



**Mariella Alzamora Camarena**

**Antiferromagnetismo e ponto crítico quântico  
no composto  $\text{CeCoGe}_{2,1}\text{Si}_{0,9}$  sob pressão**

**Tese de Doutorado**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Doutor pelo Programa de Pós-Graduação em Física da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Hortencio Alves Borges  
Co-Orientador: Prof. Magda Bittencourt Fontes

Rio de Janeiro  
setembro de 2007

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.



**Mariella Alzamora Camarena**

**Antiferromagnetismo e ponto crítico quântico  
no composto  $\text{CeCoGe}_{2,1}\text{Si}_{0,9}$  sob pressão**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Doutor pelo Programa de Pós-Graduação em Física da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

**Prof. Hortencio Alves Borges**  
Orientador – PUC-Rio

**Prof. Magda Fontes Bittencourt**  
Co-orientador - CBPF

**Prof. Elisa Maria Baggio Saitovitch**  
CBPF

**Prof. Welles Antonio Martinez Morgado**  
PUC-Rio

**Prof. Mucio Amado Continentino**  
UFF

**Prof. Renato Bastos Guimarães**  
CBPF

**Prof. José Eugênio Leal**  
Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico - PUC-Rio

Rio de Janeiro, 27 de setembro de 2007

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora e do orientador.

### **Mariella Alzamora Camarena**

Bacharel em Física pela Universidad Nacional Mayor de San Marcos de Lima - Perú. Mestre em Física pelo Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, na área de supercondutividade e magnetismo.

#### Ficha Catalográfica

Alzamora Camarena, Mariella

Antiferromagnetismo e ponto crítico quântico no composto  $\text{CeCoGe}_{2,1}\text{Si}_{0,9}$  sob pressão / Mariella Alzamora Camarena; orientador: Hortencio Alves Borges ; co-orientadora: Magda Bittencourt Fontes. – Rio de Janeiro:PUC, Departamento de Física, 2007.

v., 138f: il.; 29,7 cm.

Tese de doutorado - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Física.

Inclui referências bibliográficas.

1. Física – Teses. 2. Antiferromagnetismo. 3. Ponto crítico quântico. 4. Férmion pesado. I. Borges, Hortencio Alves. II. Fontes, Magda Bittencourt. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Física. IV. Título.

CDD: 530.

Dedico este trabalho às pessoas mais importantes na minha vida, meus pais:  
Alfredo e Maria.

## **Agradecimentos**

Este espaço é dedicado àqueles que cooperaram para a concretização desse importante passo na minha formação profissional e àqueles que tornaram esse período da minha vida também enriquecedor do ponto de vista pessoal. Agradeço

A meu orientador Professor Hortêncio Borges pelo incentivo, simpatia e presteza no auxílio nas atividades e discussões sobre o desenvolvimento deste trabalho.

A minha orientadora Professora Magda Bittencourt Fontes pelo apoio e dedicação na orientação deste trabalho.

A Professora Elisa M. Baggio-Saitovitch, pela paciência, apoio e incentivo, e também pelas valiosas contribuições neste trabalho.

A os doutores Julio, Eduardo e Scheilla pelos valiosos ensinamentos e frutíferas discussões desenvolvidas durante o dia a dia do laboratório. Agradeço a Scheilla também pela ajuda na redação desta tese sem a qual este trabalho não teria a mesma qualidade.

Aos técnicos Henrique, Walmir, Ivanildo e Vicente por manterem o laboratório funcionando

Aos funcionários do departamento Giza e Julinho, pelas orientações e ajuda e também aos funcionários do CBPF: Vanda e Ronaldo que sempre me ajudaram.

A turma do vôlei dos sábados, família Xing, Alex, Flora, Vanji, Jacky, William

A minha família pelo apoio constante que me brindaram durante tantos anos de estudo, por seu carinho e sua compreensão. A Dalber quem me acompanhou e me ajudou neste recorrido.

À CAPES e ao CLAF pelo apoio financeiro, à PUC-Rio e ao CBPF pela oportunidade concedida para o desenvolvimento deste trabalho.

## Resumo

Camarena, Mariella Alzamora; Borges, Hortencio Alves; Fontes, Magda Bittencourt. **Antiferromagnetismo e ponto crítico quântico no composto  $CeCoGe_{2,1}Si_{0,9}$  sob pressão.** Rio de Janeiro, 2007. 137p. Tese de Doutorado - Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Estudos no sistema pseudoternário  $CeCoGe_{3-x}Si_x$  (com  $0 \leq x \leq 3$ ) mostraram que o sistema evolui continuamente de um estado antiferromagnético da rede de Kondo ( $CeCoGe_3$  com  $\sim 21 K$ ) para um composto de valência intermediária ( $CeCoSi_3$  com  $T_{FV} \sim 230 K$ ). O sistema apresenta comportamento tipo não-líquido de Fermi (NLF) em torno do ponto crítico quântico (PCQ) na concentração crítica  $x_C \approx 1,25$ . A substituição isoeletrônica dos átomos de  $Ge$  por  $Si$  não aumenta o grau de desordem magnética, sendo ideal para o estudo de efeitos intrínsecos das variações das constantes de interação da rede Kondo. Estudamos este sistema em concentrações próximas à concentração crítica através de medidas de resistividade elétrica AC sob pressão ( $x = 0,9$ ) e campo magnético ( $x = 1$ ), em amostras policristalinas. Nossos resultados mostram que a ordem magnética de longo alcance presente na amostra  $CeCoGe_{2,1}Si_{0,9}$  é suprimida com o aumento da pressão e, para a pressão crítica  $P_C \approx 6,2 kbar$ ,  $T_N \rightarrow 0$ . Para temperaturas inferiores a  $T_N$ , as medidas de resistividade são bem descritas considerando um espalhamento de elétrons de condução por mágnons antiferromagnéticos anisotrópicos. Acima de  $P_C$  observa-se a recuperação do comportamento líquido de Fermi. Na região crítica o estado NLF com expoentes próximos a 1 foi observado. A análise do comportamento da linha crítica na proximidade do PCQ indica que as flutuações magnéticas relevantes são tipicamente bidimensionais. Por outro lado, no composto  $CeCoGe_2Si_1$ , que apresenta ordem magnética de curto alcance com  $T_N \approx 2 K$ , observa-se que a temperatura de ordenamento é reduzida com o aumento do campo magnético, e para campos acima de  $3 T$  surge o comportamento tipo líquido de Fermi.

## Palavras-chave

Antiferromagnetismo, ponto crítico quântico, férmion pesado.

## Abstract

Camarena, Mariella Alzamora; Borges, Hortencio Alves; Fontes, Magda Bittencourt. **Antiferromagnetism and quantum critical point in CeCoGe<sub>2,1</sub>Si<sub>0,9</sub> compound under pressure.** Rio de Janeiro, 2007. 137p. PhD thesis - Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Studies on the pseudo ternary system  $CeCoGe_{3-x}Si_x$  (where  $0 \leq x \leq 3$ ) have shown that the system evolves continuously from a Kondo lattice antiferromagnetic state ( $CeCoGe_3$  with  $T_N \sim 21 K$ ) towards a mixed valent compound ( $CeCoSi_3$  with  $T_{FV} \sim 230 K$ ). The system displays a non-Fermi-liquid-type behavior (NFL) in the vicinity of the quantum critical point (QCP) at the critical concentration  $x_c \approx 1.25$ . Isoelectronic substitution of  $Si$  atoms for  $Ge$  does not enhance the degree of magnetic disorder, rendering it ideal for the study of the Kondo lattice's interaction constants intrinsic effects. We have studied this system in polycrystalline samples at concentrations close to the critical one through AC electrical resistivity under pressure ( $x = 0.9$ ) and magnetic field ( $x = 1$ ) measurements. Our results show that the long range magnetic order present in the  $CeCoGe_{2,1}Si_{0,9}$  sample is suppressed as pressure is increased, and that for the critical pressure  $P_C \approx 6.2 kbar$ ,  $T_N \rightarrow 0$ . For temperatures below  $T_N$ , the resistivity data are well described considering conduction electron scattering by anisotropic antiferromagnetic magnons. Above  $P_C$  we observe the Fermi liquid behavior. At the critical region, a NFL state with exponents close to 1 was found. The analysis of the behavior of the critical line in the neighborhood of the QCP indicates that the relevant magnetic fluctuations are typically two-dimensional. On the other hand, the  $CeCoGe_2Si_1$  compound displays short range order ( $T_N \approx 2 K$ ). The ordering temperature is reduced under an increase of an applied magnetic field, and for magnetic fields above  $3T$  a Fermi liquid behavior arises.

## Keywords

Antiferromagnetism, quantum critical point, heavy fermion.

## Sumário

1 Introdução	18
2 Aspectos teóricos	24
2.1. O efeito Kondo	24
2.2. Rede Kondo	26
2.3. Transições de fase quântica e leis de escala.	29
2.4. Os férmions pesados	33
2.5. Modelo de fases de Griffith	37
2.6. Ondas de spin em um antiferromagneto anisotrópico	39
3 Compostos de cério	41
3.1. O composto CeCoGe <sub>3</sub>	46
3.2. O composto CeCoSi <sub>3</sub>	60
3.3. O sistema CeCoGe <sub>3-x</sub> Si <sub>x</sub>	62
3.3.1. Região Antiferromagnética ( $0 \leq x < 1,0$ )	63
3.3.2. Região crítica ( $1,0 \leq x \leq 1,5$ )	67
3.3.3. Região de valência intermediária ( $1,5 < x \leq 3$ )	74
4 Os métodos experimentais	77
4.1. Preparação das amostras	77
4.2. Teste de qualidade das amostras	81
4.3. Resistividade AC	82
4.3.1. Contatos elétricos e instalação no porta-amostra	82
4.3.2. Sistema de aquisição de dados	83
4.4. Baixas temperaturas	85
4.4.1. Os criostatos.	87
4.4.2. Sistema de Refrigeração <sup>3</sup> He/ <sup>4</sup> He	89
4.5. Células de pressão	93

5 Resultados e discussões	96
5.1. Caracterização	96
5.1.1. Raios-x	96
5.1.2. Medidas de magnetização	100
5.1.3. Medidas de resistividade elétrica à pressão ambiente	101
5.2. Resistividade elétrica sob pressão no composto $\text{CeCoGe}_{2,1}\text{Si}_{0,9}$	106
5.2.1. Fase magnética ( $0 \leq P \leq 6,2$ kbar)	106
5.2.2. Ondas de spin em um AF anisotrópico ( $0 \leq P \leq 6,2$ kbar)	109
5.2.3. Fase não-magnética ( $6,7 \leq P \leq 10,2$ kbar)	114
5.2.4. Região não-Líquido de Fermi ( $5,5 \leq P \leq 8,2$ kbar)	117
5.2.5. Resistividade Residual ( $0 \leq P \leq 10,2$ kbar)	118
5.2.6. $T_{\text{max}}$ ( $0 \leq P \leq 10,2$ kbar)	120
5.2.7. Diagrama de fase do $\text{CeCoGe}_{2,1}\text{Si}_{0,9}$	122
5.3. Composto $\text{CeCoGe}_{2,25}\text{Si}_{0,75}$	123
5.4. Resistividade elétrica sob campo magnético no $\text{CeCoGe}_2\text{Si}_1$	125
6 Conclusões e perspectivas	130
Refêrencias	133

## Lista de figuras

- Figura 1.1 temperatura de ordem magnética em função da concentração de silício, para  $x < 0,75$  o sistema apresenta duas transições (ferromagnética e antiferromagnética), para  $x = 0,75$  uma única transição antiferromagnética e para  $x = 1,25$  a temperatura de ordem tende a zero. As temperaturas Kondo, obtidas de medidas de calor específico, aumentam com a concentração de silício acima da concentração crítica [10]. 22
- Figura 2.1. Esquema do processo de blindagem do spin da impureza magnética (em preto) pela nuvem de elétrons de condução (em cinza), os elétrons de condução não se encontram localizados, simplesmente a meia vida deles na região da impureza aumenta devido ao espalhamento ressonante. 25
- Figura 2.2. Resistividade elétrica para um metal não magnético, para um metal com impureza magnética e para o modelo Kondo. 25
- Figura 2.3. Dependência da magnitude  $T_K$  da interação de Kondo e da magnitude  $T_{RKKY}$  da interação RKKY com parâmetro  $J/W$ . 27
- Figura 2.4. Diagrama de fases magnético predito por teoria de flutuações de spin. Na região I, propriedades LF podem ser observadas, na região II e III, comportamento NLF podem ser encontrados. 31
- Figura 2.5. Diagrama esquemático dos férmions pesados, proposto por Continentino [21], mostrando a linha de coerência ( $T_{coh}$ ), a linha crítica magnética ( $T_N$ ) e a trajetória não-líquido de Fermi (NLF) em temperaturas finitas acima do PCQ. No diagrama  $g = J/W - (J/W)_C$ , e mede a distancia ao ponto crítico. 35
- Figura 2.6. Diagrama de fluxo para a rede Kondo. Quando um material é levado a um valor crítico de  $T_K/T_{RKKY}$ , este é forçado atravessar o PCQ. Os pontos fixos AF e LF são ligados por um novo ponto fixo instável [23]. 36
- Figura 2.7. Diagrama de Fase para o modelo de fase de Griffith, onde  $\delta$

representa o parâmetro de controle, como concentração ou pressão.	38
Figura 3.1. Diagramas esquemáticos da variação da energia de alguns orbitais em função do número atômico (a) e da densidade de estados do Ce (b) [27].	41
Figura 3.2. Diagrama de fase (T-P) do Ce metálico [28].	42
Figura 3.3. Estruturas cristalinas do BaNiSn <sub>3</sub> (a), e ThCr <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> (b) [39].	44
Figura 3.4. Calor específico de CeCoGe <sub>3</sub> (à esquerda) e resistência elétrica (à direita) em função da temperatura para amostras policristalinas de grão alinhado [35].	46
Figura 3.5. Susceptibilidade magnética com campo paralelo (□) e perpendicular (+) ao eixo <i>c</i> para a amostra policristalina CeCoGe <sub>3</sub> de grão alinhado [35].	47
Figura 3.6. Magnetização de CeCoGe <sub>3</sub> com H//[001]. a) depois do resfriamento a campo nulo, b) medido diminuindo a temperatura com campo aplicado, c) resfriado com campo e medido com aumento da temperatura e d) igual que c) mas com o campo desligado. A curva e) corresponde a magnetização com H ⊥ [001], resfriado com campo e medido com aumento da temperatura [35].	48
Figura 3.7. Magnetização do CeCoGe <sub>3</sub> em função da temperatura para campos magnéticos altos com o campo magnético paralelo ao eixo <i>c</i> [35].	49
Figura 3.8. Isotermas de magnetização de CeCoGe <sub>3</sub> em 3K, 15K e 19K para H//[001] e em 15K para H⊥[001].	50
Figura 3.9. Diagrama de fases para o CeCoGe <sub>3</sub> [35].	51
Figura 3.10. Resistividade elétrica de CeCoGe <sub>3</sub> para baixas temperaturas. As setas correspondem a transições antiferromagnéticas [41].	52
Figura 3.11.a) Curvas de magnetização para H//[001] em diferentes temperaturas. b) susceptibilidade magnética em baixas temperaturas de 5K até 30K com os campos magnéticos em duas diferentes direções [41].	52
Figura 3.12. Magnetização em 2 K para H//[001] e [100], isotermas de magnetização em CeCoGe <sub>3</sub> para H//[001] para diferentes temperaturas [41].	53

