte diminuição da magnetização do Cério com

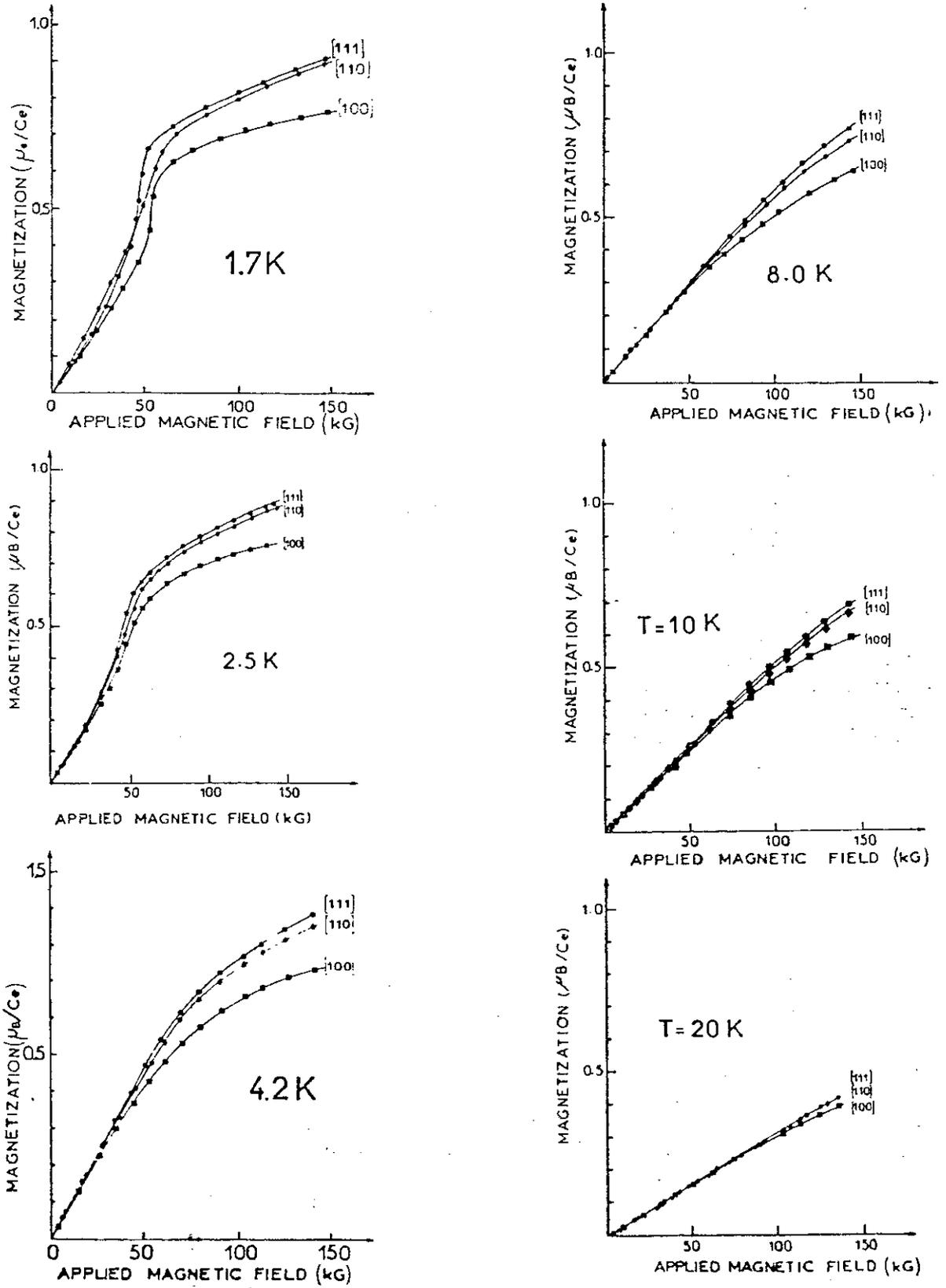


FIGURA 1.2.7 - M×H do composto CeAl₂. Ref. (45).

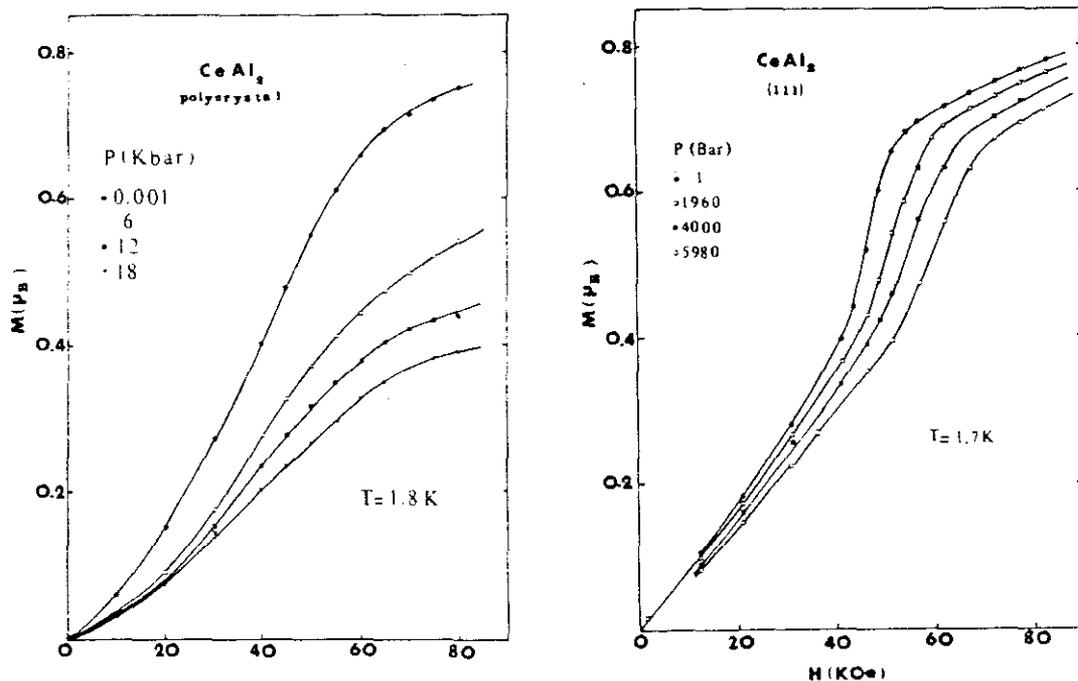


FIGURA 1.2.8 - Magnetização em função da pressão do CeAl₂. Ref. (49).

a pressão indica a proximidade do nível 4f do Ce com a energia de Fermi. Através de uma extrapolação linear da redução da magnetização com a pressão, conclui-se que em 40 kbar a magnetização do CeAl₂ seria praticamente nula.

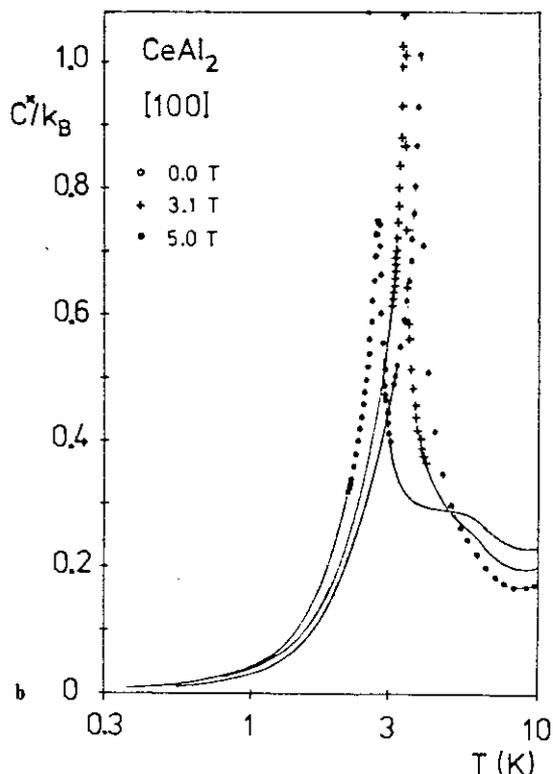
1.2.2.3 - Propriedades de Transporte

i) Calor Específico

As medidas de calor específico em amostras de CeAl₂ foram realizadas por vários autores, tanto em amostras monocristalinas como também em policristalinas e sob diversas condições externas (pressão, campo magnético, etc) (50) Figura 9.

Coerente com outros resultados experimentais, as cur

FIGURA 1.2.9 - Calor específico do $CeAl_2$ em função de T para vários campos. Ref. (50).



vas de $C \times T$ do $CeAl_2$ apresetam um pico tipo lambda " λ ", característico de uma transição antiferromagnética em torno de 4 K.

Neste composto a contribuição eletrônica e de ondas de spins são predominantes para o calor específico a baixas temperaturas. Assim, estes dados a baixas temperaturas foram analisados utilizando a lei conveniente $C = \gamma T + \beta T^3$. A Tabela 2 apresenta os valores obtidos para o $CeAl_2$ e também para o $CeAl_3$.

TABELA 1.2.2 - Coeficientes de calor específico.

	γ (mJmole/K ²)	β (mK mole/K ⁴)
$CeAl_2$	145	150
$CeAl_3$	1600	

O valor alto do termo linear do calor específico γ é atribuído ao efeito Kondo que ainda persiste no estado ordenado antiferromagnético. Entretanto, o valor de γ do íon Ce estimado a $T = 0$ para o $CeAl_2$ produz $\gamma = 1740 \text{ mJ/K}^2 \text{ mole}$, que é um va -

lor cerca de dez vezes maior do que o valor experimental em -
contrado, donde conclui-se que apenas 1/10 dos elétrons da ban-
da de condução pode estar envolvido no efeito Kondo e funciona
como amortecedor dos momentos magnéticos (50). Este mecanismo
é reforçado, se levarmos em conta que o γ do $CeAl_3$ é de 1620
 mJ/K^2 mole, que possui T_K comparável ao do $CeAl_2$ e não é magne-
ticamente ordenado (51-53).

A determinação da energia $k_B T$ do $CeAl_2$, que mede a
intensidade da interação entre os elétrons 4f e a banda de con-
dução, não pode ser facilmente determinada através de experimen-
tos convencionais já que existe uma interação magnética entre
os íons do Cério. C.D.Bredl et al. (54) fizeram então, experi-
ências de calor específico no sistema $(La,Ce)Al_2$, a campos al-
tos, com o propósito de estimar a ordem de magnitude da temper-
atura característica Kondo T_K através da extrapolação de um
sistema magneticamente diluído para o sistema $CeAl_2$.

Inicialmente a tem-
peratura T_N de ordenamento an-
diferromagnético diminui com
o campo além de haver um alar-
gamento da curva de $C^* \times T$ em
torno de 6 K, como consequên-
cia da separação Zeeman do
dublete Γ_7 do íon Ce^{+3} . No
entanto, para suprir total

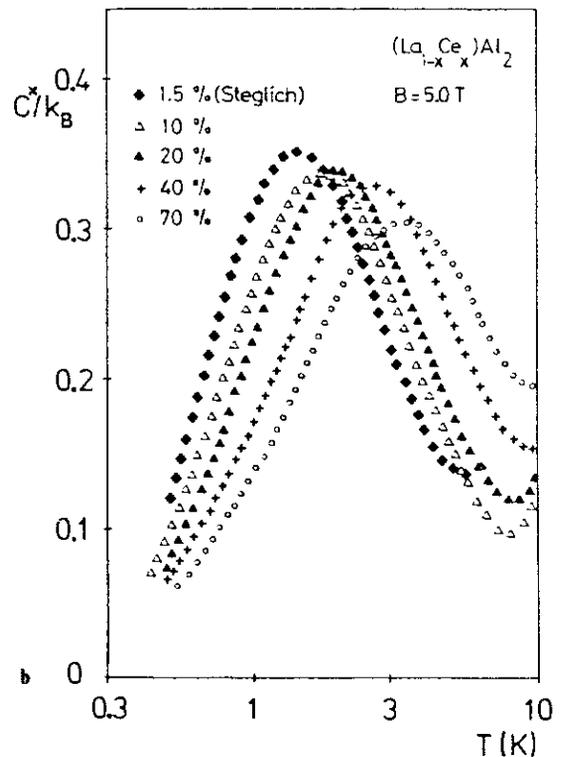


FIGURA 1.2.10 - C^* versus T do sis-
tema $(La_{1-x}Ce_x)Al_2$ para $B = 5 T$.
Ref. (54).

mente a ordem antiferromagnética e resolver completamente a anomalia "tipo Schottky", seria necessário um campo magnético externo mais intenso. Assim, C.D. Bredl et al. utilizaram um sistema magneticamente diluído de $CeAl_2$ com $LaAl_2$. Os resultados para este sistema estão na Figura 10 para $B = 5T$. Este alargamento da "corcova Schottky" obtido a $B = 5T$ é atribuído a efeito Kondo. A largura de nível de ressonância extrapolada para $B = 0$ é assumida como uma medida apropriada para a medida da temperatura Kondo (Ref. (55)). A extrapolação assim obtida, produz um valor limite T_K superior de $T_K \geq 7.5$ K para o $CeAl_2$.

ii) Resistividade Elétrica

A resistividade elétrica dos compostos Kondo de Ce foi previamente estudada por B. Cornut e B. Coqblin (56), dentro do modelo que descreve o efeito Kondo e o campo cristalino das $2j+1$ configurações degeneradas. Este modelo produz essencialmente uma resistividade magnética que se comporta como $\ln T$ à baixa e à alta temperatura (T em relação à separação do campo cristalino Δ), e tem um máximo em torno da temperatura Δ dada por:

$$\rho_{\text{mag}} = R_S^i + 2An(E_F) \frac{J^2 (\lambda_1^2 - 1)}{2j+1} \ln \frac{KT}{D^i} \quad , \quad (1.2.14)$$

onde a resistividade de desordem de spin R_S^i é dada por

$$R_S^i = A \left[V^2 + \frac{J^2 (\lambda_1^2 - 1)}{\lambda_i (2j+1)} \right] \quad . \quad (1.2.15)$$

Maiores detalhes para a obtenção desta fórmula podem ser encontrados na Seção 2.1.3.

Na Figura 11 apresentamos a resistividade em função da temperatura do $CeAl_2$ e também a resistividade do composto de referência $LaAl_2$, utilizada para a obtenção da resistividade magnética (ρ_{mag}) do $CeAl_2$ ($\rho_{mag} = \rho(CeAl_2) - \rho(LaAl_2)$). A subtração do espalhamento fonônico do $CeAl_2$ utilizando a resistividade do $LaAl_2$ tem sido contestada por D.Wohllebem (57) e por outros autores, fundamentados no fato de que o composto $LaAl_2$ possui certos comportamentos anômalos. No entanto, podemos observar na Figura 11 que a curva teórica descrita pe

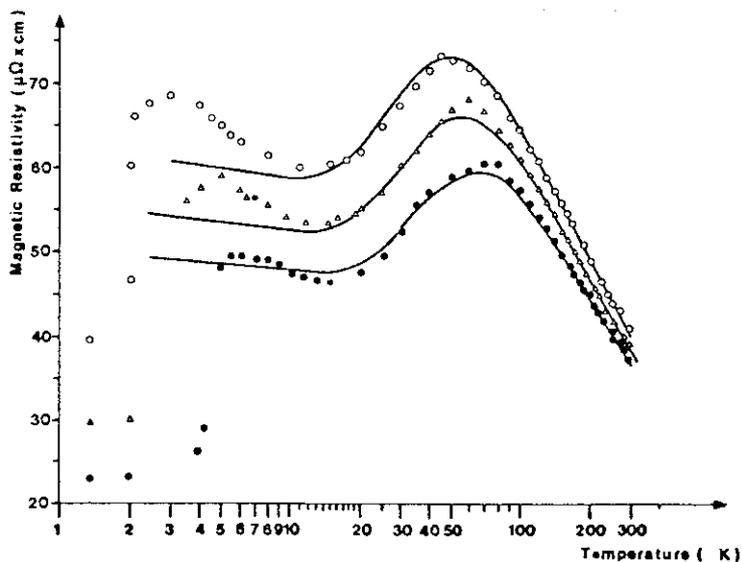


FIGURA 1.2.11 - Resistividade magnética do $CeAl_2$. Ref. (58).

talino Δ (~ 100 K) e um comportamento $-\ln T$ para $T > \Delta$ e também para $T \ll \Delta$.

A baixas temperaturas ($T < 5$ K), onde a competição entre o efeito Kondo e a interação entre os momentos das terras raras se torna importante, os resultados experimentais divergem da curva teórica proposta. Neste regime, onde os efei

la equação (14) concorda muito bem com os pontos experimentais da resistividade magnética do $CeAl_2$ assim obtida, principalmente acima de 5 K. A curva apresenta um máximo que corresponde aproximadamente à separação do campo cris

tos de coerência são importantes, o comportamento destes sistemas é descrito pelo modelo denominado "rede Kondo" (Capítulo 2).

As medidas de resistividade elétrica dos sistema $CeAl_2$ a baixas temperaturas (regime "rede Kondo") foram realizadas por G. Sparn et al. (59). O comportamento de $\rho \times T$ de uma amostra monocristalina medida ao longo da direção [100] está representada na Figura 12. Diferente dos outros sistemas "rede Kondo" do Ce, $CeAl_3$ (paramagnetismo de Pauli reforçado) , $CeCu_2Si_2$ (fêrmions pesado supercondutor) (Figura 12-b) , que possuem um comportamento T^2 , o $CeAl_2$ pode ser bem descrita por $\rho \propto T^3$. Este comportamento diferente é atribuído à presença do vetor de onda incomensurável na estrutura modulada antiferromagnética. A inexistência de qualquer anomalia na curva $\rho \times T$ na temperatura de transição magnética T_N é atribuída ao domínio do efeito "líquido de Fermi pesado".

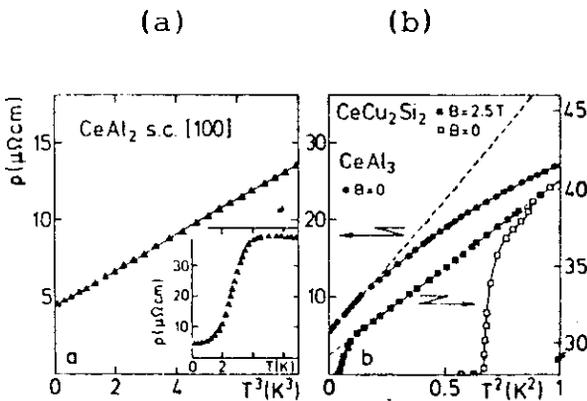


FIGURA 1.2.12 - Resistividade em função da temperatura de sistemas "rede Kondo". a) $CeAl_2$; b) $CeCu_2Si_2$ e $CeAl_3$. Ref.(59).

1.2.3 - Comportamento Magnético do Sistema $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$ - Lado Rico em Ferro -

O estudo das propriedades elétricas e magnéticas do sistema $Ce(Fe,Al)_2$ foi iniciado pelo lado rico em Fe por A.Y. Takeuchi e S.F. da Cunha (3), e D.F.Franceschini e S.F. da

Cunha (4), através de medidas de resistividade elétrica e magnetização.

A análise dos espectros de raio-X indicam que para $x \leq 0.10$, o sistema apresenta uma única fase C15 do tipo $MgCu_2$ (fase de Laves). Para concentrações superiores de Al, esta fase cúbica se apresenta acompanhada de outras fases estranhas não identificadas. Além disso, o parâmetro de rede obtida apresenta um aumento linear com a concentração até cerca de 10% e torna-se praticamente constante para $x \geq 0.125$ (Figura 13). Este tipo de comportamento juntamente com a presença de linhas estranhas no padrão de raio-X, sugere que o limite de solubilidade da fase cúbica pura $MgCu_2$ para o sistema $Ce(Fe,Al)_2$ pode ser colocado perto de $x = 0.125$ para o lado rico em Fe. Assim os resultados para concentrações acima desta devem ser utilizados com ressalvas.

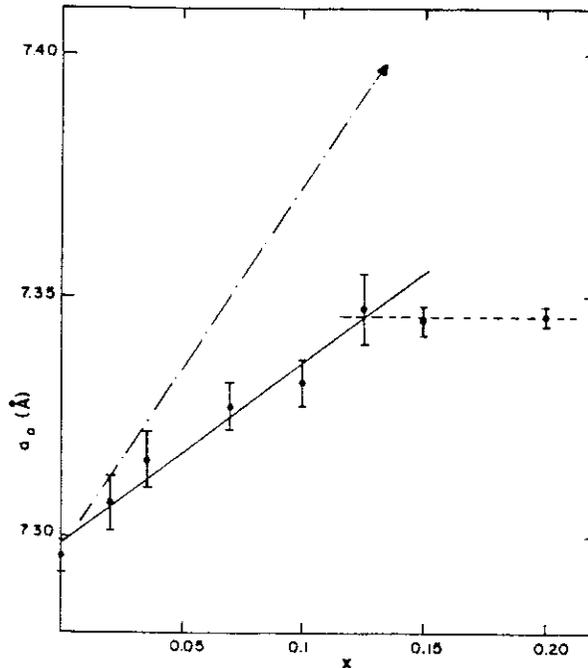


FIGURA 1.2.13 - Variação do parâmetro de rede com a concentração de Al do sistema $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$.

1.2.3.1 - Medidas de Magnetização

As medidas de magnetização do sistema pseudo-binário $Ce(Fe,Al)_2$ foram realizadas em um magnetômetro de amos - tra vibrante (PAR) numa faixa de temperatura de 2-300K. Algumas medidas a campos altos (até 150 kOe) foram realizadas em um magnetômetro de extração (SNCI-Grenoble).

De modo a facilitar a apresentação e a compreensão, dividiremos os resultados em duas faixas de concentração: $x \leq 0.10$ e $x > 0.10$.

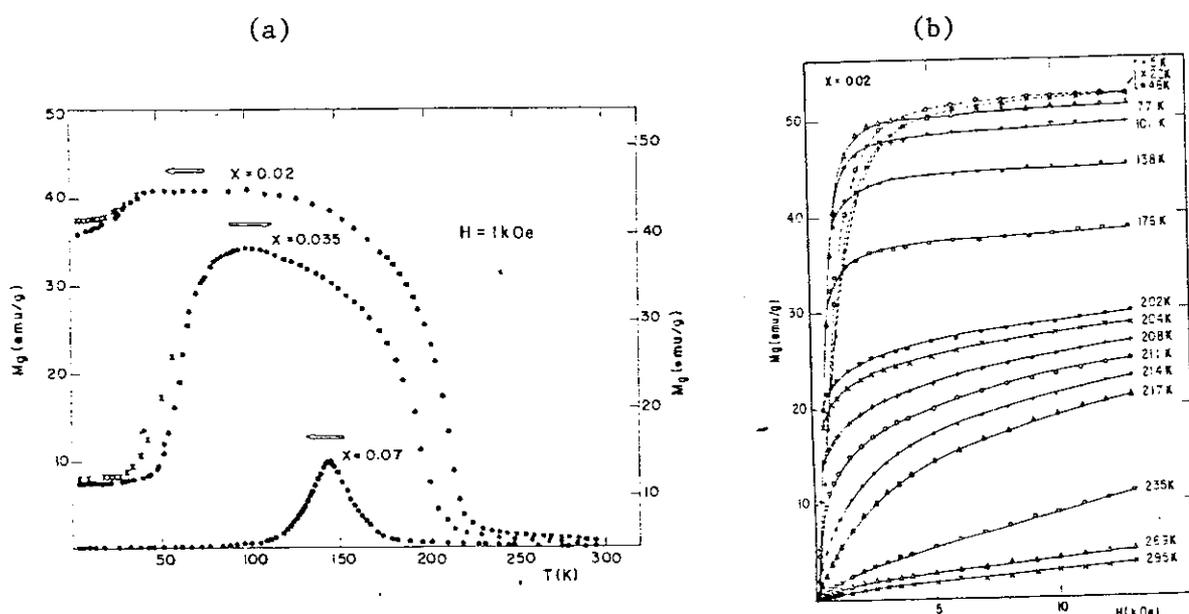


FIGURA 1.2.14 - (a) $M \times T$ do sistema $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$ (x) amostra resfriada com campo aplicado e (\bullet) sem campo aplicado; (b) $M \times H$ do sistema $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$ $x = 0.02$ para várias temperaturas.

Magnetização - Resultados para $x \leq 0.10$

As medidas de magnetização em função da temperatura realizadas com um campo de $H = 1$ kOe estão representadas na Figura 14(a). Como podemos observar para $x = 0.035$, o sistema apresenta um comportamento ferromagnético pelo menos em al

guma faixa de temperatura. As curvas isotermas, Fig. 14(b) de $x = 0.02$ indicam que para $T > 50K$ o sistema apresenta um comportamento típico de um ferromagneto e a temperaturas mais baixas observamos uma diferença de comportamento na curvatura inicial de $M \times H$.

Para concentrações mais altas de Al observamos efeitos termoremanentes além de uma substancial redução da magnetização espontânea indicando uma mudança de estrutura magnética. Estes efeitos poderiam estar relacionados com uma possível transição ferromagnética - vidro de spin semelhante aos observados em sistemas como $Y(Fe,Al)_2$, entretanto as medidas de ciclo de histerese não confirmam esta hipótese inicial. Assim, o momento do Fe no sistema $Ce(Fe,Al)_2$, nesta faixa de concentração provavelmente está orientado de maneira não-colinear, por exemplo, com uma estrutura "spin-canted" ($\uparrow \uparrow$). As medidas de magnetização a campos altos realizadas nesta faixa de temperatura corroboram com esta hipótese, uma vez que a aplicação de campos magnéticos suficientemente altos ($H > H_c$) orientam estes momentos magnéticos com características de um comportamento metamagnético.

A existência de uma fase "spin-canted" nesta faixa de concentração foi discutida com mais detalhes por S. F. da Cunha et al. (60). Neste trabalho, os autores mapearam a situação do sistema $Ce(Fe,Al)_2$ com um outro trabalho previamente estudado de um sistema desordenado-"quenched"-condensado $A_{1-x}B_x$ com uma competição entre as interações de troca e anisotropia. Neste contexto, a anisotropia do sistema $Ce(Fe,Al)_2$ foi suposta associada à estrutura de banda dos elétrons-d, e o número

de átomos de Al na vizinhança de uma ligação Fe-Fe determina o tipo de interação (ferromagnética ou antiferromagnética).

TABELA 1.2.3 - Temperatura de Curie e momento médio do Fe a 4.2K do sistema $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$ para $x \leq 0.07$.

x	T_C	$\mu_{Fe} (\mu_B/Fe)$
0	232	1.33
0.02	214	1.26
0.035	202	1.08
0.07	158	-

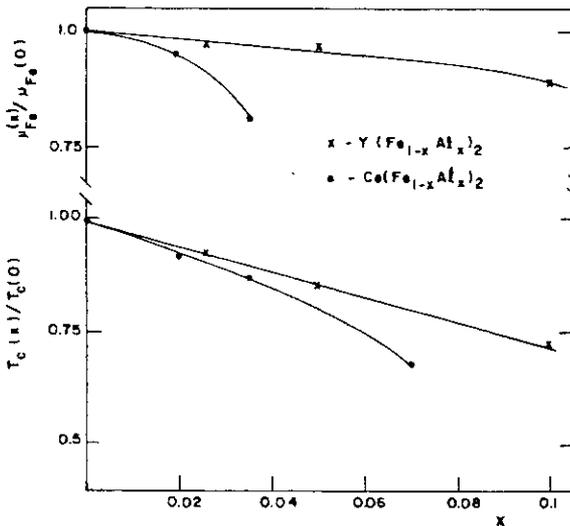


FIGURA 1.2.15 - Momento médio do Fe e T_C do sistema $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$ e do sistema $Y(Fe_{1-x}Al_x)_2$ (Ref. (13)), normalizados para $x = 0$.

Em recente trabalho, Y. Nishihara et al. (5) observaram uma transição de fase de 1ª ordem entre um estado ferromagnético e um antiferromagnético na região de concentração $0.03 \leq x \leq 0.07$, através de medidas de Mössbauer e magnetização. Entretanto, o discernimento entre uma fase "canted" (^ ^) e uma fase antiferromagnética experimentalmente é bastante complicado.

As temperaturas de transição ferromagnética T_C de -

terminadas através do gráfico de $(M_g) \times T$ a campos baixos e o momento médio do Fe a $T = 4.2$ K obtido na saturação, estão listados na Tabela 3, e graficados na Figura 15, juntos com os dados da Ref. (13) do sistema $Y(Fe,Al)_2$ normalizados para efeito de comparação. Nesta figura observamos que T_c e μ_{Fe} do sistema $Ce(Fe,Al)_2$ apresentam uma quebra mais acentuada que a do sistema $Y(Fe,Al)_2$. Consequentemente a concentração crítica de aparecimento de ordem magnética é relativamente menor.

Magnetização - Resultados para $x > 0.10$

Uma curva típica de $M \times T$ representativa das concentrações $0.125 \leq x \leq 0.20$ está apresentada na Figura 16.

A altas temperaturas podemos observar um pico com as mesmas características da $x = 0.07$ (vide Fig. 14(a)) e a baixas temperaturas observamos um segundo pico em T_f inexistente nas curvas para concentrações inferiores de Al. As medidas de susceptibilidade χ_g (M_g/H) de amostras resfriadas com e sem campo aplicado, mostram comportamentos distintos abaixo deste pico, ou seja, efeitos irreversíveis típicos de fenômenos de congelamento abaixo de T_f (Figura 17).

Outros resultados, como a variação do pico de χ com a frequência e o deslocamento do ciclo de histerese a baixas temperaturas reforçam a hipótese da existência de uma fase congelada de vidro de spin para $x \geq 0.125$. Entretanto, como existem fases não identificadas nesta faixa de concentração não podemos assegurar que o comportamento vidro de spin observado seja intrínseco da fase $MgCu_2$ do $Ce(Fe,Al)_2$.

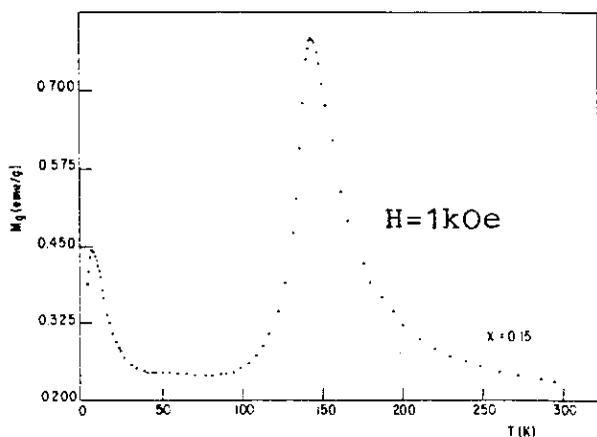


FIGURA 1.2.16 - Magnetização versus temperatura para $x = 0.15$ (amostra resfriada a campo zero).

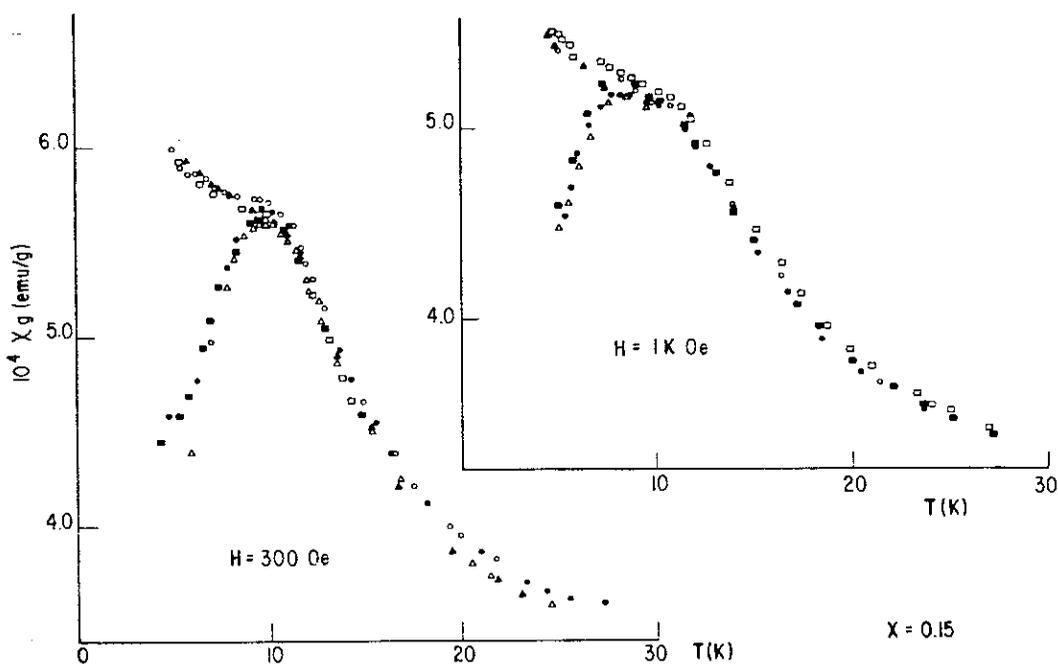


FIGURA 1.2.17 - Susceptibilidade (M_g/H) vs. T para $x = 0.15$: (\blacktriangle \square), resfriada com campo e (\blacktriangle \blacksquare) resfriada sem campo.

1.2.3.2 - Medidas de Resistividade Elétrica

As medidas de resistividade elétrica no sistema $Ce(Fe,Al)_2$ foram feitas segundo a técnica usual de quatro pontos, DC, em uma faixa de temperatura de 1.5-300K. A dependência da resistividade elétrica total com a temperatura e a

respectiva derivada $d\rho/dT$ estão apresentadas na Figura 18. As curvas para $x = 0$ e $x = 0.02$ mostram um comportamento característico de um sistema ferromagnético com uma temperatura de transição T_c bem definida pelo pico agudo de $d\rho/dT$. Este comportamento também se estende para concentrações mais altas ($x = 0.035$ e $x = 0.07$), entretanto, a temperaturas intermediárias, todas as amostras para $x \leq 0.035$ apresentam um mínimo na curva de $\rho \times T$ em T_{1min} devido à desordem dos momentos magnéticos menos alinhados. Este comportamento é atribuído à existência da fase "spin-canted", observado em medidas de magnetização nesta faixa de temperatura que introduz um canal de

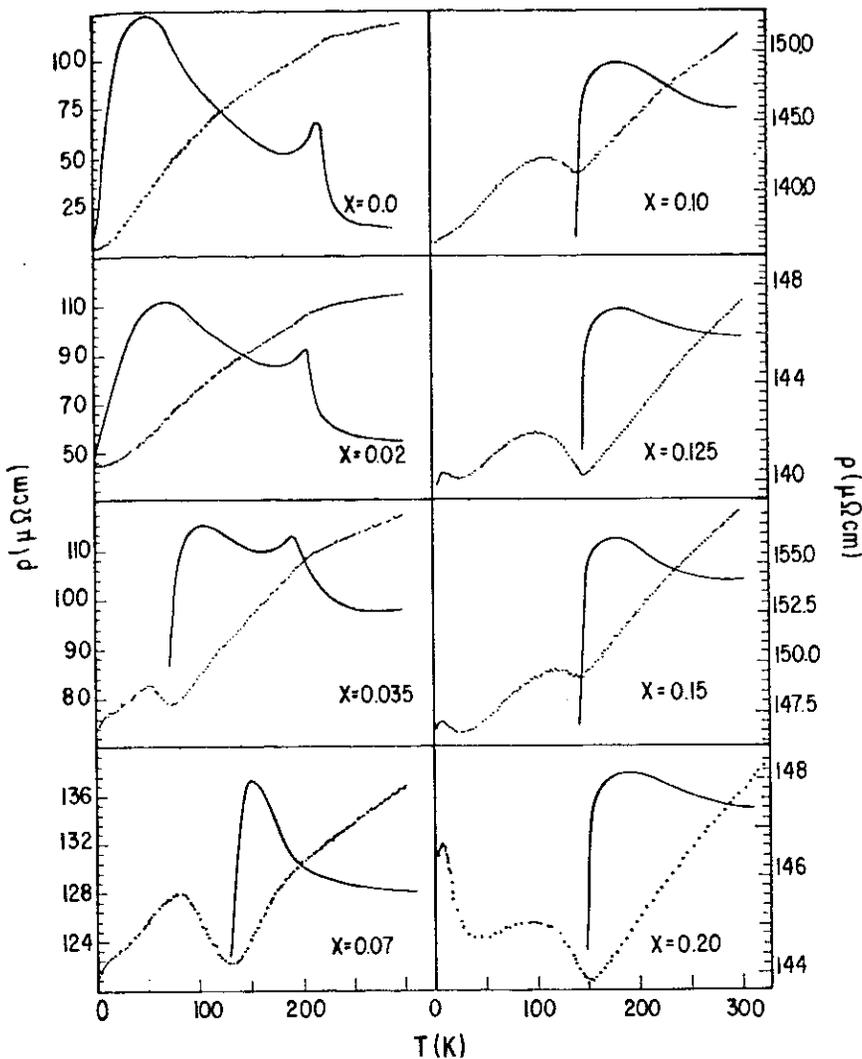


FIGURA 1.2.18 - Resistividade elétrica (ρ) em função da temperatura do sistema $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$ para $x \leq 0.20$. A linha contínua representa a derivada $d\rho/dT$.

espalhamento extra, provocando um mínimo na resistividade.

Para amostras $x \geq 0.125$, a curva da resistividade

de elétrica em função da temperatura apresenta um segundo mínimo (T_{2min}) a baixas temperaturas. Este comportamento está associado com a existência de uma fase vidro de spin, nestas concentrações, detectada também pelas medidas de magnetização. Os mecanismos de espalhamento envolvidos na fase vidro de spin de sistemas como o $Ce(Fe,Al)_2$ e de compostos semelhantes, são ainda objeto de estudo. Com a falta de um comportamento sistemático das curvas de $\rho \times T$, frequentemente a temperatura de transição T_f tem sido atribuída ao máximo de $d\rho/dT$ ou ao mínimo de ρ . No sistema $Ce(Fe,Al)_2$ a temperatura de congelamento obtido através do pico de χ , coincide com o mínimo de $d\rho/dT$ indicando uma nova forma de atribuição da temperatura de congelamento.

Na Tabela 4 apresentaremos alguns dados extraídos das medidas de resistividade elétrica.

TABELA 1.2.4 - T_c , T_{lmin} , T_{2min} e T_f do sistema $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$, obtidos através das medidas de resistividade elétrica.

x	T_c (K)	T_{lmin} (K)	T_{2min} (K)	T_f (K)
0	220	---	---	---
0.02	192	---	---	---
0.035	163	72	---	
0.07	---	130	---	
0.10	---	143	---	
0.125	---	144.5	24.5	15
0.15	---	143	27.5	13
0.20	---	152	42	12.8

- CONCLUSÃO

As medidas de magnetização e de resistividade elétrica no sistema intermetálico pseudo-binário $Ce(Fe,Al)_2$ até 20% de Al, indicam que a substituição de Fe por Al no composto $CeFe_2$ não tem apenas o efeito de simples diluição magnética como observado, por exemplo, no sistema $Zr(Fe,Al)_2$ este - quiométrico. A adição de Al neste sistema além de provocar uma diminuição da temperatura de transição T_C e uma redução do momento magnético médio do Fe, induz o aparecimento de uma transição ferromagnética-"canted" (F-C). Este tipo de comportamento geralmente é observado em compostos com alta anisotropia magnética como $(Tb_{0.5}Y_{0.5})Ni$ (61), sendo que em outros $R(Fe,Al)_2$ estes efeitos não foram detectados.

Em certa faixa de concentração o sistema apresenta comportamento típico de vidro de spin a baixas temperaturas. Entretanto, o aparecimento destes efeitos em $Ce(Fe,Al)_2$ não é um fato singular, uma vez que sistemas semelhantes como o $Y(Fe,Al)_2$ também exibem o mesmo tipo de comportamento.

Na Figura 19, apre-

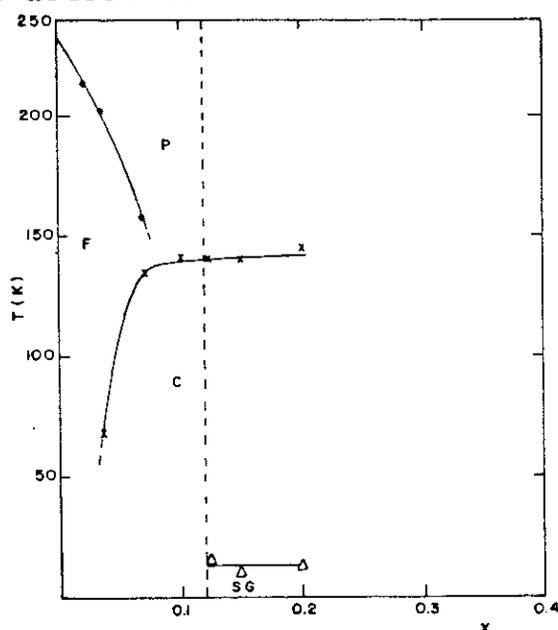


FIGURA 1.2.19 - Diagrama de fase preliminar do sistema $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$ - la- do rico em Fe.

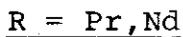
sentamos um diagrama de fase magnético preliminar do sistema $Ce(Fe,Al)_2$ do lado rico em Fe. A temperatura de transição F-C foi obtida através da temperatura em que ocorre o ponto de inflexão do salto de magnetização nas curvas de $M \times T$. Esta temperatura coincide com T_{1min} obtida pelo mínimo da curva de resistividade elétrica. As temperaturas de congelamento T_f obtidas pelo pico da curva M/H versus T , também coincidem com o mínimo de $d\rho/dT$.

1.3 - PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DOS SISTEMAS $(Ce,R)Al_2$

A interpretação dos resultados magnéticos de sistemas intermetálicos formados por uma terra rara R e um metal de transição M é, geralmente, dificultada pela existência das interações R-R, R-M e M-M que governam as propriedades magnéticas destes sistemas. Por outro lado, os intermetálicos constituídos de R e Al são de particular interesse, uma vez que o Al não sendo magnético, as propriedades magnéticas estão conectadas praticamente à terra rara. Além disso, o Al se apresenta trivalente, que é o estado de valência predominante das terras raras.

Os compostos RAl_2 , onde R é uma terra rara trivalente, foram estudados por Williams et al. (62). Com exceção do $LaAl_2$, YAl_2 e $LuAl_2$, que são paramagnetos de Pauli, todos os outros compostos se ordenam ferromagneticamente. A redução do momento de saturação observado nestes sistemas é uma consequência da interação dos momentos 4f com o campo cristalino.

Williams et al. também fizeram estudos em sistemas pseudo-binários formados por Al e dois lantanídeos diferentes (Ln, Ln')Al₂. Resultados experimentais indicam que estes sistemas quando ambas as terras raras são pesadas ou leves o acoplamento J é ferromagnético, enquanto que o acoplamento é ferromagnético para as combinações leve-pesada. O trabalho de Williams e colaboradores, nestes sistemas, foi posteriormente completado por W.M. Swift et al. (44). Dentre estes sistemas, os compostos de (Ce, R)Al₂ são de particular interesse, uma vez que o extremo CeAl₂, diferente dos outros LnAl₂, apresenta uma variedade de comportamentos peculiares ligados às características do íon Ce (antiferromagnetismo modulado, efeito Kondo, etc). Assim, o estudo destes sistemas com a adição de impurezas de terras raras magnéticas ou não, permite acompanhar a evolução destes comportamentos anômalos.



As propriedades magnéticas dos sistemas Ce_{1-x}Pr_xAl₂ e Ce_{1-x}Nd_xAl₂ apresentam alguns comportamentos semelhantes que podem ser apresentados juntos.

Os valores dos momentos magnéticos, extraídos da curva de magnetização em função da temperatura destes sistemas indicam que um acoplamento ferromagnético entre o Ce e a terra rara (Nd, Pr) deve ocorrer. Nestes sistemas, para $x \geq 0.2$ o composto é ferromagnético e a temperatura de transição T_c aumenta com a diminuição de Ce, Figura 1.3.1(a). O momento magnético do Ce para estes sistemas é de 0.66 μ_B e 0.64 μ_B para o sistema com Nd e Pr, respectivamente (44).

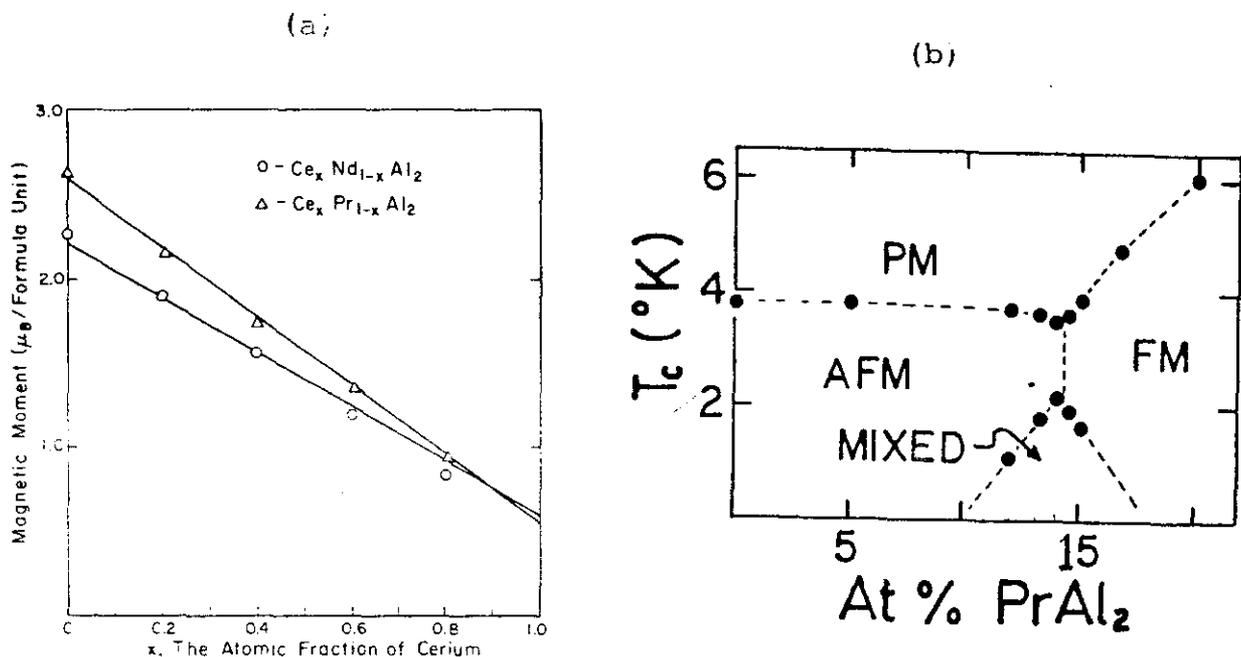


FIGURA 1.3.1 - (a) Momento magnético versus concentração de Ce para o sistema $Ce_xNd_{1-x}Al_2$, Ref. (44); (b) Diagrama de fase do sistema $Ce_{1-x}Pr_xAl_2$ para $x \leq 0.20$, Ref. (63).

Estudos posteriores, realizados por M.A. Manheimer et al. e B. Barbara et al. (63,64) no sistema $Ce_{1-x}Pr_xAl_2$ indicam que um complexo mecanismo magnético ocorre para $x \leq 0.20$, Figura 1.3.1(b). A transição AF-FM é mediada por uma fase mista, onde o ferromagnetismo coexiste com a estrutura antiferromagnética. Os padrões de difração de neutrons para $x \leq 0.145$ indicam que as linhas correspondentes à componente ferromagnética diminuem a baixas temperaturas, enquanto que as correspondentes à estrutura antiferromagnética aumentam.

$$R = La, Y$$

As propriedades magnéticas dos sistemas $Ce_{1-x}R_xAl_2$ quando R é uma terra rara não magnética como o La e o Y, deveriam, em princípio, ter o mesmo comportamento magnético. Ou seja, a adição de impureza não magnética no composto $CeAl_2$

provocaria um enfraquecimento da força das interações magnéticas e, conseqüentemente, acima de uma concentração crítica o sistema não se ordenaria. Entretanto, o La e o Y neste sistema apresentam comportamentos totalmente diferentes. Especificamente no $Ce_{1-x}La_xAl_2$ uma grande quantidade de La não consegue destruir a estrutura magnética modulada do $CeAl_2$. Embora a temperatura de Néel T_N diminua com a adição de La, o anti-ferromagnetismo neste sistema persiste até $x = 0.90$ (54,65). Medidas de difração de neutrons indicam que a adição de La não magnético não destrói a estrutura magnética modulada do $CeAl_2$ mas estabiliza uma outra fase coexistindo com a primeira.

Por outro lado, a adição de Y no sistema $CeAl_2$ provoca uma variedade de comportamentos magnéticos ao longo da concentração devido a uma transição contínua do ion Ce^{+3} para um estado de valência intermediária. Embora a temperatura de Néel diminua com a adição de Y, o comportamento antiferromagnético persiste até 10% de Y. Entretanto, com a adição de maior quantidade de Y, o sistema apresenta efeitos de congelamento característicos de sistemas vidro de spin, provavelmente provocados pelo aparecimento de alguns íons no estado $iv-Ce$ ($0.1 \leq x \leq 0.5$). Para concentrações superiores a $x = 0.55$ nenhum ordenamento magnético foi detectado.

As análises dos resultados de difração de raio-X, expansão térmica, calor específico e susceptibilidade magnética (66,67), indicam que o $(Ce,Y)Al_2$ apresenta um aumento médio na valência do Cério, evidenciando uma transição contínua ($\gamma \longleftrightarrow \alpha$ ou intermediária).

As medidas de calor específico indicam que a anomalia existente devido ao campo cristalino persiste em $x = 0.7$. Entretanto, para ligas com 85% de Y nenhum pico pode ser resolvido, de acordo com os resultados que sugerem uma transição contínua para o estado-iv do íon Ce perto de $x = 0.8$.

CAPÍTULO 2

EFEITO KONDO E VIDROS DE SPINS

2.1 - EFEITO KONDO

2.1.1 - Introdução

O efeito anômalo na curva da resistividade elétrica versus temperatura, a baixas temperaturas, que certas ligas de metais de transição diluídas em matrizes de metais nobres apresentam, foi estudado inicialmente por J. Kondo em 1964 (68). Baseado no modelo de interação de troca s-d, Kondo analisou estas anomalias em termos de repetidos espalhamentos dos spins entre as impurezas e os elétrons de condução da matriz, dentro da segunda aproximação de Born. A resistividade elétrica, assim obtida, possui um comportamento proporcional a $(-)\ln T$ quando a integral J de troca s-d é negativa. A combinação deste espalhamento magnético anômalo com a contribuição usual dos fonons dá origem a um mínimo na curva da resistividade elétrica total em função da temperatura.

Posteriormente o modelo Kondo foi estendido para explicar o comportamento da resistividade elétrica de ligas diluídas de terras raras. Exemplo, LaCe, YCe, etc. (69-71). Nestes sistemas, os comportamentos anômalos e especificamente o efeito Kondo, estão diretamente relacionados com a proximidade do nível 4f do nível de Fermi.

Em geral, dois modelos são considerados para expli-

car o efeito Kondo nestes sistemas:

- 1) o modelo de interação de troca s-d (ou s-f), como no caso das ligas com metais de transição, e
- 2) o modelo de Anderson (72).

No limite diluído, a Hamiltoniana de Anderson conduz à Hamiltoniana tipo troca (73).

Estes modelos, inicialmente propostos para explicar as ligas diluídas, foram estendidos para o caso de sistemas concentrados. Em particular, o comportamento da resistividade elétrica do $CeAl_2$ (um dos extremos da série estudada), foi explicado dentro destes modelos, a altas temperaturas. A baixas temperaturas, onde a correlação entre os íons das terras raras não pode mais ser desprezada e, portanto, os íons 4f não podem ser considerados independentes, precisamos de um modelo alternativo em que os efeitos de coerência devem ser levados em conta (regime de rede Kondo).

Deduziremos nos próximos parágrafos deste capítulo, o efeito Kondo para os sistemas compostos de metais de transição diluídos em metais nobres, e a aplicação deste modelo para os sistemas de terras raras anômalas. Iremos também descrever a resistividade de sistemas como o $CeAl_2$, onde a altas temperaturas, o efeito Kondo é combinado com os efeitos de campo cristalino, e a baixas temperaturas, o sistema apresenta efeitos de coerência.

2.1.2 - Efeito Kondo (Sistema Diluído de Metal Nobre com Metal de Transição)

A forma de variação da resistividade elétrica a baixas temperaturas, o valor do poder elétrico, e o drástico efeito na supercondutividade do solvente, são alguns dos efeitos anômalos que as ligas de impurezas magnéticas diluídas em um metal simples apresentam.

Observações experimentais sistemáticas indicam que o critério de ocorrência destas anomalias, nestas ligas, está conectado com a existência de momentos magnéticos localizados das impurezas. Na Tabela 1 apresentamos o quadro de ocorrência de magnetismo em algumas ligas.

TABELA 2.1.1

Ocorrência de magnetismo

(+) indica ocorrência.

<i>sol</i> <i>solv.</i>	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
Cu	-		+	+	+	-	-
Ag			+	+	+		
Au	-	+	+	+	+	+	-
Zn	-	-	+	+	-	-	
Al	-	-	-	-	-	-	-

O critério de magnetismo utilizado, é que a susceptibilidade magnética da liga apresenta um comportamento Curie-Weiss em uma substancial faixa de temperatura.

Podemos observar que a maioria dos metais de transição são magnéticos quando diluídos em metais nobres (Cu, Ag, Au) enquanto que nenhum deles apresenta magnetismo com Al.

Analisando os níveis de energia de um átomo de um metal de transição isolado e de impurezas no metal, Friedel (74) pôde explicar porque algumas impurezas de metais de transição

exibem magnetismo e outras não. Na Figura 1, apresentamos esquematicamente os níveis de energia de um átomo e da impureza no metal e as respectivas densidade de estados.

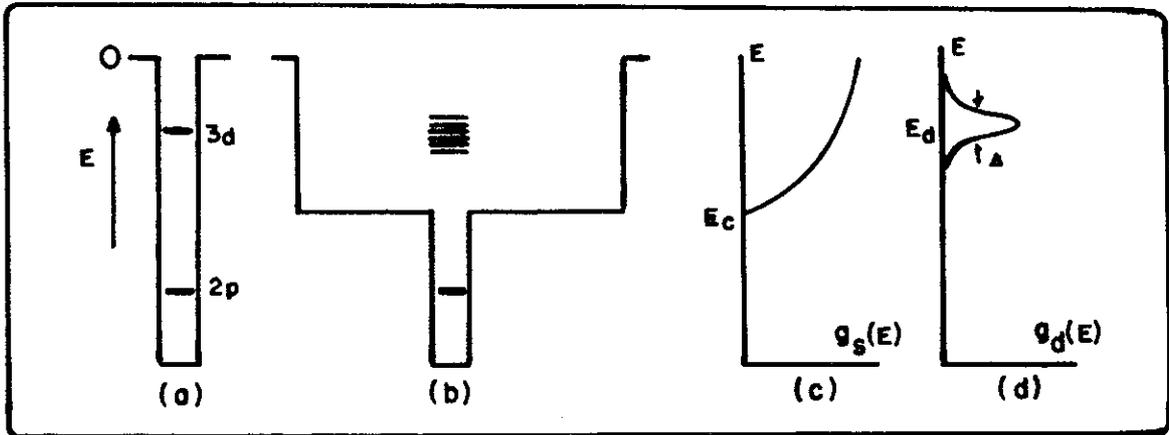


FIGURA 2.1.1 - (a) Os níveis de energia 3d e 2p em um átomo de metal de transição; o potencial Coulombiano atrativo do núcleo está esquematicamente representado por um poço quadrado. (b) No metal o nível 2p ainda é localizado (estado real), mas o nível 3d hibridiza com os estados da banda de condução para formar um estado ligado virtual (ELV ou VBS). (c) A densidade de estados da banda de condução do metal puro e (d) introduzido pela impureza.

Como podemos observar, os autoestados da impureza são um híbrido de estado local e de banda. Nestas condições, os efeitos da repulsão Coulombiana (U e J) são localmente importantes, enquanto que os elétrons na banda não são magnéticos. Assim, se a hibridização entre os estados é pequena, o efeito local domina e o magnetismo sobrevive. Por outro lado, uma grande hibridização dos estados da banda destrói o magnetismo. Matematicamente a condição crítica de estabilização de fase magnética é análoga àquela introduzida por Stoner e Slater $U \cdot \rho(E_F) \geq 1$. (75, 76).