Figura 3.13. Diagrama de fase magnético de CeCoGe <sub>3</sub> [41].	54
Figura 3.14. Curva de magnetização para H//[001] em 2 K. as linhas sólidas representam um processo de magnetização em 0 K [41].	55
Figura 3.15. Calor específico de CeCoGe <sub>3</sub> monocristal em baixas temperaturas [41].	55
Figura 3.16. Inverso da susceptibilidade magnética de CeCoGe <sub>3</sub> [41].	56
Figura 3.17. Parte magnética da resistividade em função da temperatura [41].	56
Figura 3.18. a) Contribuição da parte magnética do calor específico e b) entropia magnética de CeCoGe <sub>3</sub> . A linha sólida em a) é o resultado de cálculos de CEC [41].	58
Figura 3.19. Inverso da susceptibilidade magnética de CeCoGe <sub>3</sub> . As linhas sólidas são o resultado de cálculos de CEC [41].	59
Figura 3.20. Medidas de resistividade em função da temperatura para CeCoSi <sub>3</sub> , o <i>inset</i> mostra a transição supercondutora [32].	60
Figura 3.21. Inverso da susceptibilidade para CeCoSi <sub>3</sub> (símbolo) e o ajuste com mínimos quadrados (linha sólida) [30].	61
Figura 3.22. Parâmetros de rede <i>a</i> , <i>c</i> e o volume <i>V</i> da célula unitária à temperatura ambiente em função da concentração <i>x</i> de silício para CeCoGe <sub>3-x</sub> Si <sub>x</sub> [10].	63
Figura 3.23. Magnetização em função da temperatura para três campos magnéticos diferentes nos compostos com <i>x</i> =0 (a) e <i>x</i> =0.5 (b). Os <i>insets</i> mostram as anomalias para baixos campos [10]	65
Figura 3.24. Curvas de <i>C/T</i> Vs <i>T</i> para <i>x</i> = 0; 0,5; 0,75; e 0,9 mostrando ordem antiferromagnética, para as duas primeiras concentrações são observada um pico maior e outro mais pequeno [10].	66
Figura 3.25. Do lado direito, curvas de resistência em baixas temperaturas para CeCoGe <sub>2,25</sub> Si <sub>0,75</sub> em diferentes pressões. a linha corresponde ao ajuste considerando espalhamento elétron-mágnons. Do lado esquerdo, parâmetros obtidos dos ajustes a linha sólida representa o calculo teórico de <i>T<sub>N</sub></i> considerando um modelo de flutuações bidimensionais (ver ref. [12]),	67
Figura 3.26. <i>C/T</i> vs <i>T</i> para <i>x</i> =1,0; 1,1; 1,25; e 1,5, mostrando	

comportamento não-líquido de Fermi. O <i>inset</i> mostra os valores de $\gamma$ para $T=0.5$ K em função da concentração de Si.	68
Figura 3.27. Variação térmica da inversa da susceptibilidade magnética para compostos não-magnéticos com $x \geq 1$ [10]	69
Figura 3.28. Espectro $\mu^+$ SR de $\text{CeCoGe}_{1,9}\text{Si}_{1,1}$ para diferentes temperaturas (do lado esquerdo). Funções de assimetria $A_1$ e $A_2$ e as razões de relaxação do spin do muon $\lambda_1$ e $\lambda_2$ medidos para dois sítios do muon (do lado direito) [54].	72
Figura 3.29. Razão de relaxação do spin dos múons em campo zero para os dois sítios [56].	74
Figura 3.30. Curvas de $C/T$ Vs $T$ para $x = 1,5; 2,0; 2,25; \text{ e } 3,0$ [10].	75
Figura 3.31. $T_N$ ( $\bullet$ ), $\theta_W$ ( $\blacklozenge$ ) e $T_K$ estimado para $\text{CeCoGe}_{3-x}\text{Si}_x$ em função da concentração de silício $x$ . Círculos abertos ( $\circ$ ) denotam a temperatura de ordenamento de curto alcance obtida por medidas de susceptibilidade [10].	76
Figura 4.1. Fotos do forno arco do CBPF empregado na fusão dos elementos.	78
Figura 4.2. Ciclo de tratamento térmico na preparação das amostras $\text{CeCoGe}_{3-x}\text{Si}_x$ . Na parte interior pode-se observar a fotografia de uma amostra após o tratamento térmico.	79
Figura 4.3. Exemplo de um difratograma de raios-x de uma amostra sem (a) e com fases espúrias (b).	81
Figura 4.4. Configuração convencional dos contatos para o cálculo da resistividade em uma amostra poliedral. No gráfico I e V representam os fios de corrente e voltagem respectivamente.	82
Figura 4.5. Diagrama de blocos do sistema usado nas medidas de resistividade AC sob pressão.	84
Figura 4.6. Diagrama de fases de uma mistura $^3\text{He}$ e $^4\text{He}$ .	86
Figura 4.7. Criostato Jannis empregado nas medidas de resistividade com a haste e o porta-amostras.	88
Figura 4.8. Criostato Oxford empregado nas medidas de resistividade em baixas temperaturas com campo magnético aplicado, na parte central do reservatório de He líquido será colocado o <i>insert</i> .	89

Figura 4.9. diagrama esquemático da câmara de isolamento do sistema de refrigeração $^3\text{He}/^4\text{He}$ , <i>insert</i> , empregado nas medidas de resistividade em baixas temperaturas.	90
Figura 4.10. Figura esquemática das componentes de um refrigerador de diluição $^3\text{He}/^4\text{He}$ e fotografia do <i>insert</i> do sistema de refrigerador do CBPF	91
Figura 4.11. Painel de controle do sistema de bombeamento.	92
Figura 4.12. Representação esquemática da célula de pressão líquida utilizada no presente trabalho.	94
Figura 4.13. Porta amostra colada na rolha, a) observa-se o fio de manganina enrolada, b) instalação de amostras c) instalação do chumbo do outro lado do porta-amostras.	94
Figura 4.14. Exemplo da obtenção da $T_C$ do chumbo para determinar a pressão.	95
Figura 5.1. Refinamento pelo método de Rietveld para os dados de difração de raios-x da amostra $\text{CeCoGe}_3$ à temperatura ambiente. Os pontos correspondem aos dados experimentais, a linha contínua ao ajuste teórico, e as barras verticais às linhas de Bragg. Na parte superior é mostrada a estrutura cristalina deste composto.	97
Figura 5.2. Variação dos parâmetros de rede e do volume em função da concentração $x$ de Si. As linhas tracejadas são um guia para os olhos.	99
Figura 5.3. $M/H$ para baixas temperaturas. As setas indicam as transições magnéticas.	100
Figura 5.4. Inverso das medidas de $M/H(T)$ para: a) $\text{CeCoGe}_3$ e b) $\text{CeCoGe}_{2,1}\text{Si}_{0,9}$ .	101
Figura 5.5. Medidas de resistividade para amostras com $x(\text{Si}) = 0$ e $0,9$ . Os insets são uma ampliação na região de baixa temperatura, onde $T_N$ é observada.	101
Figura 5.6.a) Medidas de resistividade para as amostras $\text{LaCoGe}_{2,1}\text{Si}_{0,9}$ ( $\nabla$ ) e $\text{CoGe}_{2,1}\text{Si}_{0,9}$ ( $\bullet$ ) e a contribuição magnética, $\rho_m$ , para $\text{CeCoGe}_{2,1}\text{Si}_{0,9}$ . Na figura b) observa-se $\rho_m(T)$ no intervalo de altas temperaturas onde encontra-se $T_{\text{max}} \propto T_K$ .	103
Figura 5.7. Determinação do $T_N$ a partir do mínimo da segunda derivada	

dos dados de resistividade da amostra $CeCoGe_{2,1}Si_{0,9}$ .	103
Figura 5.8. Exemplo da estimativa de $\rho_0$ para a amostra com $x=0,9$ .	105
Figura 5.9. Medidas de resistividade sob pressão para a amostra $CeCoGe_{2,1}Si_{0,9}$ . As setas indicam a temperatura de transição magnética	107
Figura 5.10. Variação de $T_N$ em função da pressão. A linha sólida representa o ajuste com a Eq. 5.3, obtendo uma pressão crítica de 6,18(2) kbar.	108
Figura 5.11. Curvas de resistividade em baixas temperaturas para diferentes pressões. As linhas sólidas representam o ajuste considerando a Eq. $K_B T < \Delta$ (ver texto) [69].	111
Figura 5.12. O gap e a quantidade $A \propto 1/D^3$ , comparadas com a variação de $T_N$ . Acima de 4,5kbar observa-se uma correlação entre $\Delta(P)$ e $T_N(P)$ : a linha representa o ajuste de $\Delta(P)$ levando a uma pressão crítica igual a 6,19 kbar [69].	112
Figura 5.13. Linha crítica obtida através de ajuste de $T_N(P)$ com a Eq. 5.6 para pressões acima de 5 kbar, onde o gap ( $\blacktriangle$ ) e $T_N$ (o) caem mais rapidamente para zero. A linha tracejada representa uma simulação de $T_N$ com a expressão para um sistema 3D [69].	114
Figura 5.14.a) $\rho(T)$ em símbolos abertos e o ajuste com $\rho(T)=\rho_0+CT^n$ , obtendo para todas as pressões apresentadas $n=2$ . b) Aplicação do método da horizontal: $(\rho(T)-\rho_0)/T^n$ para nossos dados, a linha preta representa o intervalo de temperatura para o qual o expoente $n=2$ é válido.	116
Figura 5.15. Variação de $T_{cross}$ e $C$ em função da pressão, as linhas representam os ajustes (ver texto) [69].	117
Figura 5.16. Método da horizontal para pressões próximas à pressão crítica.	118
Figura 5.17. Resistividade residual para vários sistemas férmions pesados apresentando comportamentos diferentes. Os picos vistos acima da pressão crítica estão associados a mudanças de valência [80].	119
Figura 5.18.a) Medidas de resistividade para diferentes pressões como função da temperatura (apresentada em escala logarítmica). b) Valores obtidos de $\rho_0$ para $CeCoGe_{2,1}Si_{0,9}$ [69].	120
Figura 5.19. Resistividade magnética $\rho_m$ da amostra $CeCoGe_{2,1}Si_{0,9}$ como	

- uma função da Temperatura (em escala Logaritmica) para diferentes pressões. As setas indicam a temperatura onde  $\rho_m$  é máxima [69]. 121
- Figura 5.20.  $T_{\max}$  obtida da parte magnética da resistividade em função da pressão [69]. 121
- Figura 5.21. Diagrama de fases  $P \times T$  para amostra  $\text{CeCoGe}_{2,1}\text{Si}_{0,9}$ . A linha sólida representa o ajuste com modelo de ondas de spin para um sistema bidimensional, a linha tracejada corresponde ao ajuste de campo médio e as linhas pontilhadas delimitam a região não-liquido de Fermi [69]. 122
- Figura 5.22. Temperatura de Néel em função da pressão para o sistema  $\text{CeCoGe}_{2,25}\text{Si}_{0,75}$ . Os símbolos abertos representam  $T_N$  obtidas de medidas de resistência e susceptibilidade em função da pressão. Os círculos cheios representam  $T_N$  por nos obtidos para a amostra  $\text{CeCoGe}_{2,1}\text{Si}_{0,9}$ . 124
- Figura 5.23.  $C/T$  vs.  $\ln T$  e susceptibilidade magnética AC [83, 84]. 125
- Figura 5.24. Medida de resistividade elétrica para nossa amostra com  $x=1$  com campos magnéticos inferiores a 2 T. As setas representam a temperatura de ordenamento ( $T_N$ ). 126
- Figura 5.25. Medida de resistividade elétrica para  $H=3,5$  T. observa-se uma dependência linear entre 0,5 e 2,8 K. 126
- Figura 5.26. Medida de resistividade elétrica para  $H \geq 3,5$  T. as linhas sólidas representam um ajuste linear que representa a dependência quadrática da resistência com a temperatura. 127
- Figura 5.27. Temperatura de ordem e coerência em função do campo magnético aplicado. 128
- Figura 5.28. Resistividade elétrica em campo 0 e 4 T em função de  $T^{1,5}$  [85]. 129

## Lista de tabelas

Tabela 2.1. Dependências das linhas $T_I$ , $T_{II}$ e $T_m$ para um sistema ferromagnético e antiferromagnético, tridimensional e bidimensional.	31
Tabela 2.2. Predições do comportamento crítico quântico com a temperatura para o caso 3D e 2D.	32
Tabela 4.1. Amostras preparadas da série $CeCoGe_{3-x}Si_x$ .	77
Tabela 4.2. Exemplo das quantidades (em gramas) dos elementos necessários para preparar 2 g de $CeCoGe_{2,1}Si_{0,9}$ .	78
Tabela 4.3. Temperaturas de fusão para os elementos utilizados.	79
Tabela 4.4. Lista de amostras do sistema $CeCoGe_{3-x}Si_x$ , indicando a perda de massa após a fusão.	80
Tabela 5.1. Parâmetros de rede $a$ e $c$ obtidos pelo refinamento de Rietveld dos difratogramas de raios-x das amostras $CeCoGe_{3-x}Si_x$ à temperatura ambiente.	98
Tabela 5.2. Valores de $T_N$ , e $\Delta$ para da medida com pressão de 5,5 kbar substituídos nas equações 5.6 e 5.7 para obter o valor de $\Gamma$ .	113

# 1 Introdução

A descoberta de uma nova classe de compostos intermetálicos, denominados sistemas de férmions pesados, tem despertado grande interesse entre físicos da matéria condensada desde sua descoberta. Resfriando-se estes materiais a muito baixas temperaturas, o coeficiente  $\gamma$  da contribuição eletrônica do calor específico, atinge um valor extremamente elevado. Num metal normal o valor de  $\gamma$  é da ordem de  $1-10 \text{ mJ} / \text{K}^2 \text{mol}$ , enquanto que para um sistema de férmion pesado  $\gamma$  alcança valores de  $400-1000 \text{ mJ} / \text{K}^2 \text{mol}$  [1]. Estes valores muito grandes de  $\gamma$  correspondem a uma elevada densidade de estados no nível de Fermi, indicando a presença de elétrons fortemente correlacionados\* com uma massa efetiva elevada, cerca de  $10^2-10^3$  vezes a massa do elétron livre. Daí a denominação de férmions pesados (FP). O que caracteriza estes sistemas não é somente o elevado valor de  $\gamma$ , a susceptibilidade constante  $\chi_0$ , tipo susceptibilidade de Pauli, é da ordem de 1000 vezes o valor da susceptibilidade de um metal normal.

A semelhança do comportamento dos FP de *Ce* com o de ligas magnéticas diluídas (onde o momento localizado representa uma parte em um milhão do sistema e apresentam um mínimo na medida de resistividade em função da temperatura, atribuído este último ao efeito Kondo) levou a se assumir que estes são sistemas de rede de Kondo [2, 3], onde os momentos localizados dos elétrons  $4f$  do *Ce* formam uma sub-rede regular. O primeiro sistema de férmions pesados, *CeAl<sub>3</sub>*, foi descoberto por Andrés Graebner e Ott [4] em 1975, observando-se a partir de então que o comportamento de férmions pesados pode

---

\* As interações entre os elétrons móveis da banda de condução e os elétrons localizados nas camadas incompletas da banda de valência são chamadas de correlações. Quando as características do material dependem principalmente deste tipo de interações estes sistemas são denominados de sistemas fortemente correlacionados.

ocorrer numa variedade de ligas (concentradas e diluídas) e compostos estequiométricos de terras raras ( $Ce$  e  $Yb$ ) e de actínídeos ( $U$  e  $Np$ ), o que sugere a formação de uma banda estreita  $4f$  ou  $5f$  próxima ao nível de Fermi, resultando num sistema de elétrons fortemente correlacionados. Os estados eletrônicos  $4f$  e  $5f$  estão relativamente próximos ao nível de Fermi e apresentam um caráter ambíguo entre localizado e itinerante. Em altas temperaturas eles comportam-se como elétrons  $f$  localizados em seus sítios atômicos e quando resfriados, seu comportamento difere daquele dos materiais ordinários: alguns elétrons  $f$  tornam-se itinerantes pela hibridização como os elétrons de condução. Este comportamento ambíguo dos elétrons  $f$  gera uma competição entre um estado ordenado magnético e um não-ordenado. O estado não ordenado abaixo de uma temperatura característica apresenta comportamento tipo líquido de Fermi (LF) de Landau com parâmetros re-normalizados (como o da massa).

O comportamento em baixas temperaturas destes sistemas pode ser descrito por um modelo que considera dois mecanismos competindo fortemente um com o outro. O primeiro é a interação indireta Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida (RKKY<sup>†</sup>) mediada pelos elétrons de condução. Na interação RKKY o íon magnético perturba a função de onda dos elétrons de condução e uma polarização dos *spins* dos elétrons de condução acontece na proximidade do íon magnético. Esta polarização alterna de sinal com o incremento da distancia e sua intensidade decresce com o cubo da distancia. Tal distribuição de polarização pode acoplar os *spins* dos íons magnéticos em configurações ferromagnéticas ou antiferromagnéticas, dependendo de sua separação. O segundo mecanismo é o efeito Kondo, onde os elétrons de condução blindam os momentos magnéticos localizados e produz um estado não-magnético (mais detalhes serão abordados na

---

<sup>†</sup> Em certos metais magnéticos contendo terras raras, o aparecimento de ordem magnética não pode ser explicado pela superposição direta das funções do tipo  $4f$  de átomos vizinhos. A razão é que tal superposição não pode ocorrer, devido ao pequeno raio das funções  $4f$ , tipicamente de 0,5 Å, e portanto muito menor do que o espaçamento inter-atômico, tipicamente 10 Å. Por outro lado, como são justamente os elétrons  $4f$  os responsáveis pela ordem magnética foi preciso considerar outros mecanismos para explicá-la.

seção 2.1). Estes dois mecanismos dependem de um mesmo parâmetro, a interação de troca ( $J$ ) entre os elétrons de condução e os elétrons  $f$  localizados.

A competição entre desses dois efeitos gera vários estados fundamentais dependendo da magnitude de  $J$ . Esta competição, em função do acoplamento normalizado  $J/W$  (onde  $W$  é a largura da banda de condução), foi estudada com sucesso por Doniach [5]. Dentro do diagrama de fase de Doniach, o magnetismo desaparece (para um valor crítico do parâmetro  $(J/W)_c$ ) quando a blindagem Kondo torna-se mais importante que a interação RKKY. O ordenamento magnético de longo alcance está presente para valores pequenos de  $(J/W)$  e, portanto, a linha crítica ( $T_N$ ) existe na região de temperatura finita. Do lado não magnético,  $(J/W) > (J/W)_c$ , o sistema experimenta um *crossover* entre o estado paramagnético com momentos parcialmente blindados acima de uma certa temperatura característica e um estado fundamental tipo líquido de Fermi.

O estudo do ponto de instabilidade no diagrama de Doniach em  $(J/W)_c$  é, no presente, onde se concentram os esforços de muitos investigadores, já que neste ponto se poderia atingir uma transição de fase muito próxima ao zero absoluto, onde as flutuações clássicas (flutuações térmicas) deixariam de existir. Este tipo transição, portanto, seria governada por um parâmetro de controle não-térmico como pressão externa, composição ou campo magnético [6,7]. Assim, para um certo valor crítico deste novo parâmetro o sistema sofrerá uma transição de fase passando de um estado fundamental a outro promovido por flutuações puramente quânticas. Esta transição é denominada de transição de fase quântica (TFQ) e o ponto de instabilidade é conhecido como ponto crítico quântico (PCQ) se a transição for de segunda ordem. Assim pode-se definir um PCQ como uma transição de fase contínua que tem lugar em temperatura zero, tipicamente num material donde a temperatura de transição de fase tem sido levada para zero por aplicação de pressão, campo magnético ou dopagem química. Transições de fase comuns ocorrem em temperaturas finitas, quando o crescimento aleatório das flutuações térmicas conduz a uma mudança do estado físico do sistema.

O estudo de TFQ é o foco de maior pesquisa em sistemas eletrônicos fortemente correlacionados. Em contraste com a contrapartida clássica em  $T > 0$ , onde as flutuações térmicas são importantes, as TFQ são conduzidas por parâmetros de controles não-térmicos, como pressão e composição química. Um

ponto crítico quântico separa uma fase ordenada de uma desordenada em temperatura zero. Apesar da transição de fase acontecer em  $T = 0$ , as flutuações quânticas responsáveis por esta transição originam comportamentos anômalos em temperaturas finitas (muito próxima ao PCQ), denominados comportamentos não líquido de Fermi [8,9] (NLF), e são estas mesmas excitações que favorecem o surgimento de outros estados como ondas de densidade de spin e supercondutividade não convencional.

Para estudar o comportamento crítico quântico de sistemas férmions pesados é necessário que eles possam ser conduzidos continuamente de um estado ordenado magnético para um não-ordenado, e vice-versa, pela variação de um parâmetro de controle que modifique a constante de acoplamento  $J$ . Poucos compostos estequiométricos encontram-se perto de um PCQ à pressão ambiente, de modo que uma abordagem comum para conduzir alguns materiais contendo Ce, Yb e U ao PCQ é modificar o valor  $J$  por aplicação de pressão, por substituição isoeletrônica que, em princípio, atua como "pressão química" e por aplicação de campos magnéticos. A pressão externa tem a vantagem de ser um parâmetro de controle quase contínuo, produzindo pouca variação na energia do sistema e mantendo a simetria local intacta. É importante termos em conta que a pressão afeta principalmente a largura do nível  $4f$ , enquanto que a substituição promove uma variação considerável do potencial químico, o que produz uma mudança significativa na diferença entre  $\varepsilon_{4f} - \varepsilon_F$ .

Outra forma de conduzir o sistema ao PCQ é suprimir a ordem AF com a aplicação de campo magnético. Levando  $T_N$  a zero em um campo crítico  $H_C$ , as correlações AF entre os momentos ordenados são suprimidas com o alinhamento pelo campo em  $H > H_C$ . Esta situação é muito diferente da blindagem dos momentos ordenados, que ocorre em  $H = 0$ , quando o PCQ é sintonizado por pressão química ou externa.

O interesse deste trabalho é estudar a evolução de um sistema entre dois extremos de comportamento (AF - LF), passando pelo PCQ. Para tal estudo foi escolhido o composto  $CeCoGe_{0,9}Si_{2,1}$ , que é um sistema rede de Kondo antiferromagnético, pertencente a família  $CeCoGe_{3-x}Si_x$ . Quando  $x = 0$  ( $CeCoGe_3$ ) o material apresenta duas transições magnéticas (ferrimagnética em

$\sim 21K$  e antiferromagnética em  $\sim 18K$ ) [35], as temperaturas de ordem das transições ferri- e antiferromagnética diminuem com o aumento da concentração de  $Si$  ( $x$ ) e logo convergem em uma única transição antiferromagnética para  $x = 0,75$ , como pode ser visto na Figura 1.1. A supressão da ordem magnética do sistema ocorre para  $x_c = 1,25$ , denominada concentração crítica. Para concentrações acima de  $x = 1,5$ , os compostos apresentam comportamento de sistemas de flutuações de valência, este comportamento pode ser revelado pelo alto valor da temperatura Kondo para concentrações acima de 1,5 (ver Figura 1.1). Em torno da concentração crítica o comportamento tipo não-líquido de Fermi também foi observado [10].

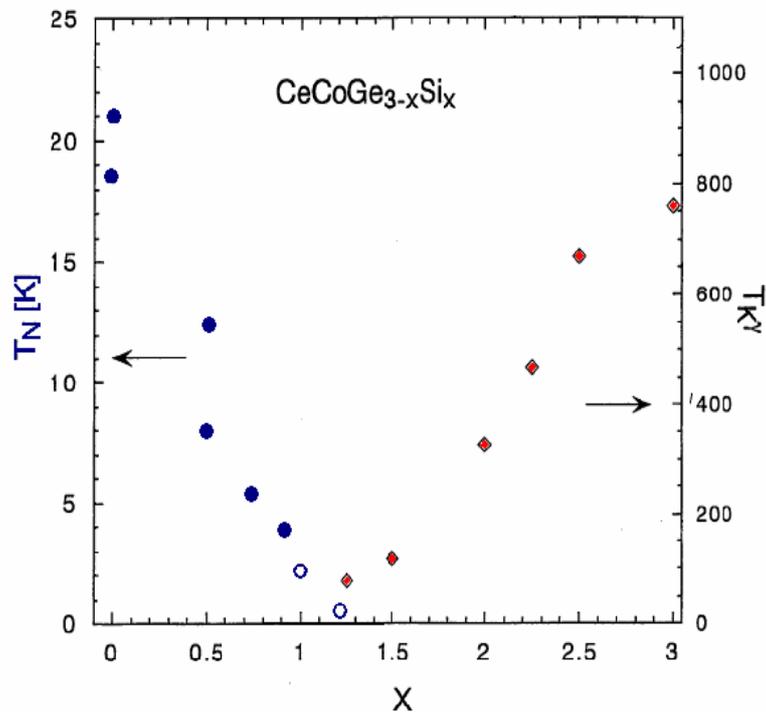


Figura 1.1 temperatura de ordem magnética em função da concentração de silício, para  $x < 0,75$  o sistema apresenta duas transições (ferromagnética e antiferromagnética), para  $x = 0,75$  uma única transição antiferromagnética e para  $x = 1,25$  a temperatura de ordem tende a zero. As temperaturas Kondo, obtidas de medidas de calor específico, aumentam com a concentração de silício acima da concentração crítica [10].

O composto com  $x = 0,75$  apresenta uma única transição antiferromagnética com  $T_N = 5,5 K$ . Este sistema foi conduzido ao PCQ por aplicação de pressão [11]. O estudo do lado magnético do diagrama de fase de Doniach, através de medidas de resistividade para temperaturas acima de  $2 K$ ,

assumindo um espalhamento de elétrons de condução por ondas de spin (mágnon), sugere a existência de um PCQ para uma pressão de aproximadamente  $7,5 \text{ kbar}$ . Estudos posteriores neste composto indicaram que as flutuações das ondas de spin no regime crítico quântico são bidimensionais (2D) [12].

Para nossos estudos, escolhemos o composto  $CeCoGe_{0,9}Si_{2,1}$ , por encontrar-se mais perto da concentração crítica e ainda apresentar um ordenamento magnético de longo alcance bem definido ( $\sim 4 \text{ K}$ ). As diversas partes do diagrama de fases pressão-temperatura (a fase magnética ordenada, o regime não-líquido de Fermi e o regime líquido de Fermi) foram investigadas através de medidas de resistividade elétrica AC no intervalo de temperatura entre  $100 \text{ mK}$  e  $300 \text{ K}$ . Um outro composto estudado é o  $CeCoGe_2Si_1$  que apresenta um ordenamento magnético de curto alcance. Neste caso utilizamos campos magnéticos para suprimir a ordem magnética e conduzir o sistema, no caso de existir, ao PCQ.

Por uma questão de didática, esta dissertação é dividida em 6 capítulos: No capítulo 2 serão introduzidos os conceitos básicos referentes aos sistemas férmions pesados, fenômenos críticos quânticos e modelos teóricos que serão usados na análise e interpretação das medidas de resistência elétrica. O capítulo 3 abordará as principais propriedades físicas da série  $CeCoGe_{3-x}Si_3$ . Os procedimentos experimentais, como a preparação das amostras e a realização das medidas de resistividade, serão descritos no capítulo 4. No capítulo 5, apresentaremos os resultados e análise dos mesmos. Para o composto  $CeCoGe_{2,1}Si_{0,9}$ , uma discussão sobre o mecanismo que conduz a ordem AF ao PCQ é abordada. Neste mesmo capítulo também são mostrados os resultados preliminares das medidas de resistividade para a amostra  $CeCoGe_2Si_1$  com campo magnético. Finalmente o capítulo 6 apresentara as conclusões de nosso trabalho.

## 2 Aspectos teóricos

### 2.1. O efeito Kondo

A resistividade dos metais normais decresce monotonicamente com o decréscimo da temperatura, uma vez que é dominada pela dispersão dos fônons, e que decresce rapidamente a baixas temperaturas. Em 1930, porem observou-se pela primeira vez um mínimo na resistividade para alguns metais com impurezas magnéticas [13], que não podia ser explicado pelas teorias existentes até então, onde eram considerados processos de espalhamento que mostraram um aumento no valor da resistividade com o aumento da temperatura.

Depois de estudos pioneiros sobre o comportamento de impurezas magnéticas em matrizes não magnéticas realizadas nos anos 1950 e 1960 por Jacques Friedel na França e Philip W. Anderson\* [14] nos Estados Unidos, um avanço significativo foi alcançado no ano de 1964, quando o físico japonês Jun Kondo atribuiu o desvio da lei  $\rho(T) \sim T^5$ , devido à contribuição de fônons esperada para um metal comum, à existência de impurezas magnéticas diluídas num hospedeiro metálico não magnético.

Kondo [15] apresentou um modelo teórico o qual considera a interação de troca  $J$  entre o spin localizado, de uma única impureza magnética, e o spin dos elétrons de condução (localizados em torno da impureza) através do desdobramento de um nível virtual (devido à diferença entre a energia de interação de Coulomb e a de troca) ao redor do íon magnético, onde o elétron itinerante é temporariamente capturado durante o espalhamento, e mostrou que

---

\* O modelo de Anderson aborda o problema de impurezas magnéticas (átomos com camadas  $3d$  ou  $4f$  incompletas) em matrizes metálicas não magnéticas, e estuda, dentre outras coisas, a formação de momentos magnéticos localizados no metal hospedeiro, no seu modelo ele atribuiu o desdobramento do nível virtual à repulsão eletrostática de Coulomb entre dois elétrons com *spins* antiparalelos que encontram-se no mesmo orbital.

este espalhamento poderia levar a uma queda logarítmica da resistividade com o aumento da temperatura.

Em temperaturas suficientemente baixas ( $T < T_K$ ) o estado virtual não tem momento magnético líquido, os elétrons de condução tem seus momentos polarizados em sentido contrário ao da impureza. Este estado não magnético é conhecido como singleto Kondo.

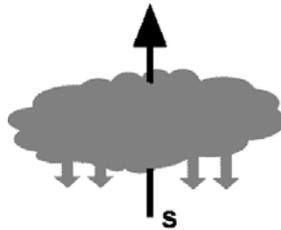


Figura 2.1. Esquema do processo de blindagem do spin da impureza magnética (em preto) pela nuvem de elétrons de condução (em cinza), os elétrons de condução não se encontram localizados, simplesmente a meia vida deles na região da impureza aumenta devido ao espalhamento ressonante.

Com o aumento da temperatura, a energia térmica supera a de interação de troca e os elétrons de condução se “liberam”; com isto, eles voltam a participar nos processos de condução, o que leva a um aumento na condutividade, ou seja, a uma redução da resistividade. Esta redução da resistividade combinada com o incremento da resistividade devido ao espalhamento dos elétrons de condução com as vibrações da rede produz um mínimo, o qual é a principal característica do efeito Kondo.