A existência dos momentos localizados nestas ligas, como dissemos inicialmente, provoca vários efeitos anômalos.

Em particular, a curva da resistividade elétrica em função da temperatura apresenta um mínimo a baixas temperaturas.

Baseado no modelo de interação de troca, Kondo mostrou que a resistividade magnética destes sistemas diminui logarithmicamente com o aumento da temperatura quando a interação de troca J é negativa. Esta resistividade combinada com os espalhamentos devido à rede (que aumentam com T) dá origem a um mínimo na curva de $\rho \times T$

Neste modelo simplificado Kondo partiu de uma Hamiltoniana de troca s-d para calcular a probabilidade de espalhamento dos elétrons de condução dentro da segunda aproximação de Born sem introduzir qualquer hipótese sobre a estrutura de banda e a localização do nível-d.

A probabilidade de transição por unidade de tempo de um estado inicial \underline{a} para um estado \underline{b} é dada por:

$$W_{ab} = \left(\frac{2\pi}{\hbar}\right) \delta(E_a - E_b) \left\{ H'_{ab} H'_{ba} + \sum_{c \neq a} (H'_{ac} H'_{cb} H'_{ba} + c.c.) / (E_a - E_c) \right\}, \quad (2.1.1)$$

onde \underline{a} , \underline{b} e \underline{c} são os estados do sistema e E_a , E_b e E_c as suas respectivas energias e H' a Hamiltoniana perturbada.

Como podemos notar, dentro da segunda aproximação de Born, a probabilidade de espalhamento entre os estados \underline{a} e \underline{b} pode ser feita via um estado intermediário \underline{c} . Este espalhamento para o estado intermediário produz o comportamento anômalo na resistividade elétrica em função da temperatura em certas situações.

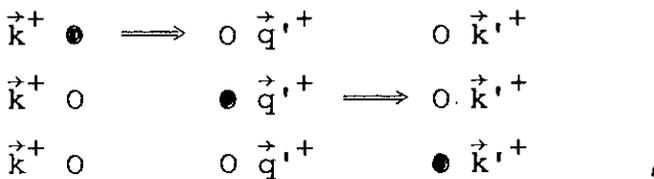
Para melhor entendimento deste tipo de espalhamento, vamos considerar um dos possíveis processos de espalhamento no qual um elétron com número de onda \vec{k} positivo (que denotare -

mos por \vec{k}^+) é espalhado para o estado final \vec{k}'^+ com o mesmo sinal.

1) O elétron com \vec{k}^+ é inicialmente espalhado para o estado intermediário não ocupado \vec{q}'^+ e então espalhado para o seu estado final \vec{k}'^+ .

Podemos representar este espalhamento da seguinte maneira:

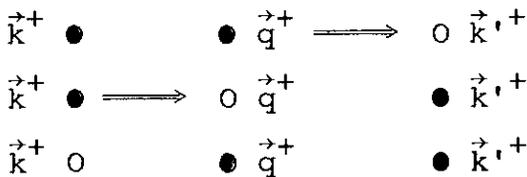
Elétron de condução



onde 0 representa um estado vazio, e \bullet representa um estado ocupado.

2) A ordem dos sucessivos processos pode ser mudada. Assim, um elétron ocupando \vec{q}^+ é primeiro espalhado para \vec{k}'^+ , e então um outro elétron com \vec{k}^+ ocupa o estado vacante \vec{q}^+ assim criando

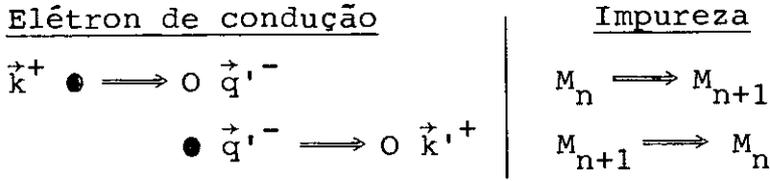
Elétron de condução



Podemos, ainda, considerar os processos no qual o espalhamento para o estado intermediário pela impureza pode provocar um "spin-flip" nos elétrons de condução e uma consequente mudança do spin da impureza compensando-os. Assim, temos

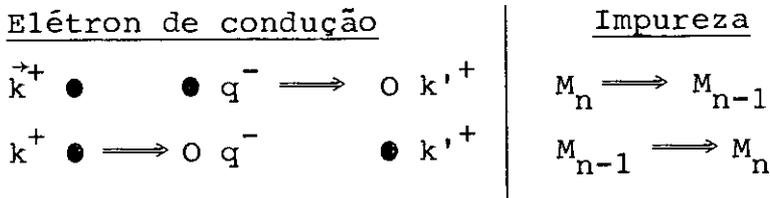
3) Idêntico ao processo 1 porém com "spin-flip" no estado in -

intermediário. Esquemáticamente podemos representar:



M_n é a componente-Z do spin do n-ésimo átomo.

4) Idêntico ao processo 2 porém com "spin-flip" no estado intermediário, ou seja,



Considerando que a probabilidade de um estado q estar ocupado é $f_0(q)$ e, conseqüentemente, a probabilidade de estar vazio é $1-f_0(q)$, onde $f_0(q)$ é a função de Fermi para os elétrons de ocupação. O segundo termo da equação (1) para os quatro processos pode ser escrito como:

- 1) $\sum_q H'_{k^+,q'^+} H'_{q'^+,k'^+} H'_{k'^+,k^+} (1-f_0(q')) / (\epsilon_k - \epsilon_{q'})$
- 2) $-\sum_q H'_{q^+,k'^+} H'_{k^+,q^+} H'_{k'^+,k^+} f_0(q) / (\epsilon_q - \epsilon_{k'})$
- 3) $\sum_{nq} H'_{k^+M_n, q'^-M_{n+1}} H'_{q'^-M_{n+1}, k'^+M_n} H'_{k'^+, k^+} (1-f_0(q')) / (\epsilon_k - \epsilon_{q'})$
- 4) $-\sum_{nq} H'_{q^-M_n, k'^+M_{n-1}} H'_{k'^+M_{n-1}, q^-M_n} H'_{k'+k^+} f_0(q) / (\epsilon_q - \epsilon_{k'})$ (2.1.2)
+ complexo conjugado .

Negligenciando a correlação entre qualquer par de spins localizados podemos escrever a expressão acima como:

$$\begin{aligned}
 & 2(-J/N)^3 \sum_n M_n^3 \sum_{q'} (1-f_0(q')) / (\epsilon_k - \epsilon_{q'}) \\
 & -2(-J/N)^3 \sum_n M_n^3 \sum_q f_0(q) / (\epsilon_q - \epsilon_k) \\
 & 2(-J/N)^3 \sum_n M_n (S-M_n) (S+M_{n+1}) \sum_{q'} (1-f_0(q')) / (\epsilon_k - \epsilon_{q'}) \\
 & -2(-J/N)^3 \sum_n M_n (S+M_n) (S-M_{n+1}) \sum_q f_0(q) / (\epsilon_q - \epsilon_k) \quad , \quad (2.1.3)
 \end{aligned}$$

onde J é a energia de troca s-d, N o número total de átomos e S o spin da impureza.

Levando-se em conta a conservação de energia ($\epsilon_k = \epsilon_{k'}$), o primeiro e o segundo termos podem ser combinados e escritos como:

$$2(-J/N)^3 \sum_n M_n^3 \sum_q 1 / (\epsilon_k - \epsilon_q) \quad . \quad (2.1.4)$$

Negligenciaremos esta expressão uma vez que ela possui pouca dependência com a energia inicial ϵ_k . Do mesmo modo, não levaremos em conta os termos que envolvem f_0 no terceiro e quarto termos da equação (3). Assim, o termo que não se anula pode ser escrito como:

$$(4J^3/N^3) \sum_n M_n^2 \sum_q f_0(q) / (\epsilon_q - \epsilon_k) \quad . \quad (2.1.5)$$

Este termo expressa o caráter dinâmico do sistema de spins localizados.

Utilizando a hipótese de que os spins estão aleatoriamente orientados, podemos escrever:

$$\sum_n M_n^2 = \{S(S+1)/3\} cN \quad , \quad (2.1.6)$$

onde c é a concentração de impureza.

Utilizando a equação (6) podemos escrever (5) da seguinte maneira:

$$\frac{4J^3 S(S+1)}{3N} c g(\epsilon_k) \quad , \quad (2.1.7)$$

onde $g(\epsilon_k) = (1/N) \sum_q f_0(q) / (\epsilon_q - \epsilon)$.

A expressão para a probabilidade de transição de \vec{k}^+ para \vec{k}'^+ pode então ser escrita como:

$$W(\vec{k}^+ \rightarrow \vec{k}'^+) = \{2\pi J^2 S(S+1) \frac{c}{2kN}\} \{1+4Jg(\epsilon_k)\} \delta(\epsilon_k - \epsilon_{k'}) \quad . \quad (2.1.8)$$

Analogamente podemos verificar que:

$$W(\vec{k}^+ \rightarrow \vec{k}'^+) = W(\vec{k}^- \rightarrow \vec{k}'^-) = 1/2 W(\vec{k}^\pm \rightarrow \vec{k}'^\mp) \quad . \quad (2.1.9)$$

Antes de prosseguir na obtenção da fórmula da resistividade, vamos analisar a dependência destas probabilidades com a energia do estado inicial ϵ_k que está totalmente incluída em $g(\epsilon_k)$.

A $T = 0$ podemos substituir $f_0(q)$ por uma função esca da dada por:

$$\begin{aligned} f_0(q) &= 1 & q < q_0 \\ &= 0 & q > q_0 \quad , \end{aligned}$$

onde q é o número de onda de Fermi.

Assumindo que os elétrons de condução são elétrons livres, podemos escrever

$$\epsilon_k = \hbar^2 k^2 / 2m \quad \text{e} \quad \epsilon_q = \hbar^2 q^2 / 2m \quad (2.1.10)$$

convertendo a soma de $g(\epsilon_k)$ em uma integral no espaço k

$$g(\epsilon_k) = \frac{3ZNm}{q_0^3 \hbar^2} \int_0^{q_0} \frac{q^2 dq}{k^2 - q^2} \quad , \quad (2.1.11)$$

onde Z é o número de elétrons de condução por átomo.

Resolvendo a integral, temos:

$$g(\epsilon_k) = \left(\frac{3Z}{2E_F} \right) \left\{ 1 + \left(\frac{k}{2q_0} \right) \log \left| \frac{k - q_0}{k + q_0} \right| \right\} \quad (2.1.12)$$

Esta expressão, e conseqüentemente a probabilidade de espalhamento, tem uma singularidade em $k = q_0$ porque em $T = 0$ a função de Fermi tem uma descontinuidade. Entretanto, podemos fazer uso desta expressão para analisar o que acontece quando $T \neq 0$.

Para kT muito menor que a energia de Fermi, a média de $|k - q_0|$ para elétrons excitados termicamente é da ordem de $(kT/E_F)q_0$. Podemos observar neste estágio de cálculo que a expressão $g(\epsilon_k)$ possui um comportamento proporcional a $\log T$.

A divergência que $g(\epsilon_k)$ apresenta quando ϵ_k aproxima de E_F vem do fato de termos negligenciado a energia do sistema devido ao spin localizado. A interação de troca entre o spin localizado e a energia de anisotropia pode levantar a degenerescência e produzir um resultado convergente. Entretanto, podemos obter resultados para temperaturas muito mais altas que a energia de separação.

Retornemos à expressão $g(\epsilon_k)$ definida em (7) para calcular a resistividade à temperatura finita.

A taxa de variação da probabilidade f_k^\pm na qual o es-

tado \vec{k}^\pm é ocupado devido a colisões com os spins localizados é dada por:

$$\begin{aligned}
 (\partial f_k^\pm / \partial t)_{\text{col.}} = & \sum_{k'} W(\vec{k}^\pm \rightarrow \vec{k}', \pm) (f_{k'}^\pm, -f_k^\pm) + \\
 & + \sum_{k'} W(\vec{k}^\pm \rightarrow \vec{k}', \mp) (f_{k'}^\mp, -f_k^\pm) \quad . \quad (2.1.13)
 \end{aligned}$$

Por outro lado, quando o campo elétrico é aplicado ao longo da direção x' , temos:

$$f_k^\pm = f_k^0 - Ek_{x'} \phi(\epsilon_k) \quad . \quad (2.1.14)$$

Então no estado estacionário temos:

$$\left. \frac{\partial f_k^\pm}{\partial t} \right|_{\text{col.}} = -(f_k^\pm - f_k^0) / \tau_k \quad , \quad (2.1.15)$$

onde

$$\frac{1}{\tau_k} = \left\{ 3\pi ZJ^2 S(S+1) \frac{c}{2E_F \hbar} \right\} \{ 1 + 4Jg(\epsilon_k) \} \quad . \quad (2.1.16)$$

A condutividade elétrica pode ser escrita como:

$$\sigma = -\left(\frac{e^2}{12\pi^3}\right) \int \tau_k v_k^2 \left(\frac{df_k^0}{d\epsilon_k}\right) d^3\vec{k} \quad , \quad (2.1.17)$$

onde $v_k = \hbar k/m$.

Enquanto que a resistividade $\rho = 1/\sigma$ é expressa como:

$$\rho_{\text{spin}} = c\rho_M \left\{ 1 - \left(\frac{k^2 J}{\pi m q_0}\right) \int g(\epsilon_k) \left(\frac{df_k^0}{d\epsilon_k}\right) d^3\vec{k} \right\} \quad , \quad (2.1.18)$$

onde

$$\rho_M = 3\pi M J^2 S(S+1) (V/N) / 2e^2 \hbar \epsilon_F \quad . \quad (2.1.19)$$

V = volume do cristal.

Negligenciando todos os termos de ordem $(kT/\epsilon_F)^2$ a integral em (18) pode ser resolvida produzindo

$$\rho_{\text{spin}} = c\rho_M \{1 + (3ZJ/\epsilon_F) \log T\} \quad , \quad (2.1.20)$$

que contém, como esperávamos, um termo singular envolvendo $\log T$ que diverge a baixas temperaturas se J é negativo. Para baixas temperaturas podemos então substituir $\log T$ por $\log T_0$ para $T \ll T_0$, onde kT_0 seria a energia, da ordem da separação das energias. O comportamento $\log T$ tem sido encontrado em várias ligas de metais de transição com metais nobres, tais como, CuMn, CuCr, CuFe, etc, onde a resistividade elétrica apresenta este tipo de comportamento em uma grande faixa de temperatura. Resultados com J positivo foram posteriormente estudados por Coles (77) em ligas de RhFe.

2.1.3 - Ligas Magnéticas com Impurezas de Terras Raras Anômalas

Observações experimentais indicam que várias ligas de terras raras de Ce (69), Yb (78,79), Pr (80,81) e Sm (82) como impurezas apresentam comportamentos anômalos tais como:

i) diminuição da temperatura supercondutora T_c bastante sensível à concentração c de impureza e à pressão externa ou química;

ii) resistividade de desordem de spin muito alta (70,71);

iii) mínimo na curva de resistividade elétrica a baixas temperaturas devido ao efeito Kondo.

Uma característica comum a todos estes sistemas que apresentam estas anomalias é que as impurezas de terras raras são magnéticas, com um momento magnético próximo do seu valor iônico e, portanto, apresentam uma valência quase inteira. A interação entre estes momentos pode ser descrita pela Hamiltoniana clássica de troca s-f:

$$H = -2\Gamma \vec{s} \cdot \vec{S} \quad . \quad (2.1.21)$$

O desenvolvimento desta Hamiltoniana produz uma expressão para a temperatura supercondutora T_c com a concentração de impureza c da seguinte forma (83):

$$\frac{\Delta T_c}{c} = - \frac{dT_c}{dc} = \frac{\pi^2}{2} n_s(E_F) S(S+1) \Gamma^2 \quad , \quad (2.1.22)$$

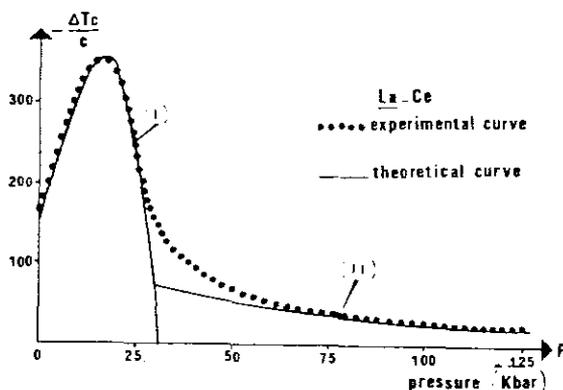


FIGURA 2.1.2 - Diminuição da temperatura de transição supercondutora do sistema LaCe versus pressão. (Linha cheia - curva teórica discutida no texto.)

onde $n_s(E_F)$ é a densidade de estados dos elétrons com spin em uma direção, que participam do mecanismo de supercondutividade (Figura 2).

Da mesma forma, a resistividade elétrica calculada

através da teoria de perturbação de 3ª ordem, reproduz o resultado bem conhecido do efeito Kondo, com o mínimo na resistividade quando J é negativo (68):

$$\rho = \frac{3m^2 \pi v_0 c}{e^2 k_F^3 k_F} S(S+1) \Gamma^2 \left[1 + 4n_S(E_F) \Gamma \ln \frac{KT}{D} \right] \quad , \quad (2.1.23)$$

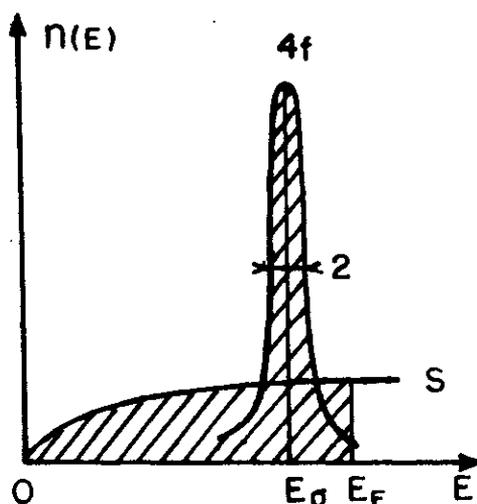
onde v_0 é o volume da amostra, c a concentração de impureza e D a constante de corte.

Em particular, as propriedades magnéticas das ligas de Ce têm sido descritas através da Hamiltoniana alternativa de Anderson, que equivale à Hamiltoniana de troca s-f no limite de pequenas hibridizações após a transformação de Schrieffer e Wolff (73). O nível 4f destas ligas se situa a uma energia E_0 , aproximadamente Δ de E_F . O valor do momento é relativamente próximo do valor iônico (Figura 3). Neste caso, o valor de Γ da Hamiltoniana (21) é dado por:

$$\Gamma_2 = |V_{kf}|^2 \left[\frac{1}{E_0 - E_F} - \frac{1}{E_0 - E_F + U} \right] \quad , \quad (2.1.24)$$

onde $E_0 = E_\sigma - U \langle n_{d-\sigma} \rangle$.

FIGURA 2.1.3 - Estrutura de banda (esquemática) obtida pela Hamiltoniana de Anderson.



Como U (potencial Coulombiano) é muito maior do que a meia largura Hartree-Fock Δ , podemos negligenciar o

segundo termo e, fazendo $\epsilon = E_0 - E_F$, temos:

$$\Gamma_2 = \frac{|V_{kf}|^2}{\epsilon} \quad . \quad (2.1.25)$$

Especificamente, os resultados experimentais das ligas de LaCe têm sido verificados tomando-se $\Gamma = \Gamma_1 + \Gamma_2$ na Hamiltoniana de troca (84,85), onde Γ_1 , originário dos mecanismos de espalhamento normais, é pequeno, positivo e independente da pressão externa, enquanto que Γ_2 vem do mecanismo de espalhamento ressonante, é negativo e dado pela equação (25).

As anomalias apresentadas no início deste parágrafo, tais como, o alto valor da resistividade de desordem de spin, mínimo na resistividade, etc, são descritas por esta equação, basicamente governadas pelo valor de $|\epsilon|$ e Δ . As terras raras raras anômalas apresentam pequeno valor de $|\epsilon|$ (da ordem de Δ) predominando, portanto, o termo Γ_2 negativo.

2.1.3.1-A - Hamiltoniana de Anderson para Ligas de Impurezas de Cério

As ligas com impurezas de Ce ou de outras terras raras anômalas, em que o momento angular orbital não está bloqueado, apresentam um forte acoplamento spin-órbita. Neste caso, a Hamiltoniana de troca s-f é escrita convencionalmente como:

$$H = -2\Gamma (g_j - 1) \vec{s} \cdot \vec{J} \quad , \quad (2.1.26)$$

onde g_j é o fator de Landé e \vec{J} o momento angular total da impureza de terra rara. A Hamiltoniana (26) entretanto, produz

resultados incoerentes. Especificamente, no caso das ligas de Ce, onde $(g_j - 1)$ é negativo, o efeito Kondo somente é observado quando Γ é positivo em contradição com as ligas de metais de transição com metais nobres. Esta situação foi posteriormente esclarecida considerando-se uma Hamiltoniana tipo Anderson e fazendo-se uma transformação Schrieffer-Wolff (73). Levando-se em conta o efeito combinado spin-órbita, a Hamiltoniana efetiva entre os elétrons de condução e os momentos localizados, é derivada após esta transformação canônica. Mais precisamente, o forte acoplamento spin-órbita produz como estado fundamental o momento angular total $\vec{J} = 5/2$ ($\vec{J} = \vec{L} - \vec{S}$, $= 3 - 1/2$) para o átomo de Ce.

Denominando C_M^+ o operador criação para um elétron localizado 4f de impurezas de Ce de $\vec{J} = 5/2$ e a componente-Z $M = j_z$ ($\pm 1/2, \pm 3/2, \pm 5/2$) e C_{kM}^+ o operador criação para o elétron de condução de número de onda k , $j = 5/2$ e $M = j_z$, a Hamiltoniana de Anderson pode ser escrita como:

$$H = H_0 + H_1 \quad , \quad (2.1.27)$$

onde

$$H_0 = \sum_{k,M} E_k n_{kM} + E_0 \sum_M n_M + \frac{1}{2} U \sum_{M,M'} n_M n_{M'} \quad (2.1.28)$$

$$H_1 = \sum_{kM} (V_{kf} C_{kM}^* C_M + V_{kf}^* C_M^* C_{kM}) \quad . \quad (2.1.29)$$

Considerando H_1 como termo perturbativo e realizando a transformação Schrieffer-Wolff que consiste em obter uma Hamiltoniana efetiva, eliminando os termos de 1ª ordem em V_{kf} , a Hamiltoniana transformada é escrita como:

$$\hat{H} = H_0 + 1/2 [H_1, S] \quad , \quad (2.1.30)$$

onde a matriz da transformação canônica S é dada por:

$$S = -i \int_{-\infty}^0 dt e^{iH_0 t} H_1 e^{-iH_0 t} \quad . \quad (2.1.31)$$

A Hamiltoniana pode ser escrita como:

$$H = - J \sum_{\substack{k, k' \\ M, m'}} \hat{C}_{k', M}^* C_{kM} (\hat{C}_{MM'}^*, -\delta_{MM'}, \langle n_M \rangle) + v \sum_{\substack{kk' \\ M}} \hat{C}_{k', M}^* C_{kM} \quad (2.1.32)$$

onde

$$J = |V_{kf}|^2 \left[\frac{1}{E_0 - E_f} + \frac{1}{E_0 - E_f + U} \right] \quad . \quad (2.1.33)$$

Como $E_0 - E_f \ll U$ podemos negligenciar o 2º termo em (33).

Na Hamiltoniana (32), o primeiro termo representa o termo de troca e o segundo termo o espalhamento direto, onde tomamos como constante v . Ela descreve o processo de espalhamento no qual o momento angular total da impureza de terra rara muda de M' para M , enquanto que o momento angular dos elétrons de condução muda de M para M' . A Hamiltoniana (32), descrita acima, pode ser estendida para os casos em que os níveis 4f são separados pela interação com o campo cristalino, como mostra a Figura 4. Neste caso, a Hamiltoniana efetiva de troca na presença de um campo cristalino pode ser escrita como:

$$H = - \sum_{\substack{k, k' \\ M, M'}} J_{MM'} \hat{C}_{k', M}^* C_{kM} (\hat{C}_{M M'}^*, -\delta_{MM'}, \langle n_M \rangle) + v \sum_{\substack{kk' \\ M}} \hat{C}_{k', M}^* C_{kM} \quad , \quad (2.1.34)$$

com os vários valores de $J_{MM'}$, dados por:

$$J_{MM'} = 1/2 |V_{kf}|^2 \left(\frac{1}{E_M} + \frac{1}{E_{M'}} \right) \quad (2.1.35)$$

Esta Hamiltoniana produz o efeito Kondo para valores negativos da integral de troca, coerente portanto com a Hamiltoniana clássica de troca s-f (21) e descreve as várias proprieda-

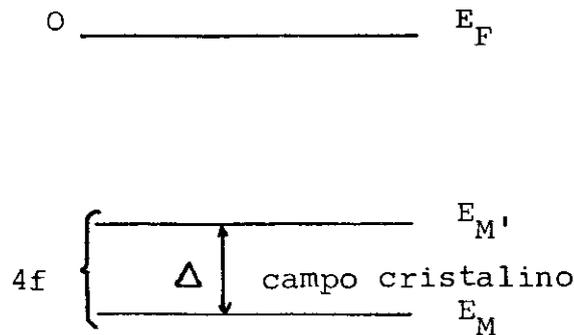


FIGURA 2.1.4 - Esquema de energia do nível 4f na presença de campo cristalino.

des tais como a resistividade, a variação da temperatura supercondutora, interação Ruderman-Kittel, etc.

2.1.3.2 - A Influência Combinada de Campo Cristalino e efeito Kondo nas Ligas e Compostos de Ce - Propriedades de Transporte

Para descrever a influência combinada do efeito Kondo nas ligas e compostos de Ce utilizamos como partida a Hamiltoniana descrita na equação (34). A resistividade destas ligas é calculada dentro da teoria de perturbação de 3ª ordem para qualquer das configurações dos níveis separados pelo campo cristalino.

Especificamente, o comportamento da resistividade do

Ce tem sido deduzido e aplicado para os compostos de $CeAl_2$ e $CeAl_3$ (56).

No sistema $CeAl_2$, o estado fundamental $j = 5/2$, não magnético, é desdobrado em dublete Γ_7 (estado fundamental) e quadruplete Γ_8 (estado excitado), separados por uma energia $\Delta \sim 100$ K. No sistema $CeAl_3$ o nível 4f é separado em três dubletes $\pm 1/2, \pm 3/2, \pm 5/2$.

No caso de 2 níveis separados por uma energia Δ , a curva da resistividade obtida dentro da teoria de perturbação de 3ª ordem apresenta um máximo em torno de Δ , e um comportamento proporcional a $\ln T$ nos dois limites de temperatura: $kT \ll \Delta, kT > \Delta$, dadas por:

$$\rho = R_S^i + 2An(E_F) J^2 \frac{\lambda_i^2 - 1}{2j+1} \ln \frac{kT}{D^i} \quad , \quad (2.1.36)$$

onde

$$R_S^i = A \left[V^2 + J^2 \frac{\lambda_i^2 - 1}{\lambda_i (2j+1)} \right]$$

$$e \quad A = \frac{3m^2 \pi v_0 c}{e^2 k^3 k_f^2} \quad . \quad (2.1.38)$$

D^i é a constante de corte para cada domínio de temperatura, c a concentração de impurezas de Ce, λ_i a degenerescência do estado fundamental: $\lambda_i = 2$ a baixas temperaturas e $2j+1$ a altas temperaturas. A razão da curvatura logarítmica destes dois regimes, portanto é igual a 3/35.

A aplicação deste resultado teórico para o composto $CeAl_2$ (58), onde a configuração do nível 4f é típico de efeito Kondo, está apresentado no Capítulo 1. Este modelo tam

bém tem sido aplicado para o composto $CeAl_3$ (86).

As curvas teóricas concordam muito bem com os pontos experimentais de 300 K a aproximadamente 5K no $CeAl_2$ e até aproximadamente 20K no $CeAl_3$, e um total desvio abaixo destas temperaturas, onde certamente esta teoria não pode ser utilizada. Nesta faixa de temperatura, onde a competição entre o ordenamento magnético e o efeito Kondo se torna importante, necessitamos de um outro modelo. Veremos, portanto, no próximo parágrafo o estudo do modelo de "rede Kondo", que produz um estado ordenado antiferromagnético (como no $CeAl_2$) ou um estado não magnético (como no $CeAl_3$) a baixas temperaturas.

2.1.4 - Rede Kondo (86)

2.1.4.1 - Introdução

No parágrafo precedente estudamos o comportamento de ligas de impurezas de terras raras anômalas utilizando a Hamiltoniana clássica de troca s-f. Com este modelo descrevemos com sucesso o comportamento da resistividade elétrica devido ao efeito Kondo e também a variação da temperatura supercondutora com a concentração de impureza. Obtivemos também a forma funcional da resistividade elétrica com a temperatura devido à influência combinada de campo cristalino e efeito Kondo, utilizando a Hamiltoniana de Anderson. Este modelo descreve o comportamento de sistemas de terras raras anômalas concentradas, tais como o $CeAl_2$ e o $CeAl_3$ a temperaturas suficientemente altas. Entretanto, este modelo falha a baixas temperaturas, onde

a competição entre o efeito Kondo e a interação entre as terras raras se torna importante. Neste regime, onde os efeitos de coerência são importantes, o comportamento é descrito pelo modelo denominado "rede Kondo", que veremos a seguir.

2.1.4.2 - O Regime Kondo e o Regime de Valência Intermediária

Antes de descrever o problema da impureza rede Kondo, vamos discutir os vários regimes que as ligas de terras raras anômalas apresentam. Nestes sistemas, U é tipicamente da ordem de 1 a vários eV; V_{kf} da ordem de 0.1 eV e Δ da ordem de 0.01 eV. Assim podemos ter:

1 - Regime de Valência Intermediária (ou Mista)

a) Não Magnético

Este regime ocorre quando o nível de Fermi E_F está situado bem abaixo de E_D , ou seja, $E_D - E_F > 0$ é relativamente grande comparado com Δ (Figura 5a). Exemplo: α -Cério (88,84), SmS sob pressão e ThCe (89).

(a)

(b)

(c)

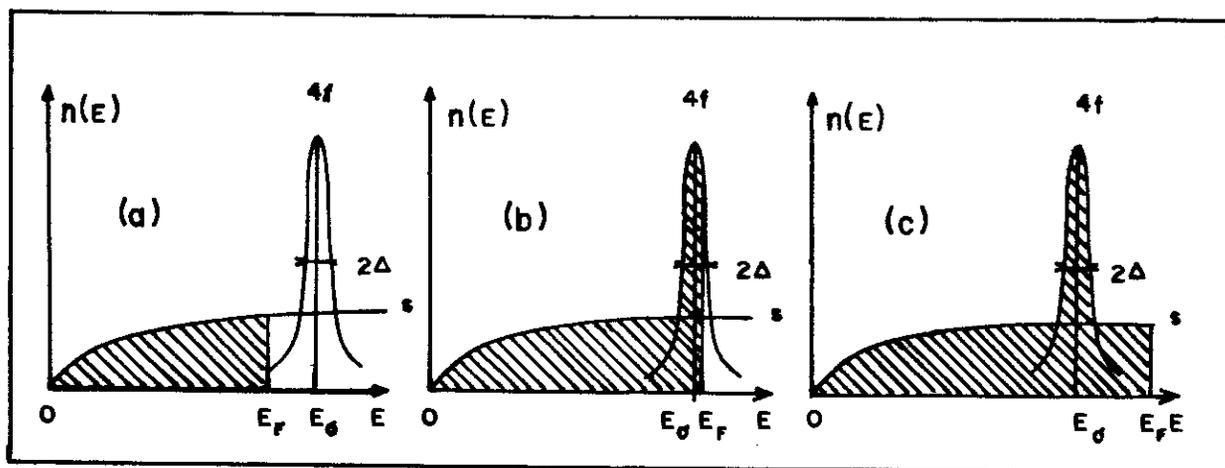


FIGURA 2.1.5 - Estrutura de banda magnética (esquemática) obtida com a Hamiltoniana de Anderson; a) Regime de valência intermediária-não magnético; b) magnético, e c) Regime Kondo.

b) Magnético

O regime de valência intermediária magnético ocorre quando o nível atômico 4f se situa perto do nível de Fermi, isto é, $|E_F - E_0| \approx 0$ ou da ordem de Δ . Nesta situação, o nível 4f e a banda-d são parcialmente ocupados, e o número de elétrons 4f tem um valor não inteiro (Figura 5b). Exemplo: TmSe.

2 - Regime Kondo

O regime Kondo ocorre quando o nível atômico 4f está situado bem acima do nível de Fermi, isto é, $E_F - E_0 > 0$ é relativamente grande comparado com Δ ($\sim 5\Delta$). Consequentemente, a densidade de estado no nível de Fermi é pequena, e o número de elétrons 4f é próximo de um valor inteiro (Fig. 5c). Exemplo: α -Ce, LaCe, YCe, CeAl₂, CeAl₃.

A distinção entre o regime de valência intermediária (ou mista, ou flutuação de spin) e o regime Kondo nem sempre é clara. Por exemplo, as experiências de fotoemissão são úteis para localizar o nível-f, entretanto, a sua interpretação teórica nem sempre é óbvia. Além disso, existem sistemas que submetidos à pressão externa, podem sofrer uma transição de regime Kondo para regime de valência intermediária-magnética e até não magnética. Exemplo: LaCe e CeAl₂.

O comportamento a baixas temperaturas de compostos Kondo que possuem uma valência quase inteira serão apresentados dentro do modelo denominado "rede Kondo", enquanto que os compostos de valência intermediária (não apresentados neste

trabalho) são estudados dentro do modelo de "rede Anderson".

O problema de equacionar e interpretar os resultados de sistemas que apresentam o efeito Kondo, que ocupou os físicos durante dez anos, finalmente é compreendido após os trabalhos de Wilson, Anderson e Nozieres (90,72,91), e os resultados podem ser resumidos da seguinte forma:

- i) Existe uma temperatura característica- T_K que separa dois regimes fisicamente diferentes.
- ii) Para $T \gg T_K$, o spin da impureza é livre para flutuar devido à agitação térmica. Neste caso, a interação de troca pode ser vista como pequena perturbação e o cálculo de 3ª ordem pode ser aplicado.
- iii) Para $T \ll T_K$, o spin da impureza está bloqueado em um estado singlete com momento magnético total zero. Nesta situação, o sistema é descrito fenomenologicamente pela teoria usual de "Líquido de Fermi" em um modelo similar ao de flutuação de spin (91).
- iv) Na região de crossover $T \approx T_K$, a situação é muito complicada e tem sido resolvida numericamente por Wilson (90) utilizando a técnica de grupo de renormalização.

2.1.4.3 - Modelo "Rede Kondo"

As propriedades peculiares que os compostos de terras raras raras anômalas como o $CeAl_2$ e o $CeAl_3$ apresentam a baixas temperaturas não podem ser explicadas dentro da teoria de uma impureza. Nestes sistemas, dois efeitos competitivos estão presentes. O mecanismo RKKY, que tende a favorecer o aparecimento de ordem de longo alcance, e o efeito Kondo, que tende a for -

mar um estado fundamental não magnético. Para descrever os efeitos de coerência, tais como, a redução (ou desaparecimento) da temperatura de ordenamento devido ao efeito Kondo (como no $CeAl_2$ e $CeAl_3$), a ocorrência de caráter tipo-isolante (como no SmS sob pressão, TmSe), etc, é necessário partir de um modelo periódico onde os átomos de terra rara estão regularmente espaçados em uma rede. Os modelos existentes para levar em conta estes efeitos juntos, são muito difíceis de serem tratados teoricamente. Geralmente é necessário utilizar mais do que um simples modelo de aproximação de campo médio ou desacoplamento usual.

O modelo rede Kondo foi inicialmente introduzido por Doniach (92,93) para explicar as propriedades anômalas do $CeAl_2$ e $CeAl_3$ a baixas temperaturas. O modelo simplificado de Doniach consistia de duas cadeias de spins acoplados denominadas "colar Kondo" ou "necklace Kondo", onde a Hamiltoniana de partida supõe ser uma modelização dos graus de liberdade magnéticos da Hamiltoniana original de rede Kondo. Esta Hamiltoniana exclui, a priori, os efeitos de coerência uma vez que os graus de liberdade da carga não são considerados. O modelo "necklace Kondo" tem sido estudado por Doniach (92) através da teoria de aproximação de campo médio, e por Jullien et al. (94) pela teoria de grupo de renormalização no espaço real. Posteriormente, Lacroix e Cyrot (95) utilizaram o esquema de desacoplamento com o método de integrais funcionais, introduzido inicialmente por Yoshimori e Sakurai (96) para o caso de uma impureza. Desta maneira eles transformaram a interação Kondo em uma hibridização fictícia s-f. Dentro deste modelo,

M. Lavagna et al. (97) calcularam a resistividade elétrica de sistemas Kondo, utilizando o método de deslocamento de fase. A forma funcional deste resultado é dada por:

a) - Limite de Alta T

$$\rho \sim \frac{9}{4 \text{Ln}^2 \frac{T}{T_K}} = \frac{9}{4} \left(\frac{J}{2D}\right)^2 \left[1 + \frac{J}{D} \text{Ln} \frac{k_B T}{D}\right] \quad (2.1.39)$$

b) - Limite de Baixa T

i) Para $n < 1$ (mas perto de 1) n sendo número de elétrons de condução por átomo.

$$\rho = \frac{\rho(0)}{1 + \left(\frac{T}{T_1}\right)^2} \quad (2.1.40)$$

com

$$\rho(0) \sim T/(1-n)^{2/3}$$

$$T_1 \sim 0.367 T_K (1-n)^{1/3}$$

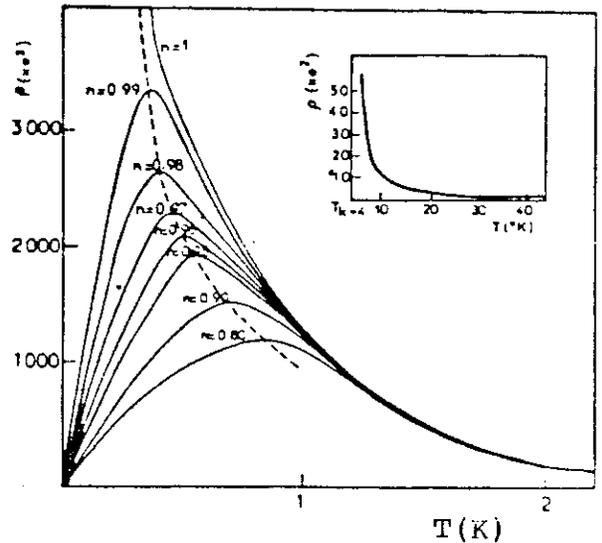
$$\text{máximo em } T_1 \sim T_K (1-n)^{1/3}.$$

ii) para $n = 1$

A resistividade tem característica de um semicondutor e um comportamento $e^{T_K/T}$.

Estes comportamentos estão representados na Fig. 8 e descrevem com sucesso os vários resultados experimentais observados para estes sistemas, dependendo do número de elétrons de condução (metálico, semicondutor, etc), indicando que o modelo rede Kondo é um bom ponto de partida para descrever as propriedades de transporte destes sistemas.

FIGURA 2.1.6 - Variação térmica da resistividade ($J/D = 0.2$), Referência (97).



O estudo teórico da natureza do estado fundamental a $T = 0$ em função da integral de troca J e da largura de banda W de sistemas no regime rede Kondo foi realizado por Jullien et al. (94,98). Eles descobriram que o sistema sofre uma transição de 2ª ordem de um estado magnético para um não magnético tipo-Kondo para $|J/W|$ maior que 0.4. Entretanto, este modelo não consegue prever o aparecimento de ordem antiferromagnética senoidal como no CeAl_2 , ou de um estado não magnético como no CeAl_3 .

Jullien (99) posteriormente mostrou que considerando dois elétrons por sítio, o estado fundamental é não magnético e isolante.

Fenomenologicamente, o problema do estado fundamental de rede Kondo tem sido estudado por Benoit et al. (100) e Barbara et al. (48). Benoit et al. (100) discutiram a natureza do estado fundamental em termos de vários parâmetros: interação de troca entre os primeiros e segundos vizinhos, temperatura de Kondo e anisotropia cristalina. O diagrama de fase (T, T_K) obtido por Benoit et al. (100,101) quando a anisotropia e a integral de troca são mantidas constantes, está apresentado na Figura , onde T_{K1} e T_{K2} representam a transição de 1ª e 2ª ordem, respectivamente.

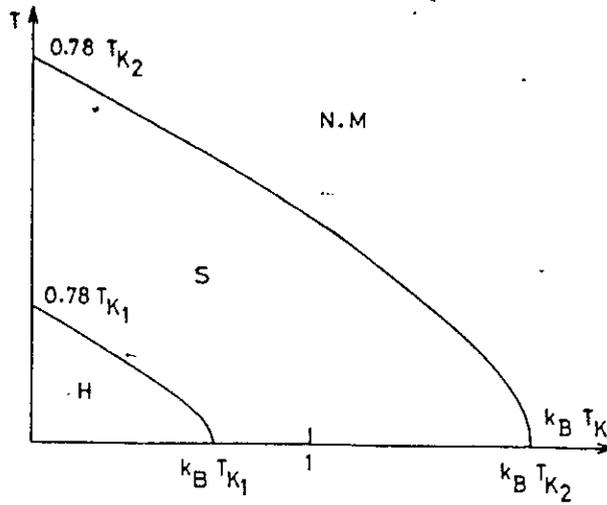


FIGURA 2.1.7 - Diagrama de fase teórico (T, T_K): NM é um estado não magnético, S é uma ordem magnética senoidal, e H helimagnética. Ref. (100).

Para $T = 0$, os seguintes estados fundamentais são obtidos:

- $0 < T_K < T_{K1}$ ordem magnética helicoidal
- $T_{K1} < T_K < T_{K2}$ ordem magnética senoidal
- $T_K < T_{K2}$ não magnético.

Este modelo explica fenomenologicamente a ocorrência de ordenamento magnético peculiar do $CeAl_2$, por exemplo. Entretanto, a construção de uma Hamiltoniana que descreve o aparecimento de comportamento "Líquido de Fermi" que alguns compostos de Ce (exemplo: $CeAl_3$) apresentam a baixas temperaturas é um problema não resolvido até hoje.

2.2 - VIDROS DE SPINS

2.2.1 - Introdução

Os vidros de spins, convencionalmente, são ligas magnéticas diluídas, com uma matriz não magnética, nas quais a interação entre os momentos é competitiva (ferromagnética-anti-ferromagnética). Exemplo: CuMn, AuFe.

Estes sistemas apresentam algumas propriedades, não usuais, tais como (102):

- i) Um pico agudo da susceptibilidade A.C. (campos baixos) na temperatura de congelamento T_f (103) mas nenhuma reflexão Bragg (104) que possa indicar algum tipo de ordenamento magnético de longo alcance.
- ii) Desdobramento das linhas de Mössbauer (por exemplo, observado no AuFe) perto de T_f , sugerindo a formação de um campo estático, ou quase estático, devido ao congelamento dos spins abaixo de T_f (105).

Estes dados sugerem, em princípio, uma transição de fase em T_f . Entretanto as medidas de resistividade elétrica e calor específico C_m não apresentam nenhuma anomalia em T_f . Este último possui um máximo arredondado bem acima de T_f (106), enquanto que a resistividade elétrica aumenta monotonicamente com a temperatura (107). Além disso, as medidas de magnetização $M(T)$ possuem uma componente irreversível que decai ou logaritmicamente, ou com uma lei de potência com o tempo (108) quando o campo magnético externo é desligado. Assim, não se sabe claramente se esta nova espécie de "ordem" é devida à existên-

cia de um fenômeno coletivo com uma transição de fase em T_f , ou apenas a um processo de congelamento progressivo das flutuações.

A natureza exata do estado vidro de spin e a descrição teórica apropriada é ainda, até hoje, controvertida. Por outro lado, a caracterização experimental de uma eventual transição de fase é muito delicada (109). A elaboração de um modelo único para descrever estes fenômenos torna-se impraticável, uma vez que as propriedades de vidros de spins são igualmente observadas em sistemas como:

- i) Ligas concentradas (110) (e não somente em ligas diluídas);
- ii) Ligas de terras raras (111) (e não somente em metais de transição);
- iii) Materiais amorfos (112) (e não somente em ligas cristalinas);
- iv) Materiais isolantes (104-b) (e não somente em sistemas metálicos);
- v) Sistemas com interações apenas antiferromagnéticas (112b, 108-b) (e não somente com interações competitivas);
- vi) Sistemas contendo momentos dipolares elétricos (113) ou quadrupolares (114) (e não somente em sistemas com spin).

Este largo espectro de sistemas não será, naturalmente, abordado neste trabalho devido à alta complexidade e extensão envolvidas.

O objetivo desta seção é descrever, de uma forma resumida as propriedades gerais que os sistemas vidros de spins clássicos apresentam juntamente com a análise de algu-

mas teorias propostas. Alguns resultados experimentais e modelos teóricos para sistemas não canônicos de interesse, também serão abordados de uma maneira sucinta (115).

2.2.2 - Vidros de Spins (Clássicos)

Os vidros de spins clássicos são ligas magnéticas com momentos magnéticos estáveis (principalmente metal de transição) diluídas em matrizes de metal não magnético (como metais nobres Ag, Au, Pt). Nestes sistemas, os momentos magnéticos estão aleatoriamente distribuídos nos sítios da rede cristalina e acoplados entre si pela interação indireta RKKY (116):

$$H = V_0 \frac{\cos(2K_{F,R_{ij}})}{(k_{F,R_{ij}})^3} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (2.2.1)$$

e, devido a algum congelamento da desordem estrutural, a interação entre os momentos é conflitante, gerando as propriedades específicas deste sistema.

- Calor Específico - $C_m(T)$

O calor específico magnético $C_m(T)$ de sistemas vidros de spins (CuMn, AgMn, etc) não apresenta nenhuma anomalia em T_f mas um máximo arredondado a uma temperatura de $1.5T_f$ e, a mais baixas temperaturas, um comportamento linear com T (117,118).

Klein e Brout (119), consideraram spins Ising em sítios aleatórios com interação RKKY, dentro da aproximação de campo médio, e obtiveram uma distribuição Gaussiana simétrica

$P(h)$ de campos internos, impondo uma condição de aproximação mínima entre as impurezas. Os resultados assim obtidos, reproduzem os dados experimentais de calor específico a $T \rightarrow 0$ e também o termo linear de $C_m(T)$. Entretanto este modelo, quando estendido a spins Heisenberg, produz resultados incoerentes. Além disso, este modelo não prevê uma possível transição de fase em T_f . Posteriormente, Klein (120) aperfeiçoou esta teoria, introduzindo uma "aproximação de campo médio aleatório autoconsistente" altamente complexa.

Segundo Souletie e Tournier (121), o calor específico magnético $C_m(T,x)$ (x = concentração de impureza magnética) e a magnetização $M(T,x)$ de ligas vidros de spins, tais como o AuFe e AgMn podem ser descritos por uma "lei de escala", ou seja, $C_m(T)/x$ e $M(T)/x$ versus T/x apresentam um comportamento universal. Entretanto, alguns termos de correção são necessários para eliminar termos devido a efeito Kondo e outros efeitos (122).

- Magnetização

As medidas de magnetização e de susceptibilidade, abaixo de T_f , dependem da maneira como a experiência foi executada. Para medidas realizadas em amostras resfriadas a campo zero (RCZ), a susceptibilidade estática $\chi_{dc}(T)$ apresenta um pico em T_f (Figura 1), e a magnetização abaixo desta temperatura aumenta lentamente com o tempo, caracterizando um sistema fora do equilíbrio. Costuma-se chamar esta curva de componente irreversível da magnetização.

Por outro lado, as medidas de χ_{dc} realizadas em

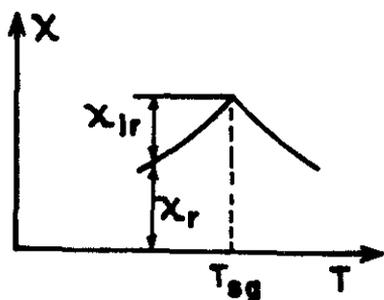


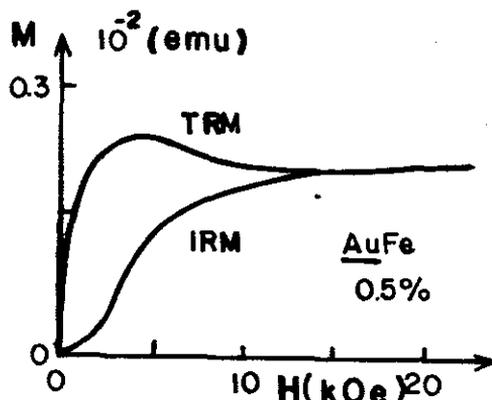
FIGURA 2.2.1 - Susceptibilidade χ versus temperatura de um sistema vidros de spin (esquemático).

amostras resfriadas com campo aplicado (RC) são bem definidas, e apresentam um "plateau" totalmente reversível abaixo de T_f . Acima de T_f as duas medidas se sobrepõem.

Convém ressaltar neste momento que estas medidas são sempre realizadas com campos aplicados muito baixos, uma vez que o pico em T_f , tanto de χ_{ac} quanto χ_{dc} tornam-se arredondados quando submetidos a um campo externo mais intenso, e deslocam T_f para temperaturas mais baixas.

A magnetização em função do campo $M(H)$ de sistemas como o AuFe e CuMn e outros vidros de spins exibem efeitos de remanência muito interessantes. Nestes sistemas, a magnetização termorremanente (MTR) e a magnetização iso-termorremanente (MIR) apresentam comportamentos diferentes, principalmente a campos baixos. A MTR é medida a campo zero a uma certa temperatura $T < T_f$ após resfriar-se a amostra em um campo H aplicado em $T > T_f$ e removendo-se o campo. A MIR é obtida em amostras resfriadas a campo nulo até $T < T_f$ aplicando-se o campo H , desligando-o a seguir. Um típico exemplo de MTR e MIR é mostrado na Figura 2 para o sistema AuFe 0.5%.

FIGURA 2.2.2 - Magnetização termorremanente e magnetização iso-termorremanente do sistema AuFe, 0,5% a $T=1.2$ K (Ref. (108a)).



Em geral a MTR e a MIR a campos altos se saturam num mesmo valor da magnetização porém, a campos baixos, possuem comportamentos muito diferentes. Bouchiat e Monod (123) estudaram o comportamento da MTR e MIR da AgMn com impurezas de Au e observaram que a campos relativamente baixos a MTR é proporcional a H e a MIR a H^2 . Entretanto, o máximo que aparece na curva MTR ainda é uma incógnita.

O decaimento exponencial com o tempo da MTR e MIR foi explicado por Tholence e Tournier (108a,102e) dentro de um modelo similar ao modelo de Néel para "pequenos grãos" aplicado em magnetismo de rochas (124). Neste modelo, os spins se agrupam em aglomerados independentes, com um momento total diferente de zero e submetidos a um campo de anisotropia. O momento de um aglomerado relaxa entre suas diversas orientações possíveis e o seu tempo de relaxação segue uma lei de Arrhenius

$$\tau = \tau_0 \exp[E_a/k_B T] \quad , \quad (2.2.2)$$

onde E_a é a energia de anisotropia.

Experimentalmente este fenômeno é observado em alguns sistemas não clássicos como LaGdAl₂ por exemplo. No entanto, em sistemas canônicos como CuMn ou AuFe a dependência temporal é muito pequena. Para reduzir desacordos experimentais, Tholence (110b) propôs substituir posteriormente a lei de Arrhenius por uma lei análoga de Fulcher:

$$\tau = \tau_0 \exp[E_a/k_B (T-T_0)] \quad , \quad (2.2.3)$$

onde T_0 é uma temperatura introduzida fenomenologicamente, e o seu significado nada claro.

O modelo dinâmico de aglomerados magnéticos tem sido gradativamente abandonado à medida que surgiram comprovações experimentais de que um sistema vidro de spin não pode ser descrito por um conjunto de aglomerados independentes [vide, por exemplo, aglomerados superparamagnéticos em $(Eu_{1-x}Sr_x)S$].

A primeira evidência experimental de um possível efeito coletivo com uma transição de fase sem ordem de longo alcance foi observada por Violet e Borg (105a) no desdobramento das linhas de Mössbauer no sistema AuFe a uma temperatura bem definida.

Por outro lado, o primeiro modelo teórico tratando vidro de spin como uma transição de fase, é devido a Edwards e Anderson (EA) (125). Neste modelo EA, consideraram uma distribuição aleatória de interações $P(J_{ij})$ entre os primeiros vizinhos (pv) em todos os sítios da rede cristalina. Neste modelo eles introduziram um novo parâmetro de ordem, dado por:

$$\tilde{q}(T) = \lim_{t \rightarrow \infty} \left[(S_i(t) S_i(0))_T \right]_J, \quad (2.2.4)$$

onde $[\dots]_J$ significa média configuracional sobre todas as distribuições $P(J)$, e $(\dots)_T$ significa a média térmica.

Assim, $\tilde{q}(T)$ descreve as correlações de spin a longo tempo em vez das correlações tradicionais de longo alcance (espacial). Neste modelo o parâmetro de ordem dentro da aproximação de campo médio produz $\tilde{q} \neq 0$ para temperaturas abaixo de T_f e uma transição de fase de segunda ordem em T_f (125,126).

Baseados no modelo de distribuição arbitrária de interações de EA, vários trabalhos se sucederam utilizando simulações do tipo Monte Carlo, tanto para modelos Ising quanto para Heisenberg.

Os resultados, assim obtidos, reproduzem várias propriedades que os vidros de spins apresentam, tais como o máximo largo do calor específico, o pico na susceptibilidade, a lei de potência da magnetização remanente dependente do tempo, a dependência com o campo da magnetização remanente, etc. Posteriormente descobriu-se que estas simulações descrevem o sistema abaixo da temperatura de congelamento, no estado metaestável e não no equilíbrio térmico (127).

Sherington e Kirkpatrick (SK) (128) estenderam o modelo de EA descrevendo o sistema de tal forma que um dado spin \vec{S}_i interage com todos os outros spins com a mesma distribuição de interações $P(J_{ij})$ que na aproximação de campo médio. Dentro deste modelo, um processo bastante utilizado para derivar as equações de magnetização e os parâmetros de vidro de spin foi o método das réplicas (129). Infelizmente, os cálculos das propriedades termodinâmicas de equilíbrio neste modelo são extremamente complicados, e as soluções mais simples, embora descrevam algumas características de vidros de spins com sucesso, produzem, em certos casos, propriedades não físicas, tais como, a entropia negativa a $T = 0$ e uma susceptibilidade "staggered" negativa.

O comportamento não-ergótico, isto é, $q(T) \equiv ((\vec{S}_i)_T)_J^2 \neq \tilde{q}(T)$ do modelo de SK que produz soluções instáveis abaixo de T_f foi verificado pelas linhas de instabilidade no diagrama

de fase obtido por Almeida e Thouless (AT) (130) para spins Ising.

Uma modificação neste diagrama de fase foi proposta por Sommers (131) com a introdução de um segundo parâmetro de ordem $\Delta(T)$ conectado com a parte não ergótica do sistema (132). O diagrama de fase para o modelo Heisenberg foi obtido por Gabay e Toulouse (linha de instabilidade de GT) (133).

Várias tentativas teóricas foram desenvolvidas para melhorar as soluções do modelo de SK, seguindo basicamente três aproximações:

- 1 - Supondo que a transição de fase é caracterizada por uma quebra de simetria da réplica, Parisi, Blandin et al. (129, 134), introduziram um modelo com vários parâmetros de ordem para o vidro de spin. Neste modelo a entropia do sistema a $T = 0$ permanece ainda negativa porém menor que a solução inicial de SK.
- 2 - Thouless, Anderson e Palmer (TAP) (135) resolveram a equação de campo médio para uma distribuição fixa de interações baseada na expansão da energia livre a altas temperaturas. A solução da equação de TAP descreve corretamente a susceptibilidade reversível, mas não a susceptibilidade termodinamicamente estável.
- 3 - Introduzindo um parâmetro de ordem dependente do tempo, Sompolinsky (136) analisou o problema do ponto de vista dinâmico com algum sucesso. A equação de Sompolinsky tem mostrado soluções estáveis com respeito a pequenas flutuações e pode ser calculada a $T = 0$.

Com recentes progressos na teoria de vidros de spins

em vários campos, a relação entre as soluções de Parisi e Sompolinsky e as equações de TAP estão hoje bem estabelecidas. Entretanto, o problema inicial dos físicos teóricos de vidro de spin, a prova (ou não) da existência de uma transição de fase a três dimensões e a descrição correta deste estado "ordenado", ainda persiste.

Alguns trabalhos numéricos mais recentes (137) apresentam evidências adicionais da existência de uma transição de fase a três dimensões em vidros de spins Ising.

2.2.3 - Vidros de Spins (Não Clássicos)

No parágrafo precedente, descrevemos algumas propriedades características de vidros de spins clássicos. Nestes sistemas os íons magnéticos diluídos em uma matriz de metal nobre interagem entre si via interação RKKY de longo alcance. Como estes íons ocupam sítios aleatórios da rede, as interações entre si são competitivas (ferromagnéticas e antiferromagnéticas) e geram as propriedades específicas deste sistema.

Posteriormente, a aplicação do termo vidro de spin tem sido estendida a efeitos semelhantes em diversos outros materiais, tais como:

- i) ligas concentradas de FeAl (138);
- ii) semicondutores magnéticos de $(Eu_{1-x}Sr_x)S$ (139) e materiais relacionados;
- iii) materiais de estrutura amorfa: metálico $Al_{0.37}Gd_{0.63}$ (112a, 140); isolante $MnO.Al_2O_3.SiO_2$ (141);

iv) ligas diluídas de terras raras LaGd, LaEu (142);

v) compostos pseudo-binários de terras raras: $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Al}_2$,
 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Al}_2$, $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ru}_2$, etc; $\text{Y}(\text{Fe},\text{Al})_2$ (24), etc (102b).

Os detalhes das interações magnéticas destes materiais são pouco conhecidos. Cada sistema apresenta um comportamento característico e não pode ser generalizado.

No caso do semicondutor magnético $(\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{S}$, os efeitos típicos de vidro de spin estão relacionados com as interações de curto alcance. Neste sistema, a interação de troca dos íons magnéticos de Eu entre os primeiros vizinhos é considerada ferromagnética e entre os de segundos vizinhos antiferromagnética. Como consequência desta interação competitiva de curto alcance, os spins podem apresentar frustração e ter as propriedades características de um estado vidro de spin. Nestes sistemas as interações de longo alcance são negligenciadas.

Por outro lado, o fenômeno vidro de spin observado nas ligas de terras raras é provocado pela interação de troca RKKY entre os momentos magnéticos da terra rara.

A interação indireta RKKY entre os íons 4f das terras raras também tem sido utilizada para explicar as propriedades de vidros de spins nos compostos pseudo-binários de terras raras. Nestes sistemas concentrados, a pequena extensão das funções de onda eletrônica 4f gera situação análoga à da diluição.

No sistema $\text{Y}(\text{Fe},\text{Al})_2$ o aparecimento da fase vidro de spin entre $0.10 < x < 0.35$ foi explicado por J. Houard et al. (143). Neste modelo, os autores consideraram uma interação

proporcional a $\text{Cos}(k_F R_{ij} + \phi)$ entre os spins. A validade da utilização deste modelo (sentido Hubbard) foi explicada em (144). Neste sistema, o átomo de Al que substitue o Fe atua como impureza fortemente repulsiva, provocando um deslocamento de fase ϕ perto de π . Consequentemente, a interação de troca pode mudar de sinal, passando de ferro para antiferromagnética.

Nos materiais amorfos, GdAl por exemplo, a desordem e o conseqüente estado vidro de spin, é produzida pela própria estrutura amorfa.

Em outros sistemas, os comportamentos característicos de vidro de spin são atribuídos à existência de momentos dipolares elétricos ou quadrupolares (113,114).

Em resumo, as várias teorias desenvolvidas e as aplicações com simulações computacionais em vidros de spins, não conseguiram ainda conciliar satisfatoriamente os vários resultados experimentais que estes sistemas apresentam.

Além disso, estudos sistemáticos feitos por Beck (102c) indicam que algumas propriedades dos vidros de spins dependem fortemente da metalurgia e do tratamento térmico a que foram submetidos os materiais, tornando mais complexa a análise dos resultados existentes.

2.2.4 - Histerese e Remanência em Vidros de Spins

As experiências de magnetização remanente dependente do tempo, nos vidros de spins, estão concentradas basicamente em dois propósitos: a dependência com a temperatura e com o campo.

Análises dos vários resultados experimentais indi -

cam que estes sistemas apresentam um comportamento muito irregular. Assim, a lei de decaimento da magnetização remanente (σ_R) proposto por Holtzberg e colaboradores (145)

$$\sigma_R(t) = \sigma_0 - S_{RM} \ln t \quad , \quad (2.2.5)$$

onde σ_0 é uma constante, e S_{RM} é a viscosidade magnética, somente é observada em alguns sistemas (146,108a) e em uma determinada faixa de tempo.

Ferré et al. (147), por exemplo, mostraram que os dados da magnetização remanente do $(Eu_{1-x}Sr_x)S$ são mais consistentes com uma lei de potência

$$\sigma_R(t) \propto t^{-a(T,H)} \quad , \quad (2.2.6)$$

onde a depende da temperatura e do campo, enquanto que Chamberlin et al (148) utilizaram um decaimento exponencial para graficar os dados de $AgMn$

$$\sigma_R(t) \propto \exp \left[- \frac{ct^{1-n}}{1-n} \right] \quad , \quad (2.2.7)$$

onde c é uma constante, e $(1-n) = 1/3$ para $T = T_f$.

Esta equação foi posteriormente reinterpretada por Nordblad et al. (149) como sendo o reflexo da existência de um processo de envelhecimento dos vidros de spins.

Em resumo, apesar de terem surgido vários modelos teóricos, a descrição correta da magnetização remanente dependente do tempo nos vidros de spins ainda permanece como problema em aberto.

A ocorrência de magnetização remanente, a baixas temperaturas, evidencia a presença de anisotropia nos vidros de spins. A existência desta energia de anisotropia E_a , no CuMn e na AgMn tem sido observada em medidas de remanência (150), ESR, NMR, susceptibilidade transversa e medidas de torque. No caso específico do CuMn conclue-se que a anisotropia é composta por uma parte unidirecional e uma parte uniaxial dadas por:

$$E_a = K_1(1 - \cos\theta) + Y_2 K_2 \text{sen}^2\theta \quad . \quad (2.2.8)$$

A Figura 3c mostra um típico dado experimental para o CuMn onde se nota claramente esta combinação. Embora sejam muito importantes para a interpretação do ciclo de histerese e da magnetização remanente, a origem do termo uniaxial não é clara.

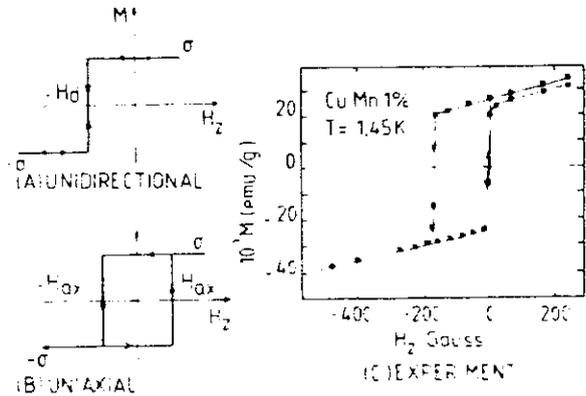


FIGURA 2.2.3 - Ciclo de histerese (a) Anisotropia unidirecional; (b) uniaxial, com $H_d = K_1/\sigma$ e $H_{ax} = K_2/\sigma$ onde σ é a magnetização remanente, (c) Dados experimentais de CuMn 1% a $T = 1.45$ K, Ref. (150b-c).

A anisotropia unidirecional, nas ligas de CuMnT ($T = \text{Ti, Fe, Co, Ni, Pd, Pt}$) foi interpretada por Fert e Levy (151) e Levy et al. (152) como sendo predominante das interações Dzyaloshinskii-Moriya (DM) (153).

$$H_{DM} = \sum_{i,j} \vec{D}_{ij} \cdot \vec{S}_i \times \vec{S}_j \quad , \quad (2.2.9)$$

onde \vec{D}_{ij} é um vetor unitário perpendicular ao plano do triângulo definido pelas duas impurezas magnéticas (Figura 4).

Neste tipo de interação assimétrica ($\vec{D}_{ij} = -\vec{D}_{ij}$), um elétron de condução da matriz (Cu) é espalhado inicialmente pelo spin \vec{S}_i do Mn, então via interação spin-órbita, espalhado por uma impureza T e, finalmente, por \vec{S}_j .

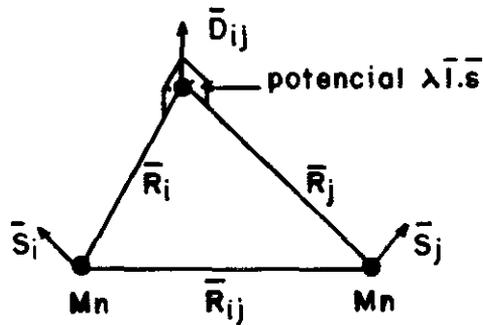


FIGURA 2.2.4 - Geometria para uma interação DM.

CAPÍTULO 3

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 - INTRODUÇÃO

O estudo das propriedades elétricas e magnéticas do sistema $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$ foi feito através de medidas DC de resistividade elétrica (ρ) e de magnetização (M). As medidas de $\rho \times T$ e $M \times T$ foram realizadas no intervalo de temperatura de 1.8-300K, e nas medidas de $M \times H$ utilizamos um campo externo de até 13kOe com eletroímã de Cu e de até 80kOe com bobina supercondutora. Estas técnicas de medidas constituem juntas uma ferramenta muito útil para os estudos das propriedades dos metais e das ligas, fornecendo dados imprescindíveis para a compreensão dos fenômenos magnéticos e elétricos envolvidos.

Os compostos da série $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$ utilizados nas medidas de resistividade elétrica e de magnetização, foram preparados estequiometricamente por fusão de seus elementos constituintes em um forno de arco em uma atmosfera de argônio. O controle de qualidade e a análise dos parâmetros de estrutura cristalina das amostras foram feitos através de difração de raio-X.

Os sistemas de $R(Fe,Al)_2$, onde R é uma terra rara ou isoeletrônico, geralmente apresentam na região de seus extremos uma estrutura cúbica do tipo $MgCu_2$ e uma estrutura hexagonal do tipo $MgZn_2$ nas concentrações intermediárias. Entre

tanto, em certos compostos (em certa faixa de concentração) , as amostras cristalograficamente puras são obtidas quando fabricadas fora de estequiometria, normalmente com 10 a 15% de excesso de terra rara (exemplo: La, Pr, Nd, Y) (154,24,13).

O problema de fabricação de amostras de R fora de estequiometria foi discutido em detalhe por Steiner (11).

Neste capítulo descreveremos alguns detalhes do processo de preparação e controle das amostras bem como uma descrição geral das técnicas de medida de resistividade elétrica e de magnetometria.

3.1.1 - Preparação dos Compostos

As amostras de $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$ foram preparadas pela fusão, em um forno de arco, de quantidades estequiométricas dos materiais em uma atmosfera de gás de argônio ultra puro (5N). O grau de pureza dos materiais de partida é de 3N para o cério e 4N para o ferro e o alumínio. As amostras neste lado rico em Al se apresentam bastante quebradiças, inviabilizando a possibilidade de fabricação de amostras em formato de fio utilizando uma base molde. Assim, após várias fusões, assegurada a homogeneidade, com uma perda máxima de 1% no peso final, as amostras são cortadas com uma serra de diamante (Microsllice) em formato de paralelepípedo de dimensões apropriadas ($2 \times 2 \times 10 \text{ mm}^3$). A parte principal da amostra, o paralelepípedo que será utilizado para as medidas de resistividade elétrica, e as partes menores, que servirão para medidas de magnetização e raio-X, são submetidas juntas a um tratamento tér

mico, através de um recozimento durante aproximadamente uma semana em uma cápsula de quartzo previamente evacuada, em uma atmosfera de argônio (20Lbs/pol²) e a uma temperatura de 800C. Imediatamente após a retirada do forno, as amostras sofrem um resfriamento brusco através da imersão da cápsula em nitrogênio líquido, com a finalidade de evitar a formação de aglomerados.

A estrutura cristalina dos compostos de $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$ assim preparados foi identificada através da análise do espectro de raio-X.

3.1.2 - Medidas de Resistividade Elétrica

As medidas de resistividade elétrica DC foram feitas segundo a técnica usual de quatro pontos, utilizando dois contatos de solda de índio para a aplicação de corrente contínua (I), e dois contatos de pressão para a medida da diferença de potencial na amostra (V).

Um sistema de criostato de gás de troca à temperatura variável foi utilizado para a realização das medidas de ρ em função da temperatura (1.8-300K), onde dois "dewars" de vidro foram utilizados para a colocação dos líquidos refrigeradores (N_2 e He), Figura 1.

A estabilização em cada temperatura foi obtida através de um controlador de temperatura feito no CBPF, dentro de um intervalo $\Delta T = \pm 0.05K$ à baixa temperatura e $\Delta T = \pm 0.1K$ à alta temperatura, utilizando um sensor de GaAs como sensor de temperatura. Uma vez estabilizada a temperatura, a leitura

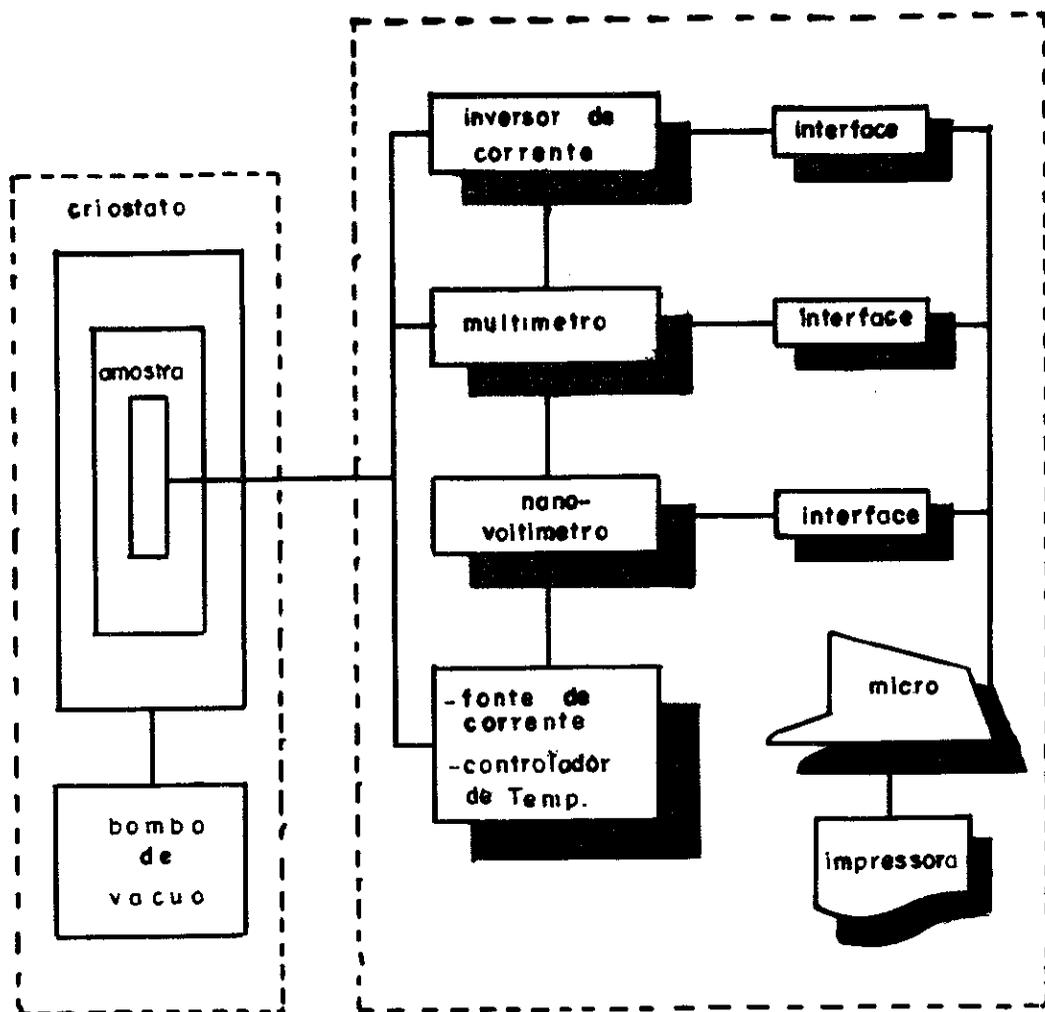


FIGURA 3.1.1 - Diagrama de bloco do sistema de medida de resistividade elétrica. (Os componentes relevantes está indicados pictoricamente.)

da tensão na amostra V (nanovoltímetro Keithley mod. 181) e da tensão no sensor de temperatura (multímetro Fluke mod. 8800A) foi feita através de um microcomputador (MACUNAIMA-II-CBPF-DIVI). Com a finalidade de eliminar os potenciais parasitas, este sistema é dotado de um inversor automático de corrente (chave magnética). A resistência R para cada temperatura foi obtida através de média de várias leituras de tensão nos dois sentidos da corrente, dividida pela corrente I , e a resistividade elétrica, por sua vez, multiplicando R pelo fator geomé -

trico G de cada amostra (área/comprimento).

O erro absoluto máximo na resistividade, assim obtida, é de 2% atribuído principalmente à medida do fator geométrico.

A temperatura é fornecida pelo microcomputador que possui uma tabela V versus T dos sensores de temperatura utilizados (Ge e Pt).

Maiores detalhes de medidas de resistividade elétrica podem ser encontrados na referência (155).

3.1.3 - Medidas de Magnetização

As medidas de magnetização DC (M) em função da temperatura para um campo fixo ou magnetização em função do campo aplicado para uma dada temperatura fixa, foram feitas em um magnetômetro de amostra vibrante (MAV) tipo Foner. Neste método, a amostra magnetizada em presença de um campo magnético externo se encontra presa à extremidade de uma haste rígida que vibra perpendicularmente a este campo por ação de um transdutor eletromecânico e induz uma tensão alternada em bobinas captadoras, a qual é integrada e lida em um voltímetro. O sinal resultante é proporcional ao momento magnético da amostra (Figura 2).

A fonte de corrente que alimenta o eletroímã possui uma chave inversora de corrente, de modo a possibilitar a realização de ciclos de histerese completos e também para a eliminação da magnetização remanente do eletroímã. O campo magnético resultante é monitorado por meio de uma sonda Hall insta

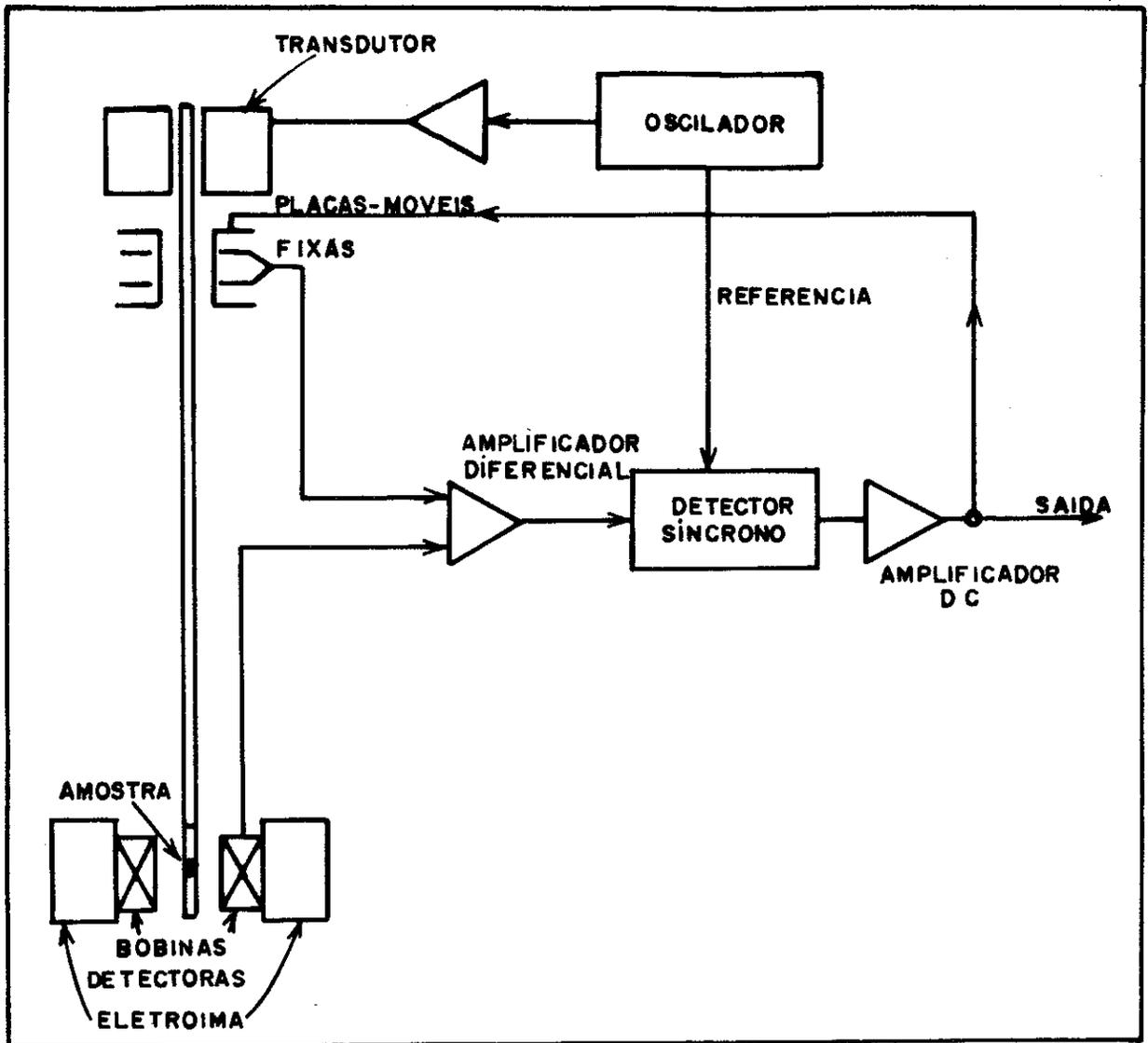


FIGURA 3.1.2 - Diagrama de bloco do MAV (mod. 155).

lada no polo da bobina, próximo à amostra. O campo "nulo" obtido através de vários ciclos de histerese com campos gradativamente menores é da ordem de 10 Oe.

3.1.3.1 - Criostato de Medida (Campos < 13kOe)

As medidas de magnetização, a baixas temperaturas, utilizando o hélio líquido como líquido refrigerante, para campos de até 13kOe foram realizadas em um criostato de fluxo contínuo (Janis-PAR) em que o fluxo de He líquido ou gasoso

resfria diretamente a amostra.

A temperatura na amostra pode ser modificada controlando-se a intensidade de fluxo de He ou aquecendo diretamente o fluxo através de um fio resistivo enrolado em volta do trocador de calor.

O controle de temperatura é feito eletronicamente, utilizando-se um capacitor como sensor de temperatura. A temperatura na amostra é monitorada através de um sensor de GaAs previamente calibrado.

As medidas de magnetização para temperaturas mais altas (80-300K) foram realizadas num criostato comercial para nitrogênio líquido da Janis Research Co. Inc. (Mod. 153N).

A incerteza das medidas no magnetômetro da amostra vibrante utilizado é da ordem de 3×10^{-5} emu (para M de até 10^{-2} emu), o que corresponde a 0.30% do fundo de escala. Informações mais detalhadas do sistema de medidas de magnetização podem ser obtidas na Referência (156).

3.1.3.2 - Criostato de Medida (Campos Altos)

As medidas de magnetização a campos altos (até 80kOe), utilizando uma bobina supercondutora, foram realizadas em um criostato de imersão à temperatura variável. Este criostato foi projetado e construído em colaboração com o CNRS Grenoble (Centre de Recherche pour Très Basses Temperatures), e as partes principais estão mostradas na Figura 3. Este sistema funciona acoplado ao magnetômetro de amostra vibrante (MAV) da PAR modelo 155, descrito anteriormente. Neste

criostato foram feitas apenas medidas a hélio líquido.

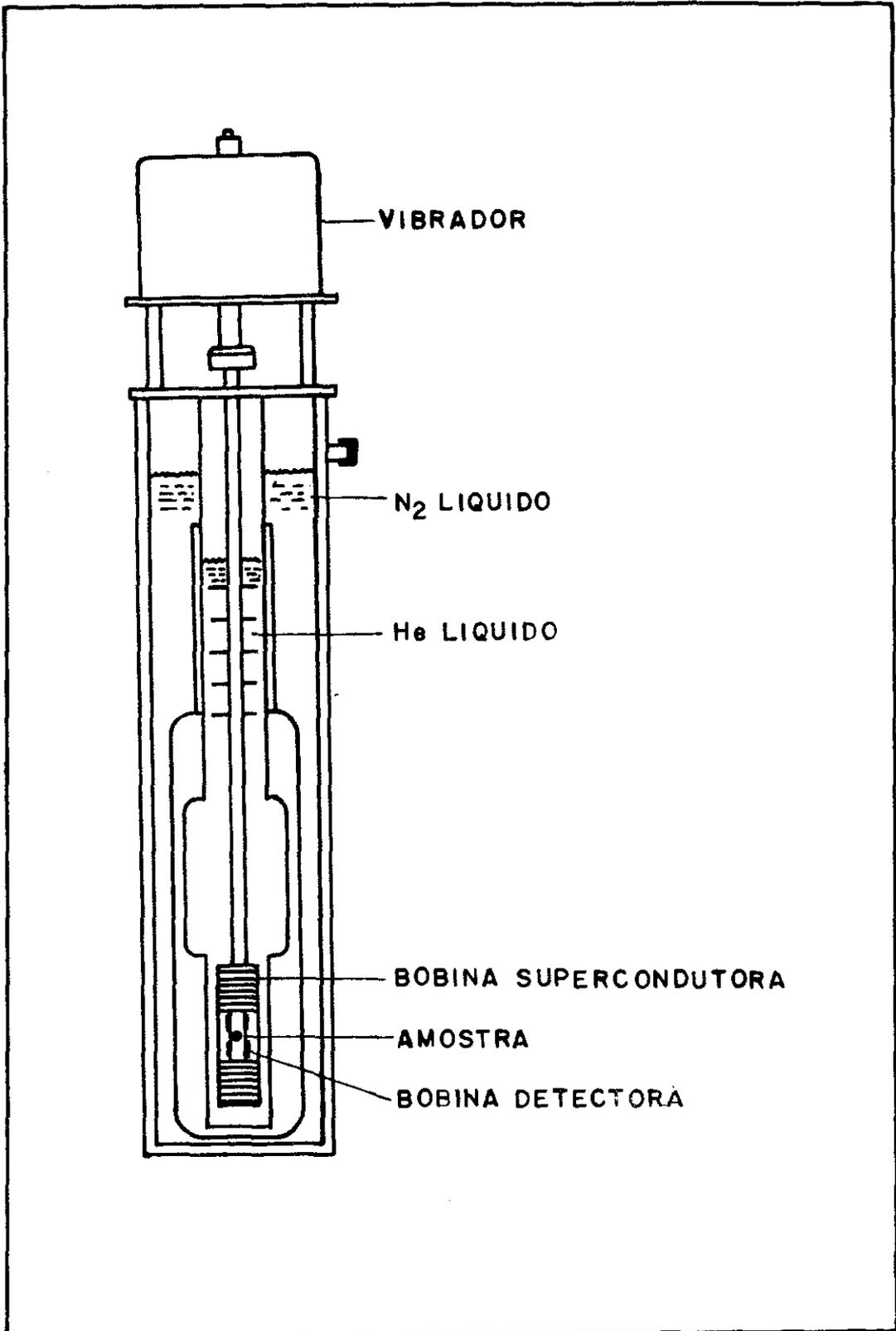


FIGURA 3.1.3 - Criostato de medida (campo alto).

CAPÍTULO 4

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

4.1 - APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

4.1.1 - Resultado e Análise de Raio-X

As amostras da série de compostos intermetálicos $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$ foram analisadas através de difratograma de raio-X das amostras em pó utilizando radiação de CuK_{α} . Devido à sensibilidade destas amostras ao tratamento térmico e ao processo de fabricação, os quais modificam as propriedades elétricas, magnéticas e estruturais, as amostras para as medições de resistividade elétrica, magnetização e raio-X, foram cortadas de um mesmo botão e submetidas, portanto, ao mesmo processo de fabricação e tratamento térmico.

A análise dos resultados indica que as amostras desta série ($x \geq 0.60$) apresentam uma única fase com a mesma estrutura cristalina dos compostos extremos $CeFe_2$ e $CeAl_2$ - cúbica tipo $MgCu_2$, fase de Laves. Entretanto os espectros de raio-X apresentam uma diminuição gradual de intensidade em todas as linhas de reflexão de Bragg à medida em que aumentamos a concentração de Fe, indicando uma possível diminuição de cristalinidade estrutural. Na Figura 1 apresentamos o desenvolvimento da linha (422) devido à substituição de Al por Fe.

Os parâmetros de rede a_0 em função da concentração

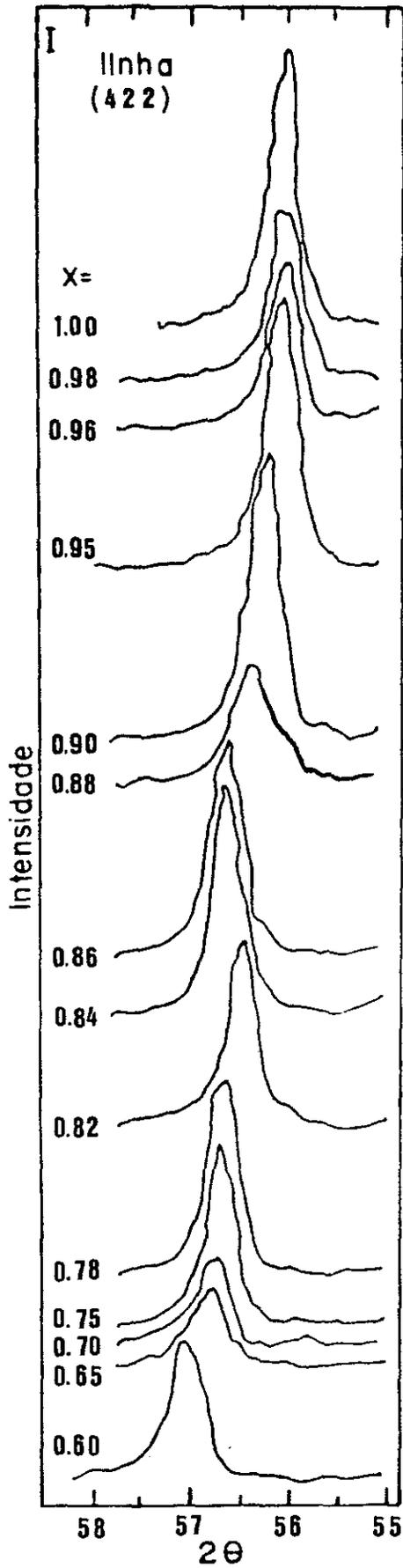


FIGURA 4.1.1 - Intensidade relativa do difratograma de raio-X (linha 422) em função do ângulo do sistema $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$.

x, obtidos através da extrapolação da função de Nelson-Riley, pelo método dos mínimos quadrados, do lado rico em Al, junto com o da referência (155), do lado rico em Fe, estão listados na Tabela 1 e apresentados na Figura 2. A linha tracejada nesta figura é uma interpolação do parâmetro de rede dos dois compostos extremos, e representa a Lei de Vegard. No lado rico em Fe, apesar do desvio negativo desta lei, o parâmetro de rede apresenta um aumento linear até aproximadamente $x=0.125$. A partir desta concentração, a_0 tende a saturar, e as amostras apresentam problemas de solubilidade da fase cúbica $MgCu_2$ acima desta concentração.

TABELA 4.1.1 - Parâmetro de rede a_0 do sistema $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$.

x	a_0 (Å)
0	7.296 ± 0.003
0.02	7.307 ± 0.006
0.035	7.316 ± 0.006
0.07	7.327 ± 0.005
0.10	7.332 ± 0.005
0.125	7.347 ± 0.007
0.15	7.348 ± 0.003
0.20	7.347 ± 0.002
0.60	7.925 ± 0.004
0.65	7.938 ± 0.009
0.70	7.952 ± 0.004
0.75	7.960 ± 0.006
0.78	7.962 ± 0.004
0.80	7.965 ± 0.004
0.82	7.994 ± 0.008
0.84	7.986 ± 0.006
0.86	7.984 ± 0.004
0.88	8.002 ± 0.006
0.90	8.043 ± 0.007
0.95	8.055 ± 0.005
0.96	8.055 ± 0.005
0.98	8.052 ± 0.004
1.00	8.064 ± 0.006

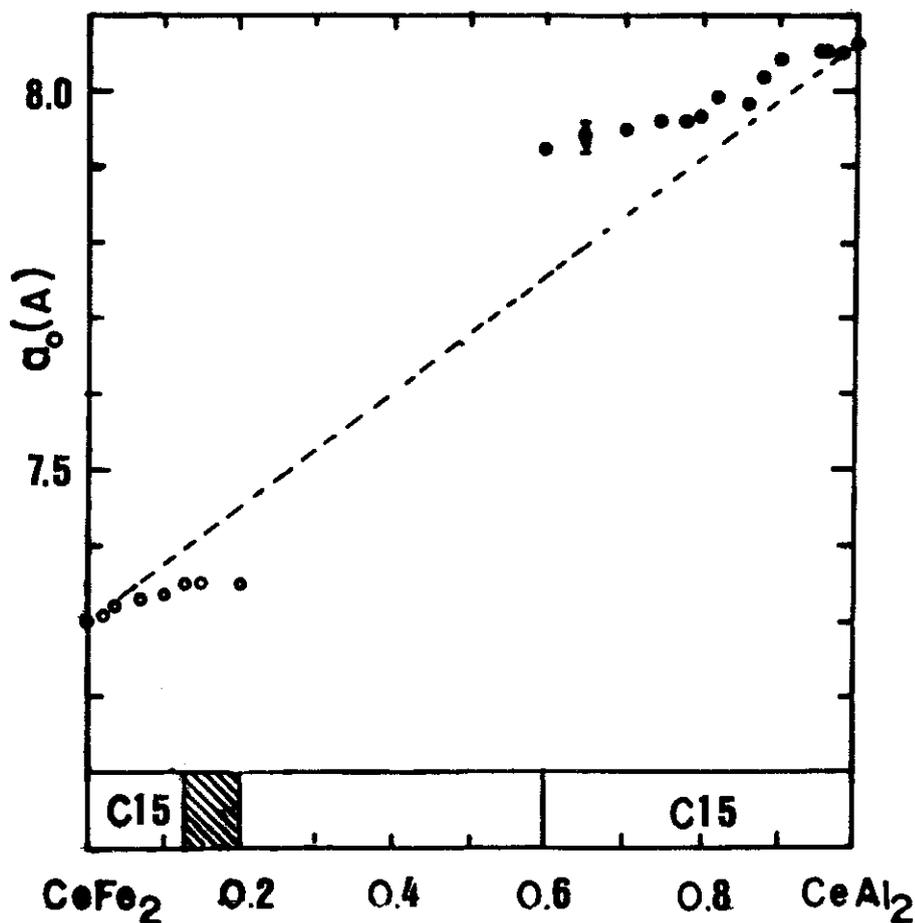


FIGURA 4.1.2 - Parâmetro de rede a_0 e a fase cristalográfica vs. concentração do sistema $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ (▨ mistura de fase).

Os resultados do lado rico em Al indicam que a adição de Fe na matriz CeAl_2 exerce uma pressão química negativa, provocando uma diminuição no parâmetro de rede. Entretanto, neste lado de concentração, diferente do lado rico em Fe, o desvio da Lei de Vegard é positivo. O parâmetro de rede apresenta uma variação brusca em torno de $x = 0.86$ a qual poderia ser atribuída a uma mudança de valência do íon de Ce (+3). Entretanto, a estimativa da valência do Ce envolvida neste sistema utilizando somente os resultados de parâmetro de rede é bastante discutível. A utilização de modelos como a

fórmula de valência de Vegard, $v_V = 3 + (a - a^{+4}) / (a^{+3} - a^{+4})$ ou volume $V(v) = (3 + v) / ((1 - v)^3 / V_1 + v / V_0)$, produzem resultados discordantes com L_{III} por exemplo. Por outro lado, a própria estimativa da valência do Ce no $CeFe_2$ é controversa. Recentemente, P. Weild et al. (157), utilizando resultados de susceptibilidade magnética, absorção L_{III} -raio-X e medidas de fotoemissão de elétrons, encontraram $v = +3.3$ para o íon no $CeFe_2$, um valor bastante diferente dos encontrados anteriormente. Entretanto, podemos observar que os valores do parâmetro de rede do lado rico em Al não apresentam nenhuma tendência aos valores de a_0 do lado rico em Fe, indicando que a valência 3+ do Ce no $CeAl_2$, provavelmente, continua inalterada, neste lado rico em Al até $x = 0.60$. Esta hipótese é reforçada também pelos resultados das medidas de magnetização. Para uma afirmativa mais consistente, necessitamos entretanto de medidas sistemáticas em outras técnicas.

Na Figura 2 apresentamos um diagrama de fase estrutural preliminar com as prováveis fases envolvidas. O difratograma de raio-X na região de concentração intermediária apresenta vários picos de intensidade muito baixa, atribuíveis à fase C-15 e a outras fases não identificadas. A fase hexagonal C-14, que normalmente aparece em compostos pseudo binários semelhantes, não foi identificada neste sistema.

4.1.2 - Resultados de Medidas de Resistividade Elétrica

As medidas de resistividade elétrica ρ em função da temperatura entre 2 e 300K da série de compostos intermetáli-

cos pseudo-binários $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$ para $x \geq 0.60$, estão apresentados na Figura 3. Os resultados das medidas de $\rho \times T$ estão graficados em uma única escala para efeito de comparação visual dos valores absolutos e da variação total envolvidos nestas medidas. Os detalhes destas curvas podem ser observados melhor nas Figuras 4 a 9a, onde cada concentração está graficada isoladamente e em uma escala adequada. Incluímos também, nesta série de medidas, os resultados das medidas de resistividade elétrica total do $LaAl_2$ (Figura 9b), composto frequentemente utilizado como referência nestas medidas.

Na Figura 4a apresentamos o resultado das medidas de resistividade elétrica do composto extremo $CeAl_2$. A resistividade residual $\rho_0 = 15 \mu\Omega cm$ ($T = 2K$) e o comportamento geral da curva concordam com os resultados encontrados por outros autores (58). Subindo em temperatura, a resistividade total do $CeAl_2$, inicialmente aumenta até perto da temperatura de ordenamento $T_N = 4K$, e a seguir, devido à ocorrência do efeito Kondo, a resistividade começa a diminuir, produzindo um máximo em torno de T_N . Acima de 15K, a resistividade se apresenta sempre crescente com a temperatura provocando, conseqüentemente, um mínimo em torno de 15 K.

Com pequenas variações destas temperaturas de máximo e de mínimo, este mesmo tipo de comportamento é observado nas amostras de $x = 0.95$ (Figura 4b) e $x = 0.90$ (Figura 5a). Entretanto, as curvas de $\rho \times T$ apresentam uma gradativa diminuição da variação da resistividade total $\Delta\rho(\rho(300K) - \rho(2K))$ com a concentração de Fe, e uma resistividade residual bastante alta.

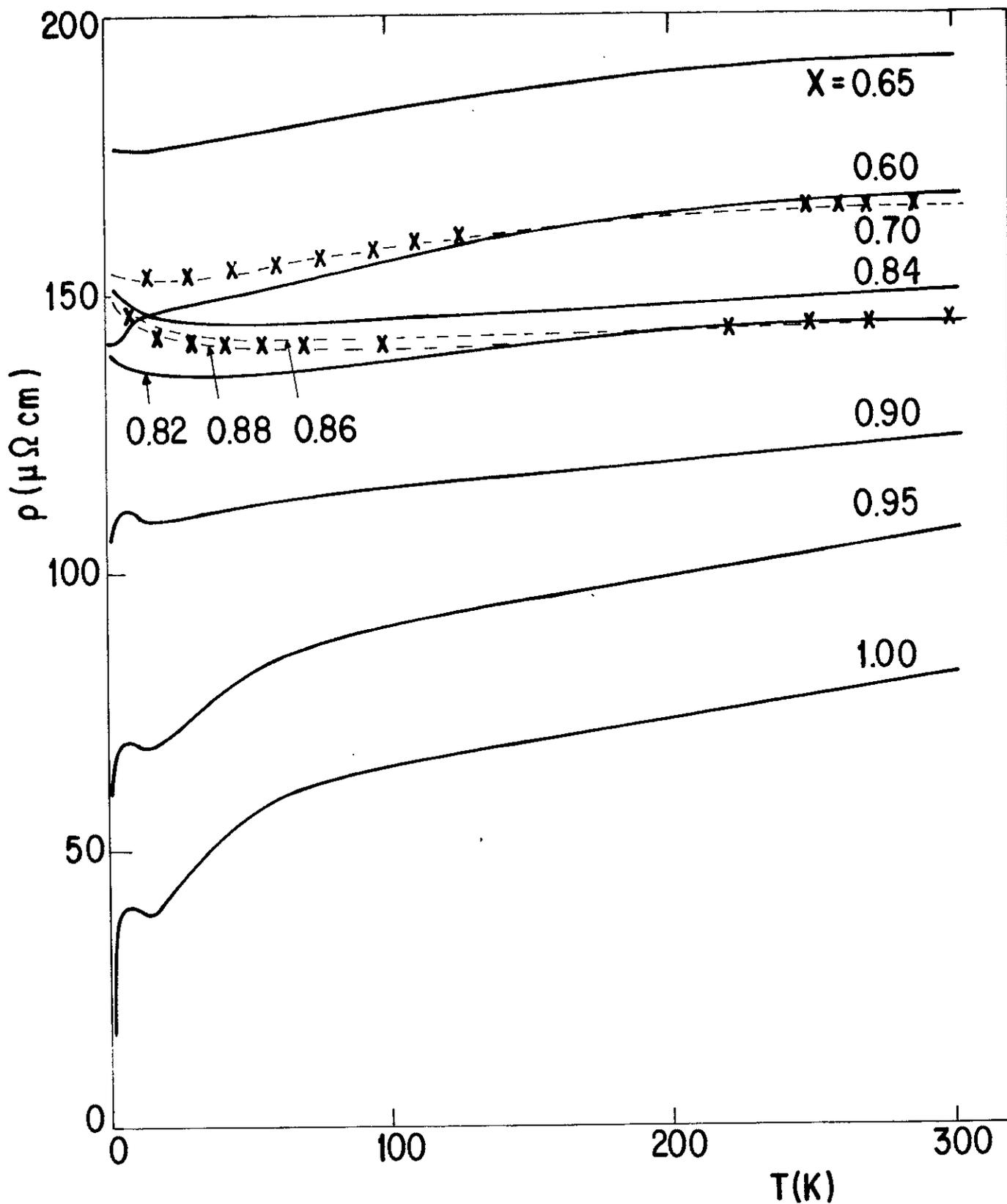


FIGURA 4.1.3 - Resistividade elétrica em função da temperatura.

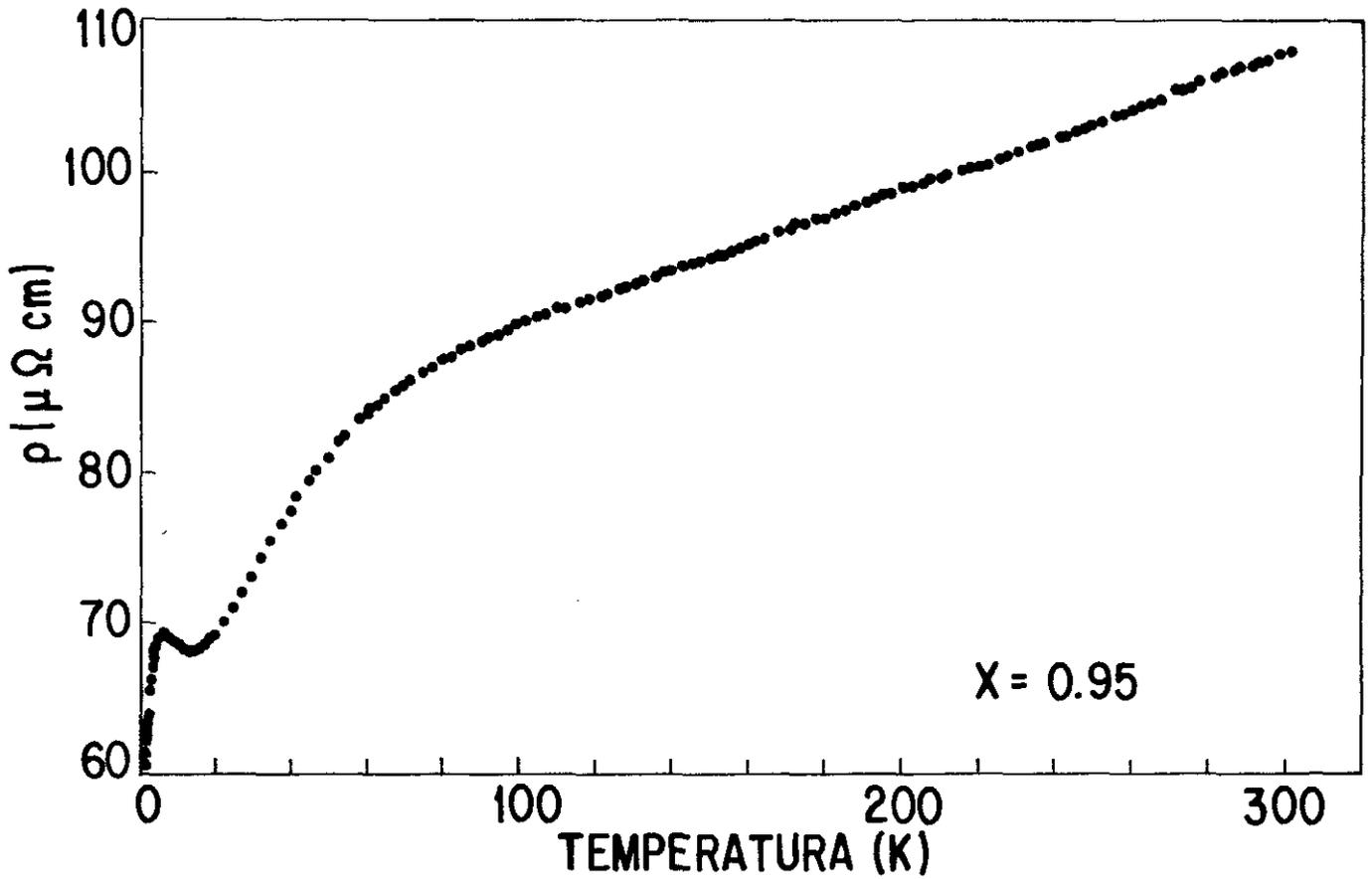
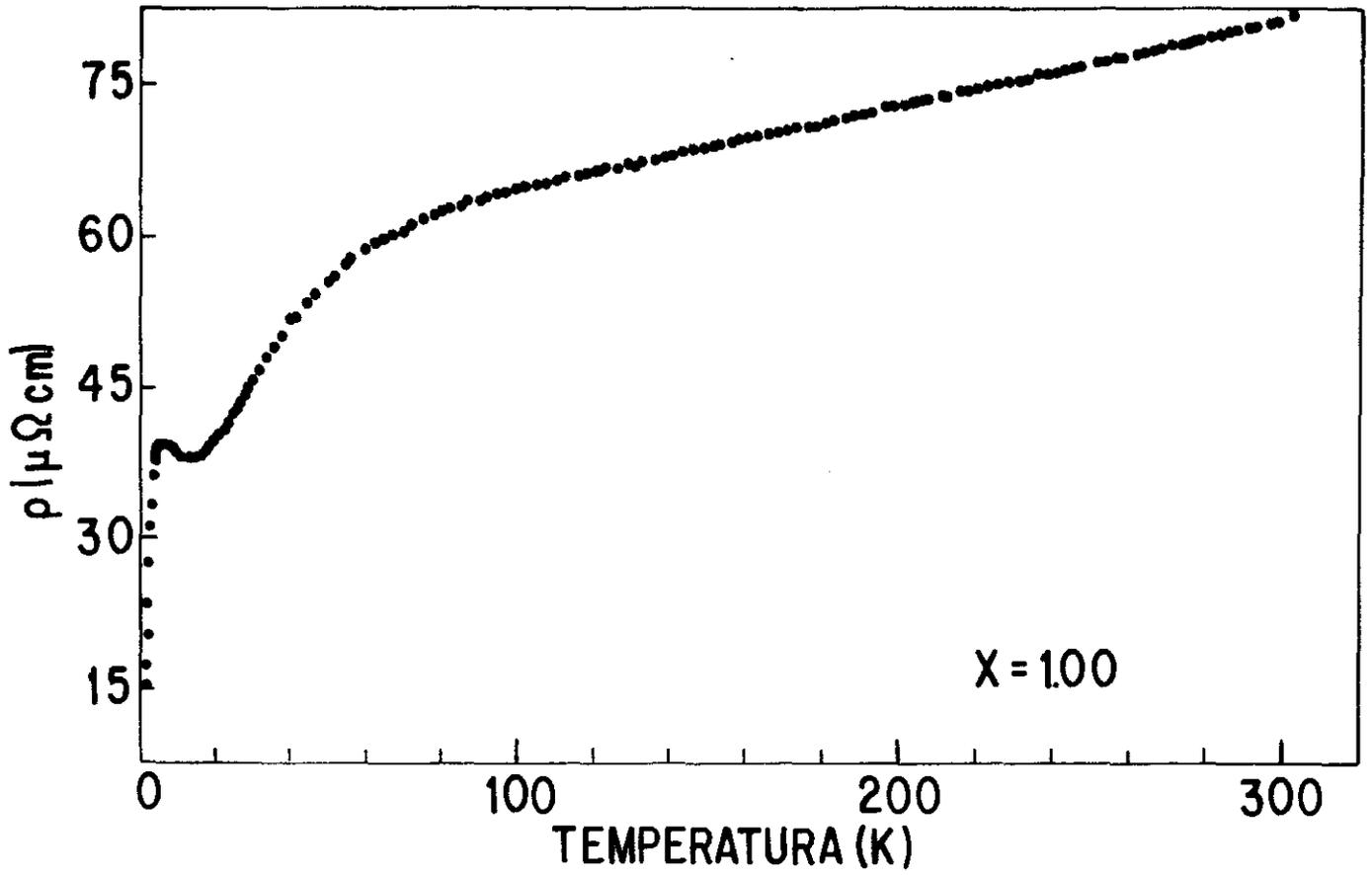


FIGURA 4.1.4 - Resistividade elétrica em função da temperatura.

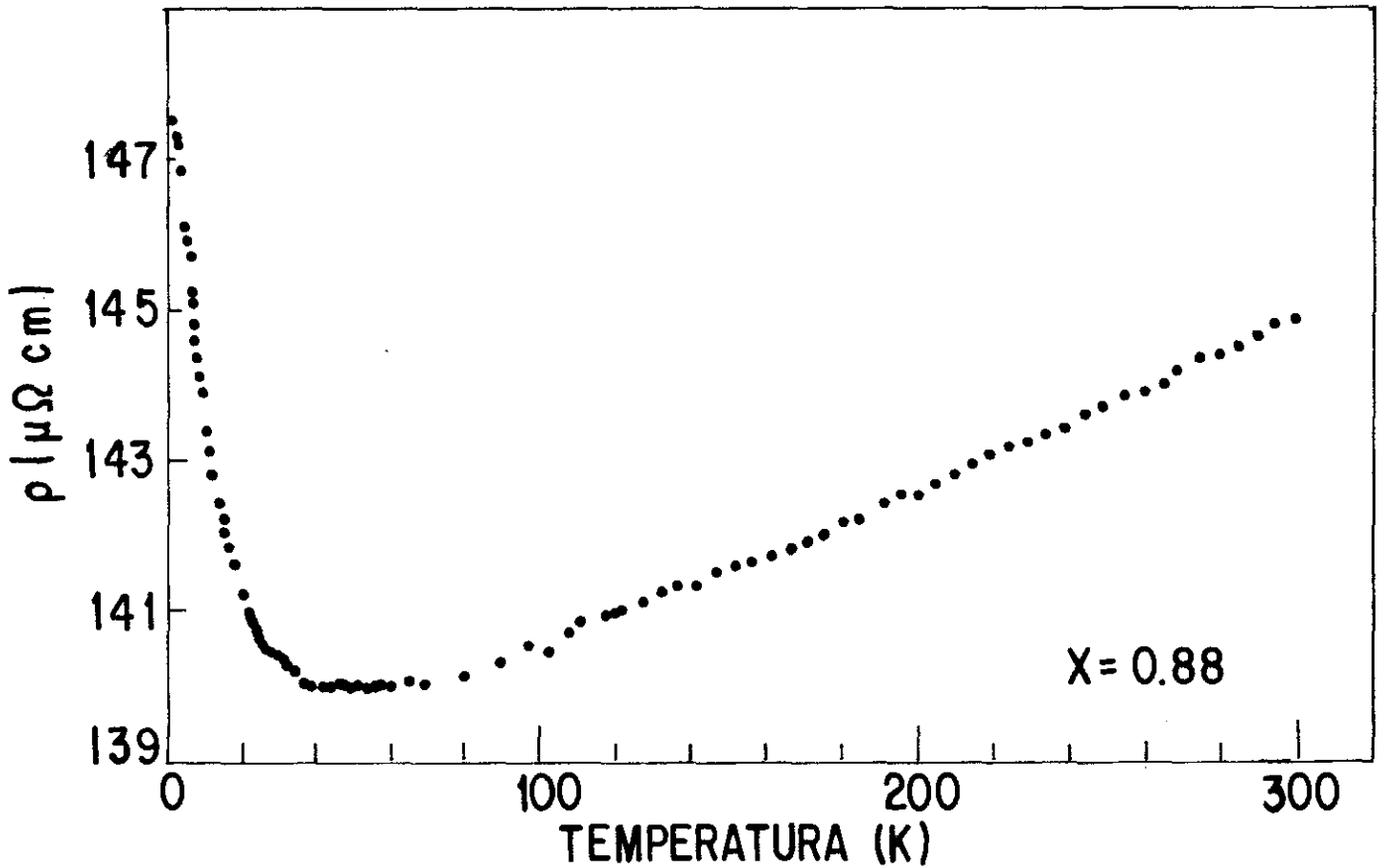
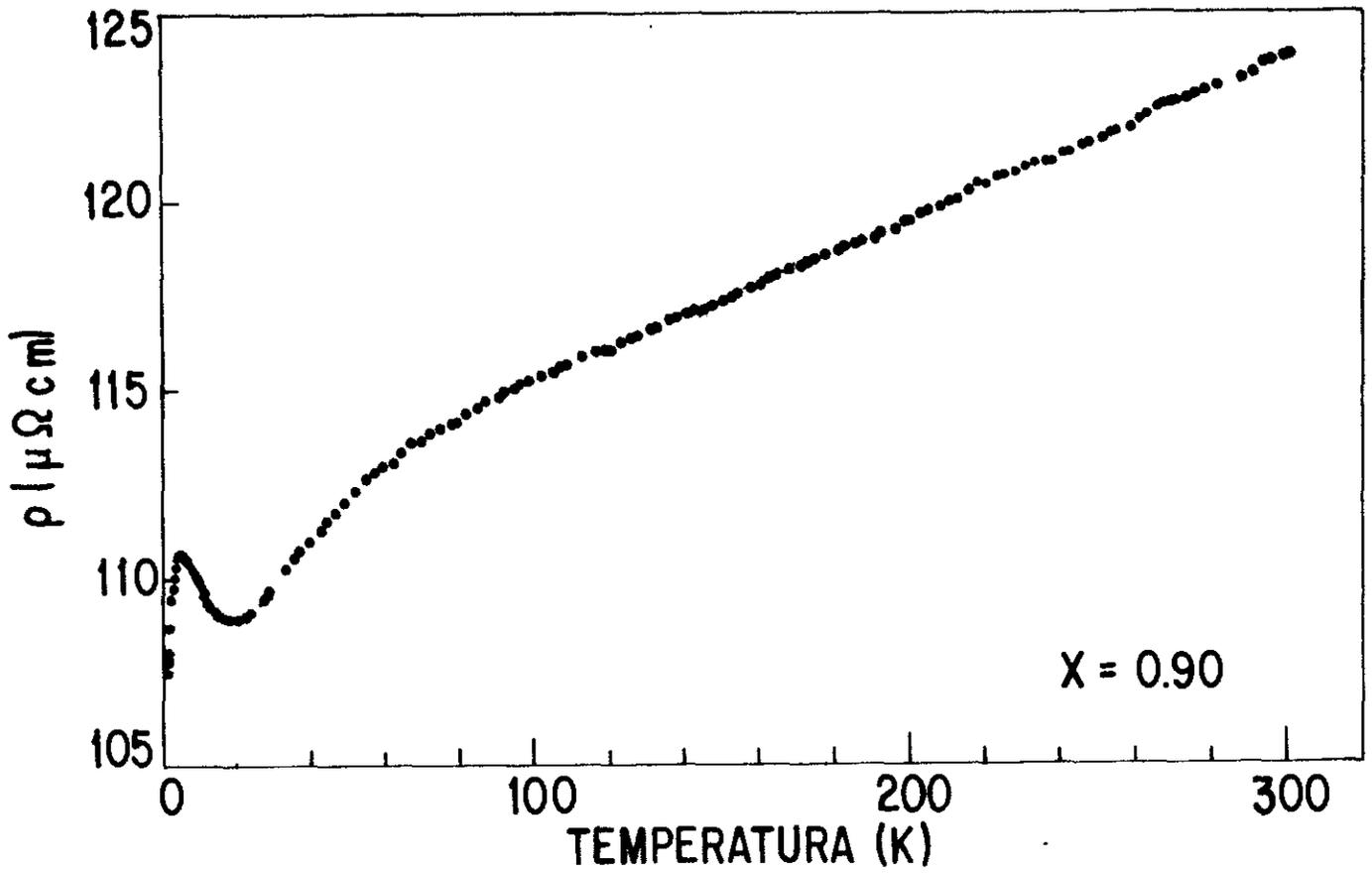


FIGURA 4.1.5 - Resistividade elétrica em função da temperatura.