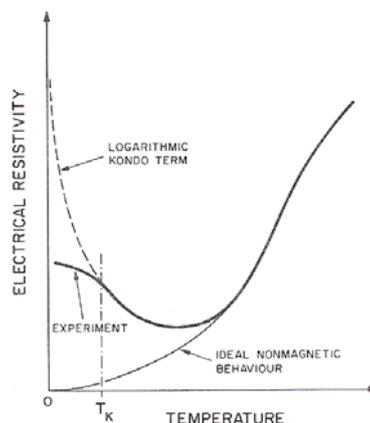


Figura 2.2. Resistividade elétrica para um metal não magnético, para um metal com impureza magnética e para o modelo Kondo.

## 2.2. Rede Kondo

Se ao invés de considerarmos uma impureza magnética num metal hospedeiro não magnético, consideramos uma sub-rede de íons magnéticos no cristal, este sistema é conhecido como rede de Kondo e é descrita pelo seguinte hamiltoniano:

$$H = \sum_{k,s} \epsilon_k C_{k,s}^\dagger C_{k,s} + J \sum_{i \neq j} \vec{S}_i \cdot \vec{\sigma}_j \quad \text{Eq. 2.1}$$

onde o primeiro termo descreve a banda de condução de elétrons de spin  $\sigma$  e momento  $k$  cuja largura é  $W$ . O segundo termo descreve a interação entre os momentos magnéticos destes elétrons e aqueles dos elétrons  $f$  localizados. Neste modelo, a interação de troca  $J$  além de ser responsável pelo efeito kondo (visto na seção anterior) agora, devido à alta concentração de momentos magnéticos na rede, é responsável pela interação indireta entre os íons magnéticos. Tais interações são, no caso dos sistemas com elétrons  $f$  do tipo Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida, RKKY, e são mediadas pelos elétrons de condução. Como visto na parte introdutória, esta interação pode dar origem a um ordenamento magnético de longo alcance. Deste modo a interação de troca entre os elétrons de condução e os elétrons  $4f$  é responsável tanto pelo efeito Kondo quanto pelo magnetismo.

Na determinação do estado fundamental da rede de Kondo, pode-se dizer que, existem dois efeitos em competição: *i*) o efeito Kondo e *ii*) a interação magnética indireta RKKY. A primeira destas tende a compensar os momentos locais, dando origem a um estado fundamental não magnético. A intensidade da interação Kondo varia exponencialmente com a razão da interação de troca e a largura da banda de condução,  $T_K \propto J/W$ , e dá a energia de ligação do singlete Kondo. Por outro lado, a intensidade da interação RKKY é diretamente proporcional ao quadrado da mesma razão  $T_{RKKY} \propto (J/W)^2$ . Portanto, a competição entre as interações RKKY e Kondo pode dar origem tanto um estado fundamental magnético quanto um não magnético, dependendo do valor da razão  $J/W$ .

Doniach [5] considerou um sistema rede Kondo unidimensional, conhecido como Colar de Kondo (Kondo Necklace) e mostrou, a existência de um valor crítico  $(J/W)_c$ , o qual separa um estado onde o spin localizado é blindado pelo spin dos elétrons de condução para  $J/W > (J/W)_c$  de um estado com ordem magnética para  $J/W < (J/W)_c$ . A Figura 2.3 mostra a dependência da magnitude da interação de Kondo  $T_K$  e da magnitude da interação RKKY,  $T_{RKKY}$  em função de  $J/W$ . Para pequenos valores deste parâmetro, a interação RKKY domina. Se a temperatura de tais sistemas é diminuído, os momentos  $4f$  se ordenam abaixo da temperatura de ordenamento magnético  $T_{mag} \propto T_{RKKY}$ . Os momentos são alinhados e bloqueados e, por conseguinte não participam no processo Kondo. Sinais típicos de efeito Kondo não são observados freqüentemente em baixas temperaturas. Por outro lado, se  $J/W$  é grande, então se a temperatura diminui, a compensação dos momentos magnéticos acontece aproximadamente em temperaturas  $T \approx T_K$ . Um estado fundamental singlete é formado. Se a temperatura diminui, a ordem magnética de longo alcance poderia ocorrer em  $T \approx T_{RKKY}$ . De qualquer modo, desde que todos os momentos magnéticos são blindados, um estado fundamental magneticamente ordenado torna-se impossível.

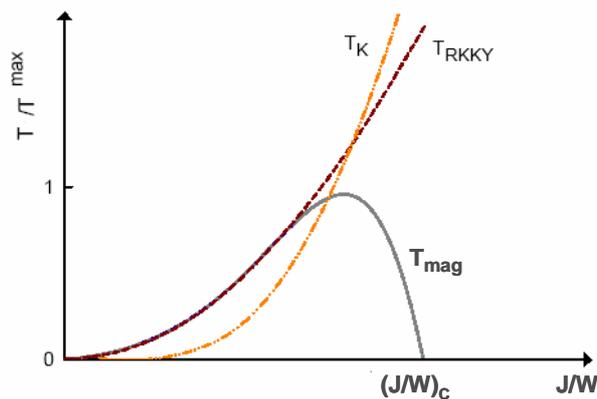


Figura 2.3. Dependência da magnitude  $T_K$  da interação de Kondo e da magnitude  $T_{RKKY}$  da interação RKKY com parâmetro  $J/W$ .

O regime de valores intermédios de  $J/W$  é de enorme interesse, aqui  $T_K \approx T_{RKKY}$  e o efeito Kondo assim como a ordem magnética de longo alcance podem acontecer simultaneamente. Se pressão (ou pressão química devido a

substituição) é aplicada em tais sistemas, o valor de  $J/W$  é mudado e os sistemas podem ser deslocados ao longo do eixo  $x$ . No caso de sistemas de  $Ce$ , pressão hidrostática causa um aumento de  $J/W$ . Como uma consequência, a hibridização cresce e os momentos magnéticos do  $Ce$  tornam-se mais e mais desestabilizados. Em termos do diagrama de fases de Doniach (Figura 2.3), o sistema deslocasse para a direita (com respeito ao eixo  $x$ ) entrando na região com estado fundamental não magnético.

Na maioria dos compostos intermetálicos contendo elementos  $4f$ , os elétrons  $f$  se encontram abaixo e distantes do nível de Fermi, com valor de  $J$  pequeno. A temperatura Kondo  $T_K$  cai exponencialmente com  $J$  e, portanto pode ser desprezada. Neste caso, um estado fundamental magnético sempre prevalece sobre o efeito Kondo.

### 2.3. Transições de fase quântica e leis de escala.

Em física, fenômenos críticos são os nomes coletivos associado com a física de pontos críticos. A maioria deles vem da divergência da longitude de correlação. Fenômenos críticos incluem relações de escala entre diversas quantidades, divergências da lei de potencias de algumas quantidades (como a susceptibilidade em transições de fase ferromagnéticas) descritas por expoentes críticos, entre outros. O comportamento crítico é geralmente diferente da aproximação da teoria de campo médio, que es valido longe da transição de fase, devido a que este descuida as correlações, que se tornam mais importantes quando o sistema se aproxima do ponto critico, onde diverge a longitude de correlação. Muitas características do comportamento crítico de um sistema se podem derivar dentro do modelo de grupos de re-normalização.

Um ponto crítico quântico (PCQ) ocorre quando um ponto associado a uma transição de segunda ordem ferro- ou antiferromagnética pode ser, por algum parâmetro externo  $\delta$  (como pressão o substituição química), sintonizado em  $T = 0$ . Ao contrário de transições de fase clássicas que são dirigidas por flutuações térmicas, transições de fase quântica (TFQ) ocorrem em temperatura nula e, portanto, são governadas por um parâmetro de controle não térmico (como por exemplo, pressão externa). Desse modo, em um certo valor crítico do parâmetro o sistema sofre uma transição de fase, passando de um estado fundamental a outro, promovida por flutuações puramente quânticas. Uma transição de fase quântica é caracterizada por a divergência do comprimento de correlação ( $\xi$ ) e uma divergência no tempo de correlação ( $\tau_c$ ) a medida que o parâmetro de controle se aproxima do ponto crítico. Esse ponto de instabilidade, onde as flutuações adquirem correlações de longo alcance, tanto no espaço quanto no tempo é chamado PCQ.

$$\xi \propto |g|^{-\nu}, \quad \text{Eq. 2.2}$$

$$\tau_c \propto |g|^{-\nu z}, \quad \text{Eq. 2.3}$$

onde  $g$  é a medida de distância do parâmetro de controle ao PCQ ( $g = \delta - \delta_c$ ),  $\nu$  é o expoente crítico associado a escala de comprimento e  $z$  é o chamado

expoente crítico dinâmico. Isto indica que, na vizinhança do PCQ, as flutuações espaciais e temporais ocorrem em todas as escalas, tornando o sistema invariante por escala. É esta invariância que origina o comportamento tipo lei de potencia para as grandezas características do sistema, governado pelos expoentes críticos. O valor de  $z$  afeta fortemente o comportamento estático e crítico, As primeiras teorias usando grupos de renormalização sem levar em conta o acoplamento dos elétrons de condução na formulação (teoria de Hertz e Mills) prevêm expoentes dinâmicos de  $z = 3$  para um estado ferromagnético e  $z = 2$  para um antiferromagnético [6,8]. Estes mesmos expoentes foram posteriormente confirmados por modelos mais sofisticados de flutuações de spin autoconsistente. Estes últimos descrevem melhor alguns dos expoentes associados a observáveis na região NLF.

Apesar de em principio as TFQ não poderem ser alcançadas experimentalmente por ocorrerem em  $T = 0$ , elas influenciam o sistema em temperaturas finitas, numa interessante interface entre dois regimes: clássico e quântico. Um sistema quântico  $d$ -dimensional em  $T = 0$  pode ser mapeado em um sistema clássico  $(d + z)$ -dimensional onde  $d + z$  faz o papel de uma dimensão efetiva  $d_{eff} = d + z$ , onde  $z$  é o expoente dinâmico. Isto permite a aplicação de idéias gerais envolvendo pontos críticos de temperatura finita em fenômenos críticos quânticos [16].

O estudo de sistemas de elétrons itinerantes usando teoria de grupos de renormalização (TGR) gera um diagrama de fase esquematizado na Figura 2.4. O ponto crítico quântico está ubicado em  $\delta_c$  e  $T = 0$  e Para temperaturas finitas são observadas quatro regiões. Região I é o regime quântico desordenado onde o esquema FL é aplicado, a região II é o regime clássico perturbado, a região III é o regime Gaussiano clássico - onde o estado paramagnético apresenta fortes variações com a temperatura - e a ultima correspondente a uma região magnética. Para o valor de  $\delta_c$ , o singleto coletivo nunca entrara em baixas temperaturas ao regime líquido de Fermi, neste intervalo ( $|\delta - \delta_c| \rightarrow 0$  e  $T \rightarrow 0$ ) o sistema apresenta comportamento tipo NLF.

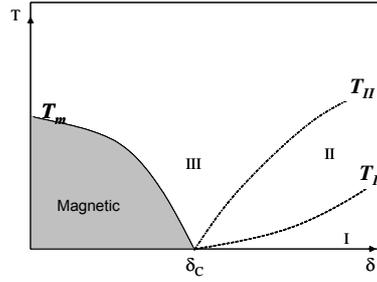


Figura 2.4. Diagrama de fases magnético predito por teoria de flutuações de spin. Na região I, propriedades LF podem ser observadas, na região II e III, comportamento NLF podem ser encontrados.

De acordo as TGR desenvolvidas por, Hertz [6], Mills [8], Moriya [17, 18] os diferentes regimes podem ser separados pelas linhas  $T_I$ ,  $T_{II}$  e  $T_m$ , as quais apresentam as seguintes relações de escala:

$$T_I \sim (\delta - \delta_c)^{z/2}, \quad \text{Eq. 2.4}$$

$$T_{II} \sim (\delta - \delta_c)^{z/(d+z-2)}, \quad \text{Eq. 2.5}$$

$$T_m \sim (\delta_c - \delta)^{z/(d+z-2)}. \quad \text{Eq. 2.6}$$

A Tabela 2.1 apresenta as dependências destas linhas com a distância ao PCQ para o caso de um sistema ferromagnético (F) e antiferromagnético (AF) tridimensional ( $d = 3$ ) e bidimensional ( $d = 2$ ).

		$T_I$	$T_{II}$	$T_m$
F	$d = 3$	$(\delta - \delta_c)^{3/2}$	$(\delta - \delta_c)^{3/4}$	$(\delta_c - \delta)^{3/4}$
	$d = 2$	$(\delta - \delta_c)^{3/2}$	$(\delta - \delta_c)$	$(\delta - \delta_c)$
AF	$d = 3$	$(\delta - \delta_c)$	$(\delta - \delta_c)^{2/3}$	$(\delta_c - \delta)^{2/3}$
	$d = 2$	$(\delta - \delta_c)$	$(\delta - \delta_c)$	$(\delta - \delta_c)$

Tabela 2.1. Dependências das linhas  $T_I$ ,  $T_{II}$  e  $T_m$  para um sistema ferromagnético e antiferromagnético, tridimensional e bidimensional.

As teorias de grupos de renormalização além de predizer a forma como as linhas críticas se aproximam ao PCQ, também predizem o comportamento de algumas grandezas físicas, como calor específico e resistividade, em função da temperatura na região crítica quântica. Na ultima linha compreende as mesmas dependências de um estado normal LF, apenas para comparação. Estes resultados

são de grande utilidade na identificação do comportamento NLF e de seus mecanismos físicos e são bastante utilizados nas interpretações de medidas experimentais.

		$C/T$	$\chi_Q^{-1}$	$\rho \sim T^n$
<b>F</b>	$d = 3$	$-\ln T$	$T^{4/3}$	$T^{5/3}$
	$d = 2$	$T^{-1/3}$	$-T \ln T$	$T^{4/3}$
<b>AF</b>	$d = 3$	$T^{1/2}$	$T^{3/2}$	$T^{3/2}$
	$d = 2$	$-\ln T$	$-T \ln T$	$T$
<b>LF</b>		$const.$	$T^{-1}$	$T^2$

Tabela 2.2. Predições do comportamento crítico quântico com a temperatura para o caso 3D e 2D.

Por outro lado, desde que um número de sistemas  $f$  exibindo propriedades NLF não parecem estar em um PCQ, outros modelos tem sido empregados para descrever o mecanismo microscópico que leve a um comportamento NLF. Modelos onde a desordem tem um papel importante também têm sido propostos, já que muitos sistemas NLF são compostos diluídos ou com substituição química e, portanto desordenados.

## 2.4. Os férmions pesados

Sistemas férmions pesados (FP) são predominantemente encontrados em compostos intermetálicos envolvendo terras raras e actinídeos (cério, itérbio, urânio) [19, 20] com níveis eletrônicos  $4f$  e  $5f$  incompletos e relativamente próximos ao nível de Fermi. Com a diminuição da temperatura os elétrons destes níveis podem permanecer fixos em seus níveis, denominando-os assim de elétrons localizados ou, por outro lado, estes elétrons, devido a sua proximidade ao nível de Fermi, podem hibridizar-se com os elétrons de condução, desta forma eles tornam-se elétrons itinerantes. Assim os elétrons  $f$  dos sistemas férmions pesados apresentam um caráter ambíguo entre localizados e itinerantes.

Em altas temperaturas, eles estão completamente localizados, como os elétrons  $f$  de intermetálicos de terra raras estáveis ( $Gd$ ,  $Ho$ ,  $Er$  ...). Devido ao caráter local dos elétrons  $f$  em sistemas de terras raras comuns, quando esfriados, apresentam em geral uma transição de fase para um estado fundamental ordenado magneticamente (ferro- ou antiferromagnetismo). Para o caso dos sistemas férmions pesados, estes elétrons  $f$  tornam-se instáveis a baixas temperaturas, quer dizer, eles podem se comportar como localizados e itinerantes (quando se hibridizam com elétrons da banda de condução) devido a proximidade do nível de Fermi. Este comportamento instável dos elétrons pode dar lugar a diversos estados fundamentais como o magnético (mais comumente antiferromagnético) ou o líquido de Fermi\*.

Em baixas temperaturas estes sistemas podem apresentar o comportamento de um sistema líquido de Fermi (conhecido somente para metais simples), com a exceção de parâmetros fortemente renormalizados (como a massa efetiva  $m^*$  dos elétrons). Em metais normais, a massa efetiva é da ordem da massa do elétron livre  $m_e$ , enquanto que nesta classe de materiais  $m^*$  pode alcançar valores de até  $10^3 m_e$ , por isso são conhecidos como férmions pesados (*heavy fermions*). Quando

---

\*Na teoria de líquido de Fermi, um mapeamento de um para um de estados eletrônicos que não interagem para estados eletrônicos com interações é assumida perto da energia de Fermi. Se a interação é ligada adiabaticamente, os estados podem ser descritos em termos de quasi-partículas, as quais têm uma massa efetiva aumentada devido à interação com outras quasi-partículas.

$T \rightarrow 0$  o calor específico, a susceptibilidade e a resistividade seguem as seguintes mesmas relações de temperatura do líquido de Fermi.

$$C_v(T) = \gamma T \quad \text{Eq. 2.7}$$

$$\rho(T) = \rho_0 + AT^2, \quad \text{Eq. 2.8}$$

$$\chi(T \rightarrow 0) = \text{const.} \quad \text{Eq. 2.9}$$

Sistemas que se encontram perto de uma instabilidade magnética, na fronteira entre o estado fundamental magnético e o líquido de Fermi, mostram que o comportamento a baixas temperaturas não segue as leis de potência com a temperatura associadas ao estado líquido Fermi. As propriedades mais importantes desta classe de sistemas HF que exibem um forte desvio da teoria líquido de Fermi são: a divergência logarítmica de  $C(T)/T$ , a divergência da susceptibilidade magnética e a resistividade elétrica não quadrática, estes comportamentos foram denominados como não-líquido de Fermi (NLF) [8, 9].

Sistemas férmions pesados baseados em  $Ce$ , onde os momentos localizados do íon magnético formam uma sub-rede regular, são considerados redes Kondo [2, 3]. No diagrama de fase de Doniach para uma rede Kondo, o magnetismo desaparece quando o efeito Kondo torna-se mais importante que a interação RKKY. O sistema sofre uma transição de fase quântica de segunda ordem no ponto crítico quântico. Transições de fase quântica ocorrem em temperatura nula e, portanto, é governada por um parâmetro de controle não térmico [6, 7] (como por exemplo, pressão externa). Apesar da transição de fase acontecer em  $T = 0$ , as flutuações quânticas responsáveis por esta transição originam comportamentos anômalos em temperaturas finitas NLF, e são estas mesmas excitações que favorecem o surgimento a outros estados fundamentais a supercondutividade não convencional.

O diagrama de fase para rede Kondo proposta por Continentino [21] é apresentada na Figura 2.5. Na região magneticamente ordenada, em temperatura finita, existe uma linha crítica, que representa uma transição de fase de segunda ordem, associando uma temperatura de transição magnética (como  $T_N$ ) a um valor  $J/W$ , donde a ordem magnética de longo alcance é destruída pelas flutuações térmicas. Do lado não ordenado do diagrama de fases, observa-se uma linha de

*crossover*, entre um estado paramagnético com os momentos locais parcialmente blindados e um regime LF. Inicialmente identificou-se a temperatura deste *crossover*, abaixo da qual o sistema comporta-se como um LF, como sendo a temperatura Kondo do problema de impureza única. No entanto, essa temperatura de *crossover*, bem menor do que  $T_K$ , está relacionada a um fenômeno específico da rede Kondo, a um comportamento coletivo dos momentos locais. À medida que a temperatura diminui, os momentos  $f$ , dentro de um aglomerado passam a agir coerentemente com outros aglomerados, a temperatura em que esse comportamento ocorre entre os aglomerados é a temperatura de *crossover* ou de coerência,  $T_{coh}$  [22]. O efeito desse comportamento coletivo é facilmente identificado em curvas de resistividade em função da temperatura, onde observa-se o abrupto decréscimo de  $\rho$  abaixo de uma certa temperatura, a partir da qual os elétrons de condução deixam de sofrer espalhamento incoerente pelos elétrons  $f$ .

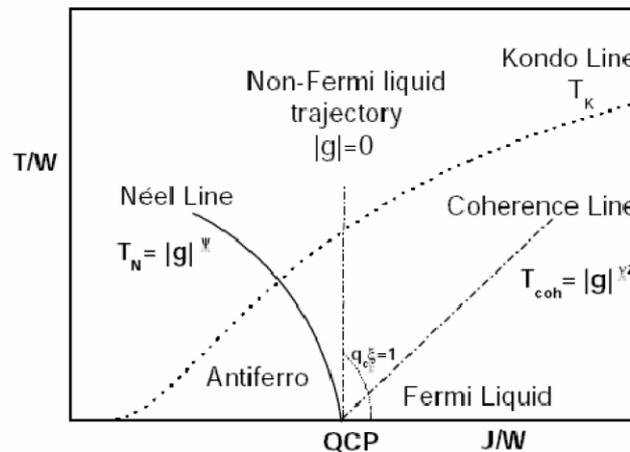


Figura 2.5. Diagrama esquemático dos férmions pesados, proposto por Continentino [21], mostrando a linha de coerência ( $T_{coh}$ ), a linha crítica magnética ( $T_N$ ) e a trajetória não-líquido de Fermi (NLF) em temperaturas finitas acima do PCQ. No diagrama  $g=J/W-(J/W)_C$ , e mede a distância ao ponto crítico.

Dentro do diagrama de fase de Doniach, o magnetismo desaparece quando o efeito Kondo torna-se mais importante que a interação RKKY. Na visão de modelos de grupos de renormalização, antiferromagnetismo (AF) e comportamento FL podem ser considerados como dois pontos fixos competindo. A existência de um PCQ antiferromagnético propicia que esses dois limites sejam

ligados por trajetórias intermediárias que passam pelo ponto fixo NLF [23], conforme mostrado na Figura 2.6.

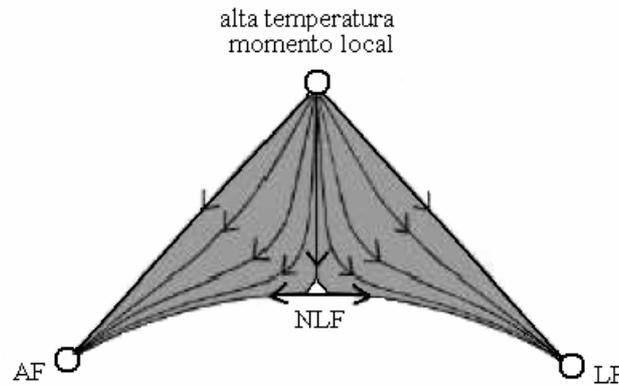


Figura 2.6. Diagrama de fluxo para a rede Kondo. Quando um material é levado a um valor crítico de  $T_K/T_{RKKY}$ , este é forçado a atravessar o PCQ. Os pontos fixos AF e LF são ligados por um novo ponto fixo instável [23].

O diagrama de fluxo aponta duas maneiras para que a transição entre os comportamentos FP e antiferromagnético ocorram [24]. As chamadas aproximações de acoplamento fraco utilizam a região líquido de Fermi como ponto de partida e considera o PCQ como uma instabilidade magnética da superfície de Fermi, como é o caso da chamada teoria de flutuação de spin, que trata interações efetivas de natureza magnética em sistemas eletrônicos itinerantes. Esta instabilidade desenvolve-se no espaço dos momentos e o comportamento NLF é dirigido por lentas interações de alcance infinitamente longos que se desenvolvem entre as quase-partículas no PCQ. A segunda vertente leva em conta fortes acoplamentos e toma como configuração inicial o lado magnético. Esses metais que possuem momentos locais podem perder seu magnetismo uma vez que sua temperatura Kondo característica é suficientemente alta para que um efeito Kondo robusto possa se desenvolver. As quasi-partículas no lado LF formam estados ligados entre os momentos locais e os elétrons de condução no espaço real. No ponto crítico, os estados ligados da rede Kondo desintegram-se, revelando uma rede de momentos magnéticos ordenados que gerariam excitações magnéticas locais. Portanto, são estas excitações que levariam o sistema a atingir um comportamento NLF cuja origem estaria associada com a perda de coerência do efeito Kondo no PCQ. A Figura 2.6 esquematiza as interpretações de ambas as descrições de acoplamento fraco e forte.

## 2.5. Modelo de fases de Griffith

Este modelo leva em consideração o efeito da desordem perto de um ponto crítico quântico. A presença de desordem conduz a coexistência de uma fase paramagnética metálica e uma fase magnética granular. Esta coexistência de fases é equivalente a fases de Griffith de um sistema magnético diluído.

O problema clássico de uma fase de Griffith ocorre em uma rede de átomos magnéticos diluídos num hospedeiro não magnético. A ordem magnética de longo alcance é perdida no limiar da percolação, onde o último aglomerado de momento magnético deixa de existir. Acima deste limiar o sistema é composto de aglomerados finitos de íons magnéticos.

Para o modelo de fase de Griffith de um composto não-líquido de Fermi [25], um cenário similar ao problema clássico pode ser esquematizado. Dois líquidos eletrônicos coexistem: em um deles, os momentos magnéticos são congelados pela interação Kondo, dando lugar a um estado de líquido de Fermi; enquanto que o outro é dominado pela interação RKKY produzindo as regiões ordenadas. Esta situação não homogênea é energeticamente favorecida pela desordem, devido à contribuição da entropia para a energia livre.

Para um composto férmion pesado que exhibe um ponto crítico quântico sintonizado por dopagem, um diagrama de fase pode ser construído dentro deste modelo. Para pequenas quantidades de dopagem, a interação RKKY domina e o sistema ordena-se magneticamente. Com o aumento da dopagem, as flutuações quânticas crescem devido ao efeito Kondo e a temperatura decresce até desaparecer para o valor crítico de dopagem. Neste ponto crítico quântico, o sistema percola. Para altos valores de substituição, quer dizer na fase paramagnética, somente aglomerados finitos de íons magnéticos podem ser encontrados. Entre estes aglomerados, existem alguns poucos que são grandes e estão acoplados, nos quais o spin comporta-se coerentemente como um spin gigante ou como um grão magnético. Um diagrama esquemático pode ser observado na Figura 2.7. Dentro deste cenário, as funções termodinâmicas mostram singularidades com efeitos fortes em baixas temperaturas.

Em termos gerais, dentro de um modelo de fases de Griffith, o comportamento de não-líquido de Fermi pode ser observado sobre uma região estendida na fase paramagnética na vizinhança de um PCQ.

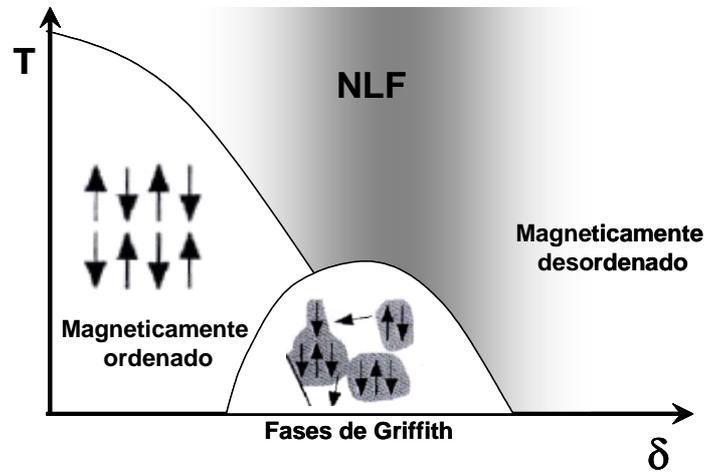


Figura 2.7. Diagrama de Fase para o modelo de fase de Griffith, onde  $\delta$  representa o parâmetro de controle, como concentração ou pressão.

## 2.6.

### Ondas de spin em um antiferromagneto anisotrópico

Ondas de spin são perturbações no arranjo magnético de spins propagando-se dentro do material magnético. Estas excitações coletivas de baixa energia ocorrem em redes magnéticas com simetria contínua. Do ponto de vista de quasipartículas, ondas de spin são conhecidas como mágnons. Como uma quasipartícula, um mágnon carrega uma quantidade fixa de energia e momento de rede. Informações acerca da dinâmica da ordem de longo alcance em materiais magnéticos podem ser obtidas do estudo do espectro dos mágnons.

Uma relação que vincula a magnetização ( $\sigma$ ) com o espectro das ondas de spin ( $\varepsilon_k$ ) para temperaturas baixas, considerando um sistema de  $N$  spin com  $S = 1/2$ , é dada por [26]:

$$\frac{1}{\sigma_{1/2}} = \frac{1}{N} \sum_k \coth \frac{\varepsilon_k}{2k_B T} \quad \text{Eq. 2.10}$$

esta equação pode ser expressada na forma integral levando em consideração a dimensão ( $d$ ) do sistema

$$\frac{1}{\sigma_{1/2}} = \frac{V}{N} \frac{1}{(2\pi)^d} \int dk \frac{2k_B T}{\varepsilon_v}. \quad \text{Eq. 2.11}$$

Dentro da teoria de ondas de spin, a temperatura crítica para um material antiferromagnético anisotrópico com relação de dispersão relativística de mágnons  $\omega = \sqrt{\Delta^2 + Dk^2}$  (onde  $\Delta$  é o gap do espectro das ondas de spin e  $D$  é a velocidade das ondas de spin) é dada por:

$$\frac{(S+1/2)\Gamma}{k_B T_N} = \frac{1}{N} \sum_k \frac{1+\alpha}{\alpha^2 + 2\alpha + (1-\gamma_k^2)}, \quad \text{Eq. 2.12}$$

onde  $\Gamma$  é o acoplamento efetivo entre os momentos locais de spin  $S$  e o termo dependente de  $k$ ,  $\gamma_k$ , é inversamente proporcional ao número efetivo de vizinhos. A quantidade  $\alpha$  é a razão entre a parte da hamiltoniano que leva a uma rigidez magnética e a anisotropia responsável pelo gap. Esta é dada por:

$$1 + \alpha = \sqrt{1 + (\Delta/\Gamma)^2} \quad \text{Eq. 2.13}$$

Para o caso de um sistema tridimensional (3D) e considerando  $S = 1/2$ , a expressão para a temperatura crítica é:

$$k_B T_N = \frac{\Gamma}{2\sqrt{1+(\Delta/\Gamma)^2} \left[ 1 - \frac{\sqrt{3}}{D} \frac{\Delta}{\Gamma} \arctan g\left(\frac{\pi\Gamma}{\sqrt{3}\Delta}\right) \right]} \quad [12], \quad \text{Eq. 2.14}$$

Nesta expressão (Eq. 2.14), podemos notar que na ausência de anisotropia ( $\Delta = 0$ ), a temperatura de Néel é finita,  $k_B T_N = (1/2)\Gamma$ .