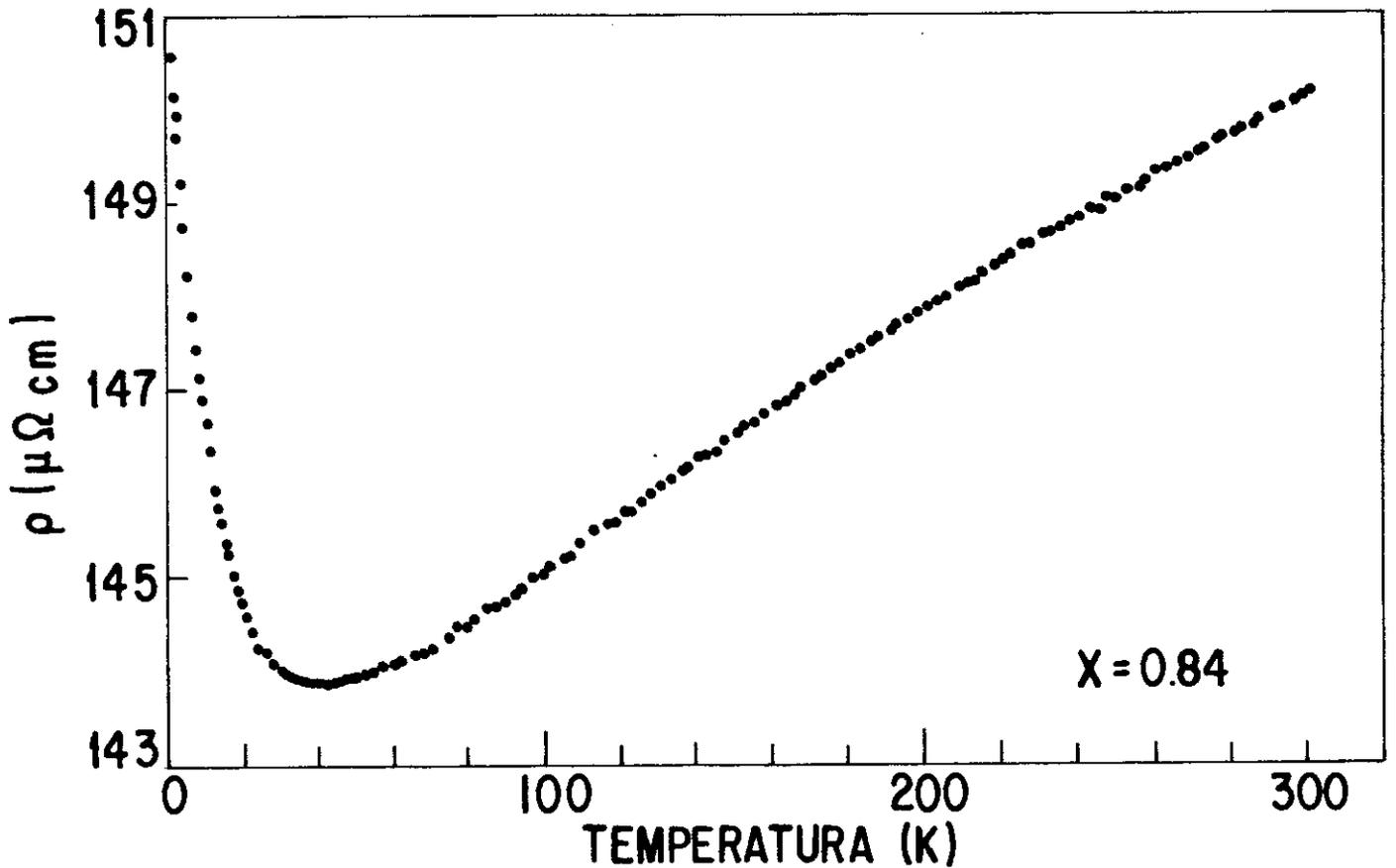
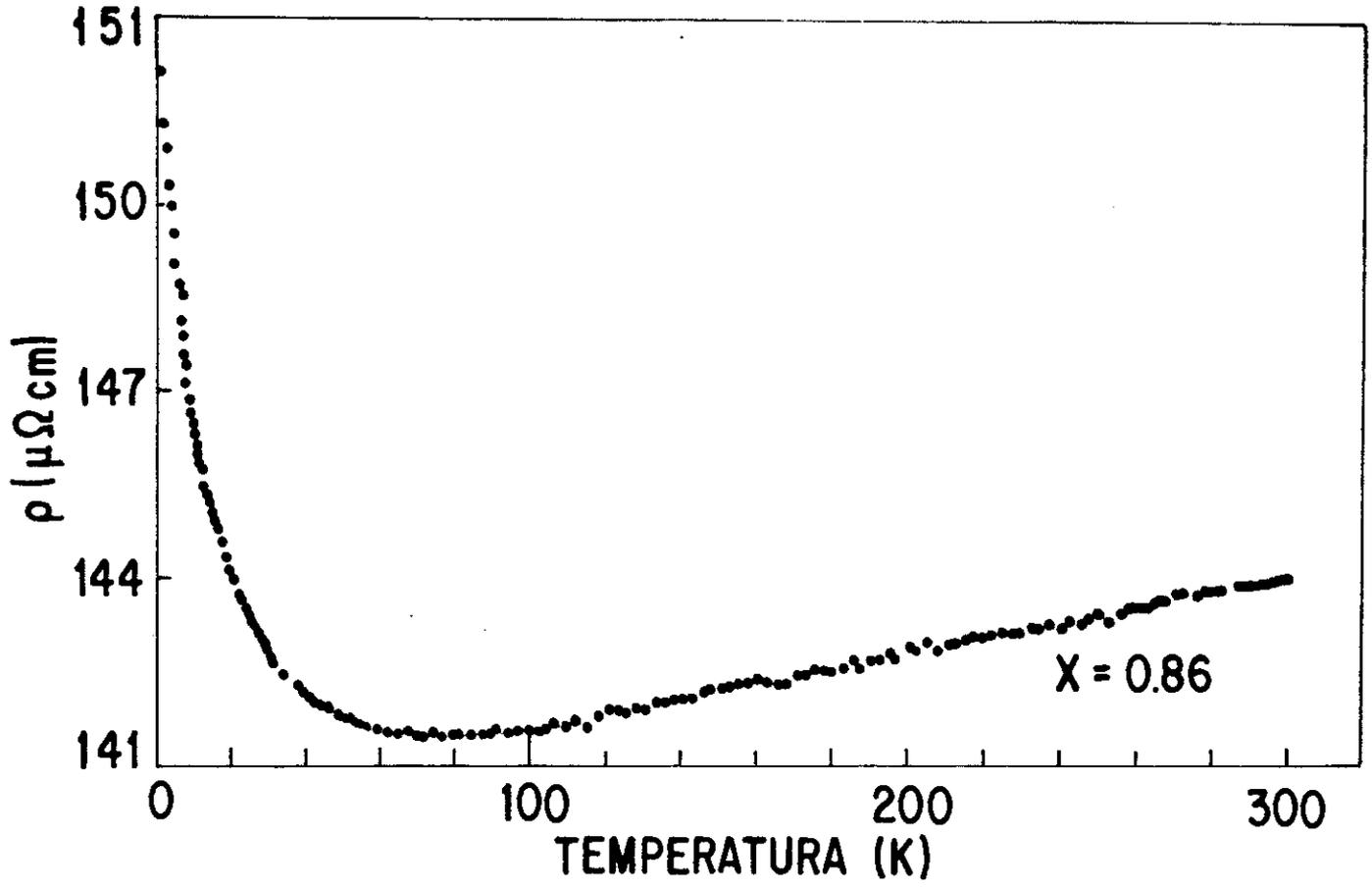


FIGURA 4.1.6 - Resistividade elétrica em função da temperatura.

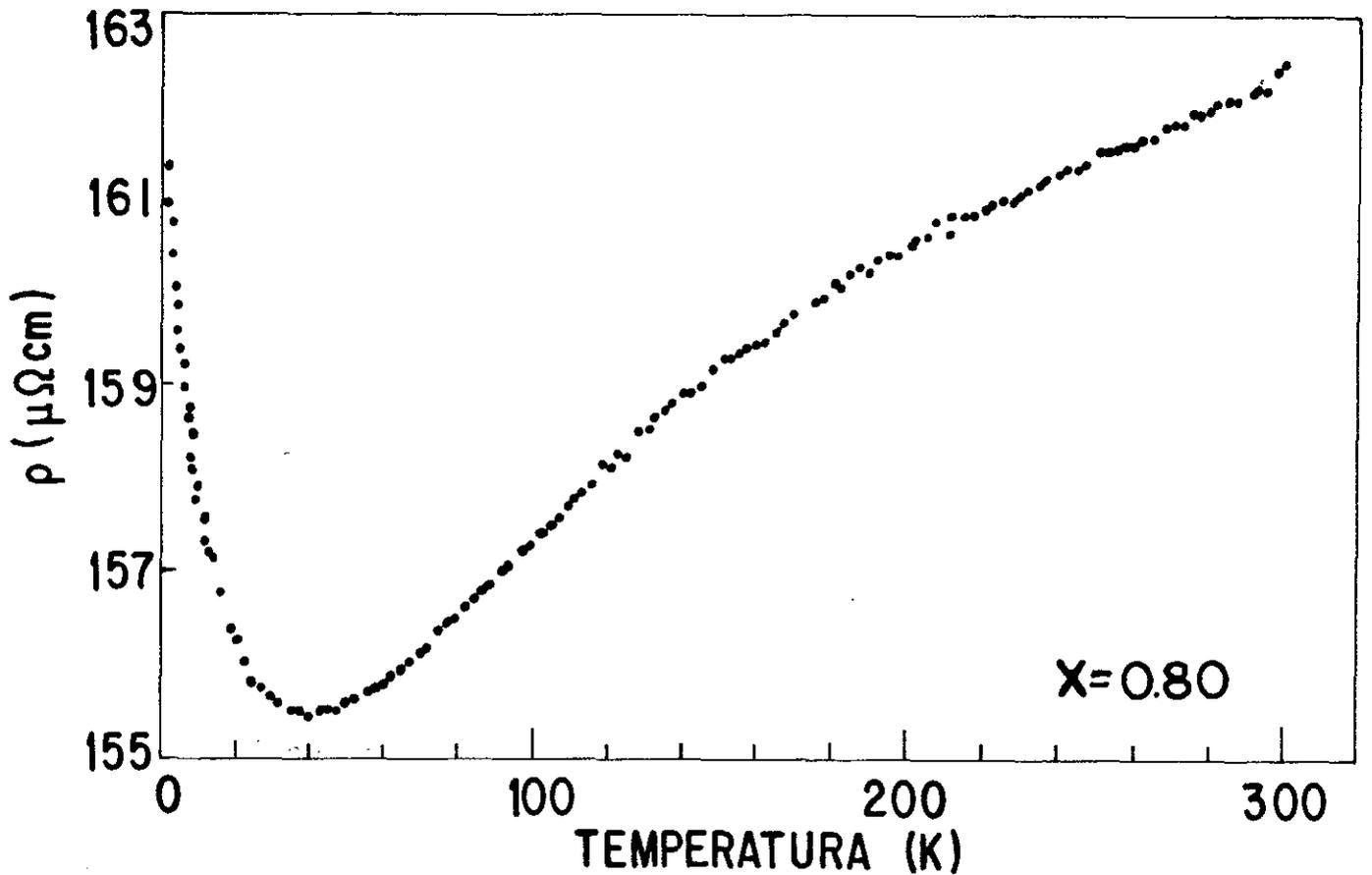
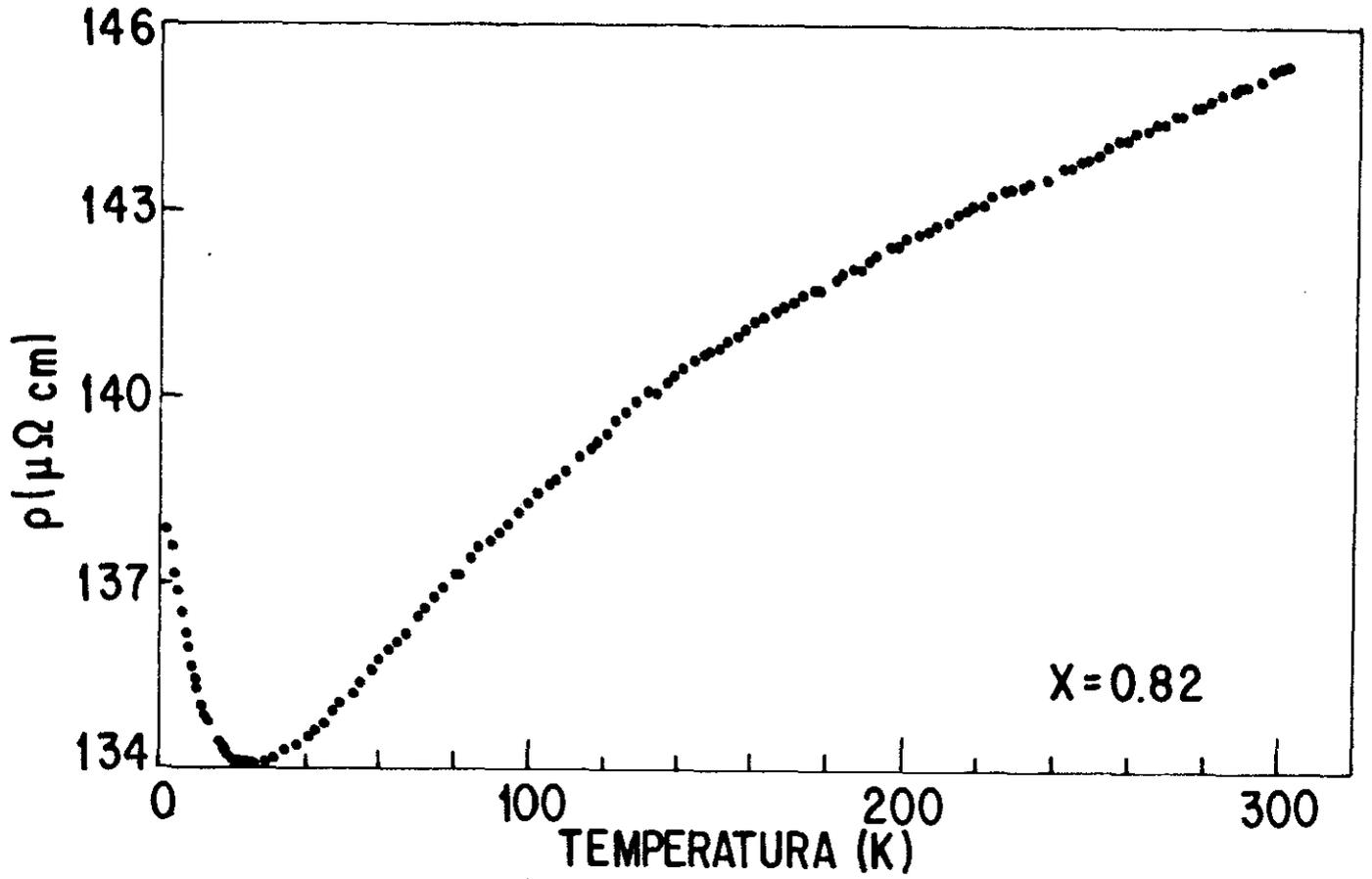


FIGURA 4.1.7 - Resistividade elétrica em função da temperatura.

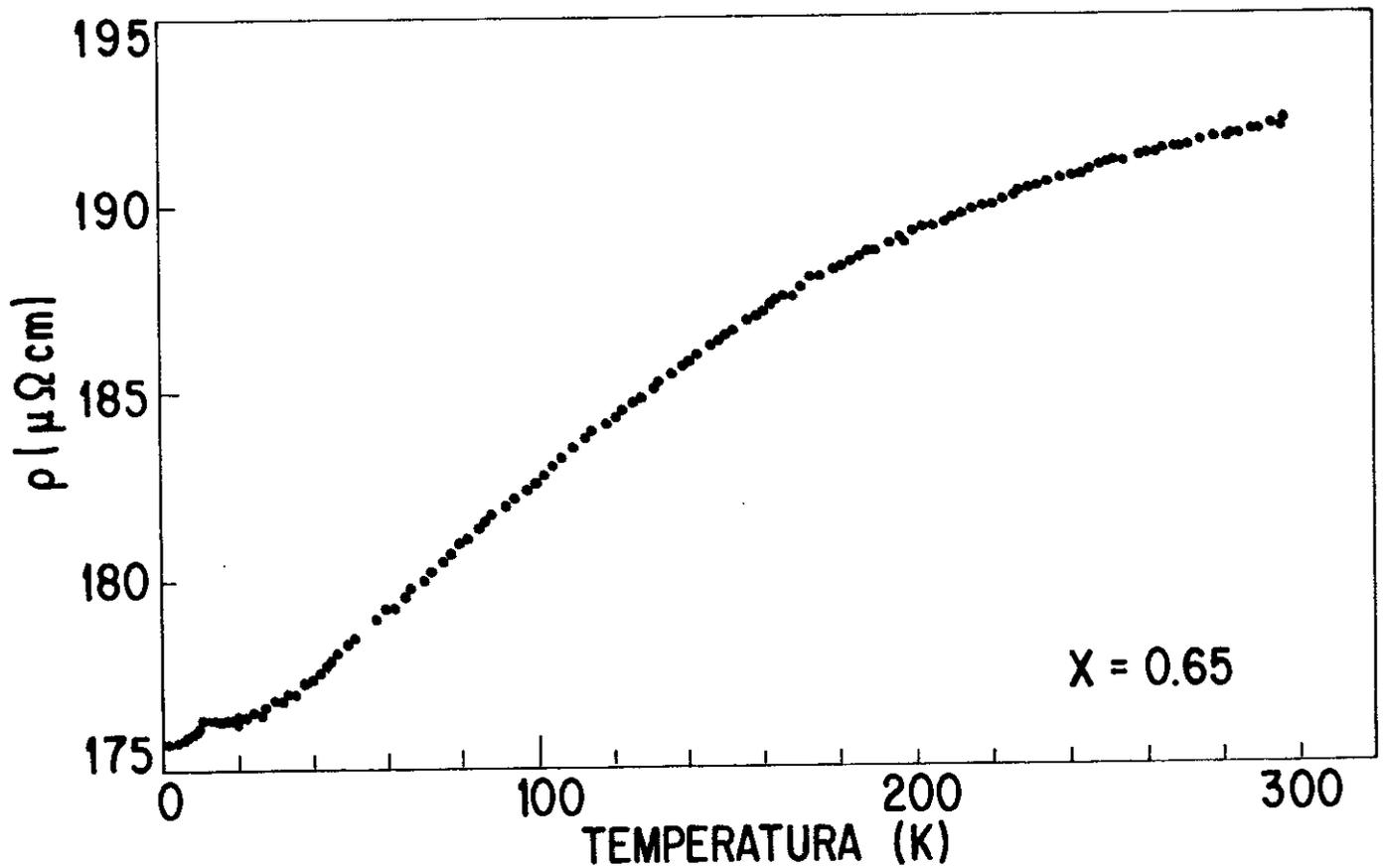
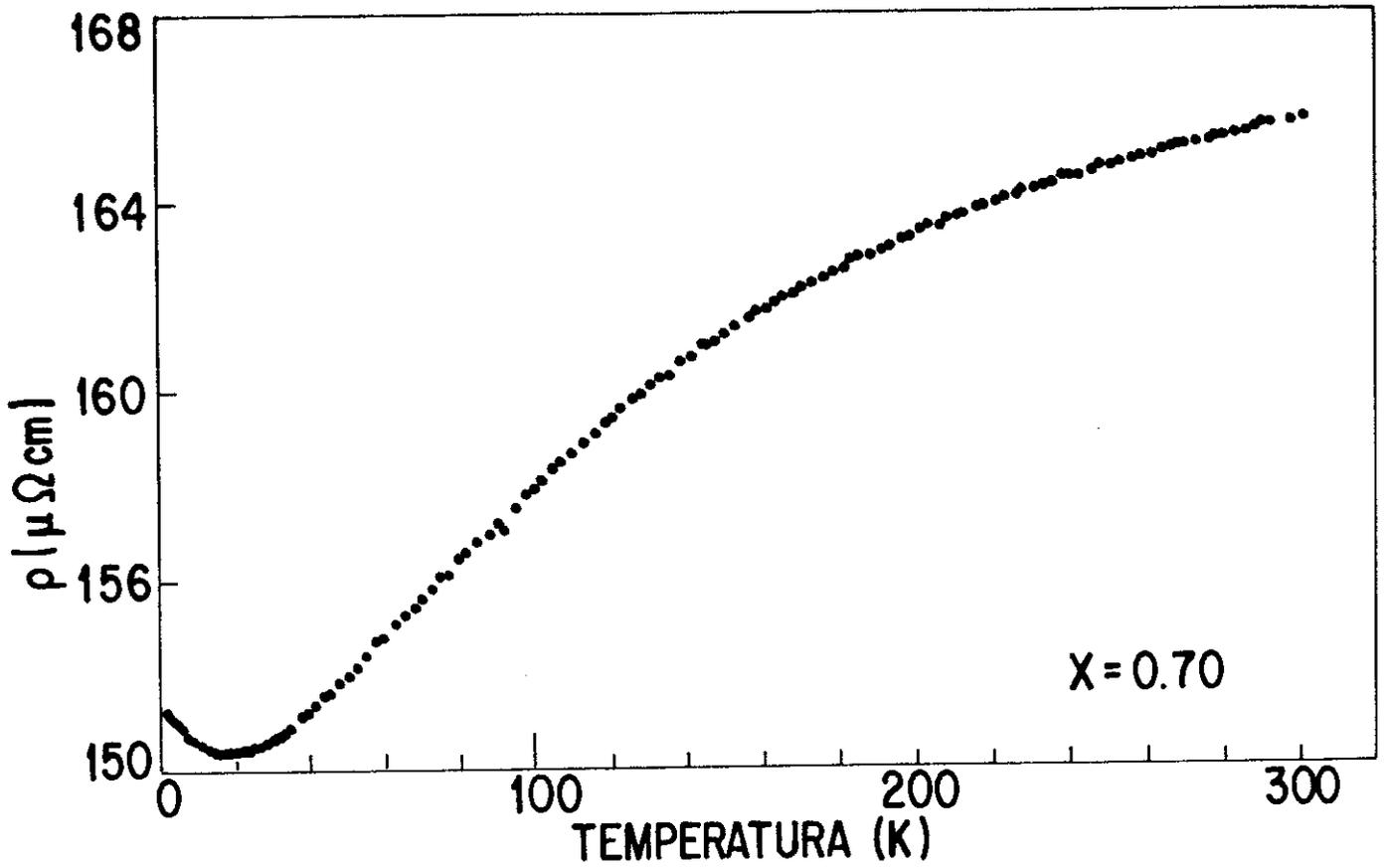


FIGURA 4.1.8 - Resistividade elétrica em função da temperatura.

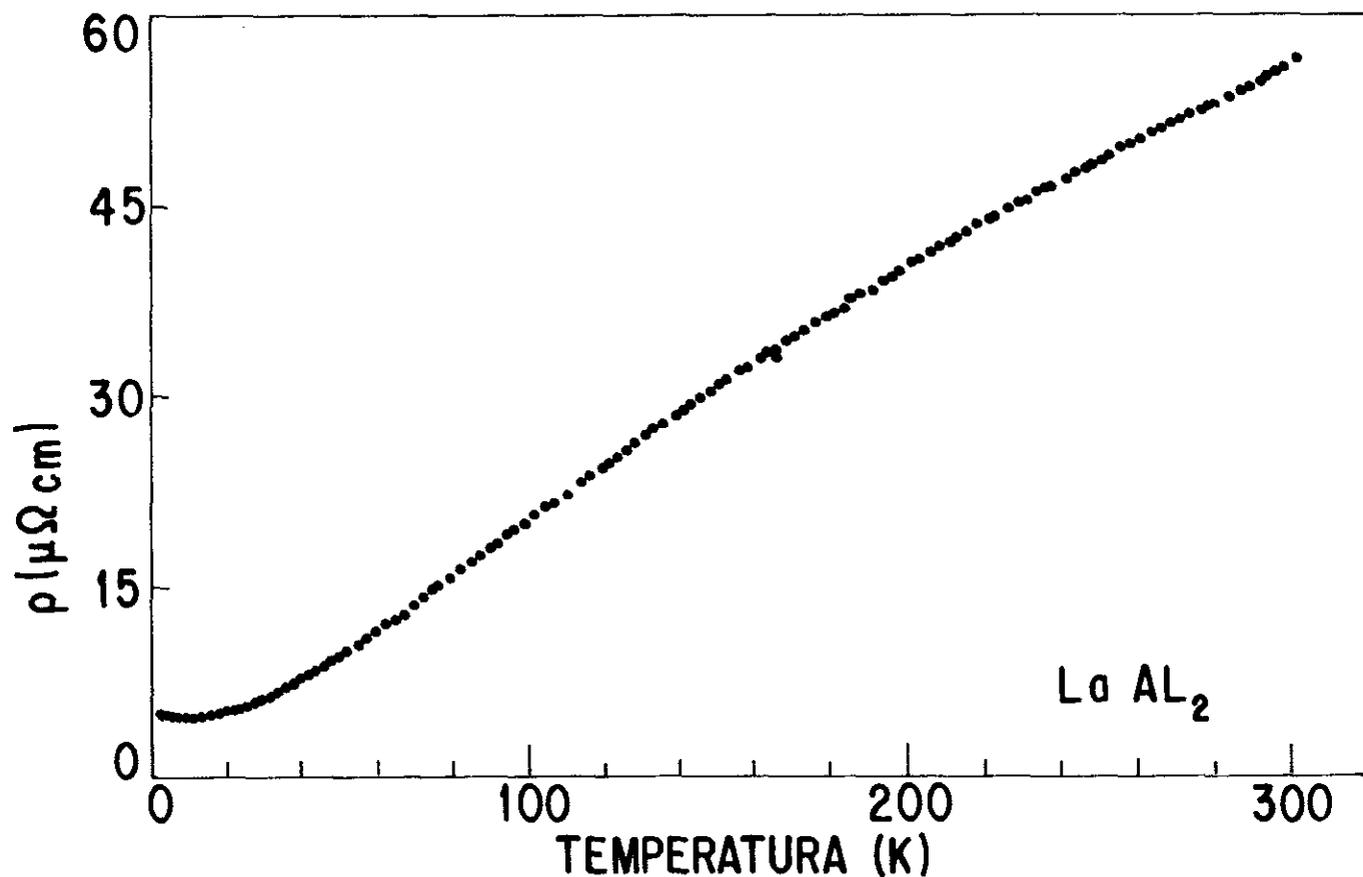
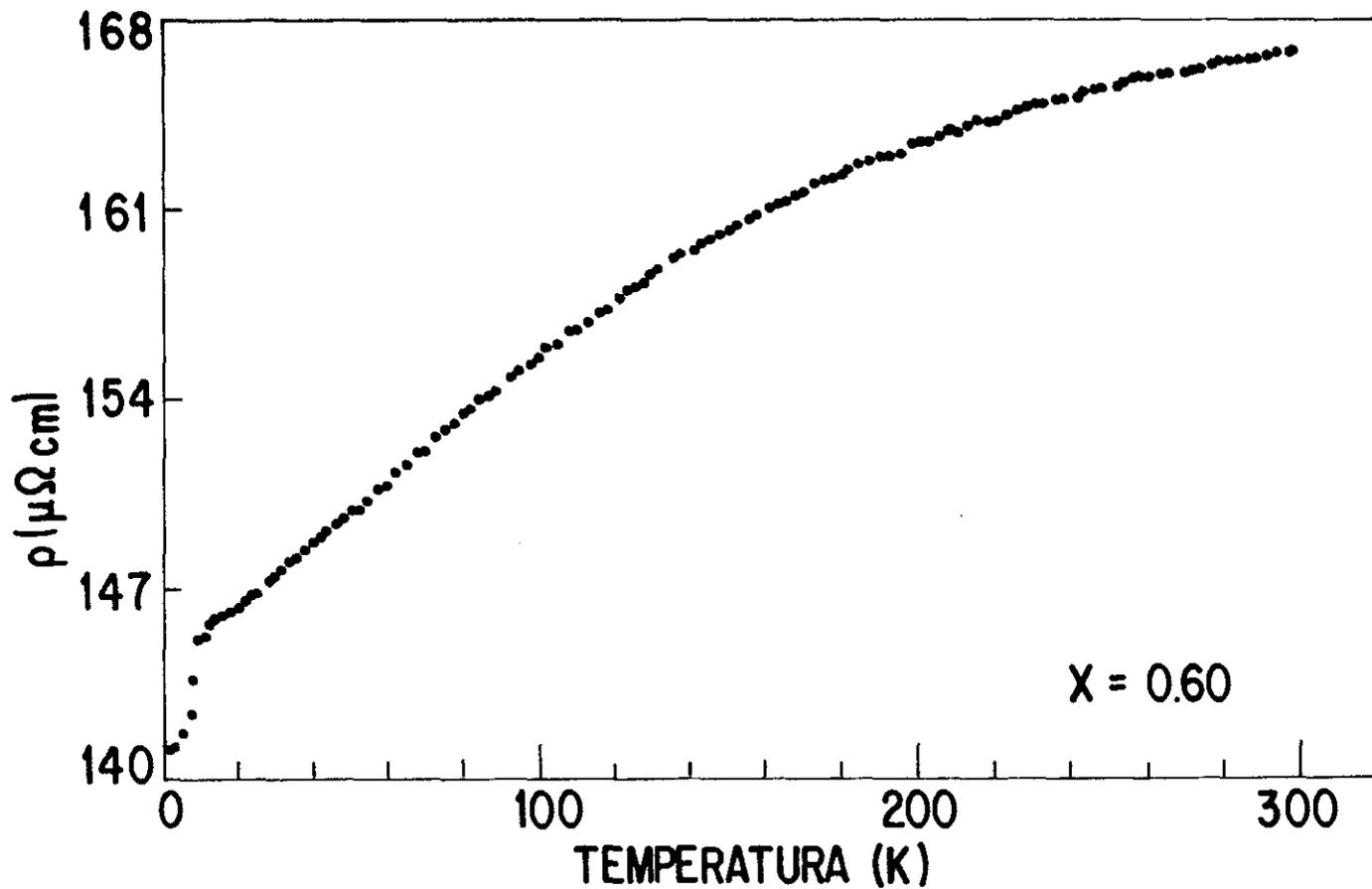


FIGURA 4.1.9 - Resistividade elétrica em função da temperatura.

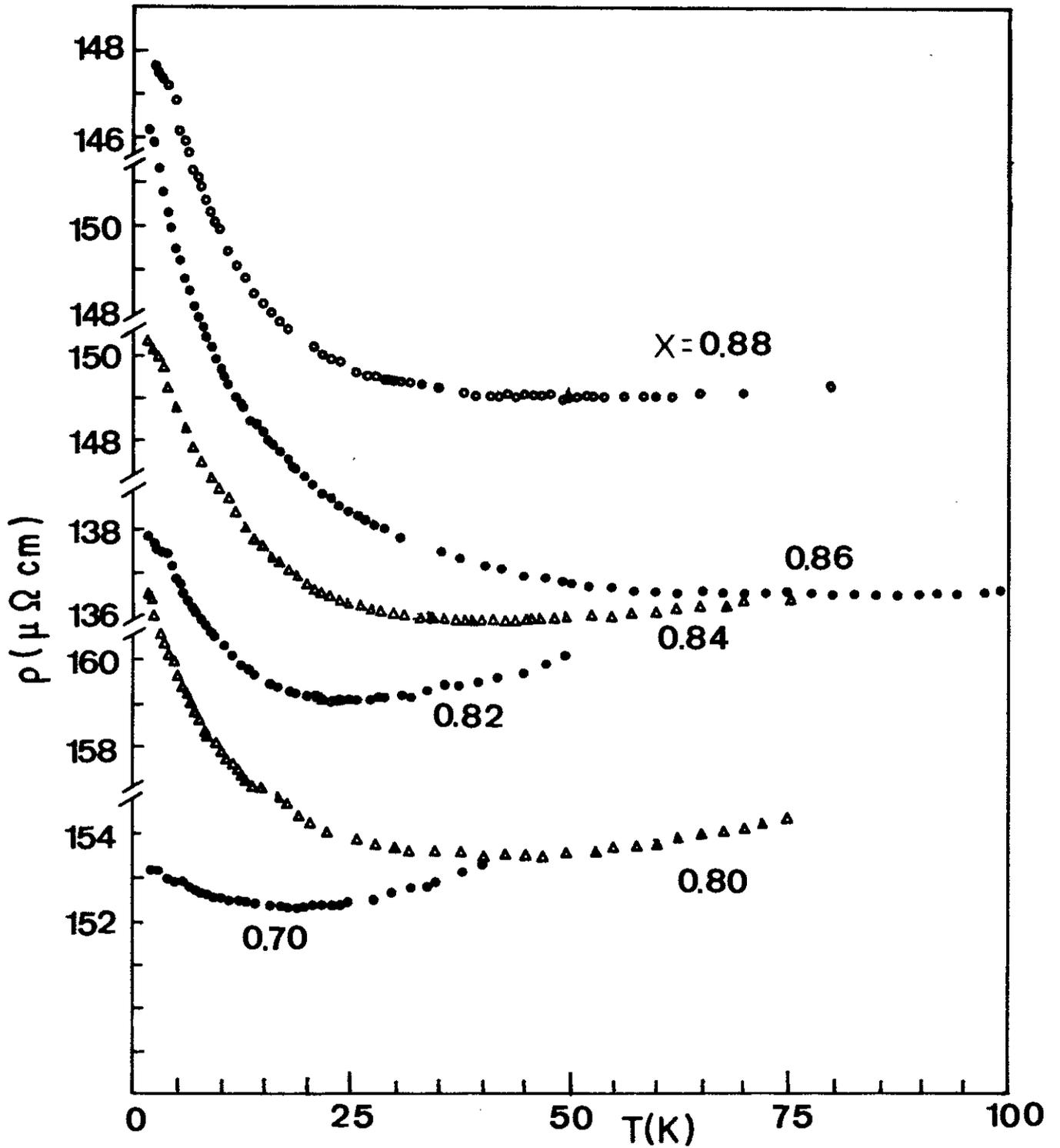


FIGURA 4.1.10 - Resistividade elétrica em função da temperatura.

As curvas de $\rho \times T$ das amostras com $0.7 \leq x \leq 0.88$, mostradas nas Figuras 5b a 8a, se caracterizam por apresentarem pequena variação da resistividade com a temperatura, além de uma resistividade que aumenta a baixas temperaturas, produzindo um mínimo em $T_{1\min}$. A temperatura onde este mínimo ocorre varia com a concentração entre 20 e 80K. Na Figura 10 apresentamos o comportamento da resistividade em função da temperatura para $0.70 \leq x \leq 0.88$ a baixas temperaturas (2-100K), onde o mínimo da curva $\rho \times T$ e a resistividade residual estão enfocados

Na Figura 8b e 9a apresentamos os resultados das medidas de resistividade elétrica em função da temperatura das amostras $x = 0.65$ e $x = 0.60$, respectivamente. Nesta faixa de concentração o mínimo a baixas temperaturas observado nas concentrações anteriores é substituído pelo aparecimento de uma pequena anomalia na curva $\rho \times T$.

A resistividade residual da amostra $x = 0.65$ apresenta o valor mais alto da série ($\rho_0 = 175.2 \mu\Omega\text{cm}$).

4.1.3 - Resultados de Medidas de Magnetização

4.1.3.1 - Magnetização em Função da Temperatura

As medidas de magnetização em função da temperatura do sistema $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ para $x \geq 0.60$ foram feitas com um campo aplicado de 0.1 e/ou 1 kOe. Os fatores que nortearam a escolha dos campos de medidas foram a sensibilidade do magnetômetro de amostra vibrante (MAV) e a necessidade de verifi -

car a possível existência de fenômenos termomagnéticos irreversíveis em alguma faixa de concentração, onde os efeitos de tempo foram observados. Nestas concentrações, as medidas de $M \times T$ e também de $M \times H$ foram feitas com diferentes tratamentos magnéticos durante o resfriamento das amostras. Em algumas concentrações, onde o comportamento irreversível foi observado, as medidas ($M \times T$) foram realizadas com campo aplicado de 0.1 e de 1 kOe.

A susceptibilidade magnética χ_g ($\chi_g = M_g/H$) em função da temperatura entre 2-20K do composto extremo da série estudada $CeAl_2$, com campo aplicado de 1 kOe, está apresentada na Figura 11. Concordando com os resultados experimentais previamente obtidos por outros autores (46), a curva χ vs. T apresenta um pico bastante estreito em torno de $T_N = 4.0K$ atribuído à transição antiferromagnética. Este comportamento magnético, a baixas temperaturas, é resultado de uma competição entre dois processos opostos: o efeito Kondo e o ordenamento magnético.

A substituição de uma pequena quantidade de Al por Fe, $x = 0.96$ e $x = 0.95$ (Figura 11) no sistema $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$, não modifica a forma da curva original do $CeAl_2$, mas provoca uma diminuição da temperatura do pico antiferromagnético, e um aumento no valor absoluto de χ_g . O valor máximo da susceptibilidade magnética, ou seja, $\chi_g(T_N)$, de aproximadamente 2.5×10^{-4} emu/g no $CeAl_2$ aumenta para 4×10^{-4} emu/g em $x=0.95$.

Para $x = 0.90$, a curva $\chi \times T$ feita com campo aplicado $H_{ap} = 1$ kOe (Figura 12), apresenta um comportamento distinto das concentrações descritas anteriormente. Além da suscep-

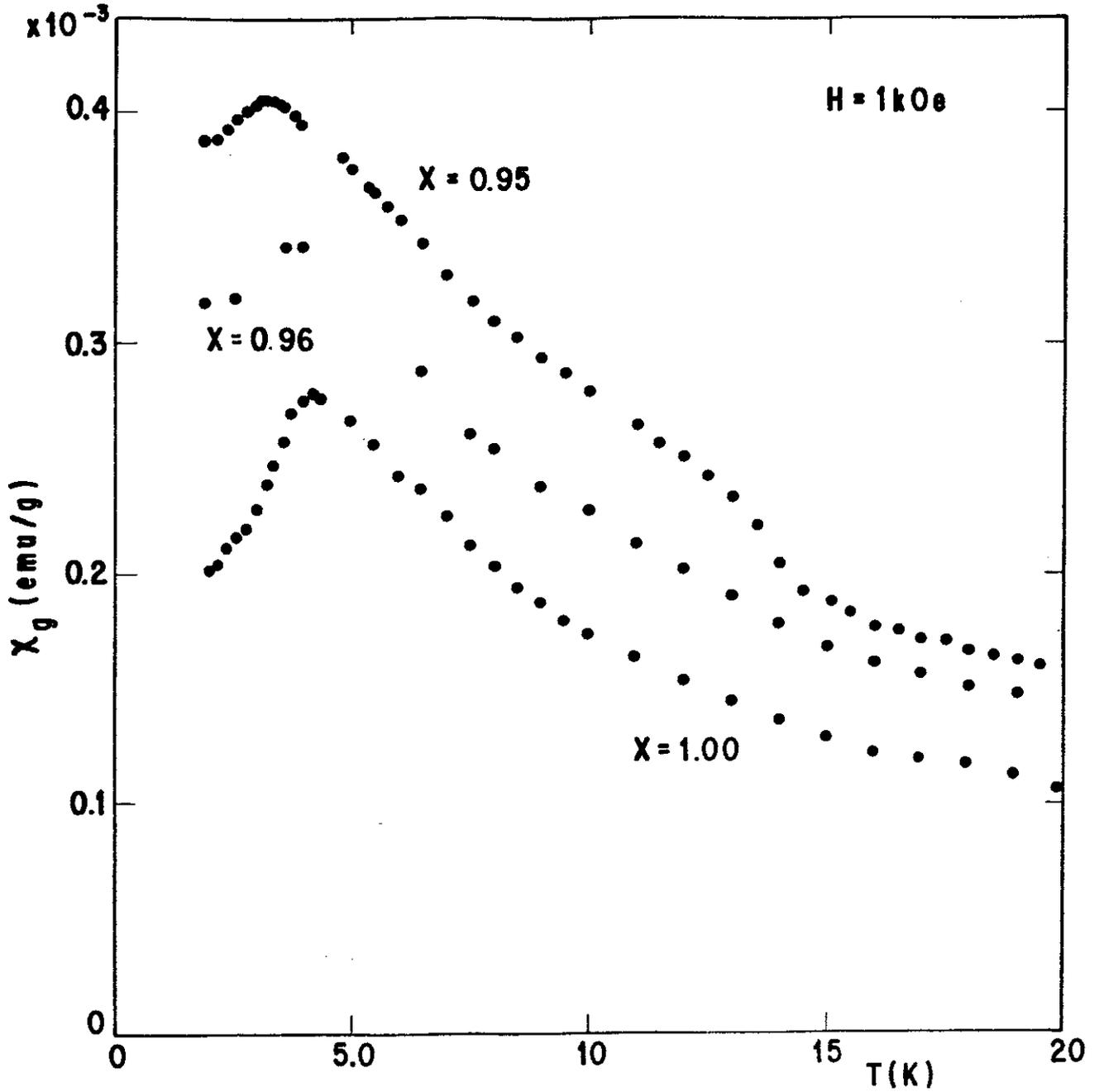


FIGURA 4.1.11 - Susceptibilidade magnética em função da temperatura.

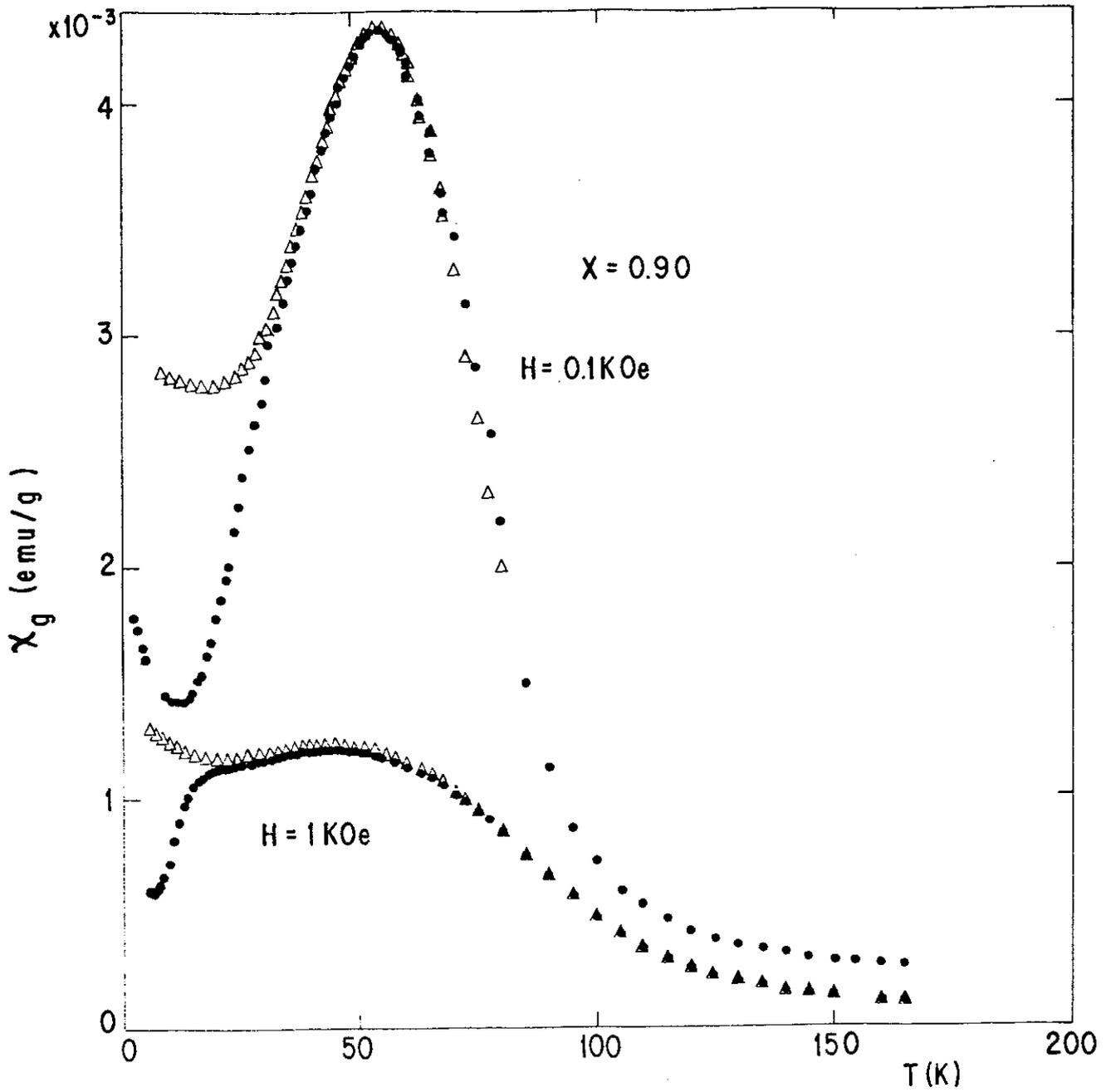


FIGURA 4.1.12 - Susceptibilidade magnética em função da temperatura. Símbolos cheios RCZ, e símbolos vazios RC .

tibilidade aumentar bastante, a curva apresenta um máximo bastante largo em torno de 55 K, e efeitos de irreversibilidade termomagnética (comportamentos diferentes para amostras resfriadas com e sem campo aplicado). Quando as medidas são feitas com campo aplicado menor $H_{ap} = 0.1$ kOe, os efeitos de irreversibilidade magnética são bem mais acentuados, o máximo torna-se mais estreito, e a susceptibilidade magnética aumenta.

Na região de baixas temperaturas ($T < 10K$), onde a transição antiferromagnética supostamente deveria ser observada (pico em χ_g), embora as curvas de susceptibilidade vs. temperatura, tanto para $H = 1$ kOe quanto para $H_{ap} = 0.1$ kOe, aumentem com a diminuição de temperatura, indicando um possível ordenamento magnético, nenhum pico pode ser detectado provavelmente porque a temperatura de transição T_N se situa abaixo da temperatura que o nosso sistema de medida consegue alcançar.

Para $x \leq 0.88$, as medidas de $M_g \times T$ foram feitas com campo aplicado $H_{ap} = 0.1$ kOe, realizadas resfriando-se as amostras com campo zero desde altas temperaturas até a temperatura mais baixa atingida, e também com o campo de medida aplicado durante o resfriamento da amostra. Estas medidas foram posteriormente complementadas utilizando-se um criostato de N_2 líquido. Entretanto, como os processos magnéticos envolvidos nestas duas faixas de temperaturas são distintos, as curvas χ versus T acima de 80 K, embora possuam valores muito próximos dos resultados obtidos das medidas realizadas no criostato de He líquido, não coincidem. Assim, os resultados

da magnetização a altas temperaturas das amostras $x = 0.88$ a 0.82 na Figura 13 estão apenas esquematicamente representados (linha tracejada). Os resultados das medidas de magnetização realizadas entre 80 e 300K estão apresentados na Figura 14 para amostras resfriadas a campo zero desde a temperatura ambiente. As medidas de M_g vs. T desta faixa de concentração realizadas com o processo de medida descrito acima, mostram que a susceptibilidade magnética aumenta gradativamente com adição de Fe, alcançando o valor mais alto para $x = 0.82$. Além disso, a susceptibilidade apresenta um máximo bastante largo e efeitos de irreversibilidade termomagnética. Os resultados das medidas de magnetização a altas temperaturas ($T > 80K$) nesta faixa de concentração apresentam uma susceptibilidade monotonicamente decrescente com a temperatura, notadamente para concentrações mais altas de Al. Este comportamento é interrompido pela brusca diminuição da magnetização, evidenciando uma transição para magnética. Diferentemente da sistemática anterior ($x \geq 0.90$), observamos que, comparativamente a amostra $x = 0.86$ apresenta um valor de χ_g menor do que em $x = 0.88$ para o mesmo campo de medida, e esta, por sua vez, apresenta um valor menor do que em $x = 0.90$.

Os resultados das medidas de magnetização em função da temperatura (até 100K) das amostras $x = 0.75$, 0.70 e 0.65 , estão apresentados na Figura 15, enquanto que os resultados das amostras $x = 0.80$ a 0.70 (até 300K) estão apresentados na Figura 16. Os resultados de χ_g a altas temperaturas (linha tracejada) estão representados apenas esquematicamente pelas mesmas razões anteriores. Os dados reais de χ_g versus T na faixa de

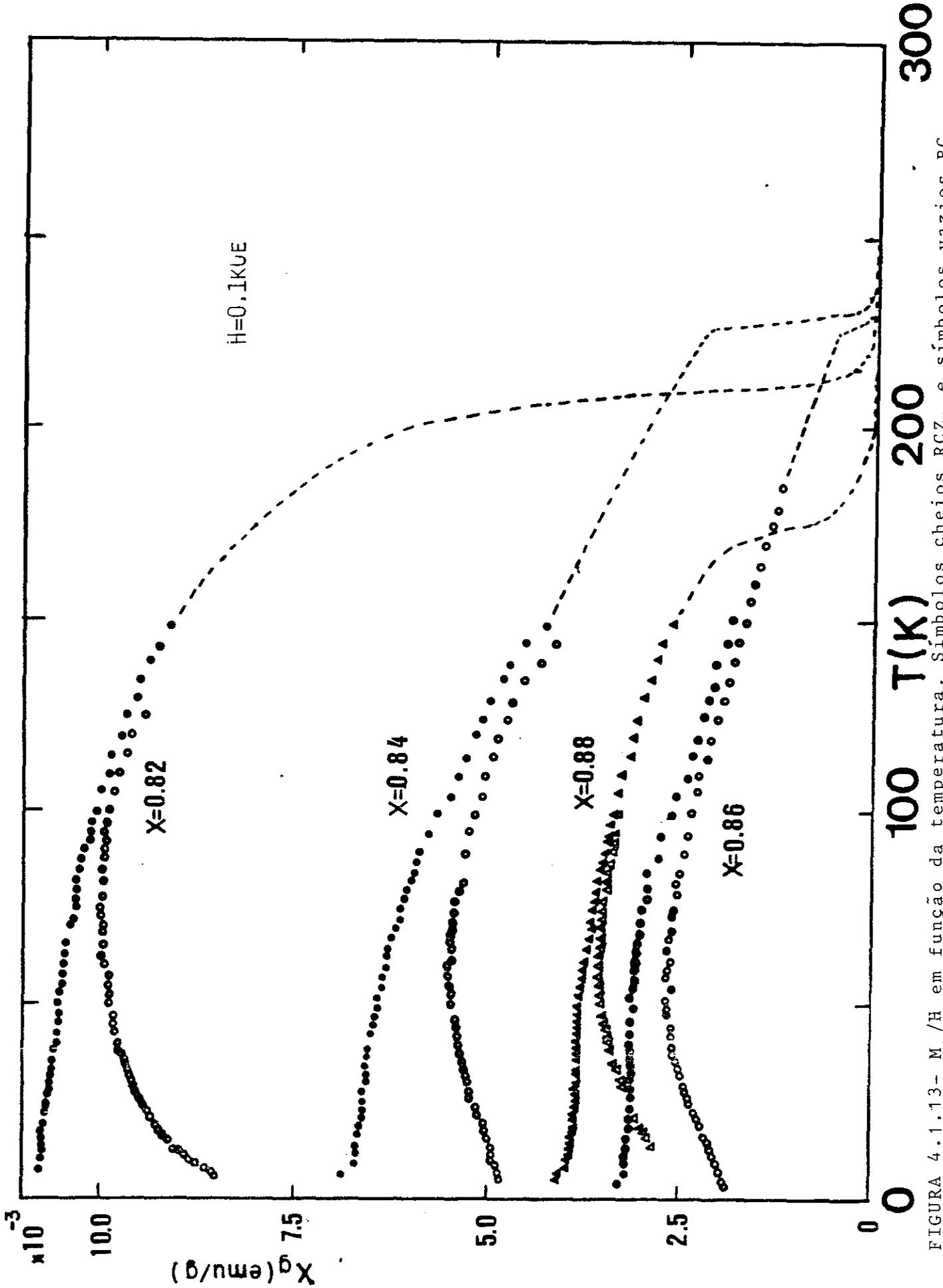


FIGURA 4.1.13- M_g/H em função da temperatura. Símbolos cheios RCZ, e símbolos vazios RC.

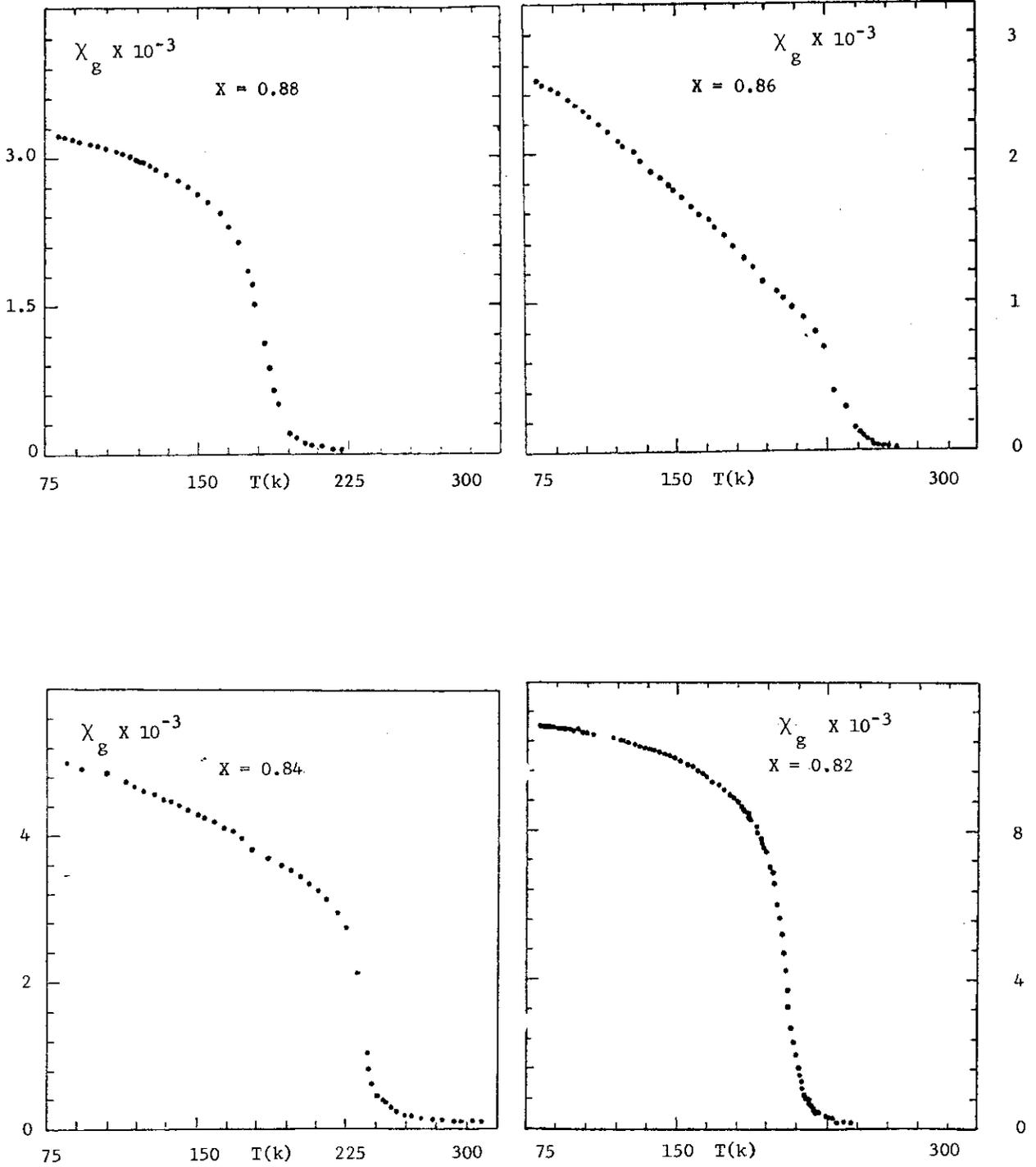


FIGURA 4.1.14 - Susceptibilidade magnética em função da temperatura (RCZ), $H_{ap} = 0.1kOe$.

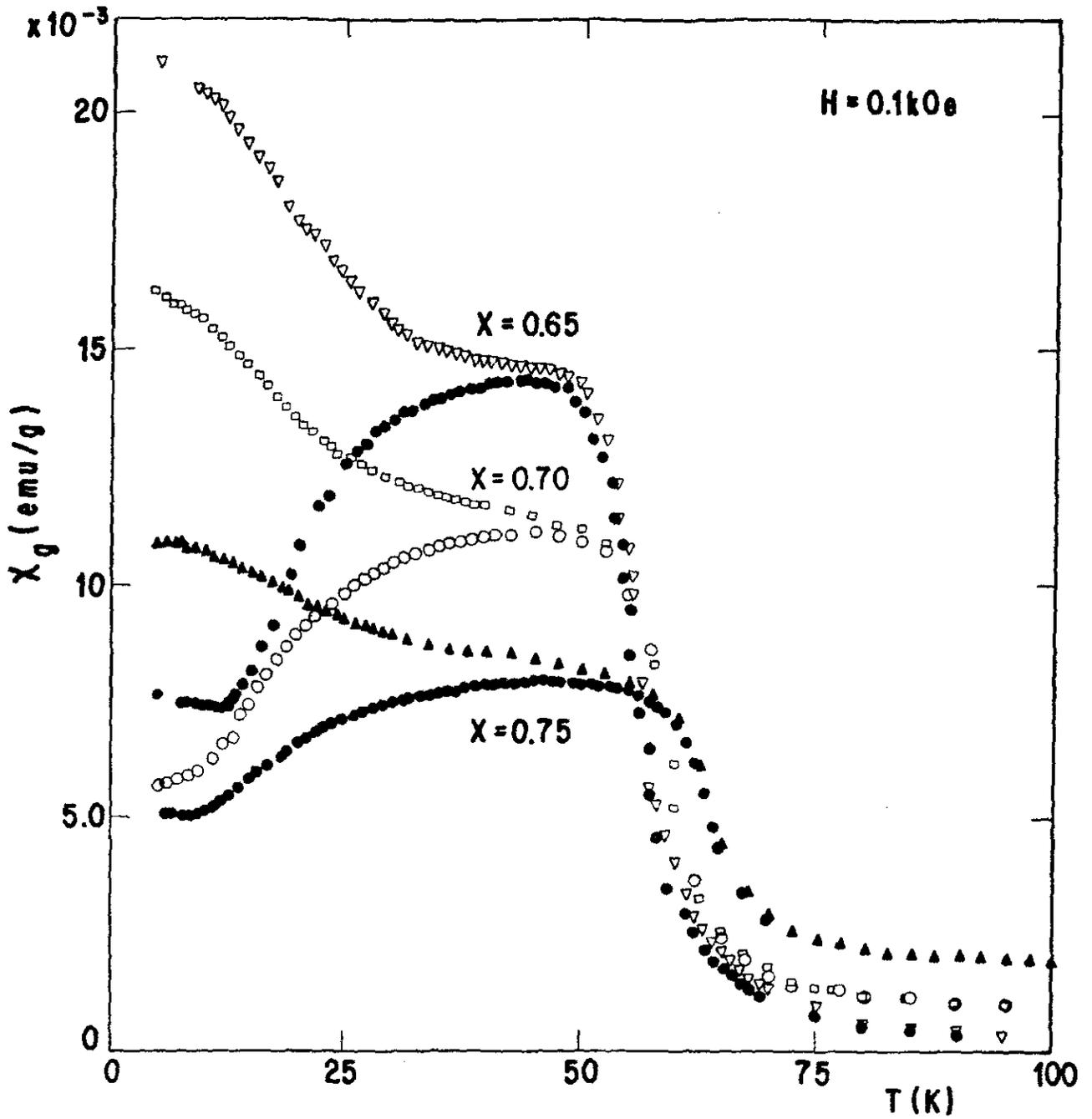


FIGURA 4.1.15 - Susceptibilidade magnética em função da temperatura (RCZ e RC).

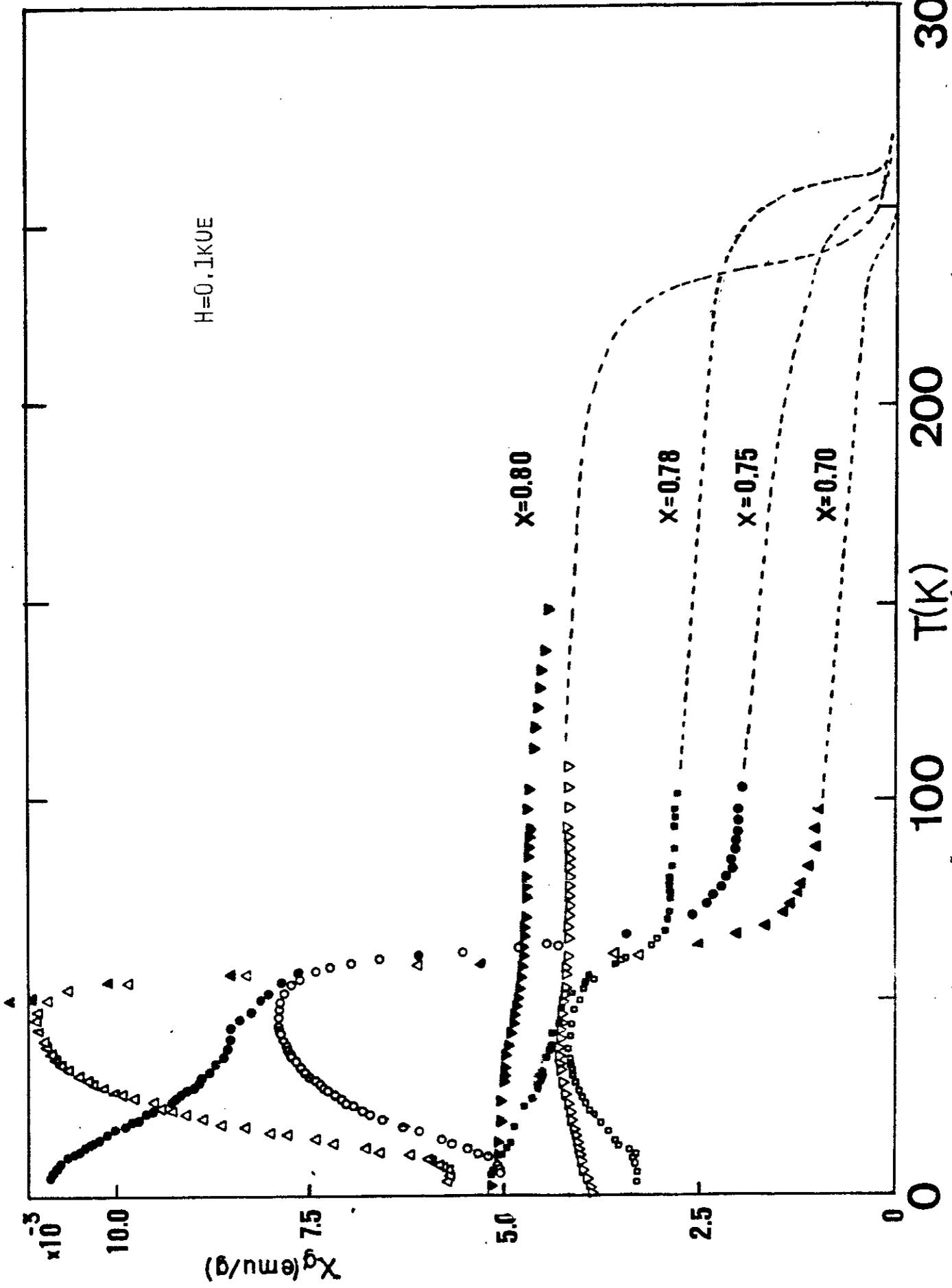


FIGURA 4.1.16- M_g/H em função da temperatura. Símbolos cheios RCZ, e símbolos vazios RC.

temperatura entre 80 e 300K estão apresentados na Figura 17 . Um comportamento distinto que as amostras $0.78 \geq x \geq 0.60$ apresentam em relação às concentrações anteriores, é o aparecimento de um máximo bastante pronunciado nas curvas de magnetização a baixas temperaturas, para medidas realizadas em amostras resfriadas a campo zero. Este máximo (T_{max}) na curva χ_g versus T torna-se cada vez mais agudo e se desloca para temperaturas inferiores à medida que aumentamos a concentração de Fe. Acima de T_{max} a magnetização apresenta um valor finito, e uma segunda transição (para o estado paramagnético) ocorre em temperaturas próximas à temperatura ambiente (Figura 16). Nesta figura podemos observar que o valor da susceptibilidade magnética a altas temperaturas diminui gradativamente com a adição de Fe, enquanto que a largura da transição aumenta, até que para $x = 0.65$ e $x = 0.60$, não conseguimos definir nenhuma temperatura crítica a altas temperaturas, dentro do limite de sensibilidade do equipamento de medida utilizado.

As medidas para $x = 0.60$ feitas com diferentes campos aplicados (Figura 18) mostram ainda que, tanto a susceptibilidade magnética quanto a temperatura onde ocorre o pico na curva χ_g vs. T, são maiores para um campo aplicado menor.

4.1.3.2 - Medidas de Magnetização em Função do Campo

As medidas de magnetização (M) em função do campo (H) do sistema $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$ para $x \geq 0.60$ foram feitas em várias temperaturas fixas de interesse entre 2 e 300K. Em cer -

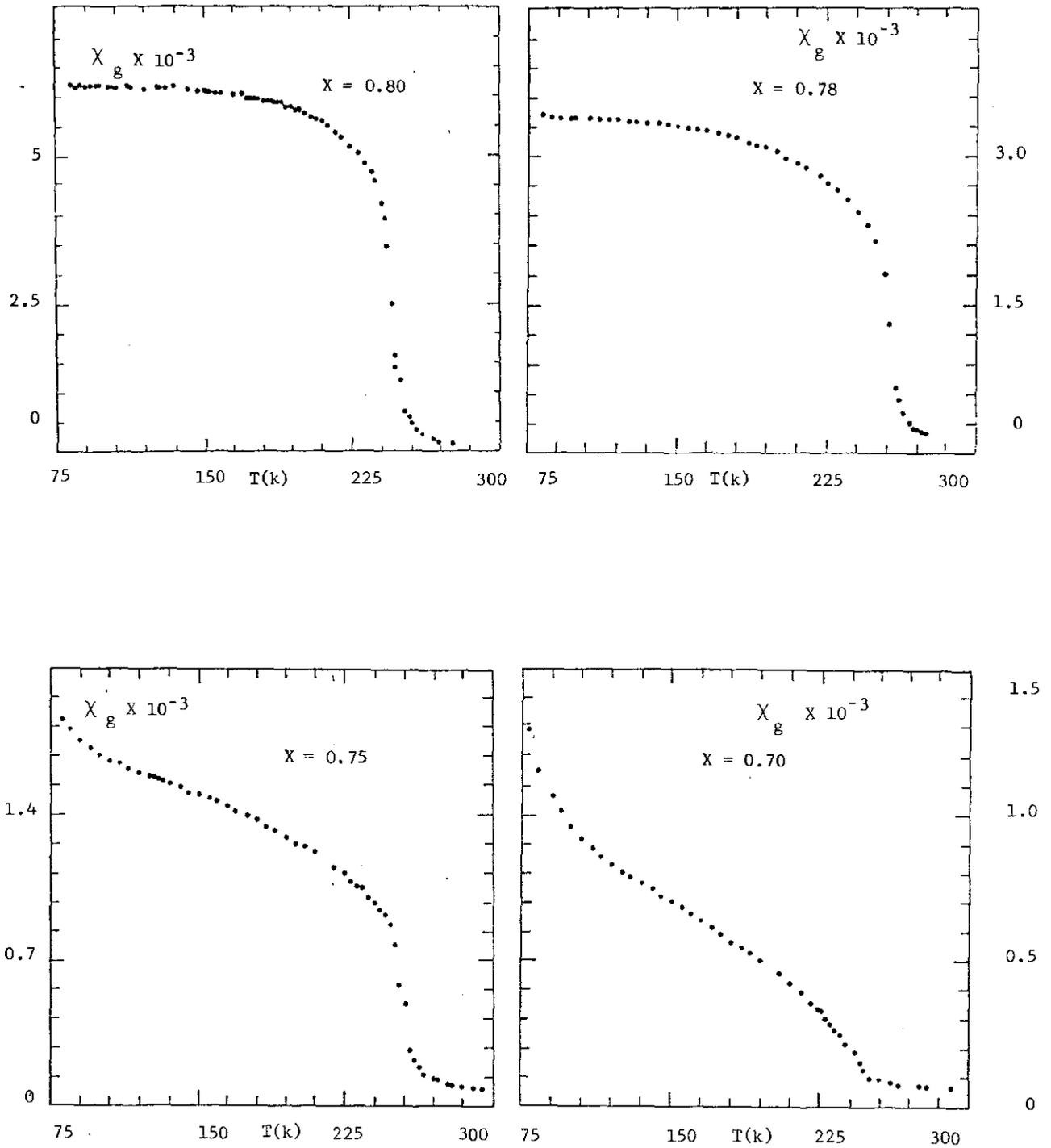


FIGURA 4.1.17 - Susceptibilidade magnética em função da temperatura (RCZ), $H = 0.1$ kOe.

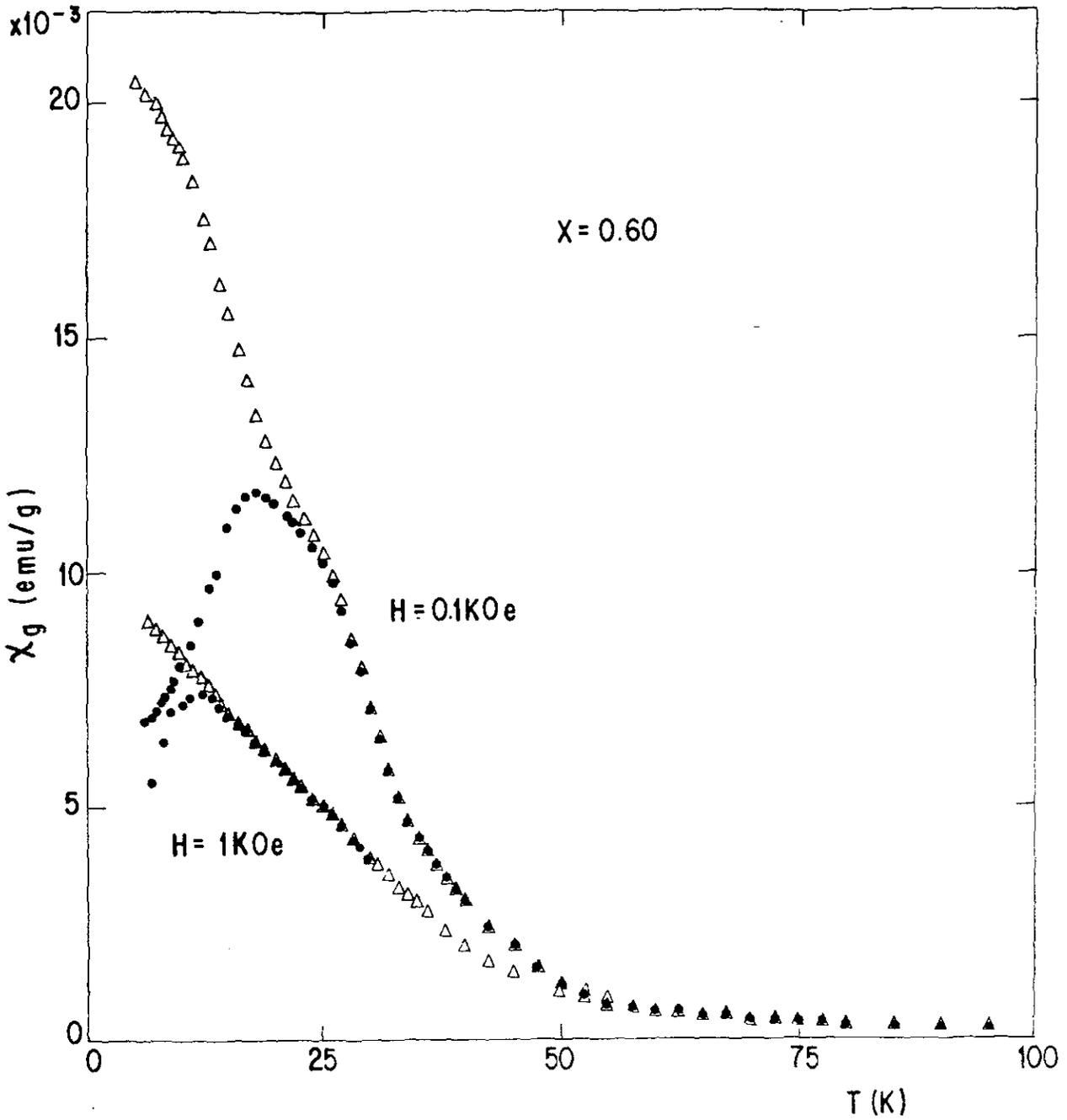


FIGURA 4.1.18 - Susceptibilidade magnética em função da temperatura. Símbolos cheios RCZ, e símbolos vazios RC.

tas regiões de concentração onde foram observados efeitos de tempo e irreversibilidade termomagnética nas medidas de $M \times T$, as medidas do ciclo de histerese foram realizadas em amostras resfriadas com campo magnético externo aplicado e sem campo aplicado. Os ciclos foram realizados variando-se o campo externo entre -13 e +13 kOe. Em algumas concentrações, as medidas de $M \times H$ (campo ascendente e descendente), a $T = 4.2$ K, foram realizadas com campos de até 75 kOe.

4.1.3.2.1 - Ciclo de Histerese a $T = 2$ ou 5K

As medidas de magnetização em função do campo deste sistema, realizadas a $T = 2$ ou 5K estão representadas nas Figuras 19 a 24. Para $x = 1$ (Figura 19a), a magnetização em função do campo a $T = 2$ K (abaixo de T_N), apresenta um comportamento quase linear para campos de até 13 kOe. Nesta concentração, as medidas de campo ascendente e descendente coincidem, isto é, a magnetização remanente M_R é nula.

O ciclo de histerese completo do composto $x = 0.95$ (Figura 19c), realizado $T = 2$ K, apresentam um comportamento semelhante ao do $CeAl_2$. A magnetização aumenta quase linearmente com o campo externo aplicado, sem nenhuma tendência à saturação. Neste composto podemos observar o desenvolvimento de uma magnetização remanente, com o conseqüente aparecimento de uma largura de ciclo de histerese (~ 1.2 kOe).

As medidas de magnetização em função do campo a $T = 5$ K das amostras $x = 0.88$ (Figura 20 a 22a), apresentam um ciclo de histerese do tipo-S. A largura do ciclo de histerese diminui gradativamente com a adição de Fe, tornando pratica-

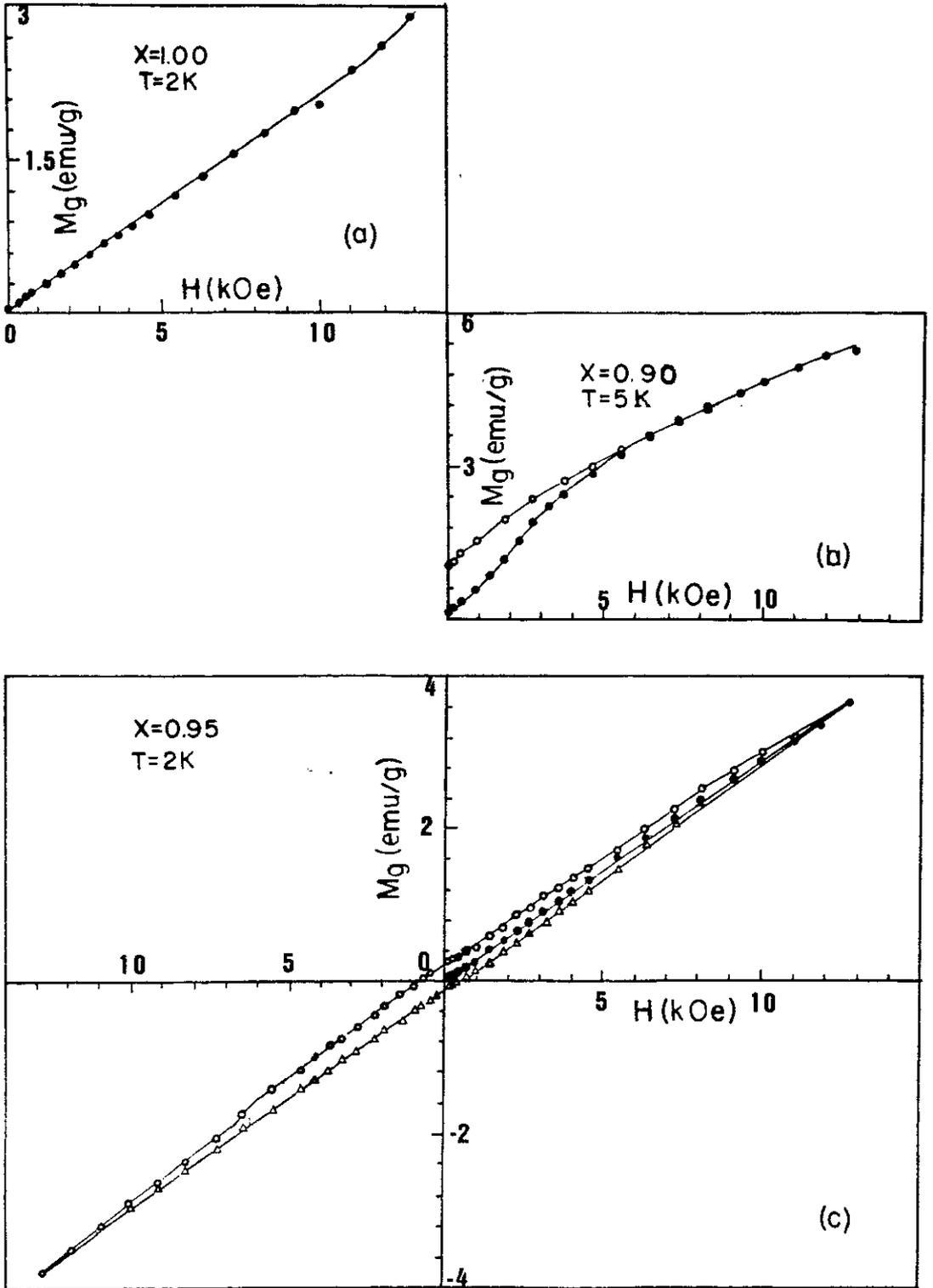


FIGURA 4.1.19 - Ciclo de histerese a baixas temperaturas.

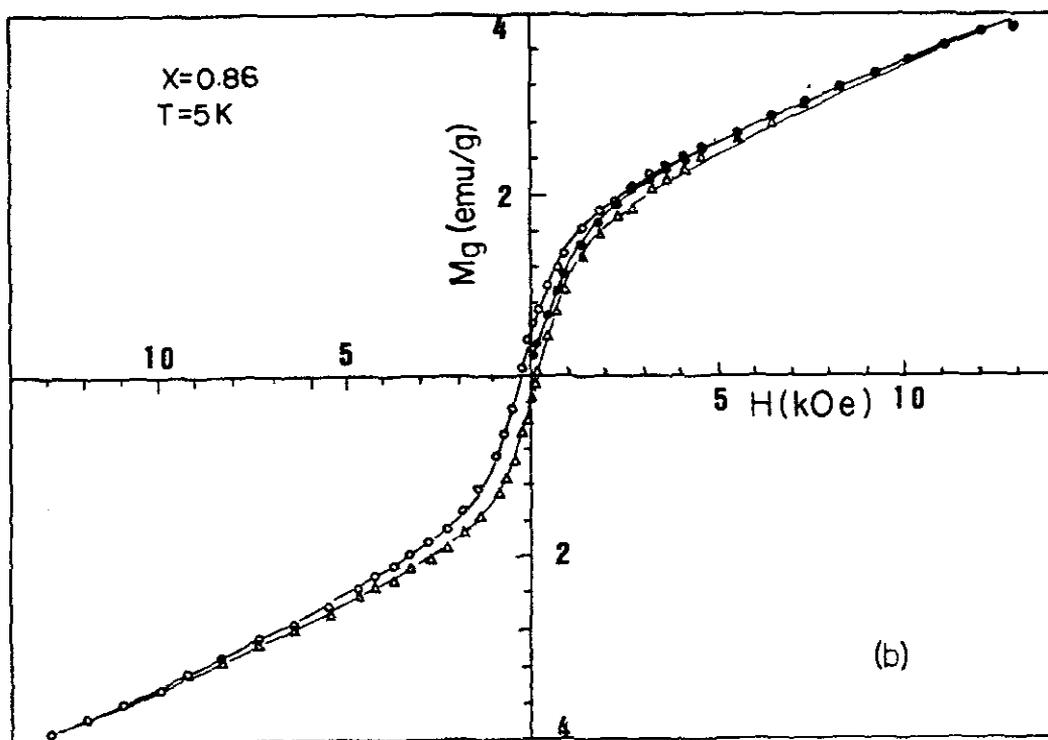
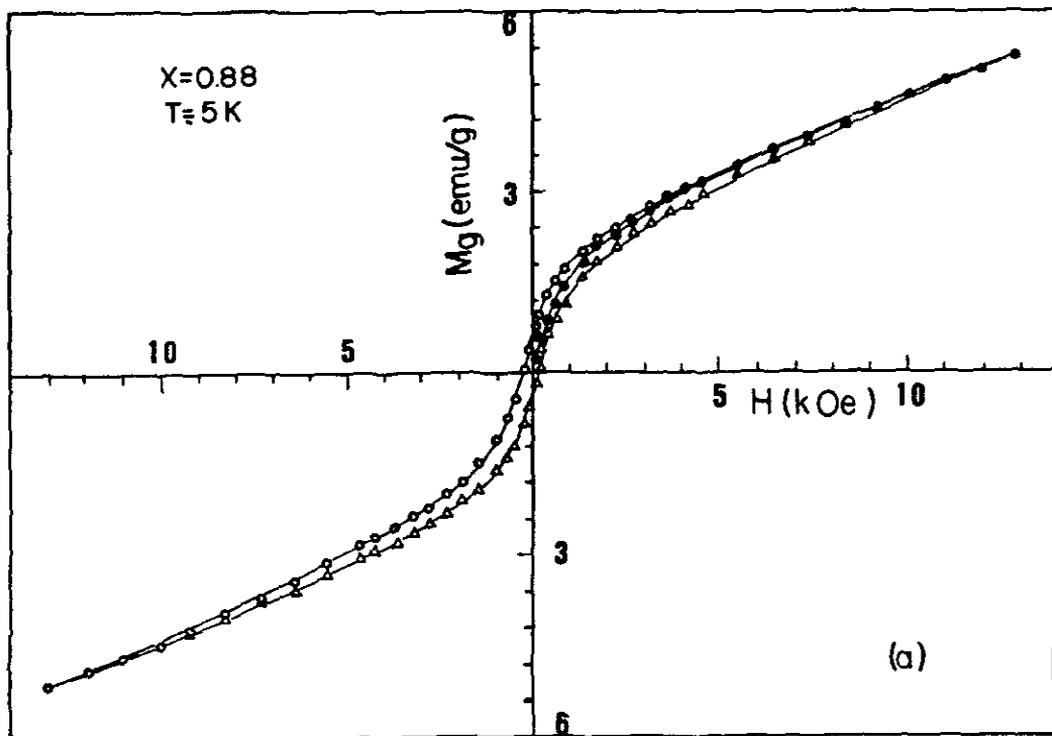


FIGURA 4.1.20 - Ciclo de histerese a baixas temperaturas.

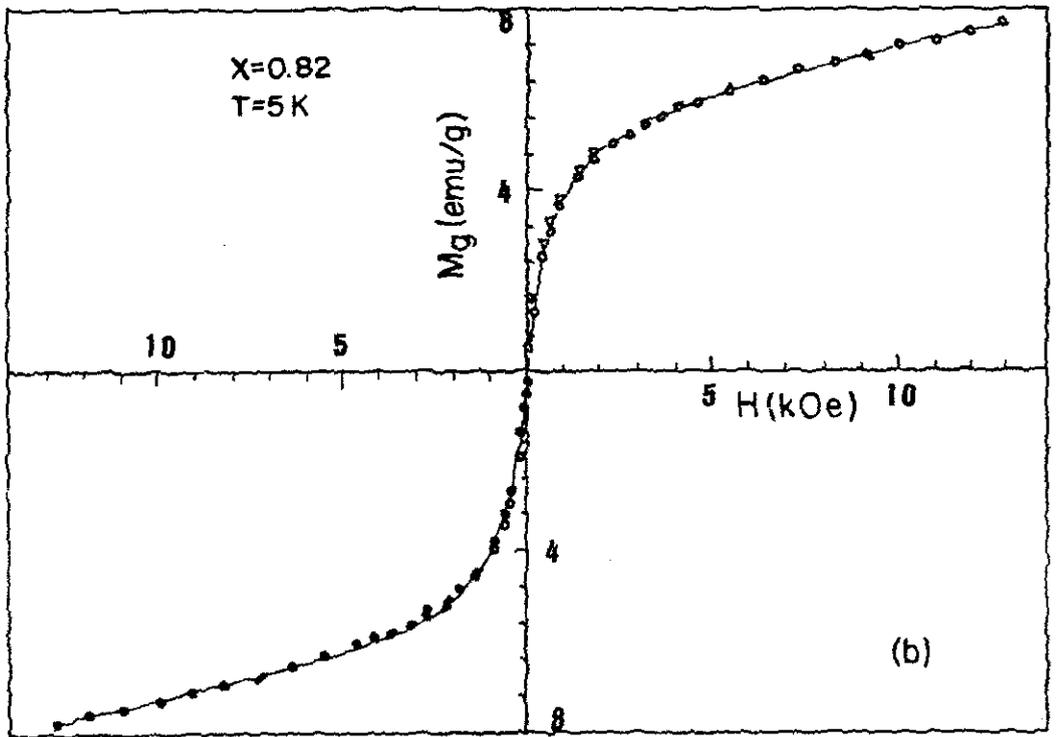
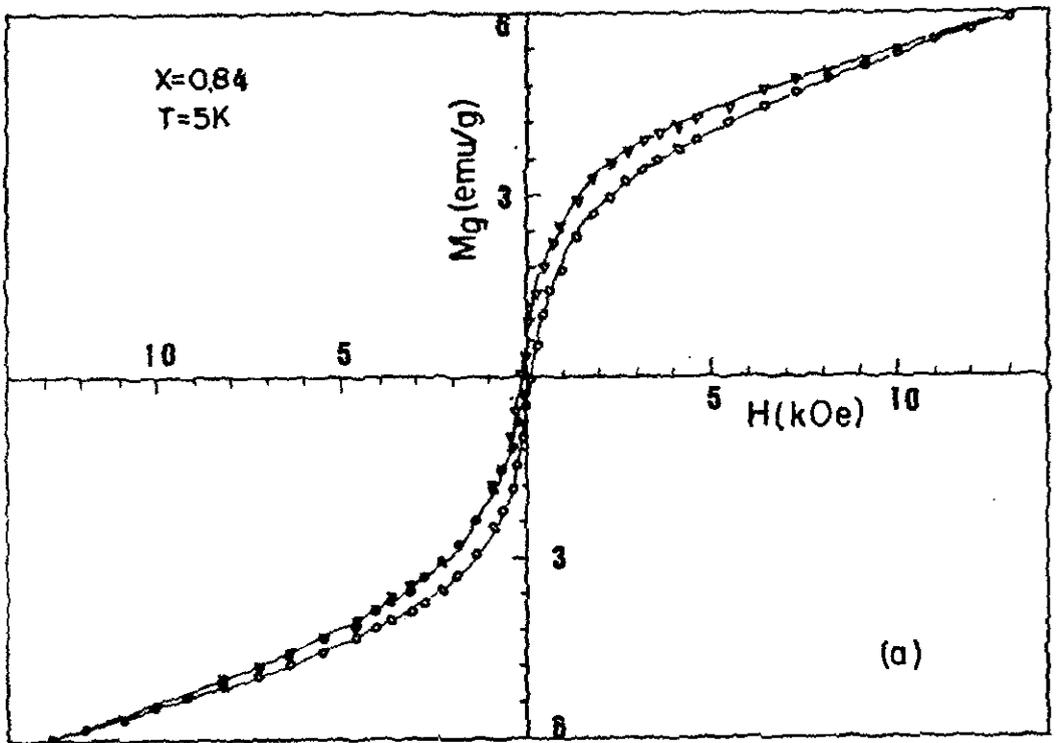


FIGURA 4.1.21 - Ciclo de histerese a baixas temperaturas.

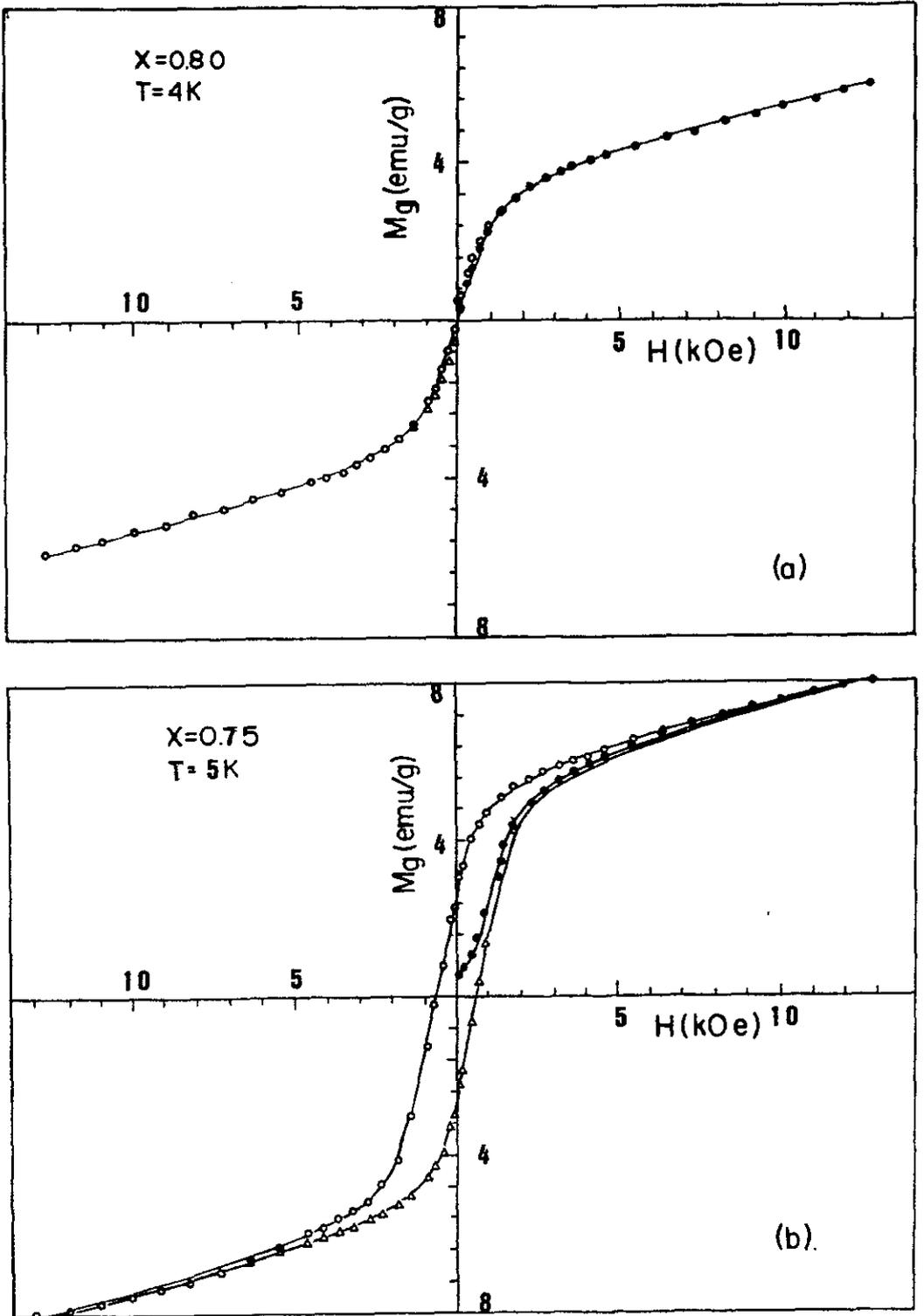


FIGURA 4.1.22 - Ciclo de histerese a baixas temperaturas.

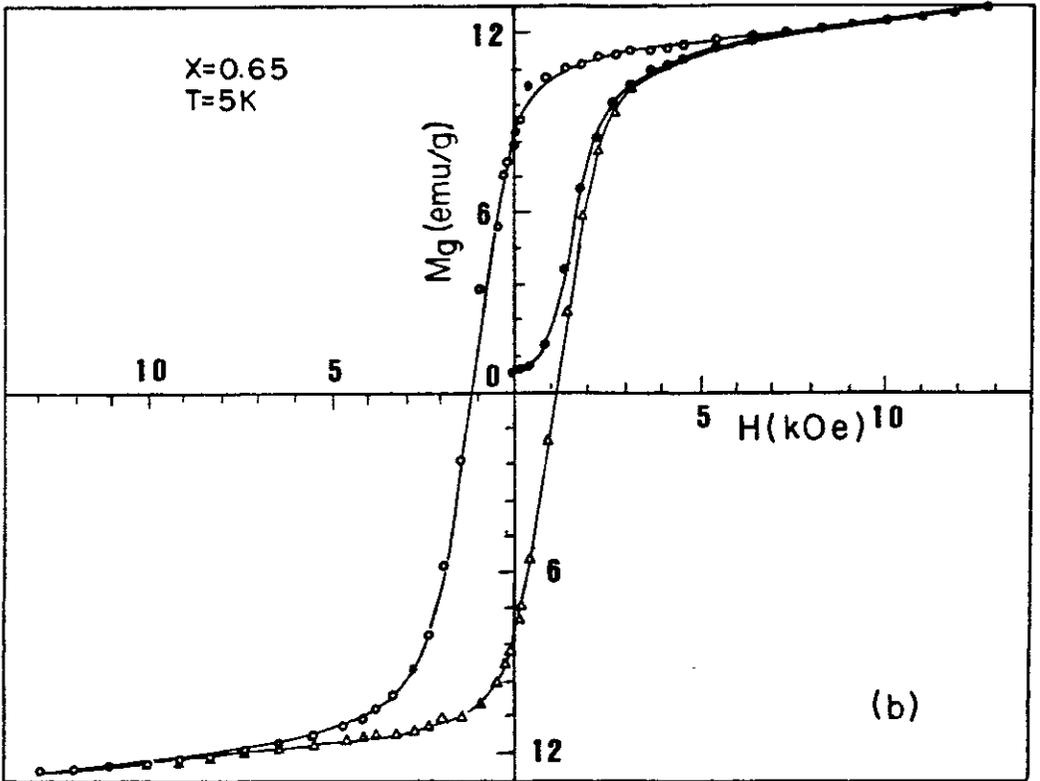
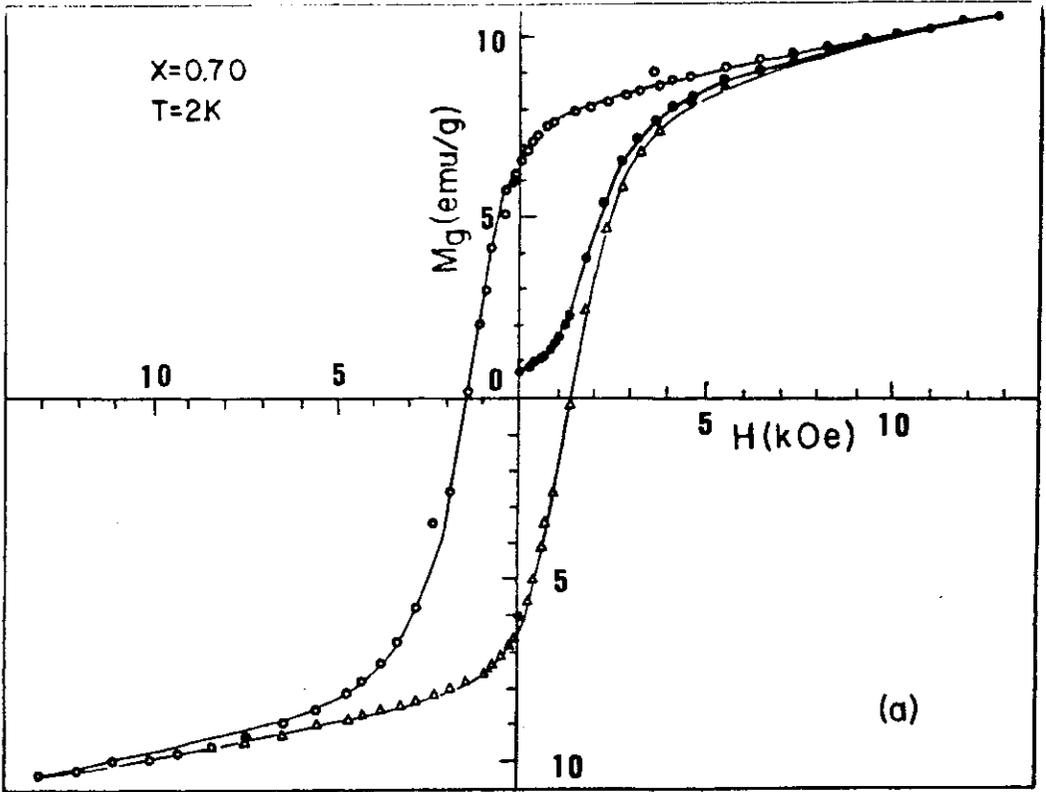


FIGURA 4.1.23 - Ciclo de histerese a baixas temperaturas.

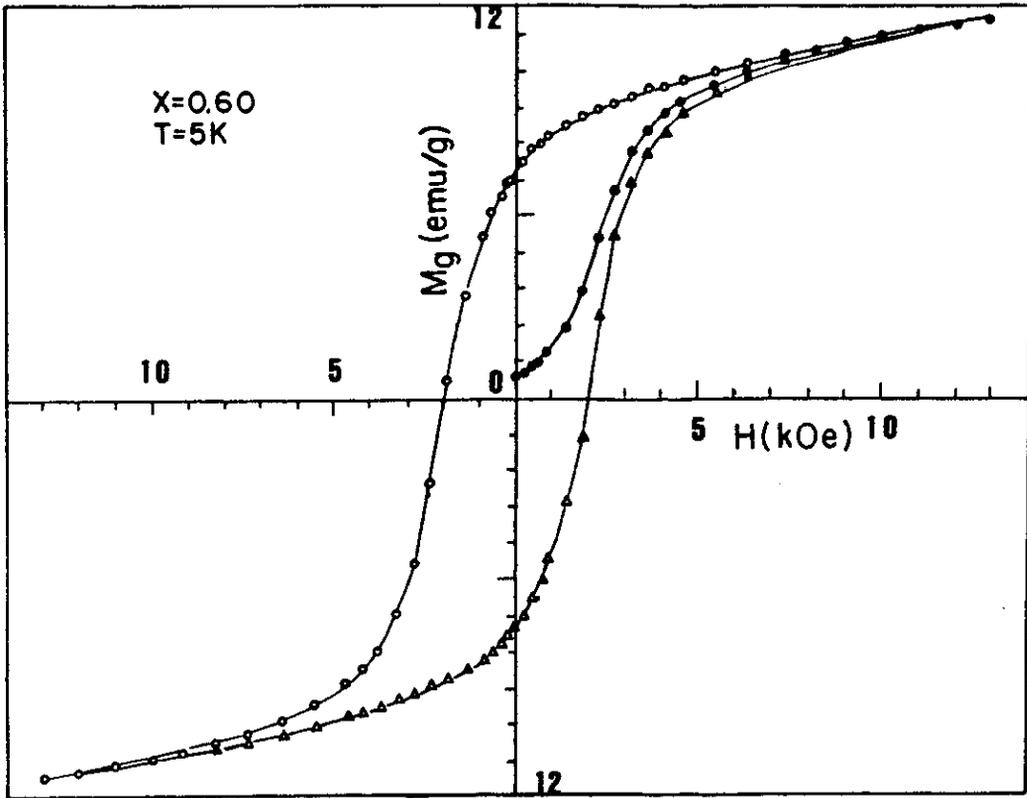


FIGURA 4.1.24 - Ciclo de histerese à baixa temperatura .

mente indetectável em $x = 0.82$. Nesta concentração podemos observar que a magnetização apresenta uma ligeira tendência à saturação.

Os ciclos de histerese para $x \leq 0.75$ realizados a $T = 5K$ (Figuras 22b a 24), apresentam também um comportamento tipo-S. Entretanto, observamos que, diferente dos sistemas anteriores, a curva ascendente (curva virgem) apresenta uma curvatura inicial positiva e uma magnetização remanente bem mais alta. A magnetização remanente que é de 3.5 emu/g em $x = 0.75$, aumenta até 7.3 emu/g em $x = 0.60$. Podemos observar também que a largura do ciclo de histerese que é de 1.2 kOe em $x=0.75$, aumenta gradativamente com o aumento de Fe, chegando a 4 kOe em $x = 0.60$. As medidas de ciclo de histerese realizadas com

amostras resfriadas com campo magnético externo aplicado de 13 kOe, não apresentam nenhuma diferença de comportamento das amostras resfriadas sem campo. Para $x = 0.78$ e 0.75 , realizamos o ciclo de histerese a $T = 4K$ com campo externo aplicado de 1.25 kOe. Os resultados destas medidas serão apresentados e discutidos posteriormente.

4.1.3.2.2 - Magnetização em Função do Campo (2-300K)

As medidas de $M \times H$, com campo ascendente até 13kOe, do sistema $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$ para $x \geq 0.60$ realizadas entre 2 e 300 K, estão apresentadas nas Figuras 25 a 37.

As curvas de $M \times H$ das amostras $x = 1$ ($CeAl_2$) e $x = 0.95$ (figuras 25 e 26), apresentam comportamentos semelhantes. A magnetização destas amostras aumenta linearmente com o campo aplicado (até 13 kOe) em toda a faixa de temperatura entre 2 e 300 K.

Aumentando a concentração de Fe ($x = 0.90$, Figura 27), o comportamento linear da magnetização somente é observado a altas temperaturas ($T = 300K$) e, em regiões de temperaturas intermediárias (10 a 80K), a curva $M \times H$ se apresenta curvada sem, entretanto, atingir a saturação. Outro fato que podemos constatar nestas medidas é que a temperaturas mais baixas ($T = 5.5K$), a magnetização apresenta um comportamento inicial diferente da região de temperaturas intermediárias.

As curvas de magnetização em função do campo das amostras $x = 0.88$ a 0.78 (figuras 28 a 33) apresentam o mesmo tipo de comportamento. A curva da magnetização destes compostos se apresenta curvada, sem entretanto atingir o limite de

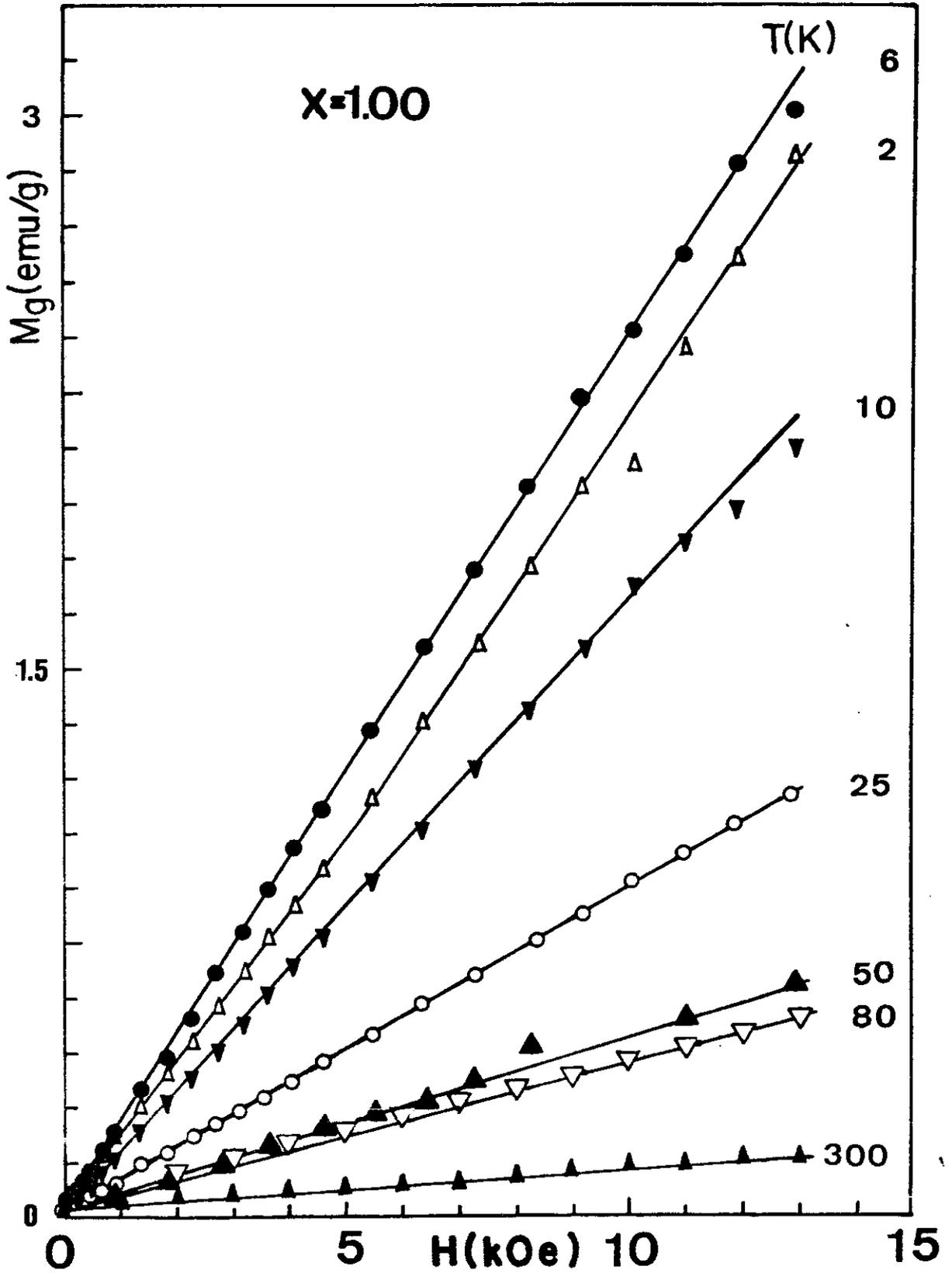


FIGURA 4.1.25 - Magnetização em função do campo (até 13kOe).

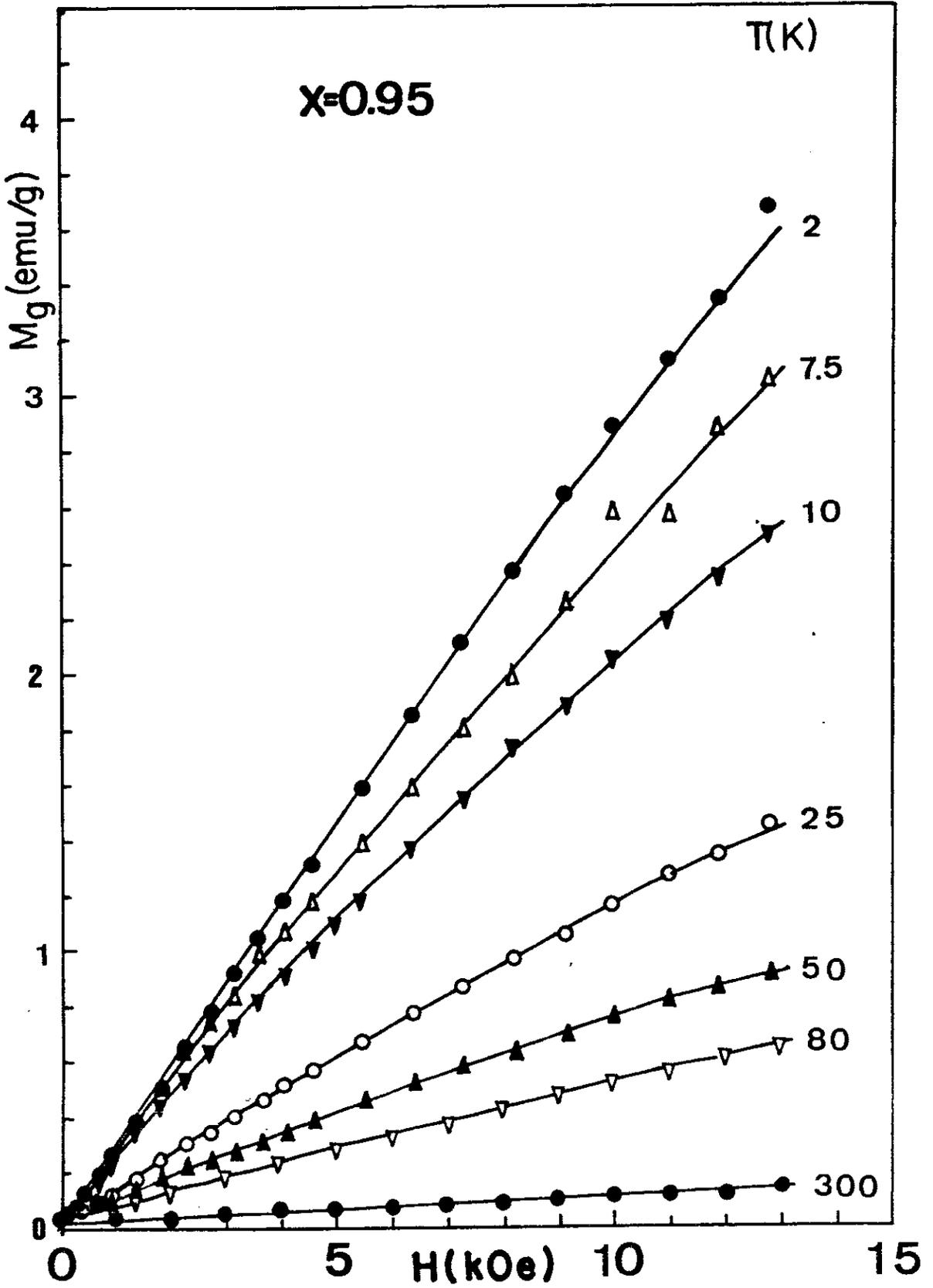


FIGURA 4.1.26 - Magnetização em função do campo (até 13kOe).