Por outro lado, a temperatura crítica para um sistema bidimensional (2D) é dada por:

$$k_B T_N = \frac{2(S+1/2)\Gamma}{\sqrt{1+(\Delta/\Gamma)^2} \ln \left[ 1 + \frac{\pi^2}{2(\Delta/\Gamma)^2} \right]} \quad [12], \quad \text{Eq. 2.15}$$

Note que, quando  $\Delta \rightarrow 0$  na Eq. 2.15,  $T_N \rightarrow 0$ , como esperado para um sistema isotrópico. A ordem magnética de longo alcance em temperatura finita existe somente na presença do gap de ondas de spin.

Continentino e colaboradores [12] estudaram o comportamento de  $T_N$  para um férmion pesado nas proximidade de um ponto crítico quântico sintonizado por pressão. No modelo se considera que o efeito de pressão não produz variações significativas no valor do acoplamento efetivo ( $\Gamma$ ) neste regime crítico. Então a linha crítica só dependerá do gap das ondas de spin, a qual poderia ser descrita por uma série analítica em termos de  $P_C - P$ , onde  $P_C$  representa o valor da pressão crítica. Como na criticalidade  $P_C - P \rightarrow 0$  só o primeiro termo da expansão teria relevância, assim  $\Delta \propto (P_C - P)$ . De acordo com esta análise foi obtida a linha crítica para o sistema AF 2D perto de  $P_C$  dado a seguir:

$$T_N(P) \propto 1/|\ln \Delta| \propto 1/|\ln(P_C - P)|. \quad \text{Eq. 2.16}$$

### 3 Compostos de cério

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

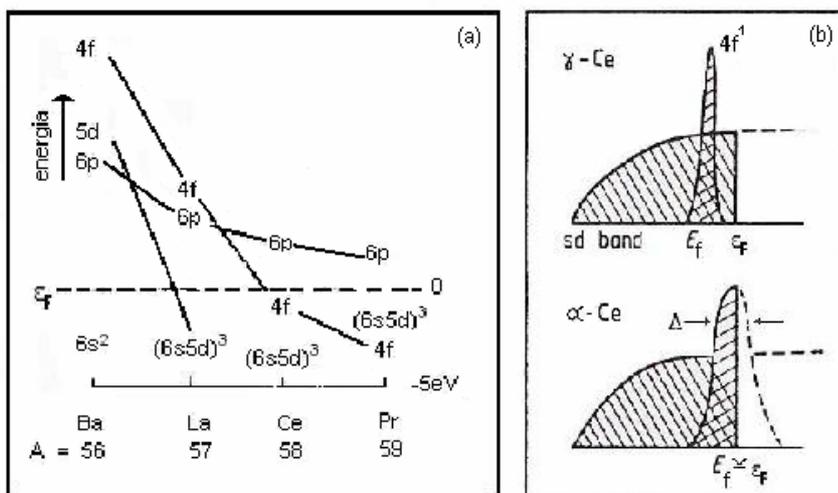


Figura 3.1. Diagramas esquemáticos da variação da energia de alguns orbitais em função do número atômico (a) e da densidade de estados do Ce (b) [27].

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

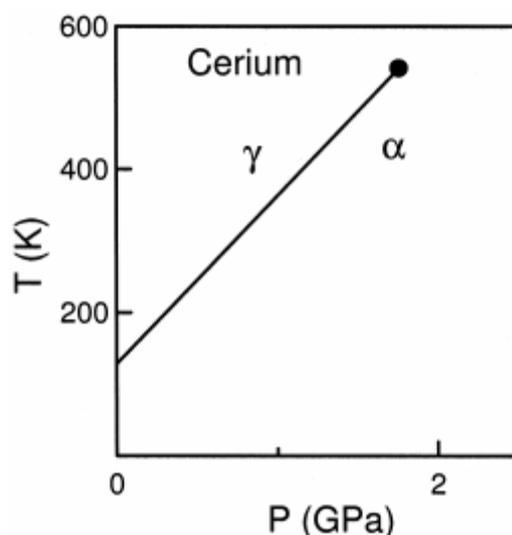


Figura 3.2. Diagrama de fase (T-P) do Ce metálico [28].

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

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

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

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

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

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

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

---

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

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

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

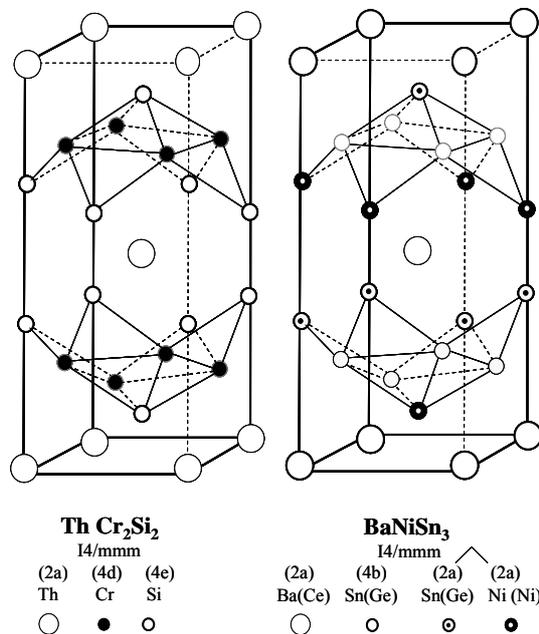


Figura 3.3. Estruturas cristalinas do  $BaNiSn_3$  (a), e  $ThCr_2Si_2$  (b) [39].

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

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

### 3.1.

#### O composto $CeCoGe_3$

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

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

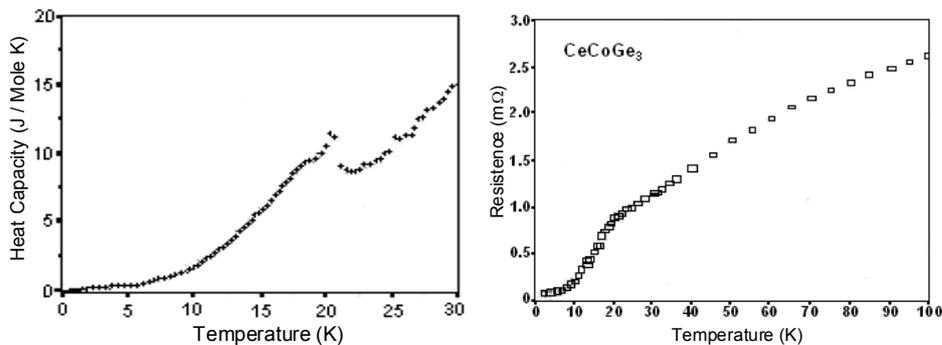


Figura 3.4. Calor específico de  $CeCoGe_3$  (à esquerda) e resistência elétrica (à direita) em função da temperatura para amostras policristalinas de grão alinhado [35].

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

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

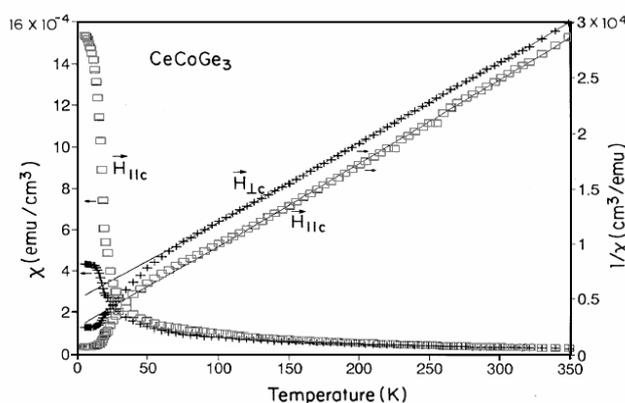


Figura 3.5. Susceptibilidade magnética com campo paralelo ( $\square$ ) e perpendicular ( $+$ ) ao eixo *c* para a amostra policristalina  $CeCoGe_3$  de grão alinhado [35].

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

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

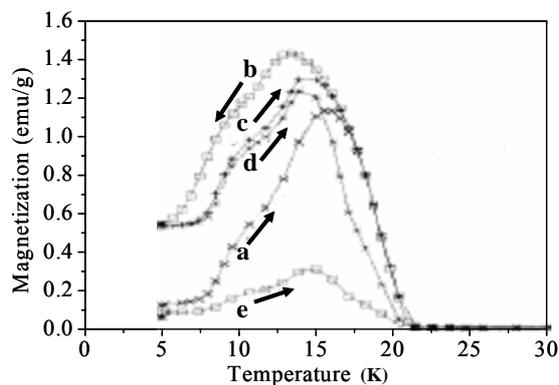


Figura 3.6. Magnetização de  $CeCoGe_3$  com  $H//[001]$ . a) depois do resfriamento a campo nulo, b) medido diminuindo a temperatura com campo aplicado, c) resfriado com campo e medido com aumento da temperatura e d) igual que c) mas com o campo desligado. A curva e) corresponde a magnetização com 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

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

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

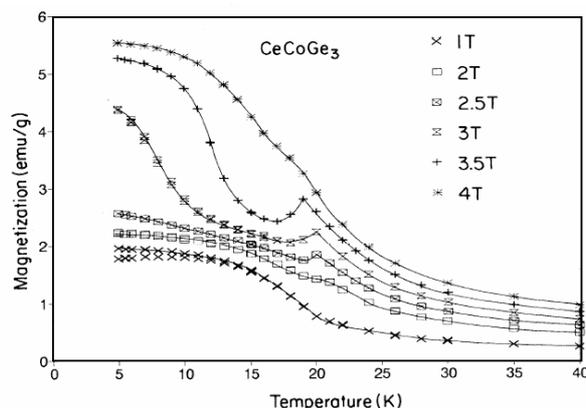


Figura 3.7. Magnetização do  $CeCoGe_3$  em função da temperatura para campos magnéticos altos com o campo magnético paralelo ao eixo  $c$  [35].

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

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

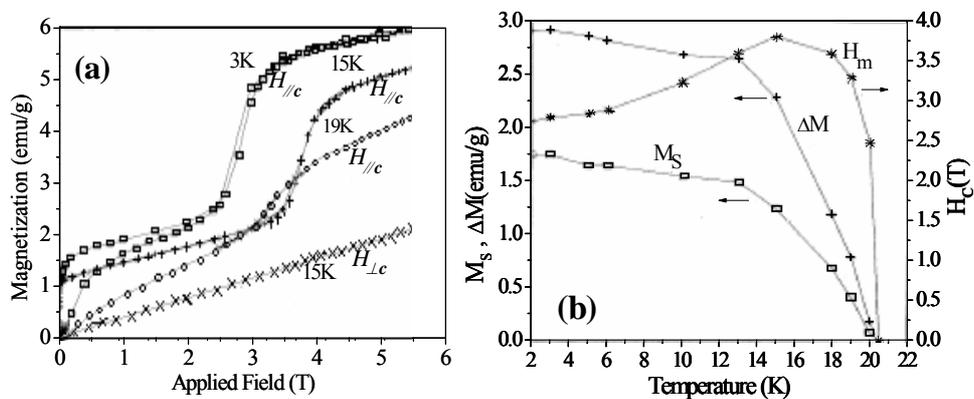


Figura 3.8. Isotermas de magnetização de  $CeCoGe_3$  em 3K, 15K e 19K para  $H//[001]$  e em 15K para  $H\perp[001]$ .

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

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

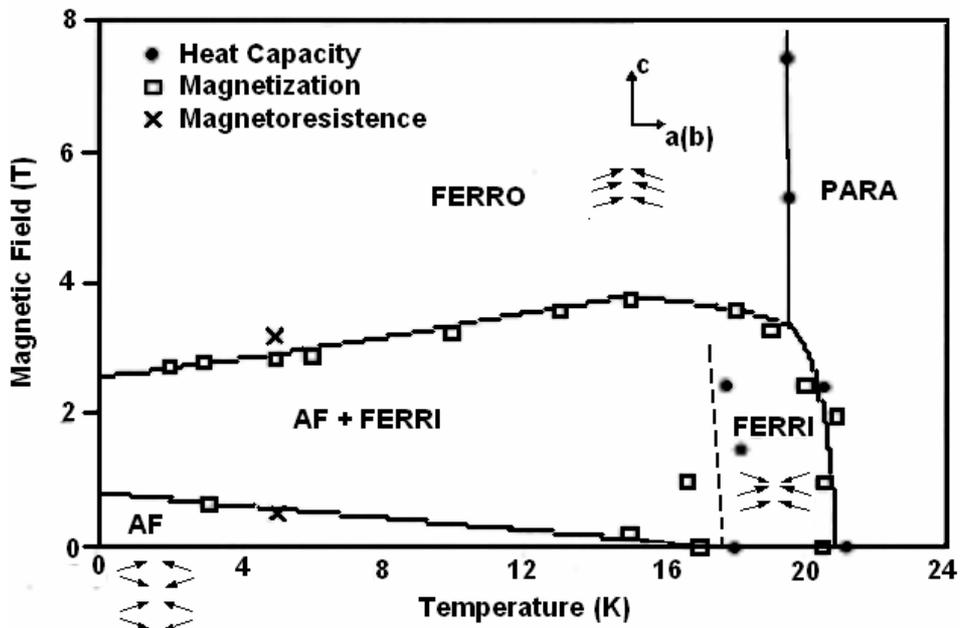


Figura 3.9. Diagrama de fases para o  $CeCoGe_3$  [35].

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

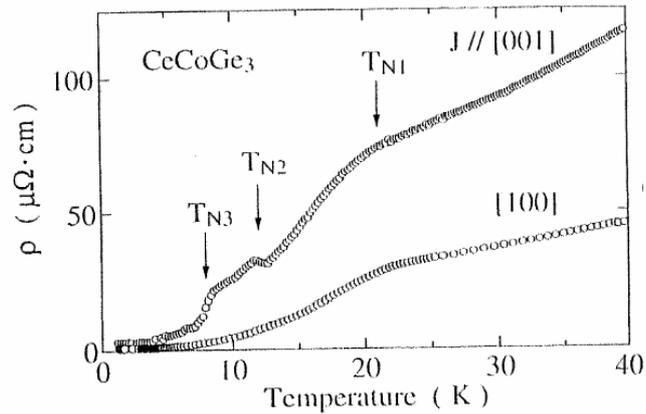


Figura 3.10. Resistividade elétrica de  $\text{CeCoGe}_3$  para baixas temperaturas. As setas correspondem a transições antiferromagnéticas [41].

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

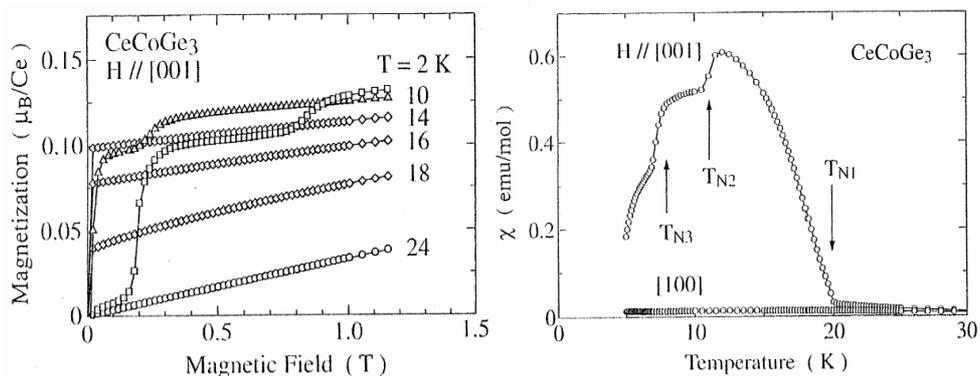


Figura 3.11.a) Curvas de magnetização para  $H//[001]$  em diferentes temperaturas. b) susceptibilidade magnética em baixas temperaturas de  $5\text{ K}$  até  $30\text{ K}$  com os campos magnéticos em duas diferentes direções [41].