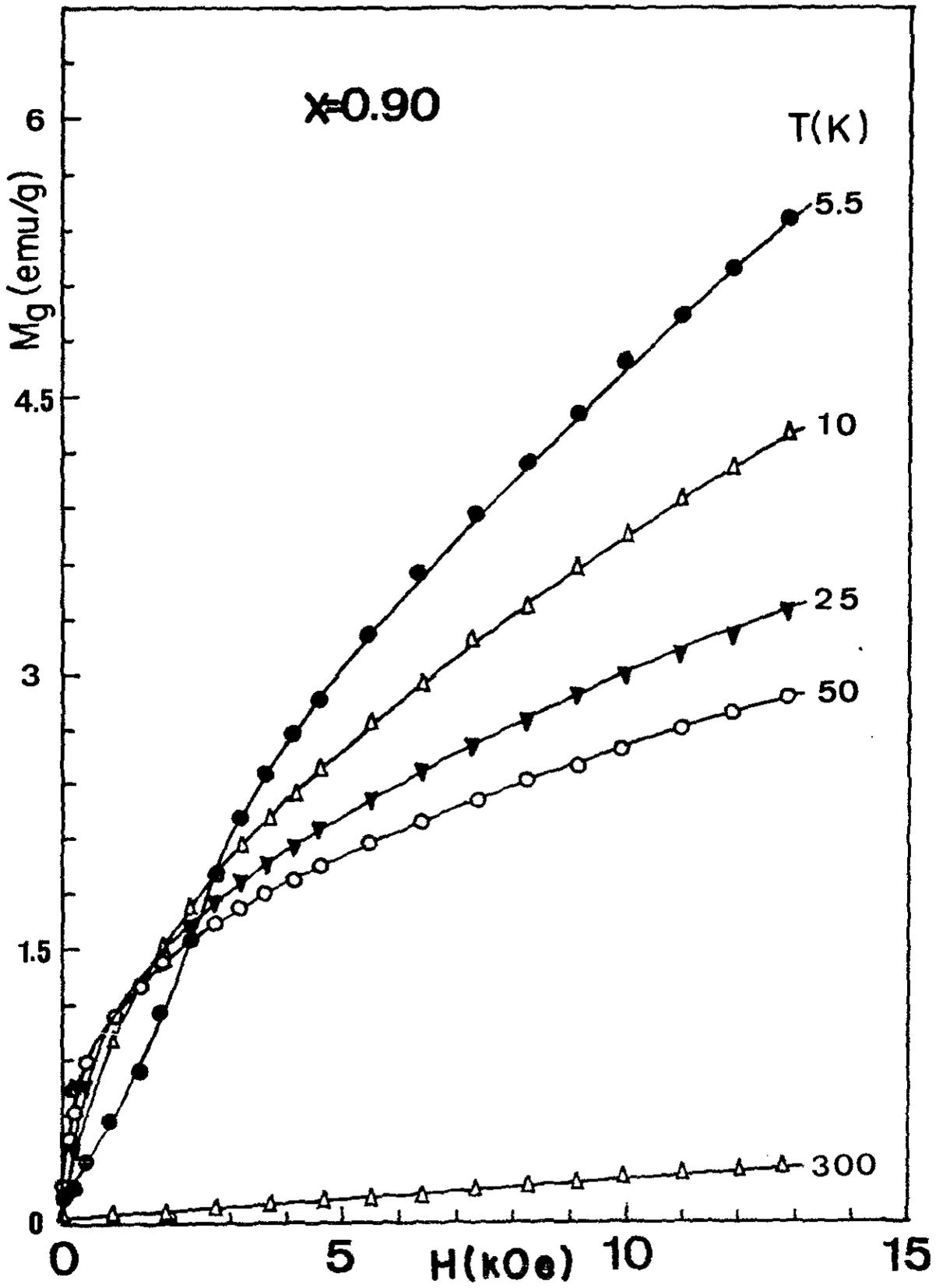


FIGURA 4.1.27 - Magnetização em função do campo (até 13kOe).

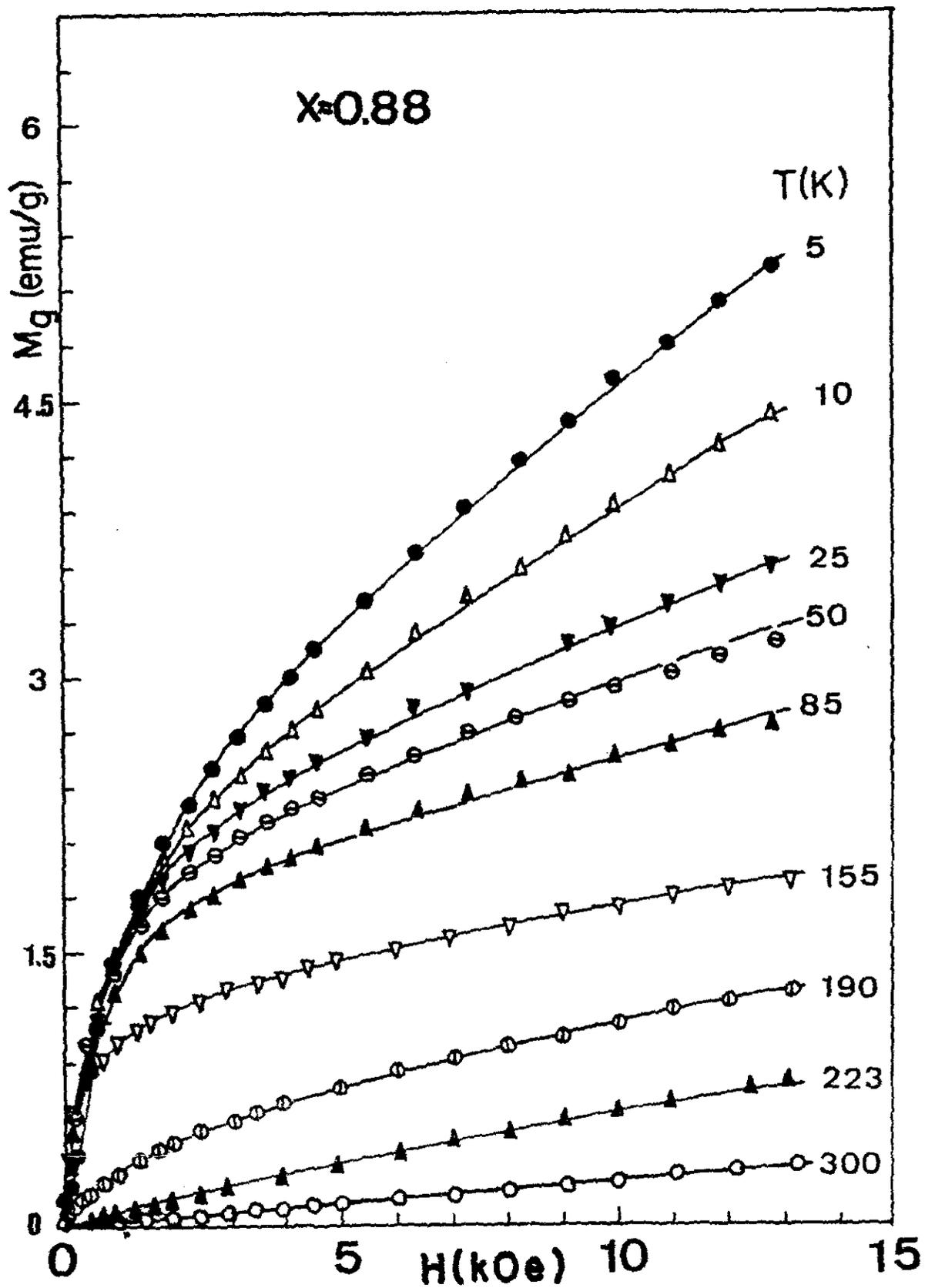


FIGURA 4.1.28 - Magnetização em função do campo (até 13kOe).

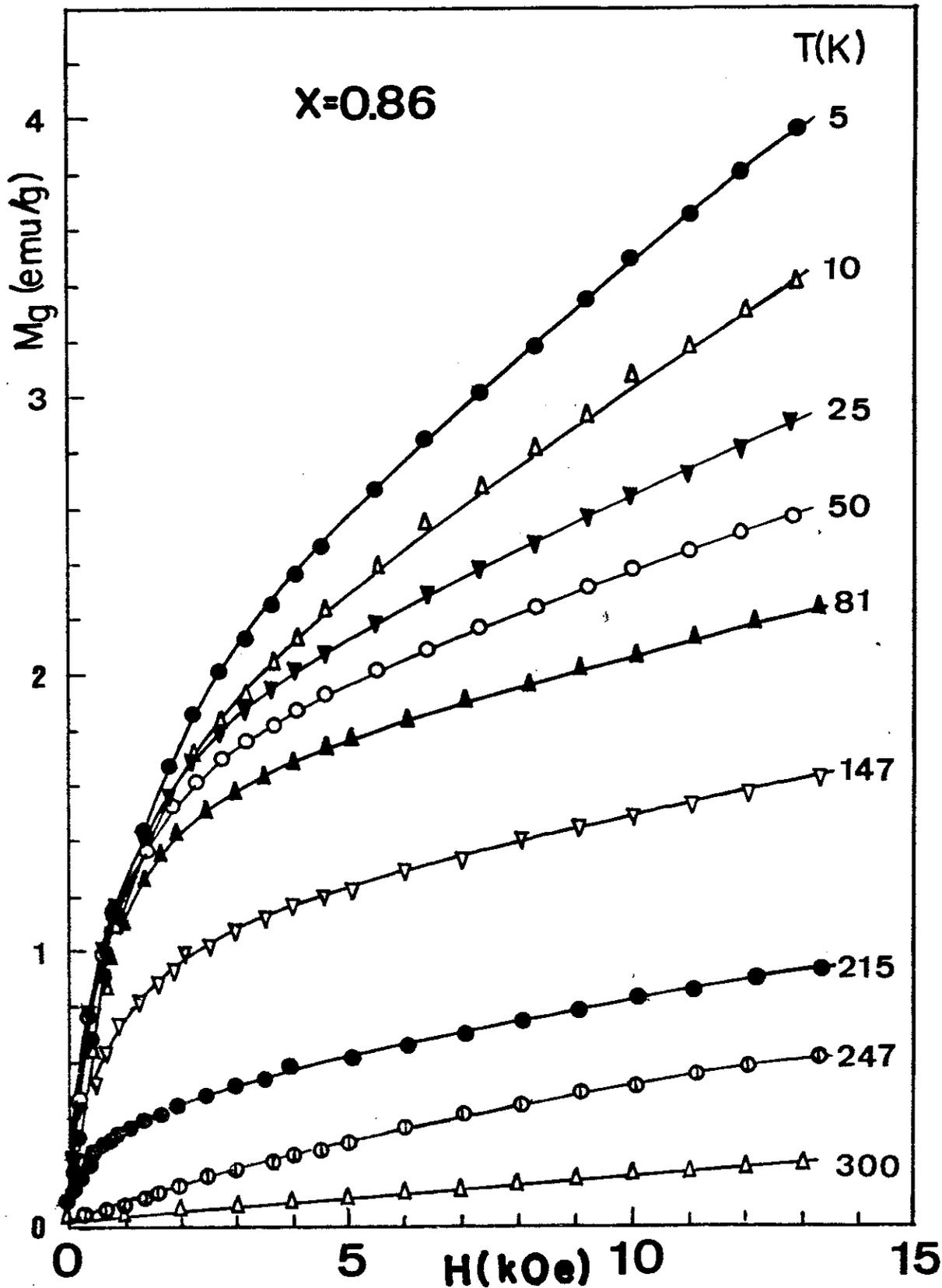


FIGURA 4.1.29 - Magnetização em função do campo (até 13kOe).

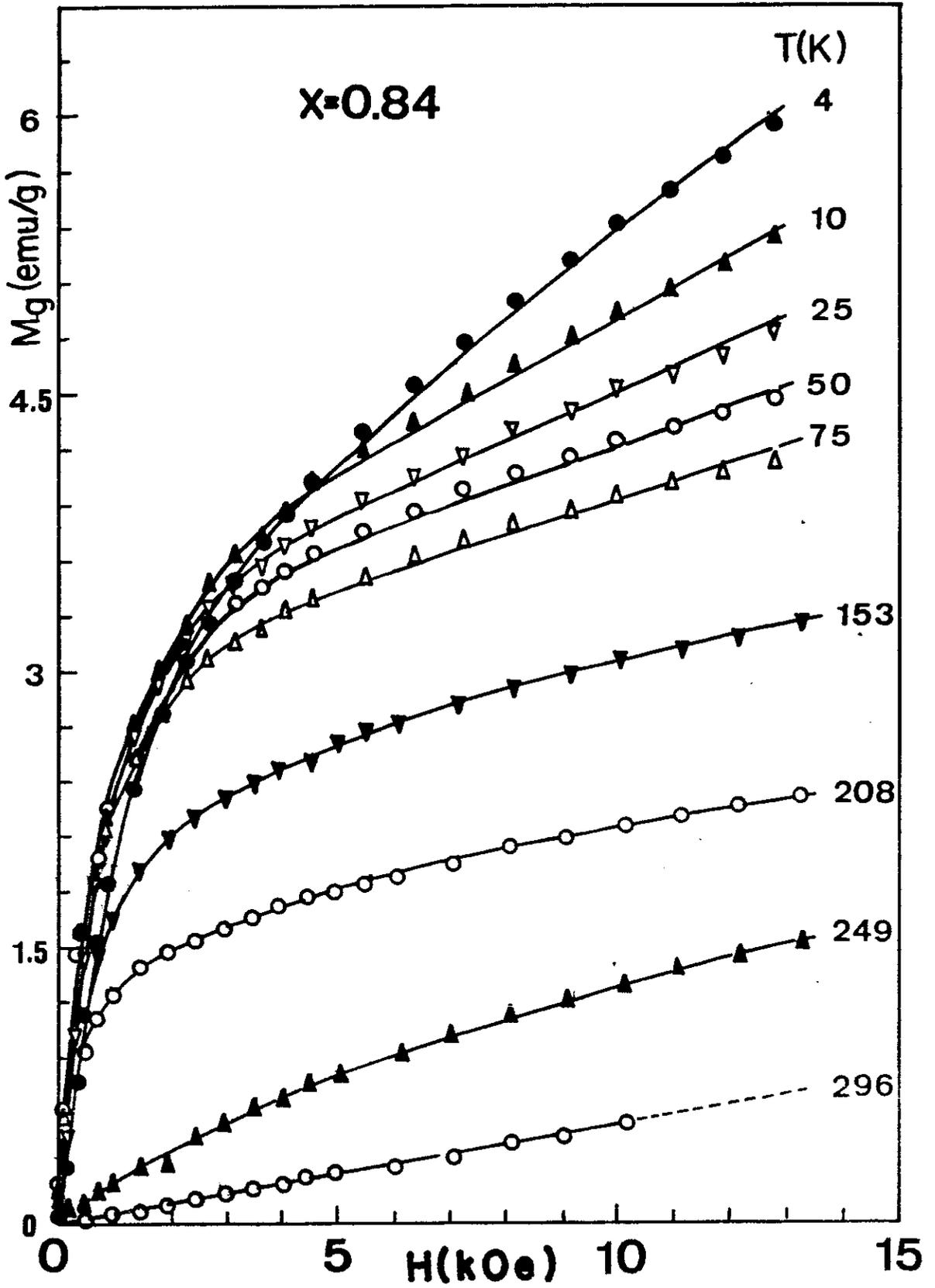


FIGURA 4.1.30 - Magnetização em função do campo (até 13kOe).

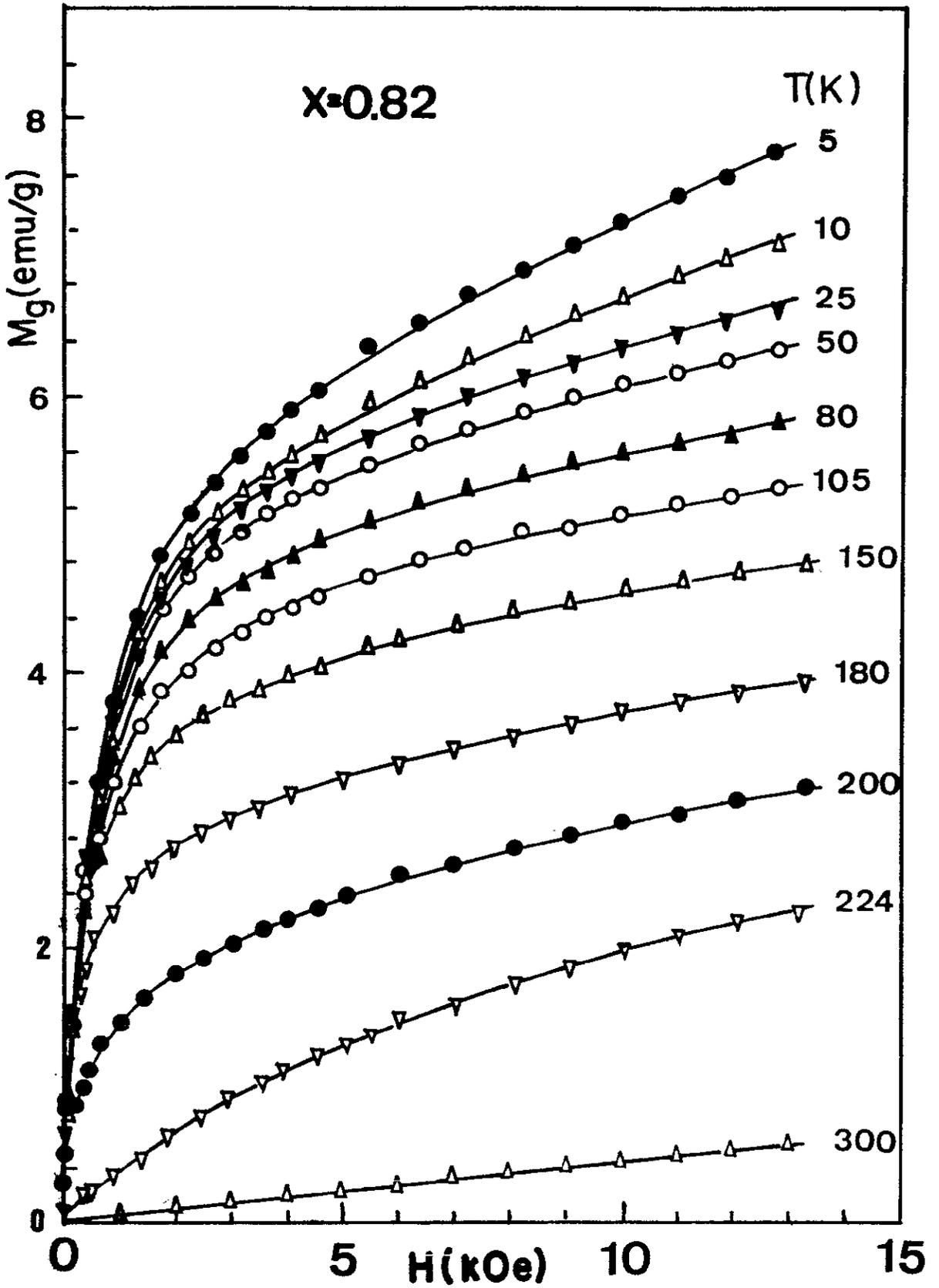


FIGURA 4.1.31 - Magnetização em função do campo (até 13kOe).

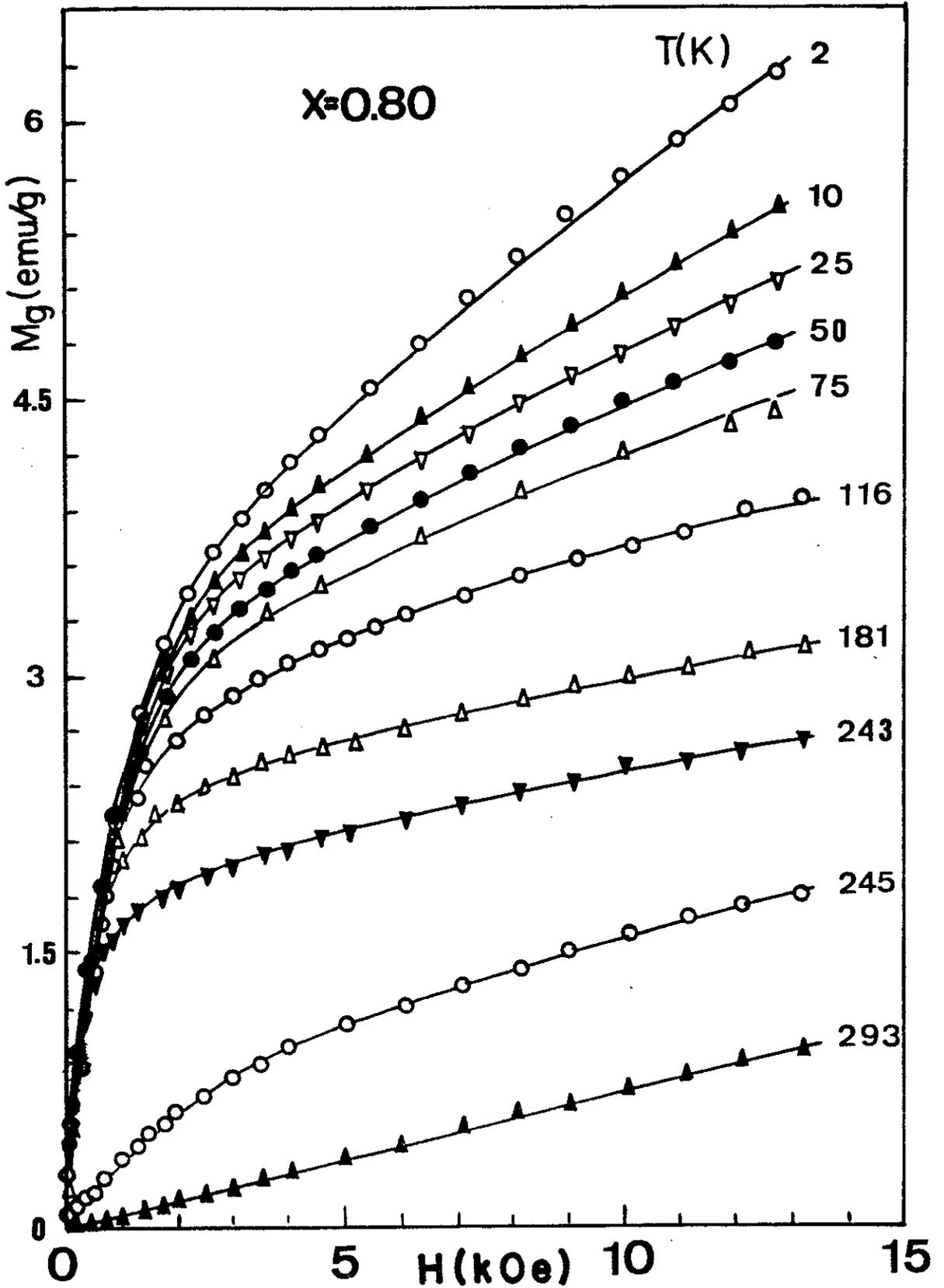


FIGURA 4.1.32 - Magnetização em função do campo (até 13kOe).

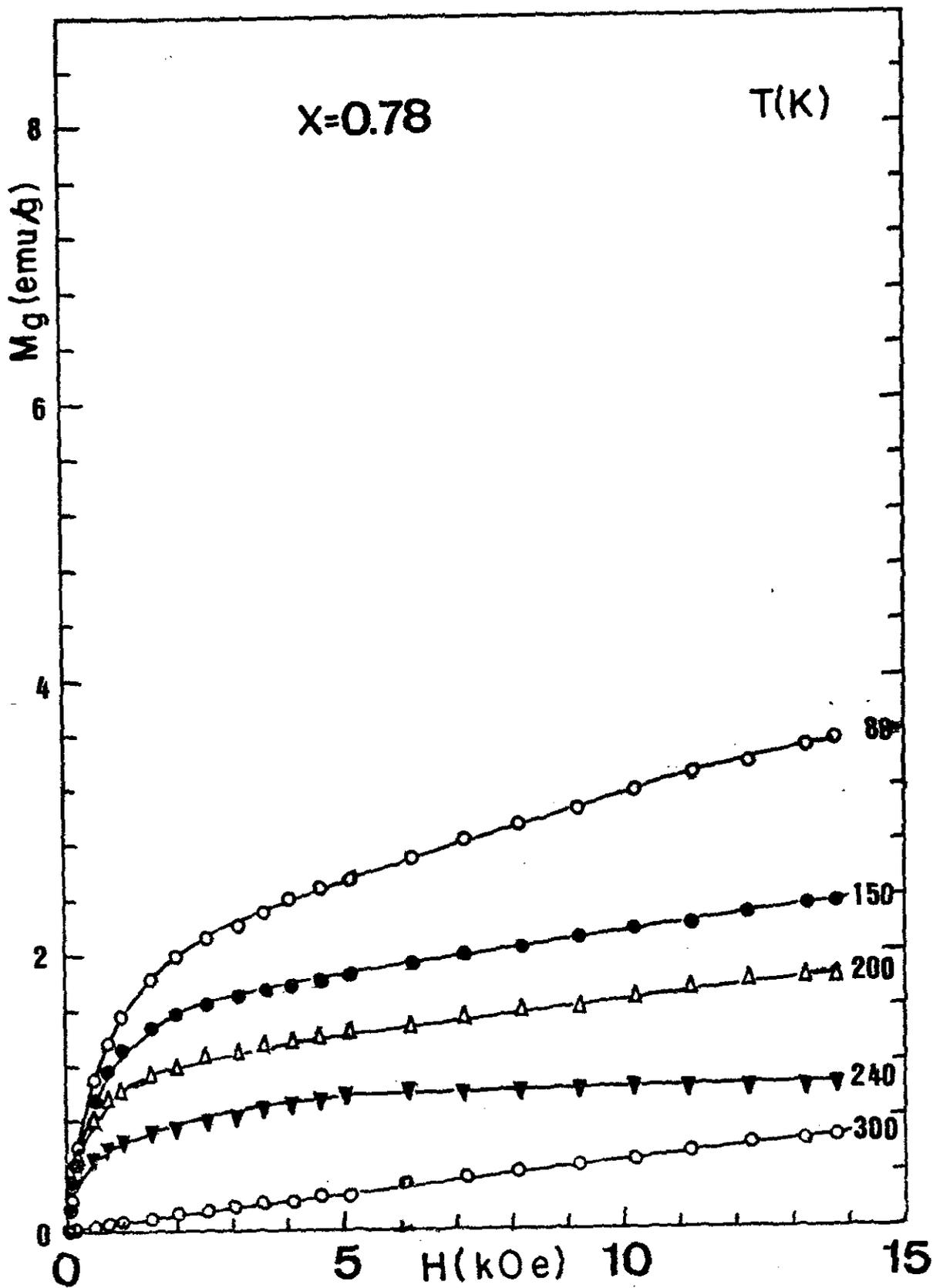


FIGURA 4.1.33 - Magnetização em função do campo (até 13 kOe).

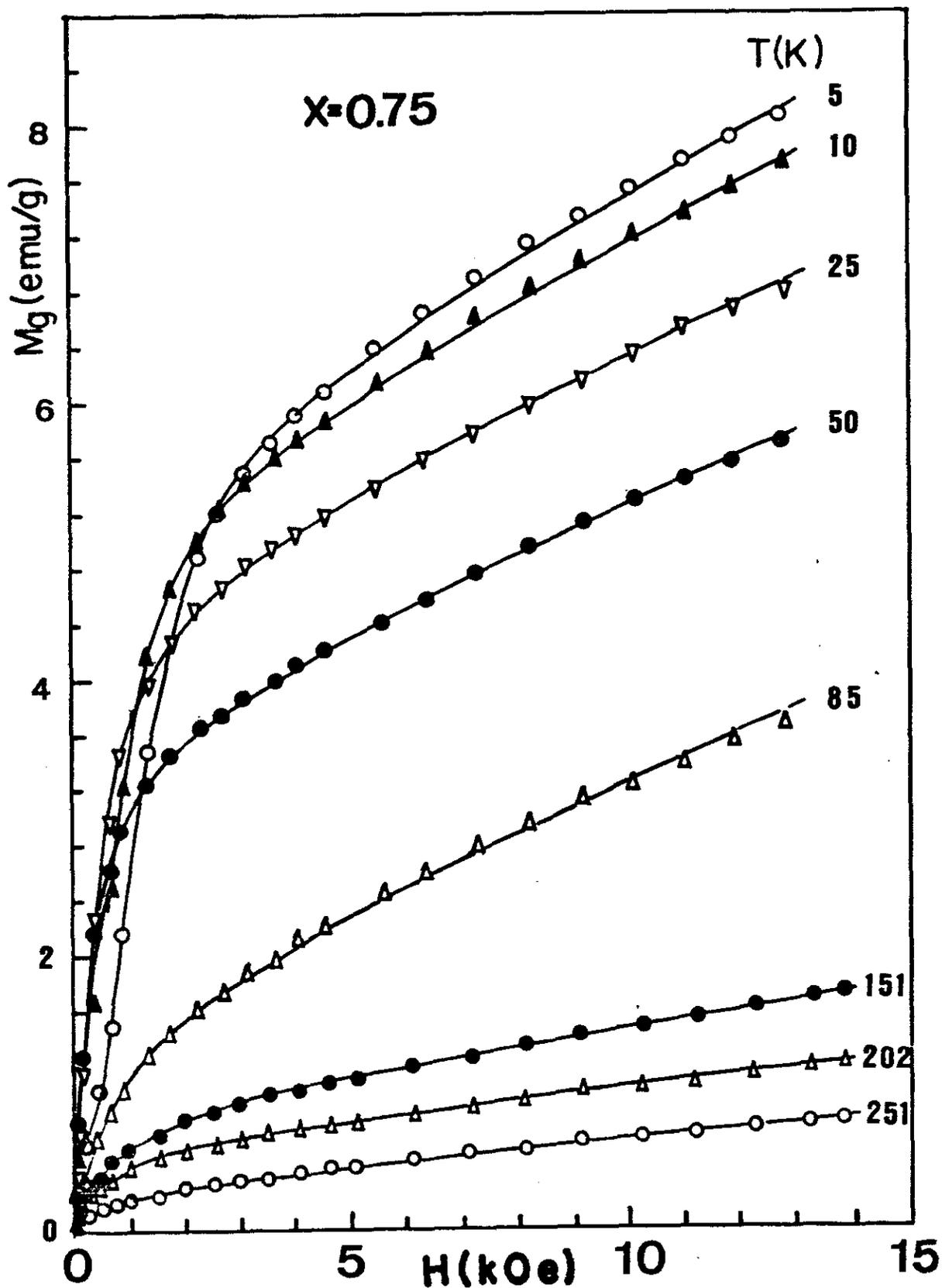


FIGURA 4.1.34 - Magnetizaç~ao em funç~ao do campo (at~e 13kOe).

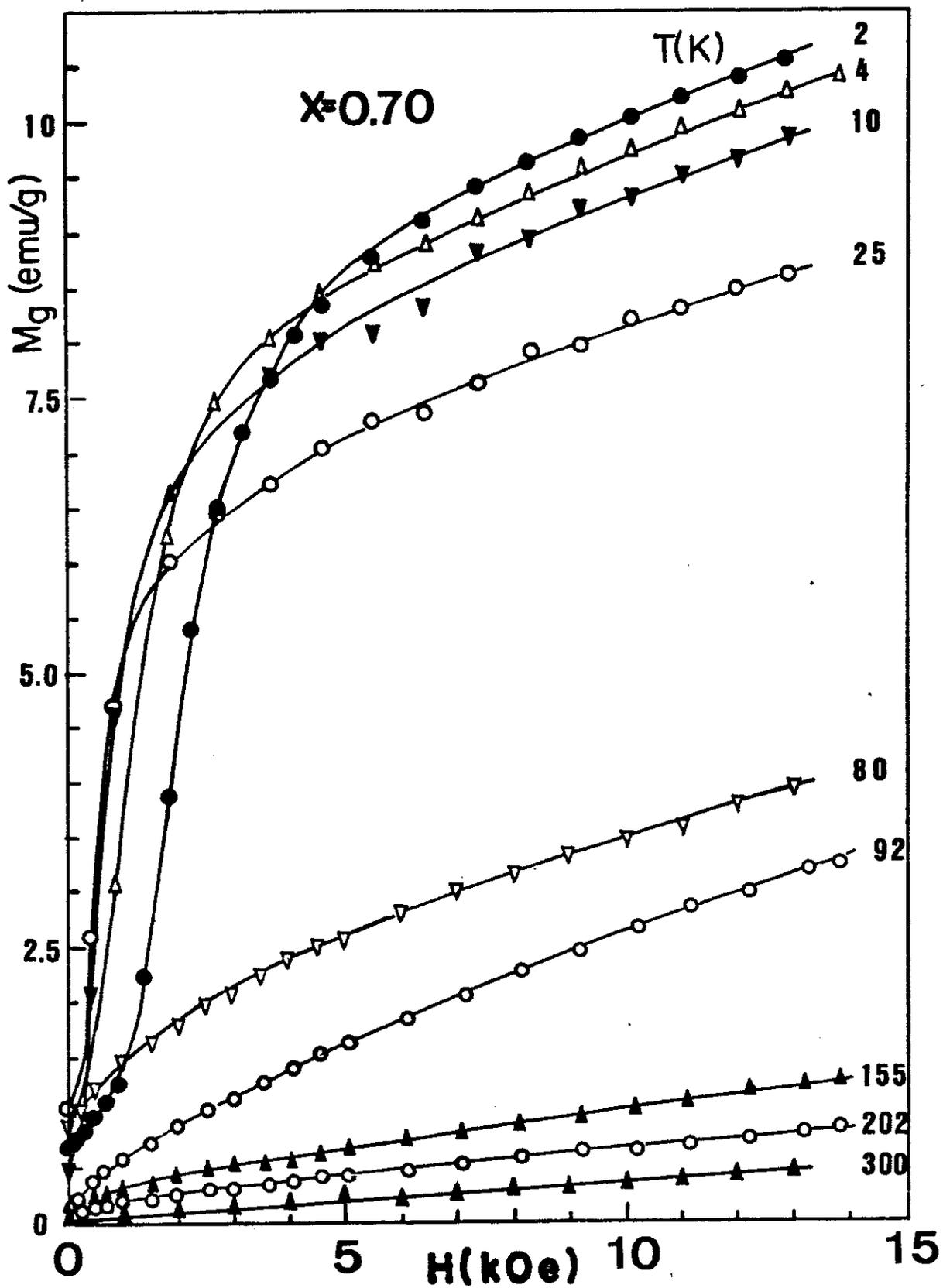


FIGURA 4.1.35 - Magnetização em função do campo (até 13kOe).

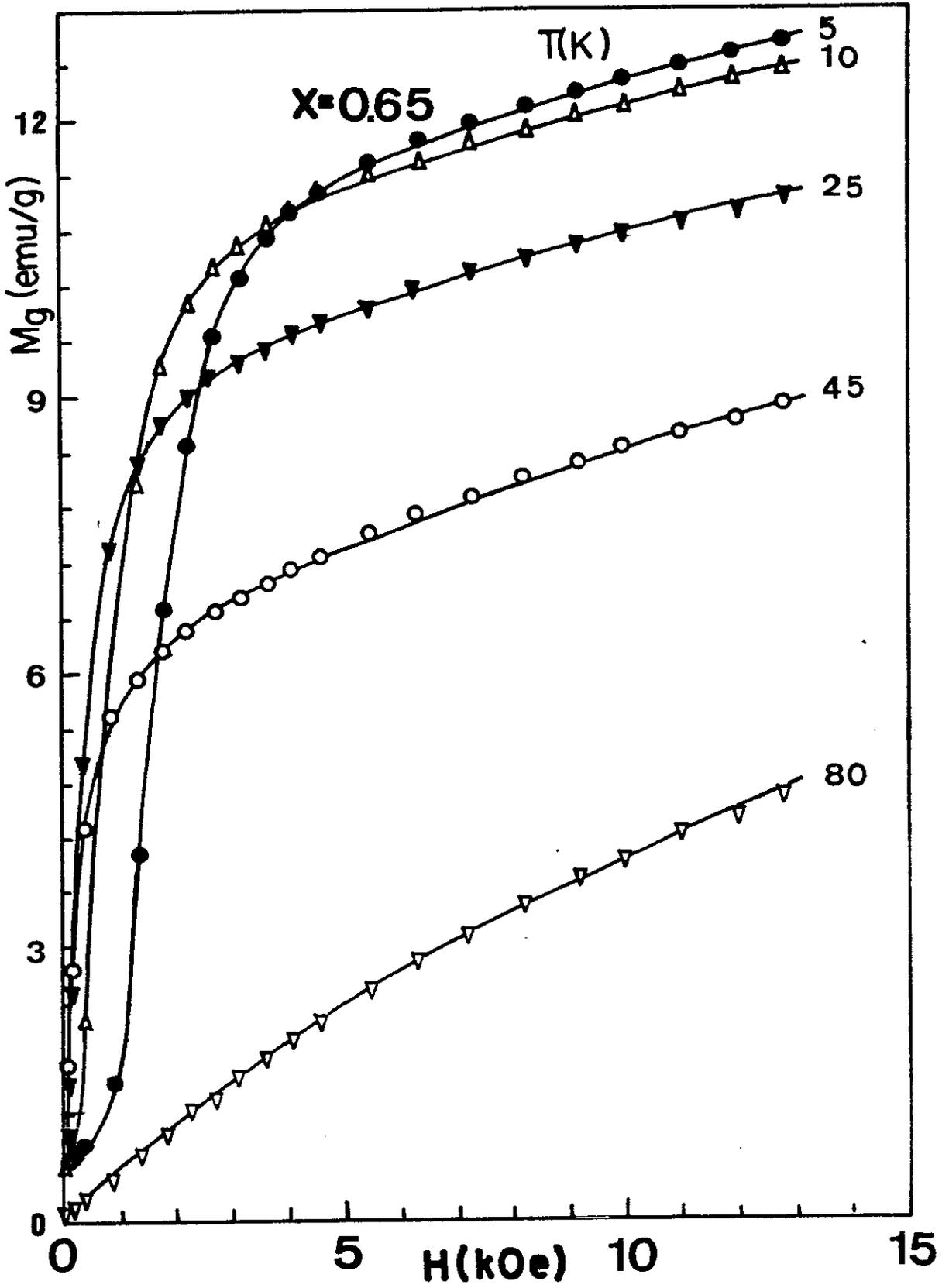


FIGURA 4.1.36 - Magnetização em função do campo (até 13kOe).

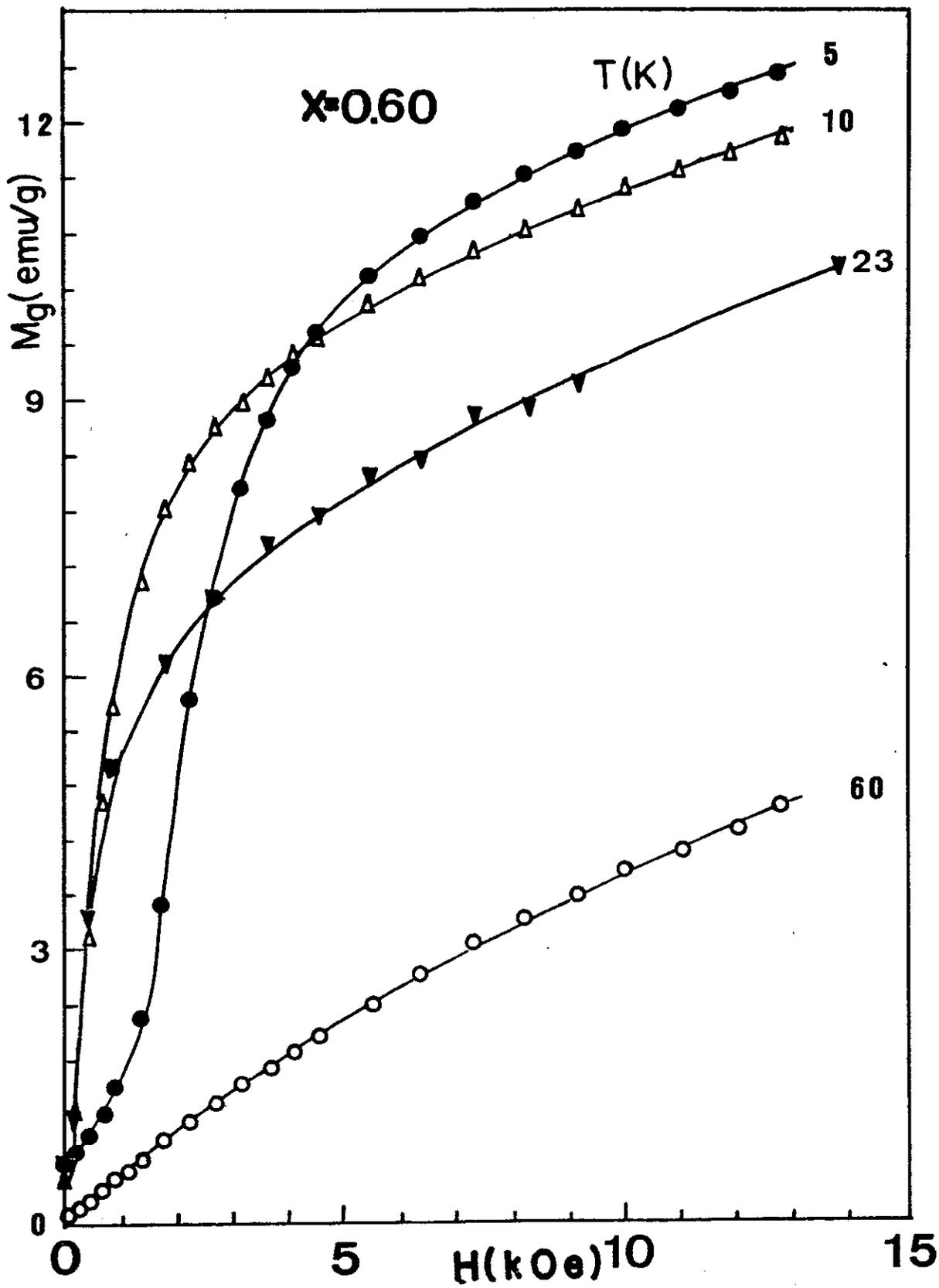


FIGURA 4.1.37 - Magnetização em função do campo (até 13kOe).

saturação. A magnetização destes compostos a $T = 300$ K apresenta um comportamento paramagnético.

Podemos observar que a magnetização em função do campo das amostras com maior concentração de Fe ($x \leq 0.75$, Figuras 34 a 37), apresenta um comportamento diferente, principalmente na região de campos baixos. Estes efeitos se tornam cada vez mais pronunciados à medida em que aumentamos a concentração de Fe.

4.1.3.2.3 - Magnetização em Função do Campo (Alto, $T = 4$ K)

As medidas de magnetização em função do campo de até 75 kOe, realizadas a $T = 4.2$ K com amostras resfriadas a campo zero do sistema $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$, para $x \geq 0.60$ estão representadas nas Figuras 38 e 39. Excetuando-se as amostras $x = 0.60$ e 0.65 , os resultados de $M \times H$ deste sistema estão apresentados em uma mesma escala. O primeiro fato que podemos observar é que em nenhuma destas concentrações a magnetização se apresenta totalmente saturada para estes campos de medidas. Entretanto, a curva de $M \times H$, que é praticamente linear com o campo em CeAl_2 , torna-se gradativamente curvada à medida que aumentamos a concentração de Fe. Nestas figuras estão também as curvas de magnetização versus $1/H$ para campos altos deste sistema para $0.60 \leq x \leq 0.86$. A linha reta representa uma extrapolação para um possível valor da magnetização de saturação.

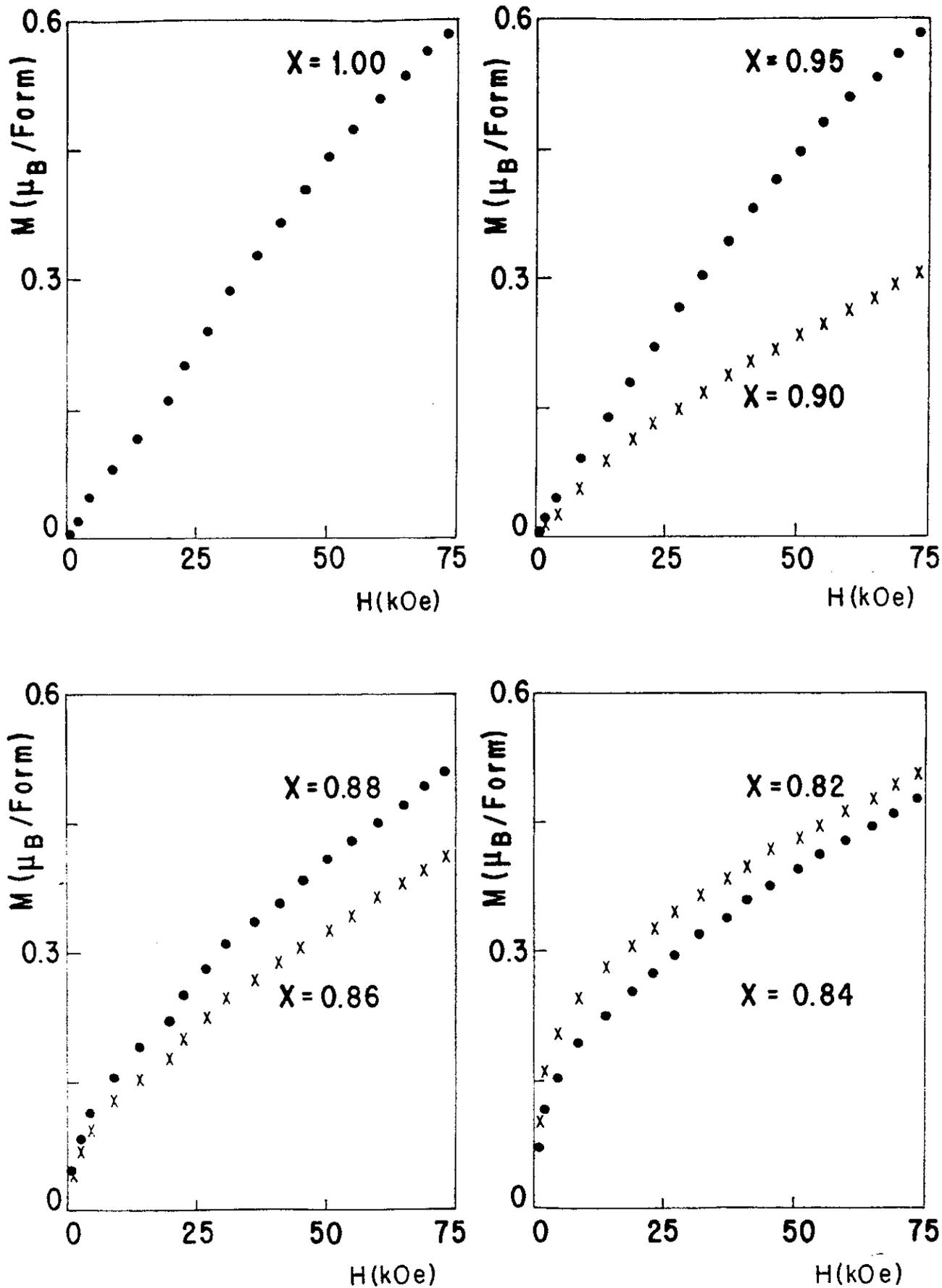


FIGURA 4.1.38 - Magnetização em função do campo (até 75 kOe).

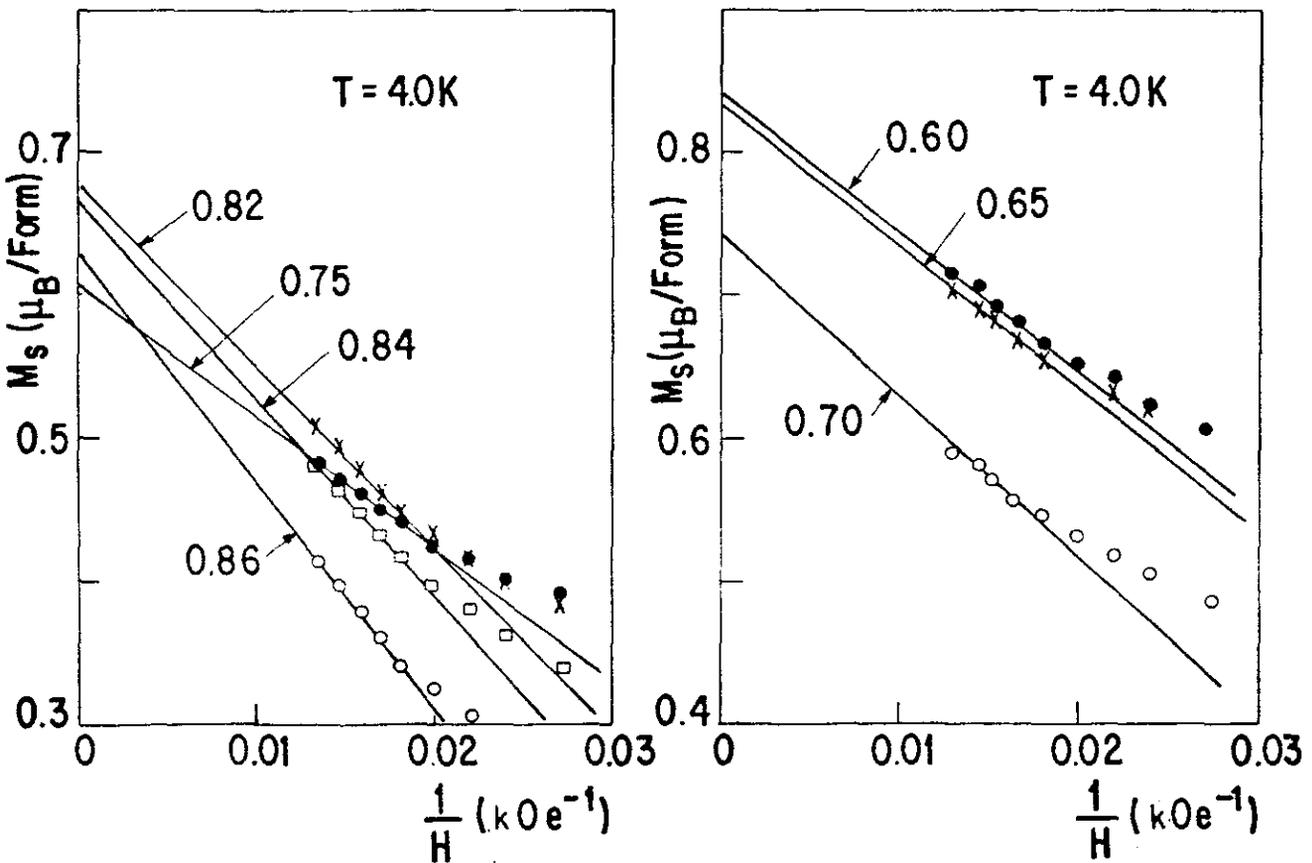
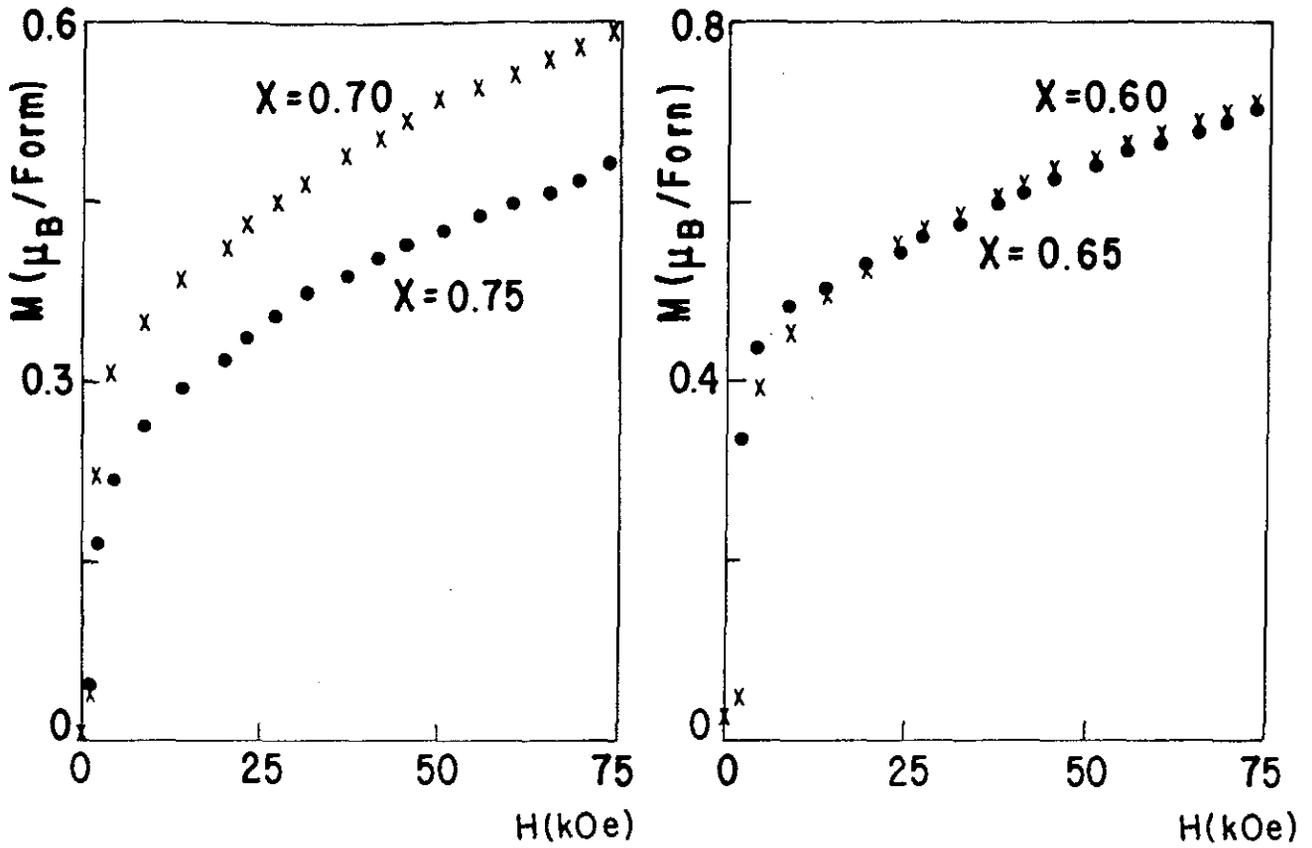


FIGURA 4.1.39 - Magnetização em função do campo (até 75 kOe) e magnetização de saturação versus $1/H$.

4.2 - ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

A discussão dos resultados experimentais do sistema $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$ para $x \geq 0.60$, apresentados na seção precedente, será feita em três regiões de concentração com características específicas. Dentro de cada região, os resultados de magnetometria e de resistividade elétrica serão analisados conjuntamente.

Inicialmente faremos a discussão da faixa de concentração ($0.90 < x \leq 1.0$) próxima ao extremo $CeAl_2$ (até 10% de Fe), onde os resultados apresentam um comportamento semelhante ao $CeAl_2$ e comportam, portanto, uma interpretação mais imediata (Região-I). A seguir faremos a discussão dos resultados da região intermediária de concentração ($0.80 \leq x < 0.90$) até 20% de Fe (Região-II). Posteriormente faremos a discussão da faixa de maior concentração ($0.60 \leq x \leq 0.78$), ou seja, até 40% de Fe (Região-III).

Finalmente, uma vez discutidos os resultados de magnetização e de resistividade elétrica, faremos uma análise geral do sistema $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$ em função da concentração.

4.2.1 - Região-I ($0.9 < x \leq 1$)

A curva da susceptibilidade magnética χ_g (M_g/H) em função da temperatura, do composto extremo da série estudada, $CeAl_2$ (Figura 4.1.11), apresenta um pico bastante estreito em torno de 4K, atribuído, segundo resultados previamente realizados de difração de neutrons à existência de uma transição anti

ferromagnética modulada.

Com a substituição de uma pequena quantidade de Al por Fe na matriz ordenada $CeAl_2$, podemos observar que o comportamento das curvas de $\rho \times T$ ou de $\chi_g \times T$ não se altera substancialmente. Especificamente no caso da magnetização, as curvas de $\chi_g \times T$ mostram que o pico na susceptibilidade próxima de T_N , embora diminua com a adição de Fe, ainda persiste (Tabela 1).