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

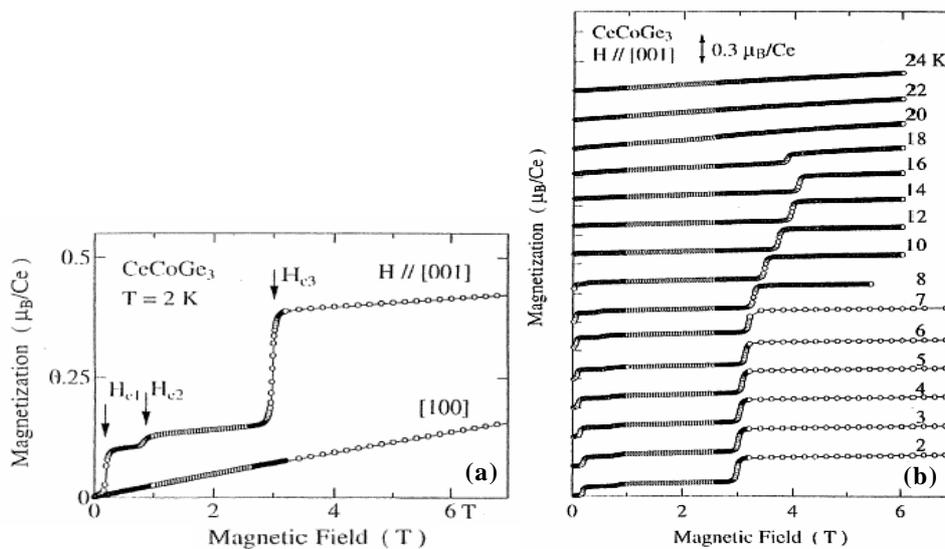


Figura 3.12. Magnetização em  $2 K$  para  $H // [001]$  e  $[100]$ , isotermas de magnetização em  $CeCoGe_3$  para  $H // [001]$  para diferentes temperaturas [41].

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

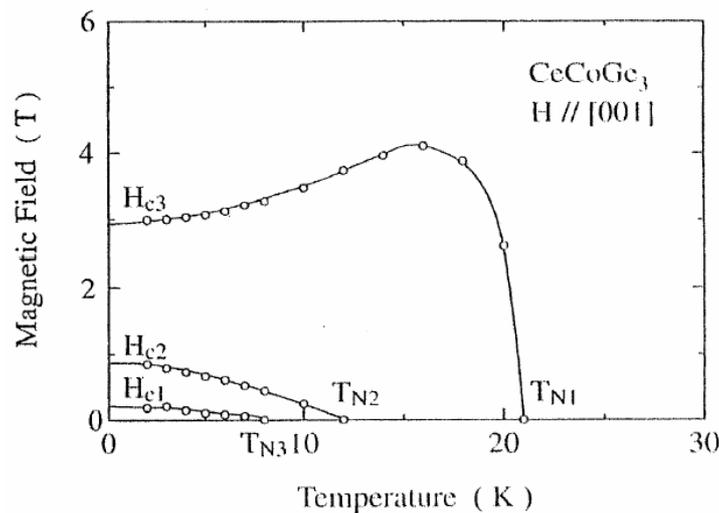


Figura 3.13. Diagrama de fase magnético de  $\text{CeCoGe}_3$  [41].

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

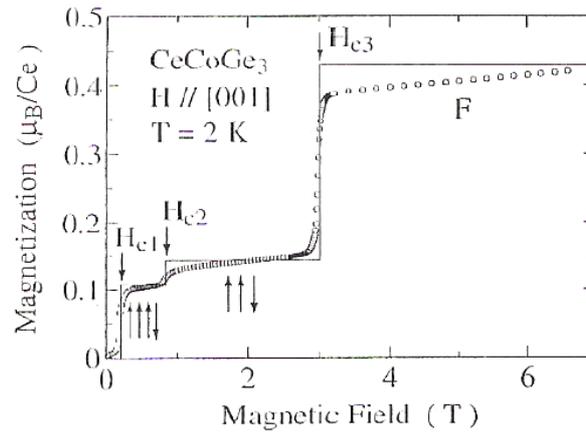


Figura 3.14. Curva de magnetização para  $H//[001]$  em 2 K. as linhas sólidas representam um processo de magnetização em 0 K [41].

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

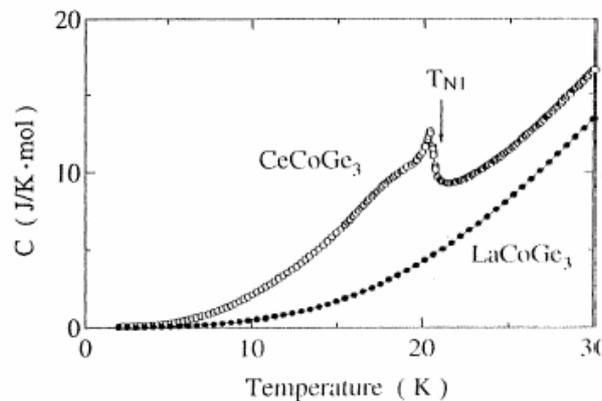


Figura 3.15. Calor específico de  $CeCoGe_3$  monocristal em baixas temperaturas [41].

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

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

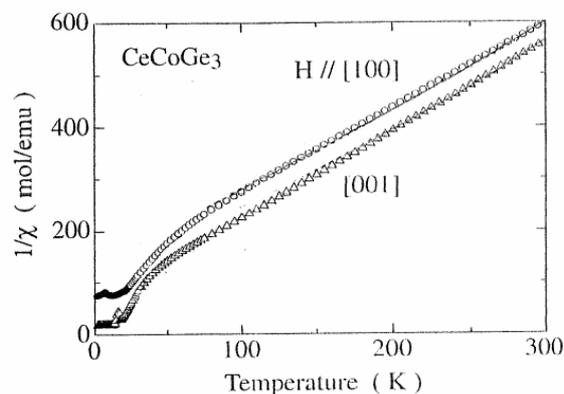


Figura 3.16. Inverso da susceptibilidade magnética de  $CeCoGe_3$  [41].

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

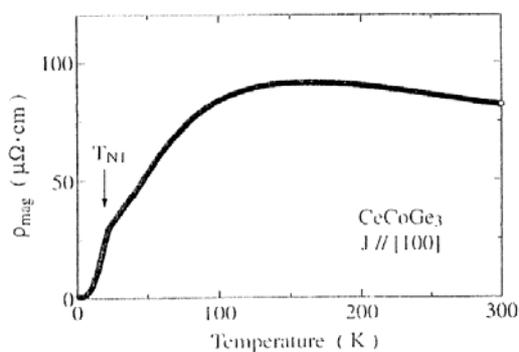


Figura 3.17. Parte magnética da resistividade em função da temperatura [41].

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

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

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

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

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

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

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

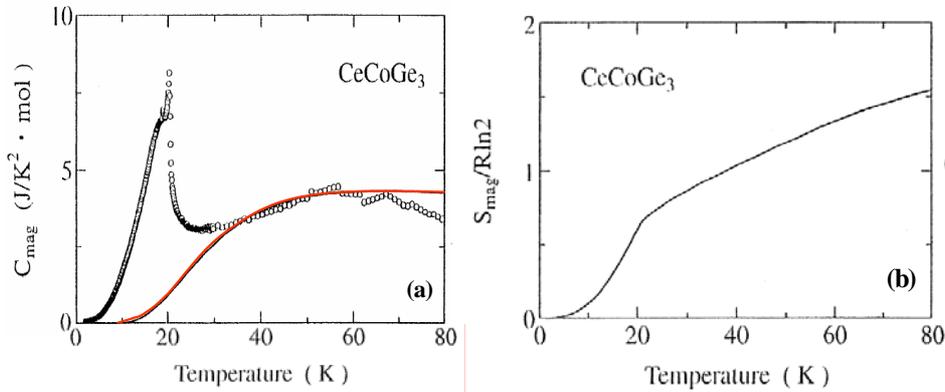


Figura 3.18. a) Contribuição da parte magnética do calor específico e b) entropia magnética de  $CeCoGe_3$ . A linha sólida em a) é o resultado de cálculos de CEC [41].

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

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

onde  $g_J$  é o fator de Landé e  $\mu_B$  o magnéton de Bohr.  $H_{CEC}$  é o hamiltoniano para uma simetria cristalina tetragonal. O segundo termo é o termo de Zeeman, e o terceiro descreve a interação de troca anisotrópica, a qual atua apenas no sub-espaço  $\Gamma_6$ , e o último é o termo de campo molecular anisotrópico. Sobre a base deste hamiltoniano, foram calculados o calor específico Schottky, a magnetização e a susceptibilidade. A linha sólida na Figura 3.18.a) foi calculada somente sobre a base do esquema do CEC, que não está relacionada à interação de troca. O pico em torno de  $60 K$  parece ser bem modelado pelo presente esquema. Por outro

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

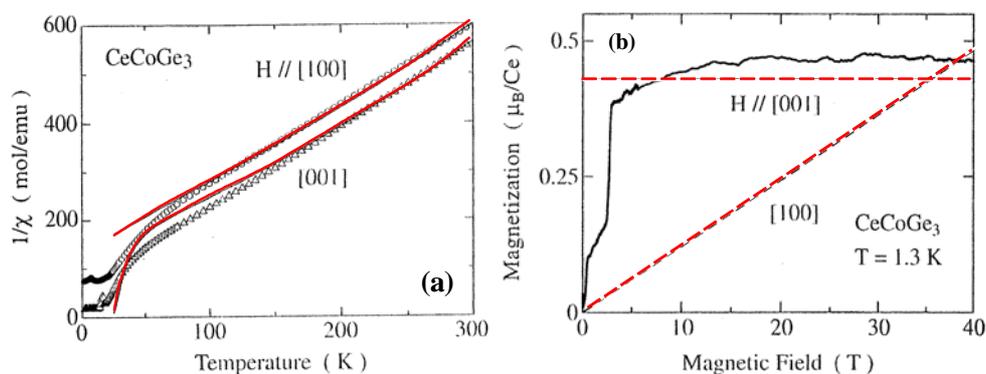


Figura 3.19. Inverso da susceptibilidade magnética de  $\text{CeCoGe}_3$ . As linhas sólidas são o resultado de cálculos de CEC [41].

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

### 3.2.

#### O composto $CeCoSi_3$

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

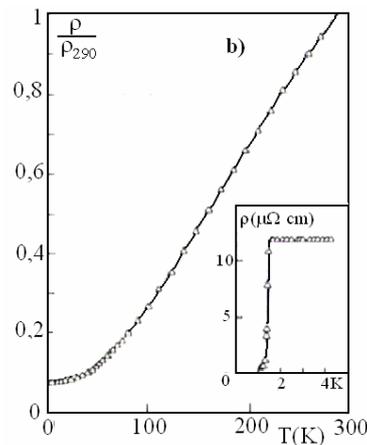


Figura 3.20. Medidas de resistividade em função da temperatura para  $CeCoSi_3$ , o inset mostra a transição supercondutora [32].

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

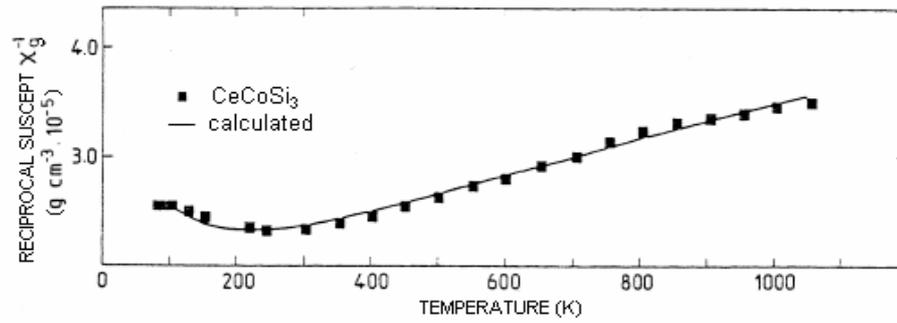


Figura 3.21. Inverso da susceptibilidade para  $\text{CeCoSi}_3$  (símbolo) e o ajuste com mínimos quadrados (linha sólida) [30].

### 3.3.

#### O sistema $CeCoGe_{3-x}Si_x$

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

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

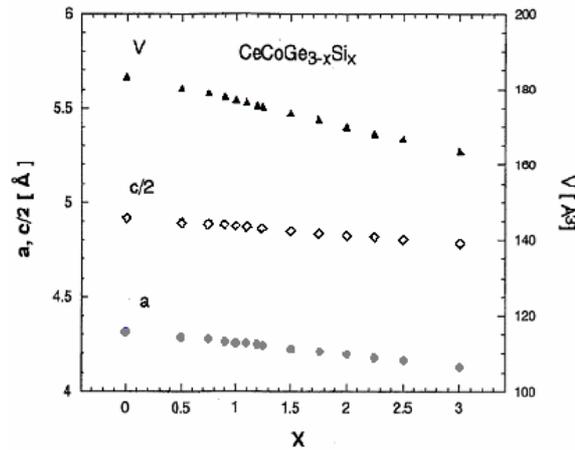


Figura 3.22. Parâmetros de rede  $a$ ,  $c$  e o volume  $V$  da célula unitária à temperatura ambiente em função da concentração  $x$  de silício para  $CeCoGe_{3-x}Si_x$  [10].