TABELA 4.2.1 - T_N e $\chi_g(T_N)$ do sistema $Ce(Fe,Al)_2$. T_N , obtida através do máximo de $d\chi/dT$.

x	T_N (k)	$\chi_g(T_N) \times 10^{-3}$ emu/g
1	3.5 ± 0.35	0.28
0.96	3.0 ± 0.4	0.34
0.95	2.5 ± 0.4	0.4
0.90	< 2	

Uma extrapolação simples da temperatura de Néel T_N , obtida através do máximo de $d\chi/dT$, indica que a concentração crítica onde a temperatura de Néel tenderia a zero situa-se entre 15 e 20% de Fe. Nesta tabela, podemos ainda observar que nesta faixa de concentração o valor absoluto da susceptibilidade magnética ($\chi_g(T_N)$), aumenta com a concentração de Fe, para um mesmo campo aplicado. Os resultados nesta faixa de concentração indicam que o sistema mantém as mesmas propriedades magnéticas do composto extremo $CeAl_2$, o efeito Kondo e a estrutura antiferromagnética.

Antes de iniciar a discussão dos resultados de $M \times T$

encontrados nesta faixa de concentração, vamos apresentar a classificação de sistemas Kondo concentrados (SKC), segundo alguns parâmetros envolvidos, e situar o composto $CeAl_2$ dentro desta classificação. A seguir, vamos apresentar a interpretação dos resultados de B. Barbara et al. (48,49) sobre o comportamento magnético do $CeAl_2$ sob pressão. Posteriormente, faremos um paralelo entre a interpretação dos resultados de B. Barbara e os nossos resultados de $Ce(Fe,Al)_2$ na Região-I.

O comportamento magnético dos sistemas Kondo a baixas temperaturas é governado por duas interações competitivas: o efeito Kondo e a interação RKKY. Neste sistema, a temperatura magnética T_M (T_N ou T_C) é resultante da competição entre a temperatura de interação RKKY dada por $T_{RKKY} \propto J^2/W$ (W é a largura de banda de condução sd, e J é a constante de troca), e a temperatura Kondo descrita por $T_K \propto \exp[-1/g(E_F)J]$, ($g(E_F)$ é a densidade de estados no nível de Fermi). Assim, os compostos intermetálicos de terras raras podem ser classificados segundo os valores de J/W (Figura 1).

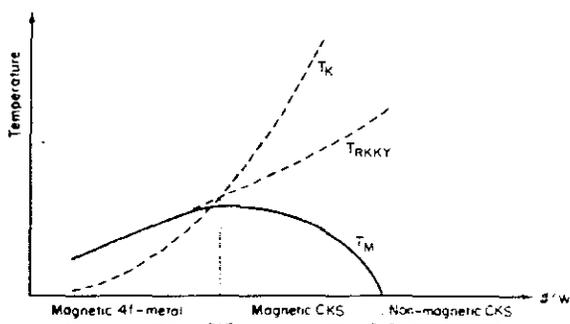


FIGURA 4.2.1 - Classificação de Sistema Kondo Concentrado (SKC) pela relação entre duas temperaturas características T_K e T_{RKKY} . T_M é a temperatura de transição.

Os compostos com alto valor de J e $T_K \gg T_{RKKY}$, como no $CeAl_3$, são denominados sistemas Kondo concentrados (SKC) – não-magnéticos, enquanto que os compostos que apresentam interação RKKY predominante são magnéticos e denominados metais 4f-magnéticos. A situação

intermediária, onde $T_K \geq T_{RKKY}$ e $T_M \neq 0$ corresponde à formação de um estado fundamental magnético e os sistemas são chamados de SKC-magnéticos. Nestes sistemas, a temperatura magnética T_M se apresenta modificada por causa da compensação Kondo. Um exemplo típico de SKC-magnético é o $CeAl_2$ que possui temperatura de Néel $T \sim 4K$ e temperatura Kondo $T_K \sim 7K$. Medidas de magnetização no $CeAl_2$ indicam que este composto apresenta uma diminuição na temperatura de Néel à medida que o submetemos a uma pressão hidrostática e, acima de 65kbar, o íon Ce sofre uma transição para um estado não magnético (ou valência intermediária). Assim, a diminuição de T_N e a conseqüente transição para o estado não magnético do SKC-magnético $CeAl_2$ devido à pressão está associada com o aumento de (J/W) . Segundo B. Barbara et al., a diminuição de T_N ou, equivalentemente, o aumento de T_K com a pressão, é conseqüência tanto do aumento da densidade de estados $g(E_F)$ no nível de Fermi, quanto do aumento do acoplamento de troca J . O aumento de J é causado pelo aumento da mistura do nível 4f com os estados da banda de condução, enquanto que a densidade de estados aumenta com a pressão devido à diminuição de volume útil para os elétrons de condução. Da mesma forma poderíamos interpretar a diminuição da temperatura de Néel encontrada no nosso sistema (Região-I), utilizando o mesmo argumento proposto por B. Barbara et al.. Neste caso, a pressão química exercida pela adição de Fe equivaleria à pressão hidrostática aplicada no caso do $CeAl_2$. Para verificar a validade destas asserções, utilizaremos os resultados de variação relativa de volume com a pressão do composto $CeAl_2$, e confrontaremos com os resultados da variação relati-

va de volume com a adição de Fe no sistema $Ce(Fe,Al)_2$ (Figura 2). Nesta figura, coincidimos propositadamente na abcissa os dois parâmetros críticos equivalentes: pressão e concentração, onde $T_N \rightarrow 0$, representada pela linha vertical tracejada.

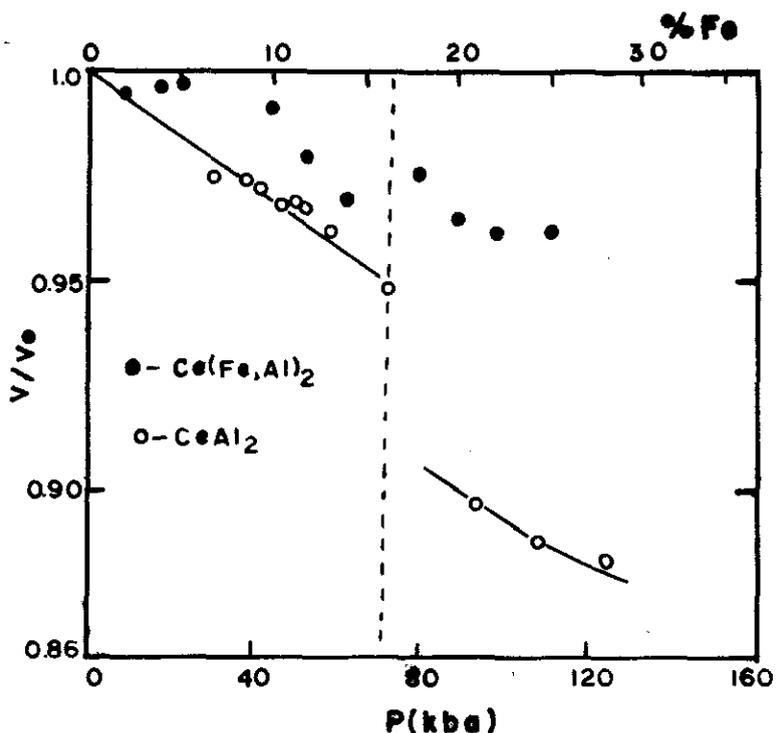


FIGURA 4.2.2 - Volume atômico normalizado do composto $CeAl_2$ em função da pressão, Ref. (158), e do sistema $Ce(Fe,Al)_2$.

Podemos observar que, comparativamente, a variação relativa do volume nesta linha do composto $CeAl_2$ é cerca de 3 vezes maior que no sistema $Ce(Fe,Al)_2$. A variação de aproximadamente 3% no volume referente a 17% de Fe, onde $T_N \rightarrow 0$ no sistema $Ce(Fe,Al)_2$, corresponde a 40kbar. Portanto, diferente da hipótese proposta por B. Barbara et al., a substituição de Al por Fe não poderia provocar uma mudança significativa em J devido ao aumento da mistura sf, conseqüente da pressão química exercida. Da mesma forma, a variação de 3% no volume não produz mudança sensível na densidade de estados, devido à di-

minuição de volume útil para os elétrons de condução. Estes dados sugerem que no sistema $Ce(Fe,Al)_2$ a diminuição de T_N com a adição de Fe, é consequência de uma grande mudança na estrutura eletrônica. O argumento da variação de $g(E_F)$ com a substituição de Al por Fe é totalmente coerente com o alto valor da resistividade residual encontrado, por exemplo, na amostra com 10% de Fe.

As medidas de resistividade elétrica em função da temperatura (1.5-300K) do sistema $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$ até 10% de Fe (Região-I) apresentam qualitativamente o mesmo tipo de comportamento do extremo $CeAl_2$. A temperatura do máximo (T_{max}) e do mínimo (T_{min}) na curva $\rho \times T$ praticamente permanece inalterada (Tabela 2). No entanto, a resistividade total se desloca gradativamente para valores mais altos à medida que adicionamos Fe. Consequentemente a resistividade residual ρ_0 , tomada a $T = 1.5K$, aumenta excessivamente com a concentração de Fe, chegando a $110 \mu\Omega \text{ cm}$ em $x = 0.90$. Este aumento não pode ser explicado pelo simples efeito de espalhamento de potencial Coulombiano devido à substituição de Fe no composto ordenado $CeAl_2$.

TABELA 4.2.2 - Temperaturas de máximos e mínimos, obtidas das curvas de resistividade elétrica em função da temperatura do sistema $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$.

x	T_{max} (K)	T_{min} (K)
1	6 ± 1	14 ± 1
0.95	6 ± 1	16 ± 1
0.90	6 ± 1	19 ± 1

A substituição de Al(sp) por Fe(3d) não tem apenas o efeito de

simples diluição, mas provoca uma mudança na estrutura eletrônica do composto original CeAl_2 . Portanto, é necessário assumir que este aumento excessivo na resistividade residual é consequência de uma mudança na densidade de estados no nível de Fermi.

O comportamento da resistividade em T^3 devido à ocorrência de Fermions pesados encontrado no composto CeAl_2 (vide Capítulo 1), e provavelmente, presente nas outras concentrações com Fe, não pode ser observado, uma vez que os efeitos de coerência aparecem em $T < 2\text{K}$, temperaturas não atingíveis em nosso criostato de medida. Estes efeitos também ocultam a existência de qualquer anomalia em T_N nas curvas de $\rho \times T$ ou $d\rho/dT$.

Vimos no Capítulo 1, Seção 1.2.2, que os SKC-magnéticos como o CeAl_2 , apresentam competição entre a interação RKKY e o efeito Kondo, a qual impossibilita a obtenção direta da temperatura Kondo nestes sistemas. Entretanto, como a resistividade magnética se comporta como $-\ln T$, nesta faixa de temperatura, podemos supor que a temperatura do mínimo (T_{\min}) da curva $\rho \times T$ está conectada com T_K , ou seja, quanto maior a T_{\min} maior a temperatura Kondo. Baseado nesta hipótese, concluímos que a T_K (vide T_{\min} na Tabela 2) aumenta com a adição de Fe nesta faixa de concentração. O aumento de T_{\min} continua para concentrações maiores de Fe (Região-II), indicando que o efeito Kondo ainda pode persistir.

A descrição teórica da resistividade magnética em função da temperatura do composto CeAl_2 foi realizada por B. Cornut e B. Coqblin (56). Segundo estes autores, levando-se em

conta o efeito combinado de campo cristalino e efeito Kondo, a resistividade magnética ρ_{mag} apresenta um comportamento $-\ln T$. Embora experimentalmente o método da obtenção da resistividade magnética seja controverso, uma vez que depende do composto de referência para a extração do espalhamento devido aos fonons, a equação (2.1.36) frequentemente tem sido utilizada para descrever o composto CeAl_2 . A resistividade magnética, assim obtida, apresenta um comportamento em $\ln T$ a baixas temperaturas ($KT \ll \Delta$) e a altas temperaturas ($KT > \Delta$) produzindo um máximo em torno de Δ (vide Capítulo 1, Seção 1.2.2).

A resistividade magnética do sistema $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$, Região-I, utilizando LaAl_2 como composto de referência está apresentada na Figura 3. Coerentes com os dados experimentais encontrados em outros sistemas, podemos observar que para $x = 1$ a resistividade apresenta um máximo em torno de 67K, e um comportamento $\ln T$ a altas temperaturas. Para $x = 0.95$, a curva ρ_{mag} versus $\ln T$ apresenta qualitativamente o mesmo comportamento do extremo CeAl_2 . Entretanto, tanto a altura do máximo, quanto a temperatura onde ocorre o máximo, diminui em relação ao CeAl_2 . Para $x = 0.90$, a curva ρ_{mag} versus $\ln T$ apresenta um comportamento linear a altas temperaturas, entretanto, o máximo (em torno de 35K) praticamente desaparece nesta concentração.

Em resumo, os resultados das medidas de magnetização e de resistividade elétrica, indicam que a substituição de até 10% de Al por Fe no sistema CeAl_2 produz uma grande mudança na densidade de estados provocando, conseqüentemente, um aumento excessivo na resistividade elétrica e uma diminuição na tempe-

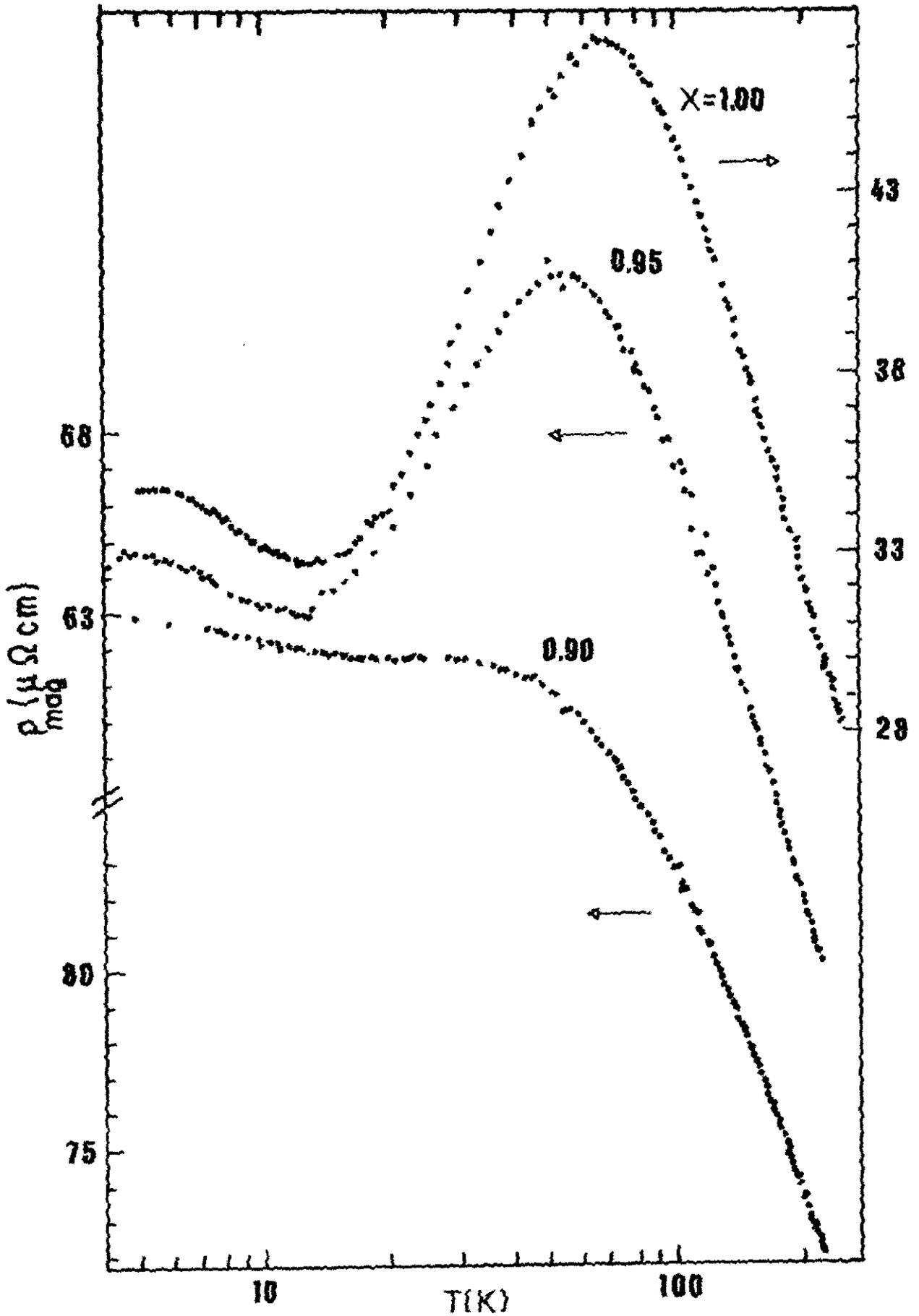


FIGURA 4.2.3 - Resistividade magnética do sistema $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ em função da temperatura.

ratura de ordenamento (aumento de T_K); permanecem, no entanto, as características de efeito Kondo e de antiferromagnetismo. Este resultado indica que a pressão química negativa exercida pela adição de Fe, neste caso, desempenha um papel diferente da pressão hidrostática externa aplicada no $CeAl_2$.

Como os resultados de magnetização e de resistividade elétrica nesta faixa de concentração indicam que o sistema mantém as mesmas propriedades do composto extremo $CeAl_2$, assumiremos da mesma maneira que a susceptibilidade magnética pode ser descrita pelo aparecimento de um pico na susceptibilidade da banda de condução $\chi_c(q)$ em $q = \pi/a + \epsilon$, devido a "nesting" da superfície de Fermi, ou seja, podemos descrever o comportamento magnético desta faixa de concentração, fazendo uma interpolação linear entre o composto extremo $CeAl_2$ e $x = x_c$ de aparecimento de ordem magnética, induzida pelo momento do Ce. A susceptibilidade da banda de condução, para esta região pode, então, ser descrita por:

$$\chi_c(q, x) = (1-x)(x-x_c)\chi(q)\delta qQ + x\chi(0)\delta q0 \quad . \quad (4.2.1)$$

Devido à complexidade envolvida no extremo $CeAl_2$, os resultados das curvas de magnetização em função do campo aplicado a baixas temperaturas não apresentam uma interpretação imediata. A altas temperaturas, entretanto, o comportamento das curvas de M versus H é de um sistema paramagnético.

4.2.2 - Região-II ($0.80 \leq x < 0.90$)

As medidas de magnetização em função da temperatura (até 300K) do sistema $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$ realizadas nas amostras da Região-II (Figura 4.1.13 e 4.1.16), apresentam qualitativamente entre si, o mesmo tipo de comportamento. A curva χ_g versus T apresenta um máximo bastante largo em temperaturas intermediárias (T_{max} de χ_g) para medidas realizadas em amostras resfriadas a campo zero (RCZ) e efeitos termorremanentes em medidas realizadas em amostras resfriadas com campo aplicado (RC). Por outro lado, os ciclos de histerese realizados a baixas temperaturas indicam que o campo coercitivo deste sistema vai diminuindo gradativamente com a adição de Fe, tornando-se praticamente nulo em $x = 0.80$. Subindo em temperatura, a magnetização apresenta uma transição para uma fase paramagnética a uma temperatura T_c , próxima à ambiente. Podemos também observar um alargamento desta transição, notadamente em concentrações mais altas de Al, mesmo com campo aplicado baixo. Este resultado indica que a integral de troca J entre os momentos 4f do Ce é fraca. Uma vez que o acoplamento entre estes momentos se processa via a interação RKKY, o enfraquecimento de J pode ser atribuído à perturbação da polarização dos elétrons de condução consequente da adição de Fe. Esta perturbação inicial, gradativamente vai diminuindo com a adição de Fe. Coerente com os resultados de $M \times T$, as curvas de magnetização em função do campo aplicado de até 13kOe indicam que a altas temperaturas, o comportamento observado é o de um sistema paramagnético. Abaixo de T_c , as curvas de $M \times H$ se apresentam curvadas porém sem evidência de saturação, mesmo para cam

pos de até 75kOe.

A temperatura crítica T_c obtida através da extrapolação do trecho linear das curvas de $M^2 \times T$ a $M = 0$ ($H_{ap} = 0.1kOe$) está apresentada na Figura 4 e na Tabela 3. A substituição de Al por Fe nesta faixa de concentração, inicialmente provoca um aumento brusco na temperatura de transição até $x = 0.86$, a partir da qual T_c aumenta muito pouco, relativamente.

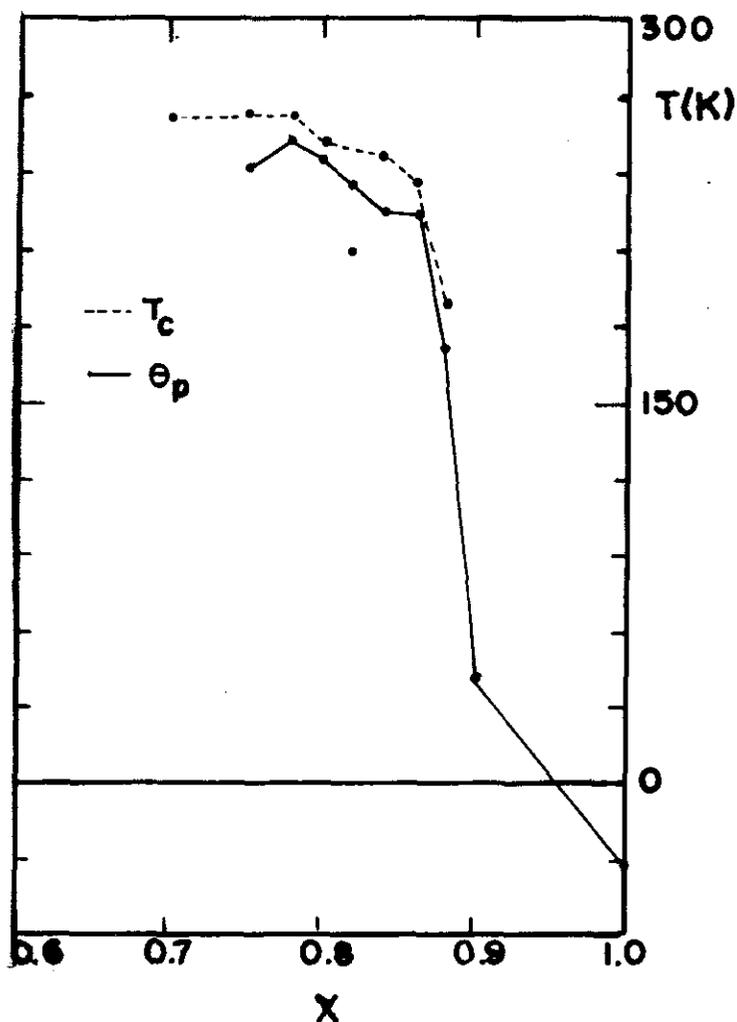


FIGURA 4.2.4 - T_c e θ_p versus x.

Conforme podemos observar no gráfico do inverso da susceptibilidade em função da temperatura (Figura 5), o comportamento Curie-Weiss acima da temperatura de transição, para algumas amostras se apresenta modificado. A curva $1/X$ vs.

T apresenta para algumas concentrações um comportamento linear com dois coeficientes distintos. Para a discussão dos resultados da Região-II, levaremos em conta apenas a parte linear da região de temperatura mais alta.

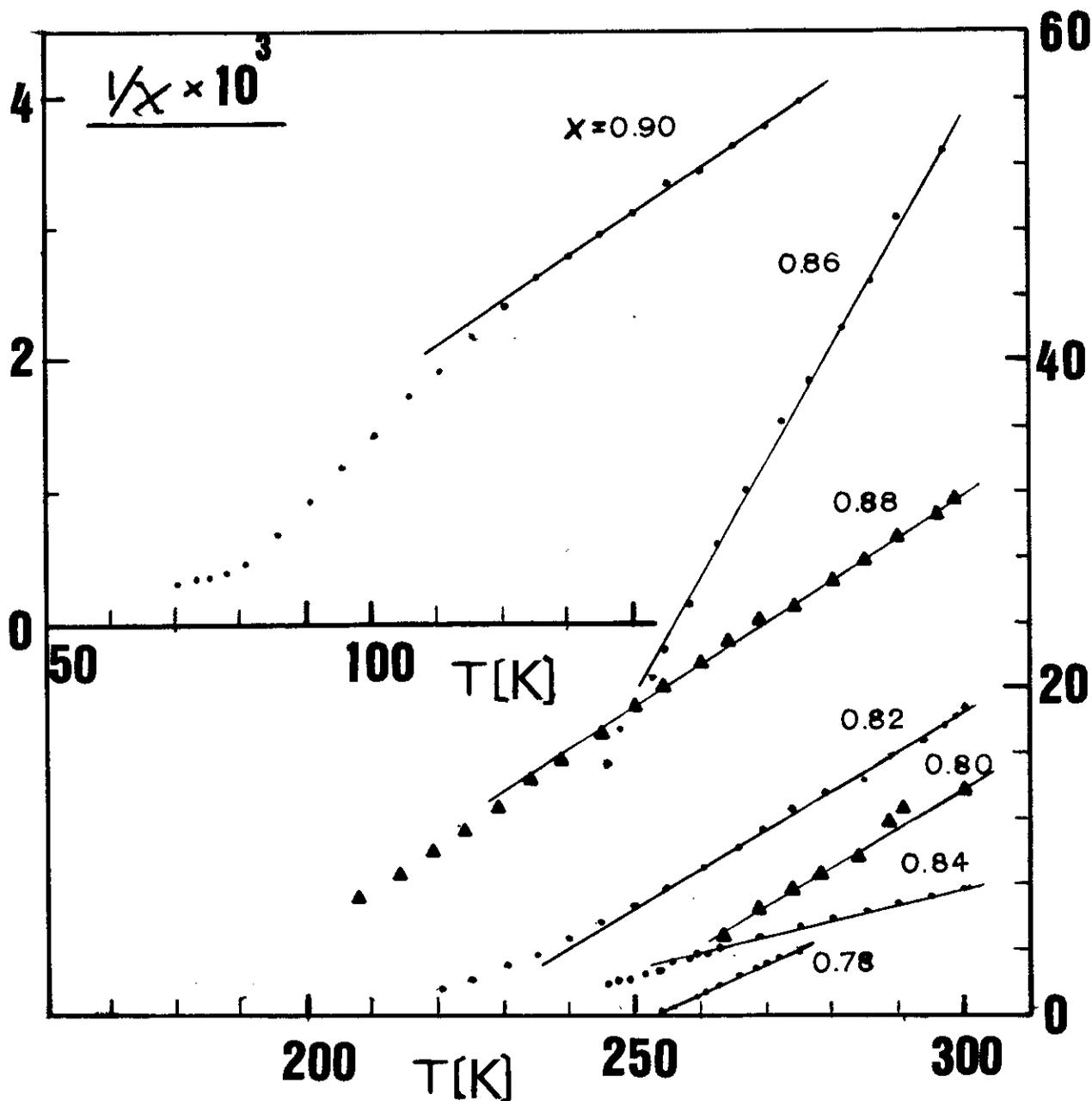


FIGURA 4.2.5 - $1/\chi$ versus T.

A temperatura paramagnética θ_p e o momento efetivo obtido deste gráfico utilizando a lei de Curie-Weiss, e as tem

TABELA 4.2.3 - θ_p , momento efetivo e temperaturas críticas do sistema $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$.

x	θ_p (K)	$P_{ef.}$ (μ_B /form)	T_N^* ou T_C (K)
1	-33		*3.5
0.95			*3.0
0.90	40		97.0
0.88	172	2.34	186
0.86	222	1.33	237
0.84	215	3.61	247
0.82	225	2.28	208
0.80	245	3.14	250

peraturas críticas em toda a faixa de concentração da Região-II e também para a Região-I, estão na Tabela 3. Os dados θ_p positivos sugerem um possível acoplamento ferromagnético entre os momentos de Ce nesta região.

As medidas de resistividade elétrica na Região-II (Figura 4.1.3) em função da temperatura, não apresentam nenhuma anomalia na região de temperatura onde as medidas de magnetização acusam uma transição paramagnética, e as apresentam monotonicamente crescentes com a temperatura. A baixas temperaturas, a resistividade elétrica começa a aumentar, produzindo um mínimo (T_{min}) na curva $\rho \times T$. Lembrando que na Região-I a adição de Fe provoca o fortalecimento do efeito Kondo ($\rho \propto -\ln T$), é razoável supor, então, que este aumento na resistividade na Região-II é reminiscente deste mesmo efeito. Assim, com o intuito de se verificar este fenômeno, grafica-

mos na Figura 6 o comportamento da resistividade total em função de $\ln T$. Apesar da existência de outros centros espalhadores (principalmente fonons), podemos notar que este comportamento pode ser observado, pelo menos em alguma faixa de temperatura, para a maioria destas concentrações. Por outro lado, podemos observar que a amostra $x = 0.86$ que apresenta, relativamente nesta região, o menor valor de χ_g e de momento efetivo, apresenta também o mais alto valor de T_{\min} (Figura 7). Estes resultados são totalmente coerentes, se lembrarmos que a interação magnética e o efeito Kondo são dois processos competitivos, e que a temperatura Kondo está diretamente relacionada com a temperatura do mínimo (T_{\min}) da resistividade elétrica. Seria razoável, portanto, admitir que o comportamento da resistividade elétrica a baixas temperaturas, nesta faixa de concentração, é governado pelo efeito Kondo. Abaixo desta concentração ($x = 0.86$), o ordenamento magnético começa a dominar, e T_{\min} (ou T_K), começa a diminuir.

É importante, ainda, assinalar que a existência do efeito Kondo a baixas temperaturas nesta faixa de concentração, inviabiliza a obtenção da resistividade magnética de desordem de spin, utilizando a lei de Matthiessen ($\rho(T) = \rho_0 + \rho_{\text{fon}} + \rho_{\text{mag}}$), uma vez que a resistividade residual tomada a $T = 1.5K$ é superestimada.

Em suma, a competição entre o efeito Kondo e o ordenamento magnético que existe na Região-I é dominado pelo primeiro com a adição de mais quantidade de Fe. Apesar disso, os resultados experimentais (vide dados na Tabela 3) indicam que o Ce mantém o seu momento (\vec{S}) e se acopla ferromagneticamente

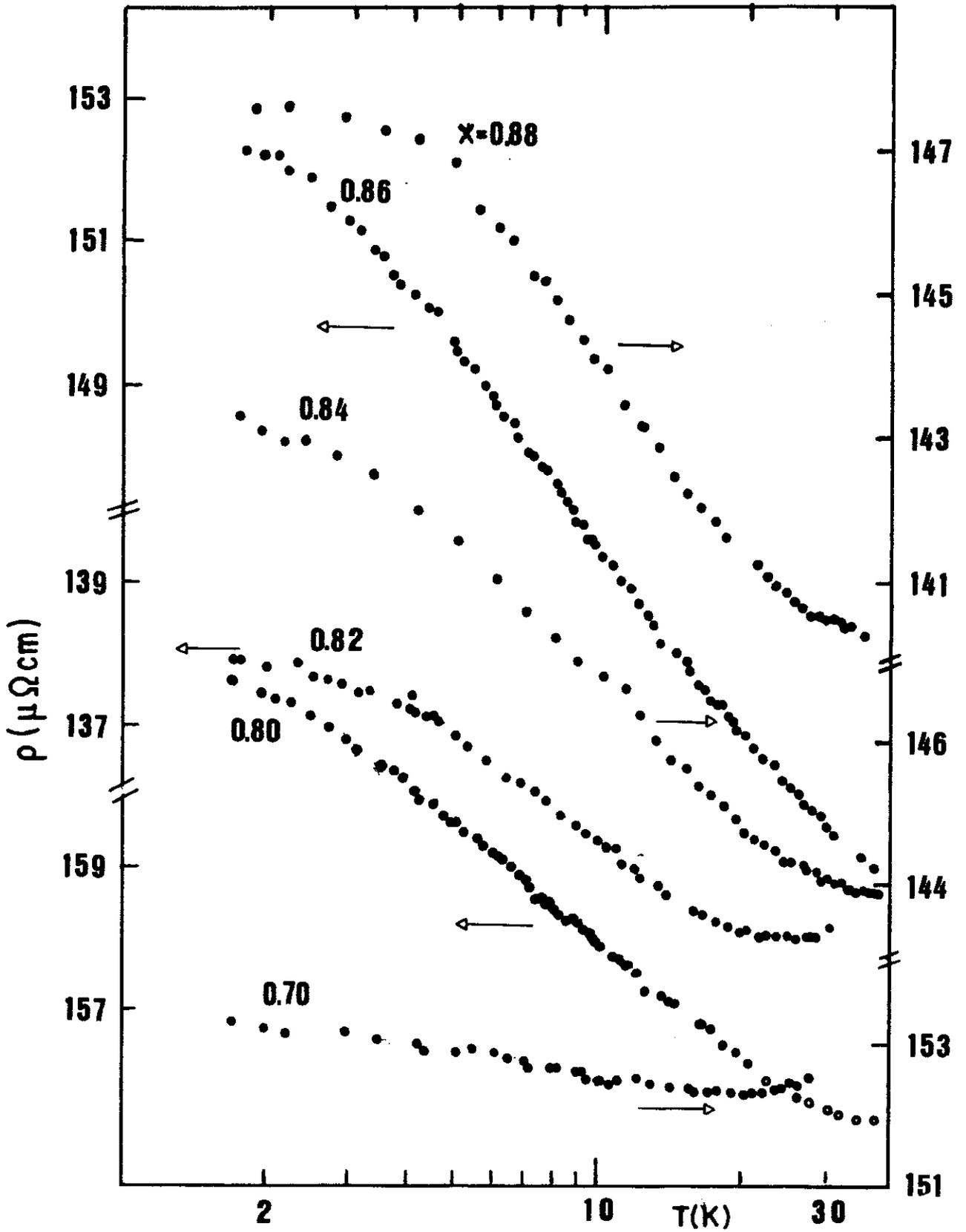


FIGURA 4.2.6 - Resistividade elétrica em função da temperatura (escala logarítmica).

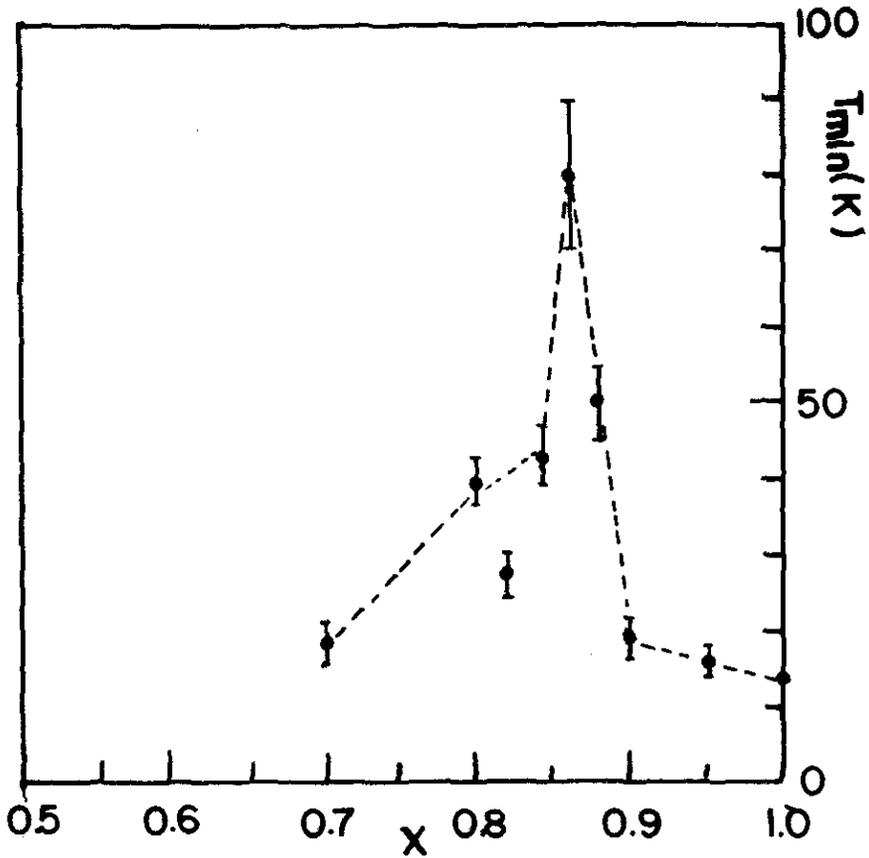


FIGURA 4.2.7 - T_{min} da resistividade em função da concentração.

com a ajuda do Fe. Entretanto, como podemos observar das curvas de magnetização em função da temperatura, este acoplamento inicialmente é bastante débil, e sustentado pelo momento m_d do Fe.

O aparecimento de um máximo na curva de χ_g versus temperatura, com efeitos de irreversibilidade termomagnética a baixas temperaturas, poderiam, em princípio, estar associado à existência de uma fase vidro de spin nesta faixa de concentração. Embora, como vimos no Capítulo 2, a caracterização de uma fase vidro de spin e a determinação da temperatura de transição, do ponto de vista experimental, ser bastante complexa, principalmente em sistemas que exibem uma fase re -

entrante este parece ser o caso da Região-II a baixas temperaturas.

4.2.3 - Região-III ($0.60 \geq x \geq 0.78$)

Conforme vimos na Apresentação dos Resultados, as amostras nesta faixa de concentração apresentam duas transições de fase: uma a baixas temperaturas, e outra próxima à temperatura ambiente. Faremos portanto a discussão da Região-III, dividida em duas partes, onde cada transição será analisada separadamente.

i - Transição a baixas temperaturas

Podemos observar que nesta faixa de temperatura a magnetização apresenta um máximo que se torna gradativamente mais pronunciado, e se desloca para temperaturas inferiores à medida que aumentamos a concentração de Fe. Abaixo da temperatura em que ocorre o máximo, a susceptibilidade apresenta uma componente irreversível (χ_{IR}) para amostras resfriadas a campo zero, e uma componente reversível (χ_R) que se apresenta sempre crescente com a diminuição de temperatura, para amostras resfriadas com campo aplicado. Além disso, diferente da componente reversível, a χ_{IR} apresenta forte dependência temporal abaixo de T, tornando importante a escala de tempo de medida nesta faixa de concentração. Acima de T_{max} , as medidas realizadas resfriando-se sem e com campo aplicado coincidem e são totalmente reversíveis. Embora comportamentos semelhantes tenham sido observados nas amostras da Região-II, os

efeitos na Região-III são bem mais pronunciados.

Medidas de magnetização em função da temperatura na amostra $x = 0.60$ (Figura 4.1.18) indicam que o pico da susceptibilidade magnética se torna mais achatado, e a temperatura do máximo T_{\max} diminui para um campo aplicado maior.

Conforme vimos no Capítulo 2, Seção 2.2, estes comportamentos observados no nosso composto (Região-III) são fenômenos característicos de um sistema vidro de spin. Então, poderíamos, em princípio, atribuir a origem destes comportamentos encontrados no nosso sistema (Região-III) à existência de uma fase vidro de spin nesta faixa de concentração. Entretanto, as medidas de ciclo de histerese M_g vs H para $T < T_{\max}$ realizadas em amostras resfriadas com campo aplicado de 13kOe (Figuras 4.1.33 à 4.1.37) não apresentam nenhum deslocamento do seu centro. A assimetria do ciclo de histerese em relação a campo zero é, geralmente, uma característica observada nos vidros de spin canônicos.

O ciclo de histerese obtido a $T = 4.2$ K para $x=0.70$ para amostra resfriada com campo aplicado cerca de 10 vezes menor (Figura 8), apresenta uma forma diferente da normalmente encontrada em um vidro de spin convencional, uma vez que a curva só fecha após uma ciclagem e meia de campo. Porém Steiner et al. (159) interpretaram tal comportamento para $Y(Fe,Co)_2$ como sendo de um vidro de spin.

Medidas complementares de taxa de relaxação da magnetização termorremanente (MTR ou M_R) com o tempo realizadas com campo aplicado de 3.5kOe na amostra $x = 0.70$, apresentadas na Figura 9, indicam que o decréscimo logarítmico tradicional não

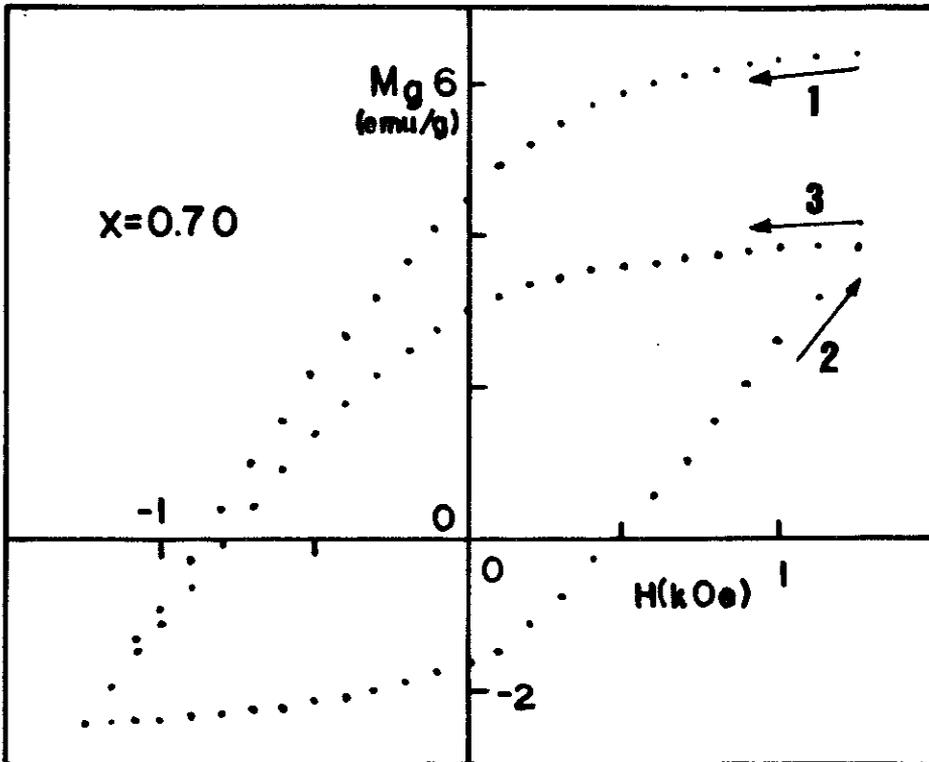


FIGURA 4.2.8 - Ciclo de histerese, a $T = 4.2K$ da amostra $Ce(Fe_{0.3}Al_{0.7})_2$ resfriada com campo de $1.25kOe$.

pode ser observado nesta amostra, pelo menos até a faixa de tempo em que foram realizadas as medidas (30 minutos). Entretanto, vários estudos da forma funcional da taxa de relaxação da M_R em sistemas vidro de spin indicam que o comportamento $-\ln T$, sugerido inicialmente é seguido apenas por algumas ligas. Segundo Chamberlin, Mozurkewich e Orbach (148) a M_R é caracterizada pela forma exponencial:

$$M_R = M_0 \exp \left[-C(wt)^{1-n} / (1-n) \right] \quad (4.2.2)$$

Além desta, várias outras formas funcionais foram desenvolvidas, descritas por uma função logarítmica, superposta a rela-

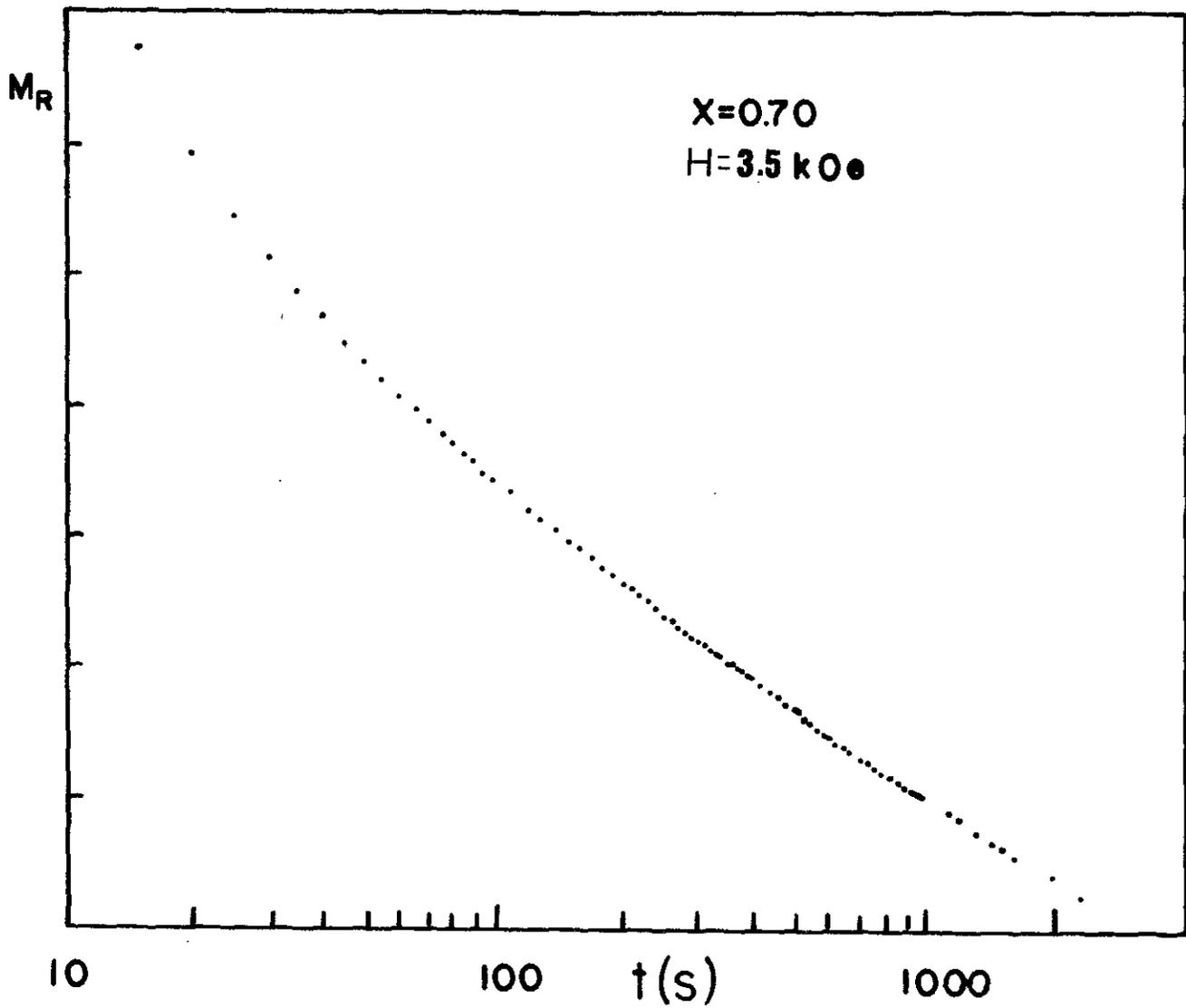


FIGURA 4.2.9 - Magnetização remanente em função do tempo.

xações adicionais, teoricamente justificadas por vários fatos tais como: processo de envelhecimento, modo cooperativo de relaxação, vínculos dinâmicos hierárquicos, etc. Assim, para a interpretação dos resultados de magnetização termorremanente, em função do tempo da amostra $x = 0.70$, necessitamos de um estudo mais aprofundado.

Por outro lado, sabemos que a caracterização de um sistema vidro de spin, do ponto de vista experimental, é bastante complicada, uma vez que vários comportamentos observados nestes materiais podem ser igualmente encontrados, até mesmo em um simples metal ferromagnético. Além disso, a diminuição da magnetização a baixas temperaturas com fenômenos de irreversibilidade termomagnéticos, podem ser, por exemplo, originárias de uma fase "spin canted" ($\uparrow \uparrow$).

As curvas de resistividade elétrica nesta faixa de concentração (Figura 4.1.8) apresentam uma anomalia na região de temperatura onde estes fenômenos ocorrem. Especificamente no caso da amostra $x = 0.70$, a resistividade elétrica aumenta a baixas temperaturas, dando origem a um mínimo na curva ρ versus T . Para $x = 0.65$ e $x = 0.60$, este mínimo é substituído pelo aparecimento de uma anomalia e, abaixo desta temperatura, a resistividade diminui bastante. A temperatura do mínimo da resistividade nesta faixa de concentração, coincide com a temperatura do ponto de inflexão da curva χ_g versus T . Embora considerável número de experiências tenha sido realizado, e esforços teóricos tenham sido dispendidos para explicar os fenômenos de transporte em vidros de spins, o comportamento da resistividade magnética destes sistemas não é totalmente compre-

endido. Se alguns sistemas canônicos com o AuFe (160) apresentam uma resistividade crescente com a temperatura em T_f , outros como Y(Fe,Al)₂ (25) e RhFe (161), podem exibir um comportamento inverso (presença de mínimo).

Das discussões acima apresentadas, podemos concluir que: i) a caracterização de uma fase vidro de spin é bastante complexa e deve ser feita através da combinação de várias técnicas experimentais; ii) a tentativa de se associar alguns comportamentos apresentados neste sistema à possível existência de uma fase "spin canted", por exemplo, pode ser descartada observando-se que:

1) - as medidas de magnetização em função do campo (até 13kOe), abaixo da temperatura do máximo da curva χ_g versus T mostram que as curvas de M_g vs H sempre se apresentam crescentes com a diminuição de temperatura (vide Fig. 10). Esta forma de variação de M_g versus H com a temperatura, obser-

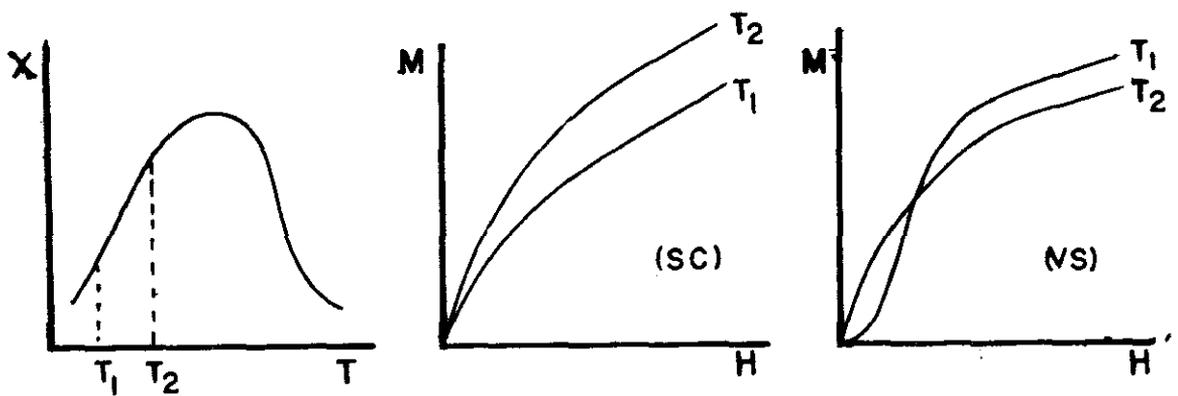


FIGURA 4.2.10 - χ_g versus T e M_g versus H - esquemático de uma fase "spin canted" (sc) e vidro de spin (vs).

vada abaixo de T_{max} , é inverso do resultado encontrado por D.

F. Franceschini et al. (4) na fase "spin canted" no sistema $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ ($0.035 \leq x \leq 0.125$);

2) uma comparação detalhada dos resultados de resistividade elétrica em função da temperatura desta fase "spin canted" encontrada por D.F. Franceschini et al. e medida por A.Y. Takeuchi et al. (4,3) com os resultados da região rica em Al (Região-III) indicam que os sistemas apresentam comportamentos diferentes. Na fase "canted", segundo S.F. da Cunha et al. (60), a resistividade elétrica normal tem uma componente adicional devido a um novo mecanismo de espalhamento, associado à desordem dos momentos magnéticos, os quais estão menos alinhados;

iii) Podemos observar que a magnetização nesta faixa de concentração a baixas temperaturas apresenta um valor bastante alto, indicando a coexistência de um provável ordenamento ferromagnético entre os momentos de Fe. Esta asserção é coerente com o observado aumento gradativo de χ_g com a concentração de Fe; iv) A alta remanência, efeitos de tempo, anomalias nas curvas de $M \times H$ e outros comportamentos apresentados pelas amostras da Região-III estão também possivelmente conectados com a existência de paredes de Bloch.

ii - Transição a altas temperaturas

As medidas de magnetização em função do campo (até 13kOe) entre o máximo de χ_g versus T e T_c , se apresentam curvadas, indicando que a fase existente nesta faixa de temperatura não é paramagnética. De fato, analisando as curvas de magnetização em função da temperatura, podemos observar que

a susceptibilidade magnética, embora tenha valores inferiores ao valor da susceptibilidade no máximo, ela apresenta um valor finito bastante alto. Observamos também que o valor da susceptibilidade magnética, tomando como referência a susceptibilidade em χ_g versus T (Figs. 4.1.13 e 4.1.16) diminui desde $x = 0.80$ sistematicamente com a adição de Fe (até 40%). Estes dados sugerem que a possível fase envolvida nesta faixa de concentração e de temperatura é composta por um ordenamento ferromagnético entre os momentos de Ce acoplados antiparalelamente com os momentos de Fe, ou seja, uma fase quasi ferrimagnética. As curvas de magnetização em função do campo nesta faixa de temperatura não apresentam evidências de saturação para campos de até 13kOe. Podemos assim estimar, por exemplo, a magnetização espontânea M_s , supondo que a fase descrita acima coexiste com uma fase paramagnética. A avaliação de M_s para várias temperaturas pode ser feita supondo-se que a magnetização na região de temperaturas intermediárias, pode ser descrita a partir de um certo campo como:

$$M_g = M_s + \chi_{mis} \cdot H \quad , \quad (4.2.3)$$

onde M_s é a magnetização espontânea, obtida na saturação, e χ_{mis} é a susceptibilidade paramagnética da fase mista.

Os resultados assim obtidos estão apresentados na Tabela 4, desde $x = 0.82$.

Nesta tabela incluímos o valor estimado do momento de Ce, supondo um acoplamento antiparalelo do Fe com o Ce com momento de $1.2\mu_B/Fe$. Podemos observar que excetuando a amostra

TABELA 4.2.4 - Magnetização espontânea obtida pela equação (3), a T = 80K, 160K e 200K e o momento do Ce a T = 80K (*T = 160K).

x	M _s (μ _B /form)			μ (Ce)
	T=80	160K	200K	T=80K
0.82		0.14		*0.36
0.80	0.13	0.1		0.61
0.78	0.08			0.61
0.75	0.06		0.03	0.66
0.70	0			0.72

x = 0.82, o momento do Ce apresenta um valor razoável, e bastante constante.

4.2.4 - Análise em Função da Concentração

A análise do espectro de raio-X do sistema Ce(Fe,Al)₂ indica que a estrutura cúbica C15, fase de Laves, encontrada nos extremos da série CeFe₂ e CeAl₂, se mantém em uma razoável faixa de concentração com diferentes limites de solubilidade: até 40% de Fe do lado rico em Al, e até 12.5% de Al do lado rico em Fe. Na faixa de concentração intermediária, onde uma fase hexagonal C14 ou C36 aparece em outros A(Fe,Al)₂, apenas linhas de baixíssima intensidade foram observadas para os vários métodos de preparação de amostras adotados. Do lado rico em Al, as intensidades das linhas de difração de raio-X vão diminuindo gradativamente até 40% Fe, indicando a proximidade do limite de solubilidade da fase cúbica C15.

A introdução de Fe na matriz ordenada $CeAl_2$, provoca uma grande mudança na densidade de estados, e a resistividade residual também aumenta bastante. Este aumento, como podemos observar na Figura 11, é mais significativo na região rica em Al, indicando que a curva da possível Regra de Nordheim se apresenta deslocada do seu centro. Este comportamento fica

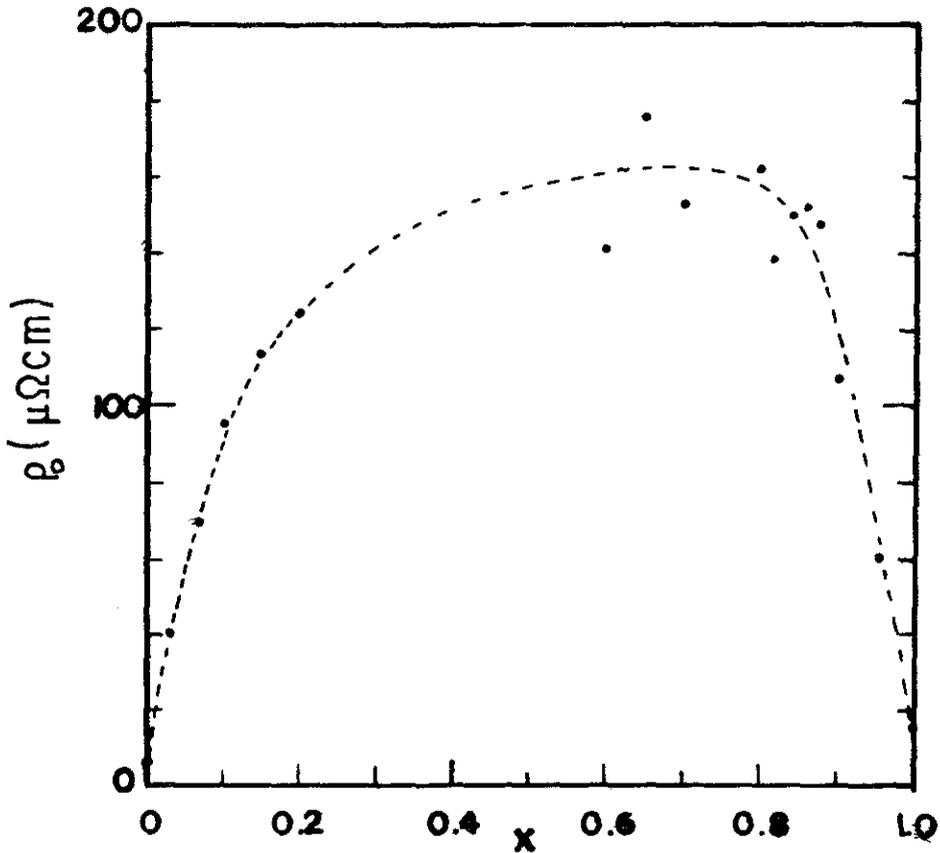


FIGURA 4.2.11 - Resistividade residual do sistema $Ce(Fe,Al)_2$. Os dados da região rica em Fe são da referência (3).

mais pronunciado nas amostras da Região-II, devido à presença de efeito Kondo. A substituição de Al por Fe no sistema $Ce(Fe,Al)_2$, além de provocar uma grande mudança na estrutura eletrônica, produz uma mudança no acoplamento dos momentos do Ce. Esta mudança é bastante visível na Figura 4.2.4, onde valores negativos de $\theta_p = -33K$ em $CeAl_2$ se tornam positivos

com a adição de Fe. Nesta figura observamos que a amostra $x = 0.90$ se apresenta como (ou muito próximo) à concentração de "crossover" entre dois tipos de acoplamento antiferromagnético com $T_N < 2K$ e "ferromagnético" a $T_C = 97 K$. Entretanto, esta análise pode ser passível de erros, uma vez que esta concentração, particularmente, se mostrou bastante sensível ao processo de fabricação.

O ordenamento ferromagnético que aparece na Região-II é bastante fraco, e os efeitos de remanência que aparecem a baixas temperaturas poderiam ser atribuídos à existência de uma fase vidro de spin. Os efeitos de paredes de domínios estreitas que poderiam provocar este mesmo tipo de fenômeno, podem ser descartados pelo pequeno valor do campo coercitivo nesta faixa de concentração. Na Figura 12 apresentamos a componente reversível da magnetização $\Delta\chi$, definida como a diferença entre $\chi_R - \chi_{IR}$, em função da temperatura, para várias concentrações. Como podemos observar, as amostras da Região-III apresentam uma magnetização $\Delta\chi$ a baixas temperaturas, bastante alta, tipo exponencial, comparada com as outras concentrações, indicando que a origem desta remanência é distinta das outras concentrações.

A possível existência de uma fase vidro de spin no sistema $Ce(Fe,Al)_2$ não é um fato anômalo, uma vez que sistemas semelhantes como o $Y(Fe,Al)_2$ também apresentam este mesmo tipo de comportamento, para concentrações de Fe entre 65 e 90%. Além disso, sistemas que apresentam competição de interações (ferromagnética-antiferromagnética) geralmente exibem comportamento vidro de spin. A determinação de temperaturas

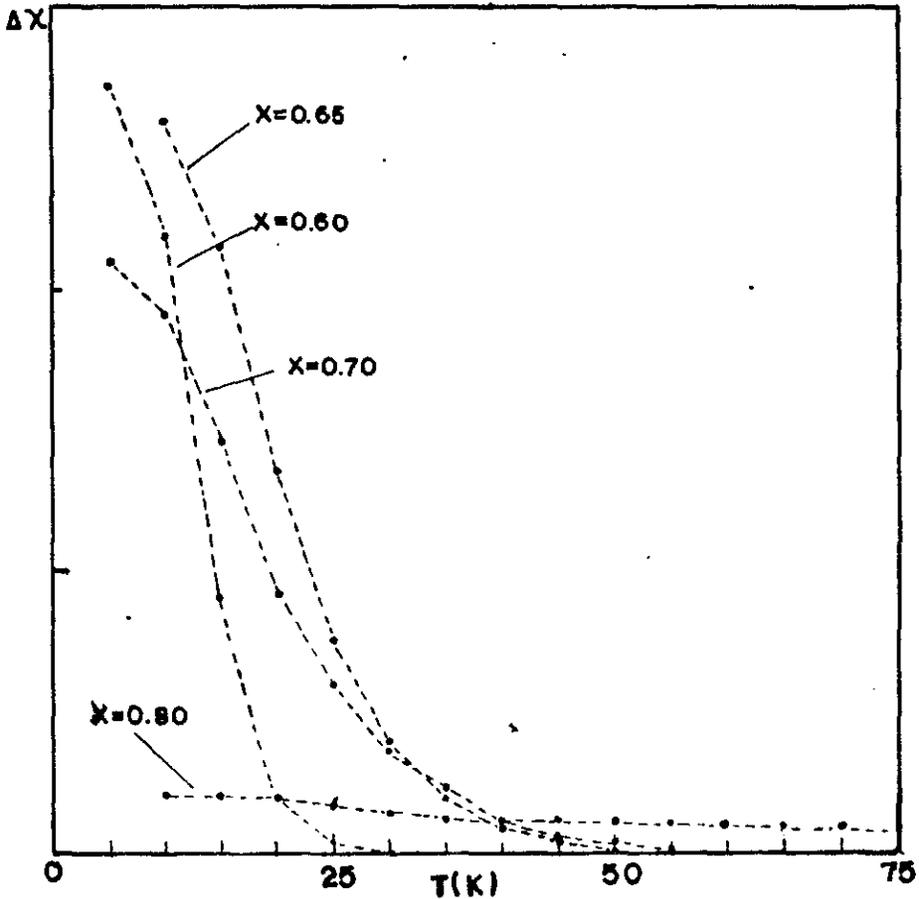


FIGURA 4.2.12 - $\Delta\chi$ versus T do sistema $Ce(Fe,Al)_2$

críticas das fases envolvidas a baixas temperaturas, através das medidas de magnetização, é bastante delicada. A temperatura crítica geralmente é definida através de alguma anomalia na susceptibilidade magnética ou na sua derivada. No nosso sistema (lado rico em Al), atribuímos arbitrariamente à temperatura crítica, o ponto de inflexão acima do máximo de χ_g versus T para a transição quasi ferrimagnética-mista. Para determinar a transição da fase ferromagnética do Ce para a fase mista na Região-II tomamos o máximo da susceptibilidade como a temperatura crítica. Utilizando estes dados, juntamente com os do lado rico em Fe (4) propomos um diagrama de fase magnético do sistema $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$ (Figura 13).

Cabe observar que a chamada fase mista tem caracte-

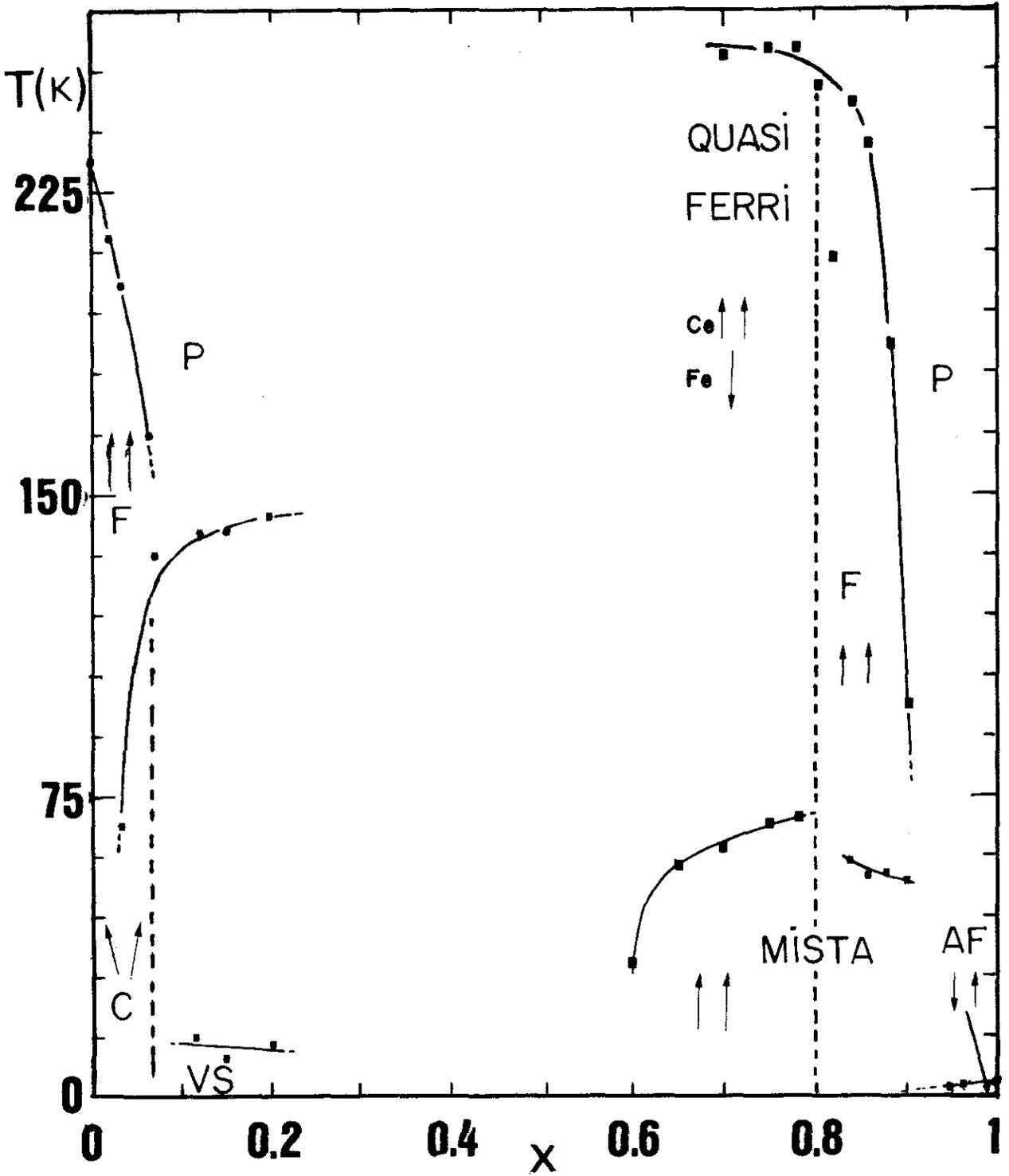


FIGURA 4.2.13-Diagrama de fase magnético do sistema $Ce(Fe_{1-x}Al)_2$

rísticas semelhantes porém, na Região-II, há uma probabilidade maior de uma fase tipo vidro de spin reentrante, enquanto que na Região-III a probabilidade maior é de se ter uma fase ferromagnética (Fe) junto com efeitos de bloqueamento de paredes de domínios e frustração.

CONCLUSÃO

A análise das curvas de resistividade elétrica e de magnetização (M) em função da temperatura (T) e do campo aplicado (H), além dos resultados de difratometria de raio-X, dos compostos intermetálicos pseudo-binários $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$ indicam que este sistema apresenta um comportamento magnético bastante complexo. A substituição de Fe por Al no composto $CeFe_2$ provoca uma rápida redução na temperatura de ordenamento ferromagnético, além de induzir o aparecimento de uma fase "spincanted" a baixas temperaturas até 5% de Al. A caracterização desta fase é controversa, como explicado no Capítulo 1, onde é sugerida a possibilidade de outras fases como antiferromagnetismo e vidro de spin. Para concentrações maiores de Al aparece uma fase vidro de spin embora já haja uma pequena mistura de fase nas amostras. Comparativamente, o sistema $Y(Fe,Al)_2$ apresenta do lado rico em Fe um diagrama de fase semelhante, com uma fase vidro de spin reentrante.

Por sua vez, os resultados do lado rico em Al indicam que o efeito de se substituir o Al por Fe no composto antiferromagnético e Kondo $CeAl_2$ é muito mais drástico. O complexo mecanismo magnético que aparece neste lado da série é devido, principalmente, à complicada estrutura magnética existente no $CeAl_2$. A competição entre o efeito Kondo e o ordenamento antiferromagnético a baixas temperaturas é dominado, inicialmente pelo primeiro, gerando um diagrama de fase magnéti

co ímpar entre os compostos de $R(\text{Fe},\text{Al})_2$. Nenhuma evidência de mudança de valência do Ce foi detectada.

A substituição de uma pequena quantidade de Al por Fe provoca uma mudança na densidade eletrônica, ocasionando uma diminuição na temperatura de ordenamento com o conseqüente aumento do efeito Kondo. Esta mudança provoca um grande aumento na resistividade elétrica residual.

A adição de uma quantidade maior de Fe, entretanto, fortalece os momentos de Ce, favorecendo o aparecimento de um ordenamento ferromagnético entre os momentos de Ce, ajudado pelos momentos de Fe, além de provocar um aumento inicial bastante pronunciado na temperatura crítica. Nesta faixa de concentração o acoplamento entre os momentos de Ce é bastante fraco, e a baixas temperaturas o sistema apresenta certos comportamentos que poderiam ser atribuídos à existência de uma fase de vidro de spin. Todavia, como sabemos, a caracterização de uma fase vidro de spin experimentalmente é bastante complicada. Do ponto de vista teórico, a fase vidro de spin é caracterizada pela existência de uma divergência na susceptibilidade magnética não linear. Estas medidas além de serem difíceis de se realizar por nós no momento uma vez que envolvem a superposição de um campo estático com um campo magnético alternado, nem sempre apresentam uma interpretação imediata, já que a própria susceptibilidade depende da frequência de medida utilizada.

Na Região-III e para $x < 0.82$, T_c praticamente permanece inalterado e o acoplamento entre os momentos de Ce e de Fe é antiparalelo a altas temperaturas, produzindo uma fase quasi ferrimagnética. A baixas temperaturas temos uma fase mis

ta com a coexistência de uma fase ferromagnética da rede do Fe, de frustração e possivelmente de paredes de Bloch. Este último fenômeno é evidenciado nas curvas magnetização em função do campo que apresentam um campo coercitivo bastante alto nesta faixa de concentração.

O primeiro passo para dar continuidade ao desenvolvimento deste trabalho será caracterizar a possível existência de uma fase vidro de spin, utilizando outras técnicas experimentais tais como χ_{AC} , difração de neutrons, efeito Mössbauer, etc, já que a utilização de resultados de magnetização DC no estudo de sistemas com fase vidro de spin produzem muitas vezes resultados ambíguos, principalmente na região reentrante. Estas técnicas provavelmente serão úteis também para a análise de valência e do momento magnético envolvidos neste sistema. Outra contribuição importante será a fabricação e medida de amostras em determinadas concentrações que poderão definir com mais precisão as fronteiras do diagrama de fase magnético, como por exemplo, em torno de $x = 0.90$ e de $x = 0.82$.

Embora algumas tentativas tenham sido realizadas, razoável esforço também deverá ser dispendido no sentido de se conseguir para $0.12 < x < 0.60$ amostras com fase única, para se delimitar mais precisamente a região de solubilidade da fase cúbica $MgCu_2$ do lado rico em Fe, bem como para evidenciar o aparecimento ou não de uma fase hexagonal C14 ou C36, na região de concentração intermediária, observada em sistemas semelhantes.

APÊNDICE A

TABELA DE MOMENTOS MAGNÉTICOS DAS TERRAS RARAS

	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
S	0	1/2	1	3/2	2	5/2	3	7/2	3	5/2	2	3/2	1	1/2	0
L	0	3	5	6	6	5	3	0	3	5	6	6	5	3	0
J	0	5/2	4	9/2	4	5/2	0	7/2	6	15/2	8	15/2	8	7/2	0
Momento magnético teórico a 0K equação (A.1)	0	2.54	3.58	3.62	2.68	0.84	0	7.94	9.7	10.6	10.6	9.6	7.6	4.5	0
Momento magnético à temperatura ambiente (Van Vleck e Franck)	0	2.56	3.62	3.68	2.83	1.60	3.45	7.94	9.7	10.6	10.6	9.6	7.6	4.5	0
Momento magnético experimental	0	Ce ^β 2.51 Ce ^γ 0	3.56	3.3	-	1.74	7.12	7.95	9.7	10.64	10.89	9.5	7.62	0	0

$$\mu = \mu_B g_J \sqrt{J(J+1)} \quad (A.1)$$

BIBLIOGRAFIA

- 1- Magnetic Materials, Publications NMAB-426, National Press, Washington DC (1985).

- 2- J.G.Bednorz e K.A.Muller-"Possible High T_c Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System" Z.Phys.B. Condensed Matter 64, (1986) 189

- 3- A.Y.Takeuchi e S.F. da Cunha-"Electrical Resistivity of the Pseudo Binary System Ce(Fe_{1-x}Al_x)₂ for x<0.20"- J.Magn.Magn.Mat. 49 (1985) 257.

- 4- D.F.Franceschini e S.F.da Cunha-"Magnetic Properties of Ce(Fe_{1-x}Al_x)₂ for x<0.20"- J.Magn.Magn.Mat. 51 (1985) 280

- 5- Y.Nishihara ,M.Tokumoto,Y.Yamaguchi e G.Kido- "Magnetic Phase Transition Between Ferromagnetic and Antiferromagnetic State in Ce(Fe_{1-x}Al_x)₂" - J.Magn.Magn.Mat.70 (1987) 75.

- 6- S.B.Roy e B.Coles- " The instability of ferromagnetism in CeFe₂ : effects of Al Substitution" J.Phys.F:Met.Phys. 17 (1987) L-215.

- 7- R. Grossinger , G.Hilscher e G. Wiesinger - "Temperature and Concentration Dependence of Magnetization Magneto-Crystalline Anisotropy and Hyperfine Parameter in Zr(Fe_{1-x}Al_x)₂" - J.Magn.Man.Mat. 23 (1981) 47

- 8- G. Hilscher - " Onset of Magnetism in Concentrated Ternary Alloys " J.Magn.Magn.Mat. 25 (1982) 229

- 9- K.H.Buschow - " Crystal Structure and Magnetic Properties of Y(Fe_{2x}Al_{2-2x}) Compounds " - J.Less Comm. Met. 40 (1975) 361

- 10- V.Jaccarino e L.R. Walker - "Discontinuous Occurrence of Localized Moments in Metals " - Phys. Rev. Lett. 15 (1965) 258

- 11- W.Steiner - "Magnetization Processes Caused by Iron Substitution in Cubic Laves Phases" - J.Magn.Magn.Mat. 14 (1979) 47
- 12- R.Grossinger, G. Hilscher, G.Schmitzer e P.Wolfarth, IEEE Mag-15 (1979) 1302
- 13- M.J. Besnus, P.Bauer e J.M. Genin - "Magnetic and ^{57}Fe Mossbauer Study of $\text{Y}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ Alloys: Local Environment Effects" - J.Phys. F: Metal Phys., vol 8, n 1 (1978) 191
- 14- Y.Muraoka, M.Shiga e Y.Nakamura - "Magnetic Properties and Mossbauer Effect of $\text{A}(\text{Fe}_{1-x}\text{B}_x)_2$ (A= Y or Zr, B= Al or Ni)" - Laves Phase Intermetallic Compounds - Phys.Stat.Sol. (a) 42 (1977) 369
- 15- E.Gratz, R. Grossinger, H. Oesterreicher e F.T. Parker - "Resistivity and Magnetization in Disordered Crystalline Compound Series $\text{R}(\text{Al}_x\text{M}_{1-x})_2$ (R= rare earth; M=Cu, Co, Fe)" - Phys.Rev.B 23 n 6 (1981) 2542
- 16- M.J.Besnus, A.Herr e G. Fischer - "On the Magnetic Properties of $\text{Gd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ Compounds" - J.Phys.F: Metal Phys. vol 9 n 4 (1979) 745
- 17- V. Sima, R.Grossinger, V.Sečovský, Z.Smetana e H.Sassik - "The Effect of Local disorder on the Magnetic, Electric and Thermal Properties of $\text{Re}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ (Re=Gd, Dy)" - J.Phys.F: Metal Phys. vol 14 (1984) 981
- 18- A.E. Dwight, G.W. Kimball, R.S. Preston, S.P. Taneja e L.Weber - "Crystallographic and Mossbauer Study of $(\text{Sc}, \text{Y}, \text{Ln})(\text{Fe}, \text{Al})_2$ Intermetallic Compounds" - J.Less. Common. Met. 40 (1975) 285
- 19- H.Oesterreicher - "Structural, Magnetic and Neutron Diffraction on TbFe_2 - TbAl_2 , TbCo_2 - TbAl_2 and HoCo_2 "

- HoAl₂ - J.Phys.Chem.Solids 34 (1973) 1267
- 20- H.Osterreicher e W.E. Wallace - J. Less. Common Met. 13 (1967) 91
- 21- A.W. Dwight , M.H. Mueller , R.A. Conner , J.W. Downey e H. Knott . - Trans. Met. Soc. Am. 242 (1968) 2075
- 22- H.Osterreicher - "J.Less Common Met. 30 (1973) 225
- 23- R.Grossinger , W.Steiner e K.Kreck - "Magnetic Investigation of Pseudo-binary Se(Fe,Al)₂ Systems (SE=Y,Gd>Dy,Ho)
"- J.Magn.Magn.Mat. 2 (1976) 196.
- 24- G.Hilscher , R. Grossinger , U Sechovsky e P. Nozar - "The Extend of Localisation of the Moment in Y(Fe_{1-x}Al_x)₂ and Zr(Fe_{1-x}Al_x)₂ - a Comparison of the Magnetic Properties"- J.Phys.F: Met. Phys. 12 (1982) 1209.
- 25- S.F. da Cunha , G.P. Souza e A.Y. Takeuchi "Electrical Resistivity of Y(Fe_{1-x}Al_x)₂ in the Spin Glass Concentration " - J.Magn.Magn.Mat. 73 (1988).
- 26- J.H.Mooij - "Electrical Conduction in Concentrated Disordered Transition Metal Alloys " - Phys.Stat.Sol.(a) 17 (1973) 521.
- 27- E.P.Wohlfarth - "Thermodynamic Aspects of Itinerant Eletron Magnetism "- Physica 91 8 (1977) 305
- 28- G. Herzer , M Fahnle , T Egami e H Kronuller - " Micromagnetic Theory of Phase Transitions in Inhomogeneous Ferromagnetism-III " " Phys Status Solidi b 101 (1980) 713 .
- 29- H. Osterreicher - "Structural and Magnetic Studies on ErFe₂-ErAl₂ "- J. Appl. Phys. 42 n 12 (1971) 5137.
- 30- L.R.Salmans,K.Strnat e G.I.Hoffer- Tech.Rep.:AFML-TF-68-159 (1968).

- 31- U. Atzmony e M.P. Dariel - "Magnetic Anisotropy and Hyperfine Interactions in CeFe₂, GdFe₂ and LuFe₂" - Phys. Rev. 810 - 2060 1974.
- 32- H.R. Kirchmayr e C.A. Poldy - Hand book of Physics e Chemistry of Rare Earth - capitulo 14 - 1979 pag.55.
- 33- P. Weidner, K. Keulerz, R. Lohe, B. Roen, J. Rohler, B. Wittershagen e D. Wohleben - "High Temperature Susceptibility, Valence and Volume Anomaly os Some Ce-Compounds" - J. Mag. Mat. 47 e 48 (1985) -75.
- 34- D. Melville, K.M. Al-rawi e W.I. Khan - "Magnetostriction and Magnetization of CeFe₂" - J. Appl. Phys. PACS n0 75.80+q, 753D.G?²
- 35- M.M. Amado, J.D. Montengro, J.M. Moreira, M.E. Braga e J.B. Souza - "Study of the Magnetic Transition in CeFe₂ with High Resolution Transport Property Measurements" - Phys. St. Sol(a) 99 625 (1987).
- 36- K.H. Buschow e R.P. von Stapele - "Magnetic Properties of the Intermetallic Compounds RFe₂" - Journal de Physique - C 1, supplement au n0 2-3, Tome 32, Fevrier-Mars 1971, pagina 1- 672.²
- 37- A.Y. Takeuchi e S.F. da Cunha - "Electrical Resistivity of CeFe₂" - J. Phys. F: Metal Phys. 11 (1981) L 241.²
- 38- K. Ikeda e T. Nakamichi - J. Phys. Soc. Japan 39- 963.
- 39- T. Moriya - J. Mag. Mat. 14 1 (1979).
- 40- Phys. Rev. Lett. Vol. 43 n 23 - Magnetic Properties of Rare Earths, editado por R.J. Elliot (Plenum, NY, 1972).
- 41- Y.A. Rocher, Adv. Phys. 1, 233 (1972)
- 42- Valence Instabilities and Related Narrow Band Phenomena,

ed. por R.O. Parks (Plenum , NY, 1977).

- 43- B.Barbara, J.X. Boucherle, J.L.Buevoz, M.F.Rossignol e J.Schweizer - " On the Magnetic Ordering of CeAl₂ " - Sol.Stat.Comm. 24 481 (1977).
- 44- W.M. Swift e W.E.Wallace -"Magnetic Characteristic of Laves Fases Compounds Containing Two Lanthanides with Aluminium"- J.Phys.Chem.Sol. 29, 2053 (1968).
- 45- B.Barbara,M.F.Rossignol , W.G. Purwins e E.Walker - "High Field Magnetization of Single Crystal CeAl₂ " - Sol.Stat.Comm. 17 , 1525 (1975).
- 46- R.W.Cochrane,F.T. Hedgcok,J.O.Strom-Solsene,G. Williams - "Magnetic Anisotropy of CeAl₂"- J.Magn.Magn.Mat. 7 , 137 (1978).
- 47- E.Walker,H.G.Purwins,M.Landholte F.J.Hulizer - J.Less Common Metals 33,203 (1973).
- 48- B.Barbara, M.Cyrot, C.Lacroix-Lyon-Caen e M.F.Rossignol - "Magnetic Properties of CeAl₂ at Low Temperature"-J.Physique C-5 - suppl.no 5 -40 (1979) - 340.
- 49- B.Barbara,H.Bartholin,D.Florence,M.F.Rossignol e E.Walker- "Magnetization Measurements on a Single Crystal of CeAl₂ under High Magnetic Field and Hydrostatic Pressure" - Physica 86-88 B, 177 (1977).
- 50- C.D. Bredl e F. Steglich - " Specific Heat of CeAl₂ in High Magnetic Fields"- J.Magn.Magn.Mat. 7 , 286 (1978).
- 51- A.Benoit, J.Flouquet,M.Ribault e M.Chapellier -"The Cerium Ground State in the intermetallic Compounds Al₂Ce ,Al₃Ce at very low Temperature"- Sol.St.Comm. 26 (1978) pag. 319.
- 52- K.Andres,J.E.Graebner e H.R. Ott- "4f-Virtual -Bound- State formation in CeAl₃ at Low Temperatures"- Phys. Rev. Lett. 35 , 1779 (1975).

- 53- A. Berton, J. Ghaussy, G. Chouteau, B. Cornut e J. Peyrard e R. Tournier - Proc. Int. Conf. on Rare Earths and Actinides, Duham (1977).
- 54- C.D. Bredl, F. Steglich e K.D. Schotte - " Specific Heat of Concentrated Kondo Systems: $(La,Ce)Al_2$ e $CeAl_2$ " - Z. Physik B 29, 327 (1978).
- 55- K.D. Schotte e U. Schotte - " Interpretation of Kondo Experiments in a Magnetic Field" - Phys. Let. 55A, 38 (1975).
- 56- B. Cornut e B. Coqblin - " Influence of the Crystalline Field on the Kondo Effect of Alloys and Compounds with Cerium Impurities " - Phys. Rev. - B 5, n 11, 4541 (1972).
- 57- D. Wohlleben e B. Wittershagen - " Resistivity Anomalies due to Valence Fluctuations" - Adv. Phys. 34, 3 403 (1985).
- 58- M. Nicolas-Francillon, A. Percheron, J.C. Achard, O. Gorochov, B. Coqblin - " Measurements of the $CeAl_2$ e $LaAl_2$ resistivities Under Pressure: Variations of the Kondo Effect and of the Crystalline Field of Cerium" - Sol. Stat. Comm. 11, 845 (1972).
- 59- G. Sparn, W. Lieke, U. Gottwick, F. Steglich, e N. Grewe - " Low Temperature Transports Properties of Kondo Lattices" - J. Magn. Magn. Mat. 47 e 48, 521 (1985).
- 60- S.F. da Cunha, D.F. Franceschini, A.A. Gomes e A.Y. Takeuchi - " Magnetic and Electrical Properties of Iron-rich $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$ intermetallics: some remarks - J. Magn. Magn. Mat. 62, 47 (1986).
- 61- D. Gignoux e R. Lemaire - " Narrow Domain Wall Propagation and Metamagnetic Properties of a $Tb_{0.5}Y_{0.5}Ni$ Single Crystal" - Sol. St. Comm. 14 (1974) 877.
- 62- H.J. Williams, J.H. Wernick, R.C. Sherwood e E.A. Nesbitt -

J.Phys.Soc.Japan-17 suppl B1 (1961) 91.

- 63- M.A. Manheimer e R.D. Parks - " Evidence for a Mixed Magnetic Phase in the System $Ce_{1-x}Pr_xAl_2$ "- J.Appl.Phys. 49 (3) (1978) 2124.
- 64- B.Barbara, J.X.Boucherle, J.L.Buevoz, M.F.Rossignol e J.Schweizer.- "Evolution of the $CeAl_2$ Modulated Structure in the Presence of Magnetic Defects"- J.Mag.Magn.Mat.14 (1979) 21.
- 65- J.X. Boucherle , J.L. Buevoz , S. Horn , M.Lowenhaupt , H. Scheuer , J.Schweizer e F. Steglich .- " Evolution of the modulated Antiferromagnetic Structure of $CeAl_2$ in the Presence of Nonmagnetic Impurities" - Sol.St.Comm. 38 (1981) 669.
- 66- R.Schefzyk , J. Heikel , F. Steglich , R. Felten e G. Weber.-"Transition from Kondo to Intermediate Valence in $Ce_{1-x}Y_xAl_2$ "- J.Magn.Magn.Mat. 47e48 (1985) 83.
- 67- E.Umlauf e E.Hess- " Anomalous Thermal Expansion of $Ce_{1-x}Y_xAl_2$ due to the Eletronic State of Cerium "- Sol.Stat.Comm.
- 68- J. Kondo - " Resistance Minimum in Dilute Magnetic Alloys"- Prog. Theor. Phys. (32) 1 (1964) 37
- 69- T. Sugawara e H. Eguchi - " Low Temperature Resistivity, Magnetic Susceptibility and Superconducting Transition Temperature in Lanthanum Containing Rare-Earth Impurities " -J. Phy. Soc. Japan 21 (1966) 725.
- 70- T. Sugawara - " Low Temperature Resistivity of Yttrium-Based Alloys Containing Small Amounts of Rare Earth Metals"-J. Phys. Soc. Japan 20 (1965) 2252
- 71- T. Sugawara e S. Yoshida = J. Phys. Soc. Japan 24 (1968) 1399
- 72- P.W. Anderson - " Localized Magnetic States in Metals "- Phy. Rev. 124 (1961) 41.

- 73- J.R. Schrieffer e P.A. Wolff - "Relation between the Anderson and Kondo Hamiltonian"-Phys. Rev. 129 (1966) 491
- 74- J. Friedel - J. de Physique et Radium 19 (1958) 573
- 75- E.C. Stoner - Phil. Mag. 10 (1930) 27
- 76- J. G. Slater - Phys. Rev. 49 (1936) 537
- 77- B.R. Coles - " A new type of Low temperature Resistance Anomaly in Alloys"-Phys. Letts. 8 (1964) 243
- 78- A.P. Murani "Evidence for the negative s-f interaction in a Noble Metal Host"- a - Solid State Comm. 12 (1973) 295
- 79- A.P.Murani - J.Phys.C. Suppl. 3 (1970) S 153.
- 80- Z.Fisk e B.T. Matthias - Science 165 (1969) 279
- 81- B.Hillenbrand e M. Wilhelm - Phys. Lett. 40 A (1972) 387
- 82- S. Bakanowski , J.E. Crow e T. Mihalisin - Solid State Comm. 22 (1977) 241.
- 83- A.A. Abrikosov e L.P. Gorkov - Zh. Eksp.l Teor. Fiz. 39 (1960) 1781 .
- 84- B. Coqblin - J. Physique 32 (1977) C1 - 599
- 85- B. Coqblin e C. F. Ratto - Phys. Rev. Lett. 21 (1968) 1065.
- 86 - A. Percheron , J.C. Achard , O. Gorochov , B. Cornut , D. Jerome e B. Coqblin - Sol. State Comm. 12 (1973) 1289.
- 87- A secao sobre rede de Kondo foi baseado no livro de " Magnetism of Metals and Alloys - capitulo 4 -Intermediate Valence and Kondo Effect. B. Coqblin - pagina 350 - ed. M.Cyrot - North-Holland Publishing. (1982).

- 88- D.C.Koskimaki e A Gschneidner Jr "Heat Capacity and Magnetic Susceptibility of Single-Phase - Cerium"- Phys Rev.B 11 (1975) 4463
- 89- J.G. Huber e M.P. Maple - J.Low Temp. Phys. 3 (1970) 537
- 90- K.G. Wilson - Rev. Mod. Phys. 47 (1975) 773
- 91- P. Nozieres - "A "Fermi Liquid" Description of the Kondo Problem at Low Temperatures"-J.Low Temp. Phys. 17 (1974) 31 ; Proceedings of LT 14 (North Holland publishers), 5 (1974) 339.
- 92- S.Doniach -" The Kondo Lattice and Weak Antiferromagnetism"- Phys. 91B , 231 (1977)
- 93- S.Doniach - Valence instabilities and Related narrow Band Phenomena " - ed. by R.O. Park 1977 Plenum Press, NY
- 94- R. Jullien , J.N.Fields , S. Doniach - " Kondo Lattice : Real Renormalization-Group Approach"-Phys. Rev. Lett. 38 1500 (1977)
- 95- G. Lacroix e M.Cyrot - " Phase Diagram of the Kondo Lattice"-Phys. Rev. B 20 1969 (1979).
- 96- A. Yoshimori e A. Sakurai - "Functional Integral Approach to the Bound State Due to the s-d Exchange Interaction"- Prog. Theor. Phys. Sppl. 46 (1970) 162
- 97- M. Lavagna , G. Lacroix e M. Cyrot - " Transport Properties of Kondo Lattice " - Valence Instabilities . eds. P.Wachter e H.Boppart- North-Holland Publishing Company (1982) pag. 375
- 98- R. Jullien , J, Fields e S. Doniach -" Zero-Temperature real-space renormalization-group method for a Kondo-Lattice Model Hamiltonian" Phys. Rev. B 16 (1978) 4889
- 99- R. Jullien - " Periodic Models for Anomalous Rare-Earth Compounds" - Valence Instabilities . eds. P.Wachter e H. Boppart - North-Holland Publishing Company (1987) pag 11

- 100- A. Benoit , J. Flouquet e M. Ribault - " Low temperature properties of the abnormal cerium compounds" J. Physique 40 (1979) C5-328
- 101- A. Benoit , J. Flouquet , M. Ribault, F. Flouquet , G. Chouteau e R. Tournier - " Abnormal Ordered Kondo Lattice" J. Physique Letts. 39 (1978) L-94
- 102 a)-J.A. Mydosh - Notes in Physics 149 - Springer-Verlag (1981)
- b)-J.A. Mydosh - "Spin Glasses - Recent Experiments and Systems" J. Magn. Magn. Mat. 7, 237 (1978)
- c)-P.A. Beck - Progr. Matr. Sci. 23, 1 (1978)
- d)-A.P. Murani - "Recent Experimental Studies of Dynamics of Spin Glasses" J. Physique 39, C6 -1517 (1978)
- e)-J. Souletie - " Les Verres de Spin" J. Physique 39 , C2-3 (1978)
- f)-J.A. Mydosh- "The Question of a Phase Transition in Spin-Glasses- Theory and Experiments: A Panel Discussion"- J. Magn. Magn. Mat. 15 , 99 (1980)
- g)-C.N. Guy, J.L. Tholence, H. Maletta, D.J. Thouless, J.A. Hertz, S. Kirkpatrick , Chauperson- "Panel Discussion in Spin Glasses" -J. Appl. Phys. 50 , 7308 (1979)
- 103 a)-V. Cannella e J.A. Mydoshy - " Magnetic Ordering in Gold-Iron Alloys" Phys. Rev. 86 4220 (1972)
- b)-V. Cannella e J.A. Mydoshy-Proc. Internat. Conf. Magnetism , vol 2 Moscow , Nauka (1974) pagina 74.
- 104 a)-A. Arrott -Neutron Diffraction Studies of Pd, Ni, Fe, Mn, and Cu(Mn) Single Crystal"-J. Appl. Phys. 36 1093 (1965)
- b)-H. Maletta e W. Felsch - "Insulating Spin-Glass System Eu Sr S" -Phys. Rev B20, 1245 (1979)
x 1-x
- 105 a)-C.E. Violet e R.J. Borg - "Magnetic Ordering in Dilute Solid Solutions of Iron in Gold. I"-Phys. Rev. 149 540 (1966)
- b)-B. Window - "Mossbauer Study of Gold-Iron Alloys"-Phys.

Rev. 86 2013 (1972)

- c)-K.Nagorny e F.P.Schimansky - J. Phys.Chem. 124, 55 (1981)
- 106- a)-L.E. Wenger e P.H. Keesom - "Magnetic Ordering of Au Fe : A calorimetric investigation"-Phys. Rev. B11 0.92 0.008 3497 (1975).
- b)-L.E.Wenger e P.H. Keesom - "Calorimetric Investigation of Spin-Glass Alloys : CuMn"-Phys.Rev. B13 4053 (1976)
- c)-O.L.Martin -" Specific heat of Spin-Glass CuMn bellow 3K"- Phys rev. B20 , 368 (1979)
- d)-O.L.Martin - "Specific heat of Spin-Glass Au-1at% Fe below 3K"-Phys Rev. B21 , 1906 (1980)
- 107- O.Laborde e P.Radhakrishna -"Interaction effect in copper-manganese alloys at low temperatures"- J.Phys. F3 1731 (1973)
- 108- a)-J.L. Tholence e R. Tournier - J.Phys G4 35 229 (1974)
- b)-J.L.Tholence e R. Tournier - " Remanent Magnetization of Spin Glasses"-Physica 86-88 B 873 (1977)
- 109- a)-H.Bouchiat - "Determination of the Critical expoent AgMn Spin Glass" - J.Phys. 47(1986) 71.
- b)-N.de Couternay,H.Bouchiat,H.Huderquint e A.Fert- "Influence of DM interactions on the critical behaviour of metallic Spin Glass"-J.Phys. 47 (1987) 1507.
- 110- a)-G.J.Nieuwenhuys , B.H. Verbeek , J.A. Mydosh- "Towards a uniform magnetic phase diagram for magnetic alloys with mixed types of order"J.Appl.Phys. 50 1685 (1979)
- b)-J.L. Tholence - " On the frequency dependence of the transition temperatures in spin glasses"-Solid.State Com. 35 113 (1980)
- 111- H.V. Lohneysen , J.L.Tholence , F.Steglich - "Magnetic Properties of (La,Gd)Al Alloys"- Z.Phys. B29 319 (1978)
- 112- a)-T.Mizoguchi, T.McGuire , R.J.Gambino , S. Kirkpatrick

- "Measurements of the Spin-Glass Order Parameter in Amorphous $Gd_{0.37}Al_{0.63}$ " Phys.Rev.Letters 38, 89 (1977)
- b)-J.Ferre, J.Pommier, J.P.Renard, K.Knorr- "Magnetic Properties of an Amorphous Insulating Spin Glass: manganese alumino silicate"-J.Phys. C13, 3697 (1980)
- c)-J.P.Renard, J.P.Miranday, F.Varret - "Evidenc of a Spin Glass Transition in th vitrous insulating fluorides"- J.Solid State Com. 35, 41 (1980)
- 113- F.Borsa, U.T. Hochli, J.J.Van der Klink, O. Rytz- " -Condensation of Random-site Eletric Li in $KTaO_3$ " 3
Phys.Rev. Letters, 45, 1884 (1980)
- 114- N.S. Sullivan, M.Devoret, B.P. Cowan, G. Urbinov - " Evidence for Quadrupolar glass phase in Solid Hydrogen at reduced ortho concentrations"-Phys.Rev.B17, 5016 (1978).
- 115- O capitulo sobre vidro de spin foi baseado nos artigos de revisao de:
- a)-K.H. Filscher - " Spin Glasses (I)"-Phys.Stat.Sol. (b) 116, 357 (1983)
- b)-K.H.Filscher - " Spin Glasses (II)"-Phys. Stat. Sol. (b) 130, 13 (1985)
- c)-K.Binder e A.P.Young - " Spin Glasses: Experimental facts, Theoretical concepts and open questions"-Rev. Mod. Phys. 58, 4 (1986) pag. 801.
- d)-A. Fert - Colloque franco-bresilien de Rio de Janeiro (1982)
- 116- a)-M.A. Rudermann, G. Kittel - "Indirect Exchange Coupling of Nuclear Magnetic Moments by Conduction Eletrons"-Phys. Rev. 96, 99 (1954)
- b)-T. Kasuya - " A Theory of Metallic Ferro and Antiferromagnetic Zener's Model"-Prog. Theoret. Phys. 16, 45 (1956)
- c)-K. Yosida - "Magnetic Properties of Cu-Mn Aloys"-Phys. Rev. 106, 893 (1957)
- 117- J.E. Zimmermann e F.E. Hoare - J.Phys. Chem. Solids 17, 52 (1960).

- 118- a)-J. De Nobel e J.J. Du Chantenier - "Specific heat of dilute Alloys of Manganese in Silver and Copper of low temperatures and in magnetic fields"-Physica (Utrecht) 25, 969 (1959)
- b)-J.J. Du Chantenier e J. de Nobel - "Observation on the linear term and H.F.S. Contribution to the Heat Capacity below 1K of some dilute Alloys"-Physica (Utrecht) 32, 403, (1966)
- c) J.J. Du Chantenier e J. de Nobel - "Specific Heat of Gold and Dilute alloys of Manganese, Chromium and Vanadium in Gold at low temperatures"- Physica (Utrecht) 32 561 (1966).
- d) J.J. Du Chantenier e J. de Nobel - " Heat Capacities of pure Copper and Silver and of Dilute Alloys of Cu, Ag, Mn and Al with Transition Metals of fintrow at low temperatures"- Physica (Utrecht) 32 1097 (1966).
- 119- M.W. Klein e R. Brout - " Statistical Mechanics of Dilute Copper Manganese"-Phys. Rev. 132, 2412 (1963)
- 120- M.W. Klein - "Temperature Dependence Internal Field Distribution and Magnetic Susceptibility of a Dilute Ising Spin System"-Phys. Rev. 173 , 552 (1968)
- 121- J. Souletie e R. Tournier - "Specific Heat and Magnetization in Dilute Magnetic Alloys"-J. Low-Temp. Phys. 1, 95 (1969)
- 122- A.I. Larkin e D.E. Khmel'nitskii - "Virial Expansion for Magnetic Impurities in Metals"-Soviet Phys. - J. Exper. Theor. Phys. 31, 958 (1970)
- 123- H. Bouchiat e P. Monod - " Remanent Magnetisation Properties of the Spin Glass Phase"-J. Magn. Magn Mat. 30, 175 (1982)
- 124- L. Neel - Ann. Geophys. 5, 99 (1949)
- 125- S.F. Edwards e P.W. Anderson - J. Phys. F 5, 965 (1975)
- 126- a)-K.H. Fischer - " Static Properties of Spin Glasses"- Phys. Rev. Letters. 34, 1438 (1975)
- b)-D. Sherrington e B.W. Southern - J. Phys. F. 5 L49 (

1975)

- 127- a)-K. Binder - "Ordering in Strongly Fluctuating Condensed Matter Systems"- Ed. T. Riste, Plenum Pres. (1979) pag.423
- b)-K. Binder - "Fundamental Problems in Statistical Mechanics v"- ed. E.G. D. Cohen, North Holland Publ. Cop. (1980) pag. 21
- c)-K. Binder e W Kinzel - Lecture Notes in Physics - 149, Springer Verlag (1981)
- d)-K. Binder - "Recent Progress in Numerical Simulation of Spin Glasses"-J. Physique 39, C6, 1527 (1978)
- e)-K. Binder e D. Stauffer - Monte Carlo Methods em Statistical Physics, Ed. K. Binder, Springer Verlag (1979) pag.301
- 128- a)-D. Sherrington e S. Kirkpatrick- "Solvable Model of a Spin Glass"-Phys. Rev. Letters 35, 1792 (1975)
- b)-S. Kirkpatrick e D. Sherrington - "Infinite-ranged models of Spin-Glasses"-Phys. Rev. B 17, 4384 (1978)
- 129- J.L. Van Hemmen e R.G. Palmer - "The replica method and a solvable spin glass model"-J. Phys. A 12, 563 (1979)
- 130- J.R. de Almeida e D.J. Thouless- "Stability of the Sherrington-Kirkpatrick Solution of a Spin Glass Model"- J.Phys. A 11, 983 (1978)
- 131- a)-H.J. Sommers - "Solution of the Long-Range Gaussian-Random Ising Model"-Phys. B31, 301 (1978)
- b)-H.J. Sommers - "The Sherrington-Kirkpatrick Spin Glass Model: Results of a New Theory"-Z. Phys. B33, 173 (1979)
- 132- M. Suzuki - "Phenomenological Theory of Spin-Glasses and Some Rigorous Results"-Prog. Theor. Phys. (Kyoto) 58, 1151 (1977)
- 133- M. Gabay e G. Toulouse - "Coexistence of Spin-Glass and Ferromagnetic Ordering"-Phys. Rev. Letters 47 201 (1981)
- 134- a)-G. Parisi- "A sequence of approximated solutions to

- the s-d model for Spin Glasses"-J. Phys. A13 , L115 (1970)
- b)-A. Blandin , M.Gabay e T. Garel - " On the mean-field theory of spin glasses"-J. Phys. C 13, 403 (1982)
- c)-A.J. Bray e M.A. Moore - " Metastable states in the solvable spin-glass model"-J. Phys. A 14 , L 377 (1981)
- d)-A.J. Bray e M.A. Moore - " Some Observations on the mean-field theory of spin glasses"-J. Phys. C 13 , 419 (1980)
- 135- a)-D.J. Thouless, P.W. Anderson e R. G. Palmer - " Solution of " Solvable model of a spin glass"-Phil. Mag. 35, 593 (1977)
- b)-P.W.Anderson em III- Condensed Matter , ed. R. Ballian , R. Maynard e G. Toulouse North Holland Publi. Co., (1979)pag.159
- 136- H. Sompolinsky - " Time-Dependence Order Parameters in Spin- Glasses"-Phys. Rev. Letters 47, 935 (1981)
- 137- a)-A.J. Bray e M.A.Moore - " Critical Behavior of the tree-dimensional Ising spin glass"-Phys. Rev. B31, 631 (1981)
- b)-A.T. Ogielski e I.Morgenstern - " Critical Behavior of Tree- Dimensional Ising Spin Glass Model"-Phys. Rev. Letters 54, 928 (1985)
- c)-R.N.Bhatt e A.P. Young - " Search for a Transition in the Tree-Dimensional +J Ising Spin-Glass"-Phys. Rev. Letters 54 , 924 (1985)
- 138- a)-J.S. Kouvel - " Exchange Anisotropy in a Iron-Aluminium Alloys"-J. Appl. Phys. 30,313S (1959)
- b)-R. D. Shull, H. Okamoto e P.A. Beck - " Transition from Ferromagnetism to Mictomagnetism in Fe-Al Alloys"-Solid. State Comm. 20 , 863 (1976)
- 139- H.Maletta e W. Felsch -" Insulating spin-glass system Eu Sr S_{1-x} " Phys. Rev. B20 , 1245 (1979)
- 140- A. P. Malozemoff e Y. Irimy - " Long-time cooling rate dependence pf spin glass freezing"-Phys. Rev. B 24 , 489 (1981)

- 141- R.W. Kline , A.M.De Graaf , L.E. Wenger e P.H, Keeson em J.Magn.Magn.Mat. (1975) , AIP Conference Proceedings 29, editado por J.J. Becker , G. H. Lander e J.J. Rhyne (AIP, NY) pag. 169
- 142- a)-N.E. Phillips e B.T. Matthias - " Heat Capacity of ferromagnetic superconductors"- Phys. Rev. 1221, 105 (1961)
- b)-P.Steiner ,D.Gumprecht e S. Hufner-" Microscopic Investigation of the Coexistence of Superconductivity and Magnetism"- Phys. Rev. Lett. 30 ,1132 (1973)
- 143- J. Houard , P.M. Bish e A.A.Gomes - "Spin Glass Properties of Disordered Compounds : Application to (Eu_{1-x}Gd_x)S e Y(Fe Al)₂
- 144- J.Houard , P.M. Bish e A.A. Gomes - "Spin Glass Properties of Laves Phase Intermetallic Compounds : a simple picture "- J. Phys. F 13, 2629 (1983)
- 145- F.Holtzberg, J.L.Tholence e R. Tournier -Amorphous Magnetism II , editado por R.A. Levy e R. Hasegawa (Plenumm , NY) , p.155 (1977)
- 146- a)-C.N. Guy - " The Low field static susceptibility of the Spin Glass Au_{0.96}Fe_{0.04} -J. Phys. F 5, L242 (1975)
- b)-C.N. Guy - " Gold-Iron spin glasses in low DC fields:I. susceptibility and thermoremanence"-J.Phys. F 7,1505 (1977)
- c)-C.N. Guy - " Spin Glasses in low DC field:II. magnetic viscosity"-J. Phys. F 8, 1309 (1978)
- d)-R.Street - "Magnetic properties of Manganse Copper Alloys"-J.Appl. Phys. 31 , 310 S (1960)
- e)-A. Berton , J. Chaussy , J.Odin , R. Rammal, J.Souletie, J.L.Tholence e R. Tournier - "Remanent Magnetization and Thermal Relaxation in a Frustad spin-glass:Eu_{1-x}Gd_xS"- J.Appl. Phys. 52, 1763 (1981)
- 147- J.Ferre, J. Rajchenbach e H. Maletta - " Farady rotation measurements of time dependent magnetic phenomena in insulating spin-glasses"-J. Appl. Phys. 52 , 1697 (1981)

- 148- R.V. Chamberlin , G.Mozurkevich e R. Orbach - " Time Decay of remanent Magnetization in Spin-Glasses"- Lett. 52 , 867 (1984) .
- 149- a)-P. Nordblad , L. Lundgren e L. Sandlund- J. Magn.Magn .Mat. 54-57, 195 (1986)
- b)-P.Nordblad , P.Svedlinch , L.Lundgren e L.Sandlund- "Time decay of the remanent magnetization in a CuMn spin glass"Phys. Rev. B 33 , 645 (1986)
- 150- a)-J.S. Kouvel , G.D. Graham e J.J. Becker - "Unusual Magnetic Behavior of Disordered Ni Mn"³J. Appl. Phys. 29 , 518 (1958)
- b)-J.S. Kouvel , J, Phys. Chem. Solids. 16, 107 (1960)
- c)-J.S.Kouvel - " Exchange Anisotropy in Cu-Mn and Ag-Mn Alloys"-J. Appl.Phys. 31,142 S(1960)
- d)-J.J.Prejean , , M.J.Joliclerc e P.Monod - " Hysteresis in CuMn: The effect os spin glass orbit scattering on the anisotropy in the spin glass state"-J. Physique 41, 427 (1980).
- e)-H.Alloui e F. Hippert - " Anisotropy in Spin Glasses"- J. Magn. Magn. Mat. 31/34 , 1321 (1983).
- f)-P.Monod, J.J. Prejean e B.Tissier - " Magnetic hysteresis of CuMn in the spin glass state"-J. Appl. Phys. 50, 7324 (1979)
- 151- a)-A. Fert. e P.M. Levy - " Role of Anisotropy Exchange Interaction in Determining the Properties of Spin-Glasses"- Phys. Rev. Letters 44 , 1538 (980)
- b)-A.Fert e P.M. Levy - " Anisotropy induced by nonmagnetic impurities in CuMn spin-glass alloys"-Phys. Rev. B 23 , 4667 (981)
- 152- P.M. Levy , G. Morgan -Pond e A. Fert - "Origim of Anisotropy in transition metal spin glass alloys"-J. Appl. Phys. 53 , 2168 (1982)
- 153 a)-I.Dzyaloshinskii- J. Phys. Chem Solids 4, 241 (1958)
- b)-T. Moriya - Phys. Rev. Letters 4 , 51 (1960)

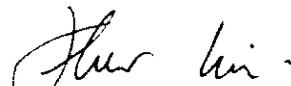
- 154- A.E.Dwight , C.W. Kimball , R.S. Preston , S.P. Taneja, L.Weber - "Crystallographic and Mossbauer Study of (Sc, Y, Ln)(Fe, Al) Intermetallic Compounds " - J. Less Comm Metals 40 , 285 (1975).
- 155- A.Y. Takeuchi - Resistividade Eletrica do Composto Intermetalico Pseudo-Binario $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$ - ($x > 0.20$) - Tese de Mestrado - Centro Brasileiro de Pesquisas Fisicas (1982).
- 156- D.F. Franceschini Filho - Tese de Mestrado - " Comportamento Magnetico dos Compostos pseudo-binarios $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$ - ($x < 0.20$)." Centro Brasileiro de Pesquisas Fisicas - Rio de Janeiro (1984).
- 157- P.Weidner , K.Keulerz , R.Lohe, B.Roden, J.Rohler, B.Wittersagem e D. Wohleben - " Hight Temperature Susceptibility , Valence and Volume Anomaly of Some Ce-Compounds"- J.Magn.Magn.Mat. 47 e 48 , 75 (1985).
- 158- M.Croft e A.Jayarama - " Valence instability in a Anderson Lattice System: $CeAl_2$ " - Sol.St.Comm. 29 (1979)-9 .
- 159- W.Steiner , R.Raferl ,H.Ortbauer e S.Wolfran -"Magnetic Properties of $Y(FeCo_x)_{1-x}Zr_{1-x}$ " - J.Magn.Magn.Mat. 15 (1980) 1185.
- 160- J.A.Mydosh, P.J. Ford , M.P.Kawatra e T.E.Whall.- " Electrical Resistivity of AuFe Alloys in the Spin Glass, mictomagnetic and the ferromagnetic regimes " - Phys. Rev. B10 (1974) 2845.
- 161- A.P.Murani e B.R.Coles - " Interaction between anomalous local moments : Magnetic ordering in rhodium-Iron alloys " - J. Phys. F. :Met. Phys. , Suppl. 2 (1970) S159.

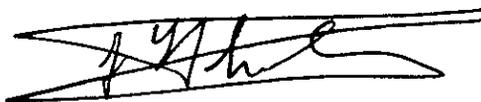
Ilmo. Sr. Coordenador de Formação Científica do CBPF

A Banca Examinadora constituída pelos Professores Sonia Franco da Cunha (CBPF), Flavio Pohlmann Livi (UFRS), Jean-Louis Tholence (Grenoble/FR), Affonso Augusto Guidão Gomes (CBPF), Henrique Saitovitch (CBPF) e Amós Troper (CBPF), como suplente, no dia 01 de julho de 1988, em reunião que precedeu a exposição da Tese de doutorado "EFEITO DA SUBSTITUIÇÃO DE Al POR Fe EM $CeAl_2$ ", por ARMANDO YOSHIAKI TAKEUCHI, considerou a tese Apta para defesa imediata.

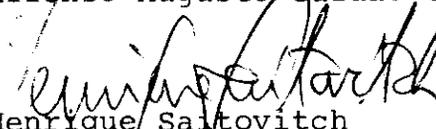
Rio de Janeiro, 01 de julho de 1988


Sonia Franco da Cunha - Presidente


Flavio Pohlmann Livi


Jean-Louis Tholence


Affonso Augusto Guidão Gomes


Henrique Saitovitch


Amós Troper - Suplente