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

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

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

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

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

temperatura,  $M(T)$ , em baixos campos. Nas Figura 3.23, apresentam-se  $M(T)$  com  $H = 133 \text{ Oe}$ ,  $150 \text{ Oe}$  e  $3 \text{ kOe}$  para  $\text{CeCoGe}_3$  (a) e para  $\text{CeCoGe}_{2,5}\text{Si}_{0,5}$  (b). A magnetização em campos baixos apresenta duas anomalias para cada concentração ( $\sim 21$  e  $14 \text{ K}$  para  $x=0$ , e  $\sim 12$  e  $8 \text{ K}$  para  $x=0,5$ ). As pequenas anomalias, melhor vistas nos *insets* das figuras, em  $21 \text{ K}$  e  $12 \text{ K}$  são características de um ordenamento antiferromagnético. Para temperaturas menores, vemos que  $M(T)$  aumenta rapidamente, mais especificamente a partir de  $20 \text{ K}$  para  $x=0$  e  $9 \text{ K}$  para  $x=0,5$ . Para  $H = 3 \text{ kOe}$  o aumento da magnetização é maior. No caso do  $\text{CeCoGe}_3$ , o aumento é seguido de um gradual decréscimo, aproximadamente abaixo de  $14 \text{ K}$ , para campos baixos. No entanto, para  $x=0,5$ , a magnetização permanece quase constante para os três campos medidos. A magnetização é fortemente dependente do campo para ambos os compostos. Numa tentativa de interpretar estas variações, D. H. Eom e colaboradores [10] associam estas duas temperaturas à transição de um estado paramagnético para um antiferromagnético e uma seguinte transição para um estado ferrimagnético, embora Pecharsky e colaboradores tenham feito uma interpretação contrária (para-  $\Rightarrow$  ferri-  $\Rightarrow$  antiferromagnético) [35]

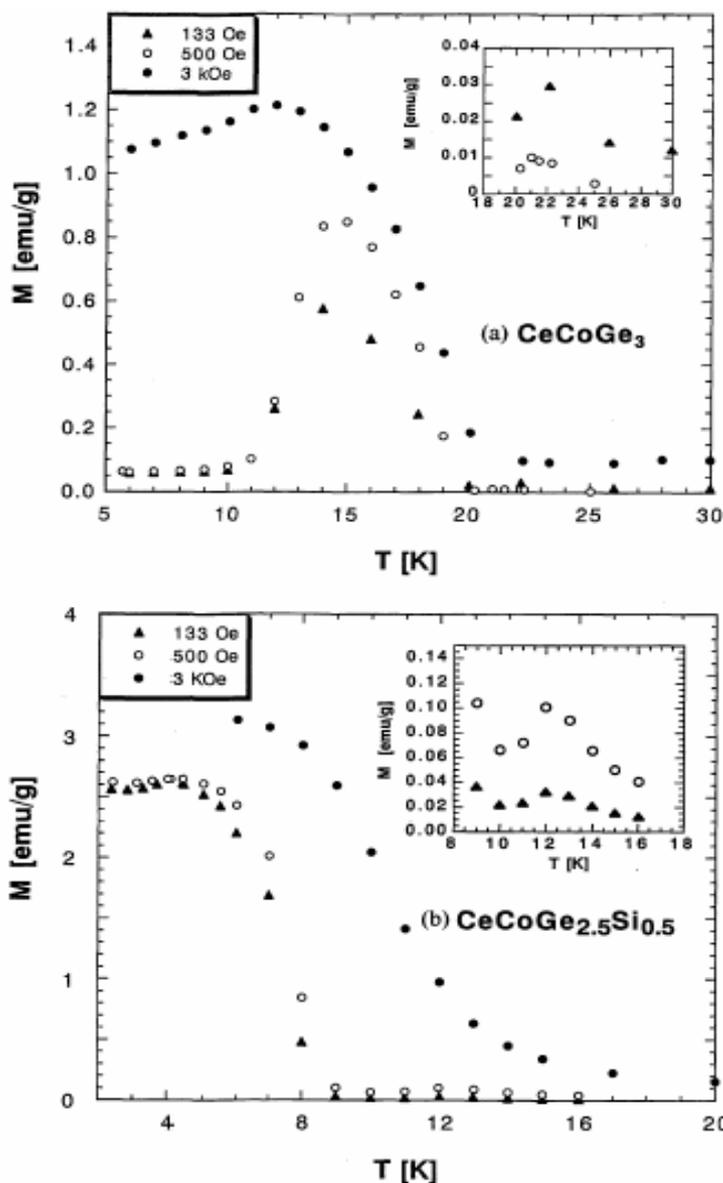


Figura 3.23. Magnetização em função da temperatura para três campos magnéticos diferentes nos compostos com  $x=0$  (a) e  $x=0.5$  (b). Os *insets* mostram as anomalias para baixos campos [10]

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

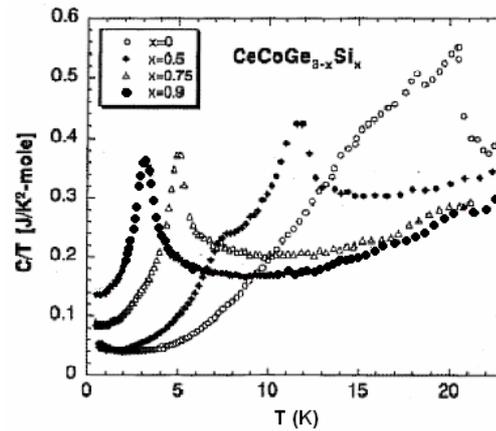


Figura 3.24. Curvas de  $C/T$  Vs  $T$  para  $x= 0; 0,5; 0,75;$  e  $0,9$  mostrando ordem antiferromagnética, para as duas primeiras concentrações são observada um pico maior e outro mais pequeno [10].

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

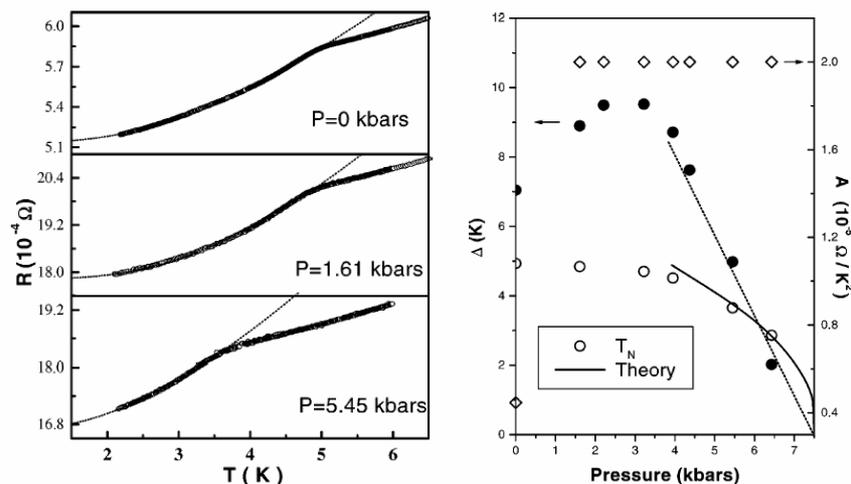


Figura 3.25. Do lado direito, curvas de resistência em baixas temperaturas para  $\text{CeCoGe}_{2,25}\text{Si}_{0,75}$  em diferentes pressões. a linha corresponde ao ajuste considerando espalhamento elétron-mágnons. Do lado esquerdo, parâmetros obtidos dos ajustes a linha sólida representa o calculo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

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

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

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

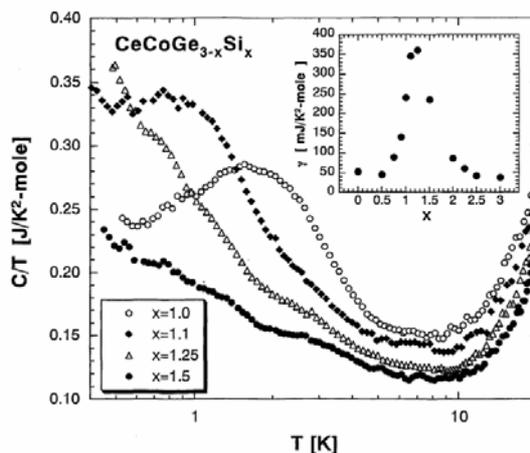


Figura 3.26.  $C/T$  vs  $T$  para  $x=1,0$ ;  $1,1$ ;  $1,25$ ; e  $1,5$ , mostrando comportamento não-líquido de Fermi. O *inset* mostra os valores de  $\gamma$  para  $T=0,5 K$  em função da concentração de *Si*.

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

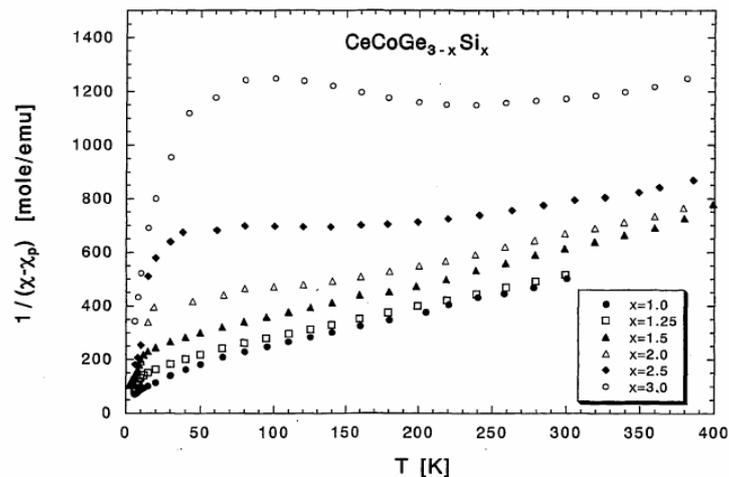


Figura 3.27. Variação térmica da inversa da susceptibilidade magnética para compostos não-magnéticos com  $x \geq 1$  [10]

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

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

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

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

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

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

onde o primeiro termo descreve o tempo de relaxação em um sítio de múon, chamado “A”, que tem uma razão de relaxação KT  $\gamma_{\mu}A_{KT}^1 = 0,350(5)\mu s^{-1}$ , e o segundo termo o termo de relaxação em um outro sítio do múon, denominado “B”, o qual tem uma razão de relaxação KT menor,  $\gamma_{\mu}A_{KT}^2 = 0,010(3)\mu s^{-1}$ . Nos sítios A e B, os múons experimentam campos dipolares nucleares do  $^{59}Co$  e flutuações do campo local dos momentos eletrônicos do  $Ce$ . Na Eq. 3.2,  $A_1$ ,  $A_2$  e  $A_{bg1}$  são as assimetrias e  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  são as razões de relaxação do spin dos múons.

A Figura 3.28.a) apresenta o espectro de tempo de  $\mu^+SR$  medido em campo zero para  $CeCoGe_{1,9}Si_{1,1}$ . Para  $T \geq 1,4 K$  a despolarização de spin dos múons pode ser completamente desacoplada em um campo longitudinal (CL) de  $100 G$ . Entretanto, abaixo de  $1,4 K$  relaxação foi observada em CL maiores ou iguais a  $150 G$ . Nessas temperaturas, a despolarização do spin do muon pode ser desacoplada sob a influência de CLs entre  $150-1000 G$ , isto mostra a existência de campos estáticos nos múons do sítio A e ordenamento magnético na amostra. A temperatura de Néel obtida para este composto é  $1,2 K$ . Os resultados das medidas de relaxação de spin de múons são resumidos na Figura 3.28.b).  $A_1$  cai rapidamente abaixo de  $1,3 K$ , indicando que múons experimentam campos internos maiores que  $500 G$  produzidos por momentos de  $Ce$  ordenados magneticamente. A razão de relaxação  $\lambda_1$  aumenta abaixo de  $1,2 K$  assim como os múons começam também experimentar campos locais estáticos no sítio A. Este parâmetro outorga uma medida aproximada do valor médio do campo estático interno no sítio A [55].  $A_2$  não apresenta uma dependência clara com a temperatura abaixo de  $1,2 K$ , sugerindo que o campo local estático no sítio B é muito pequeno e desprezível. Assim a razão de relaxação fornece principalmente uma medida da razão de relaxação spin-rede do múon. Para temperaturas próximas de  $T_N$  (em  $1,1$ ;  $1,2$  e  $1,3 K$ ), somente a raiz quadrada do termo exponencial ( $\sqrt{\exp(-\lambda_1 t)}$ ) para o sítio A na Eq. 3.5 pode ajustar bem o espectro. Isto sugere uma distribuição de transições magnéticas em  $T_N$  causadas pelo desordem no material. Também uma fração de assimetria ( $1/10$ ) foi encontrada precessando em  $0,9 K$ . Estes dois resultados sugerem que este composto comporta-se como um antiferromagneto parcialmente desordenado.

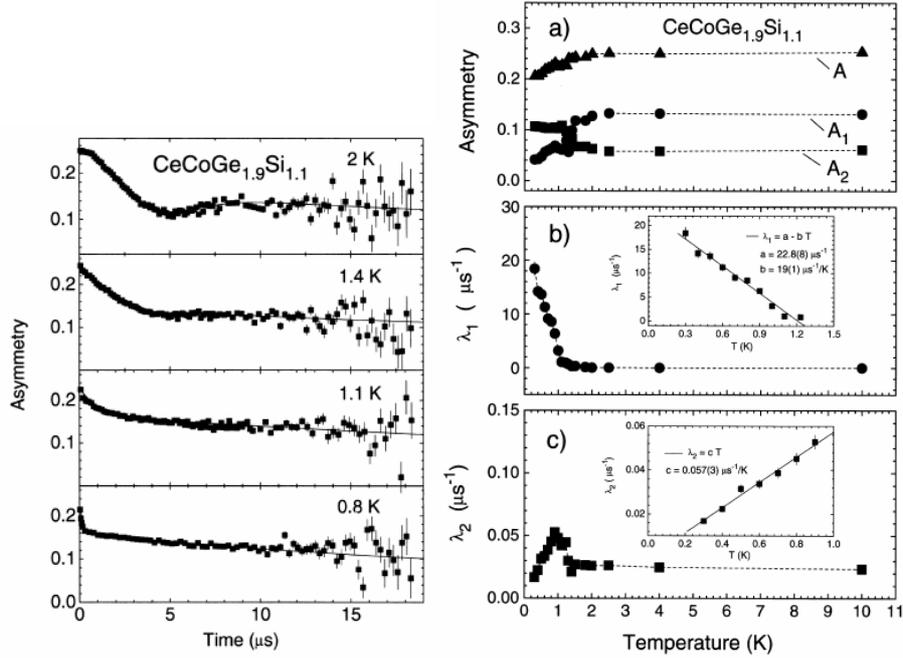


Figura 3.28. Espectro  $\mu^+$ SR de  $\text{CeCoGe}_{1.9}\text{Si}_{1.1}$  para diferentes temperaturas (do lado esquerdo). Funções de assimetria  $A_1$  e  $A_2$  e as razões de relaxação do spin do muon  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  medidos para dois sítios do muon (do lado direito) [54].

Aproximadamente abaixo de  $1,2\text{ K}$ ,  $\lambda_1$  segue uma dependência linear com a temperatura dado por

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

onde  $a$  e  $b$  são os parâmetros ajustados que dependem da composição do composto (ver o *inset* na Figura 3.28.b). A dependência linear com a temperatura do campo local médio medida por  $\lambda_1$  pode ser o resultado da quebra da ordem antiferromagnética em uma das três principais direções do cristal devido a um forte desordem presente. A razão de relaxação  $\lambda_2$  apresenta um pico em  $1\text{ K}$ , este comportamento é consistente para um estado ordenado. A dependência de  $\lambda_2$  com a temperatura pode ser parametrizada pela dependência linear tipo Korringa. Este comportamento é consistente com o estado magnético férmion pesado observado através do uso de outras técnicas experimentais.

Duas componentes no espectro  $\mu$ SR em campo zero aplicado também foram observadas para amostra  $\text{CeCoGe}_{1.8}\text{Si}_{1.2}$  [56]. Este tipo de espectro já foi observado em outros compostos férmions pesados, como  $\text{CeCuSi}_2$ ,  $\text{YbBiPt}$  e

CeAl<sub>3</sub> sugerindo que dois sítios de múons com diferentes campos locais de momentos nucleares e/ou eletrônicos existam devido à presença de duas estruturas de domínios [57]. No caso do  $CeCoGe_{1,8}Si_{1,2}$  os campos internos para estes dois sítios foram determinados através de medidas com campos longitudinais. Com os valores dos campos obtidos para cada sítio e as taxas de relaxação, foi sugerido a coexistência de momentos locais não-correlacionados como aglomerados de spins com ordem de curto alcance e uma região paramagnética, o que representa uma clara evidência da formação de fases de Griffiths [58, 59] neste composto [54].

Para o composto  $CeCoGe_{1,5}Si_{1,5}$  [54, 56] não foi observado ordenamento magnético estático nos espectro  $\mu^+SR$  em campo zero ou em campo transversal (20 G) medidos até 34 mK. Conseqüentemente, pode-se dizer que em  $x = 1,5$  encontra-se o ponto crítico quântico. Em campo zero, o melhor ajuste do espectro com a Eq. 3.5 resulta em parâmetros de assimetria independentes da temperatura. A Figura 3.29 apresenta  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  em função da temperatura. A ausência de um pico em  $\lambda_1$  sugere que a ordem magnética foi completamente suprimida nesta concentração, de modo que o mecanismo RKKY é desprezível. De 1,5 a 34 mK,  $\lambda_2$  segue uma dependência logarítmica com a temperatura (Figura 3.29) dada por:

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

onde  $a = 0,046 \mu s^{-1}$ ,  $b = 0,03 \mu s^{-1}$ ,  $n = 0,11 J/mol K^2$  e  $T_0$  é a temperatura de ressonância Kondo. Ambos  $\lambda_2$  e  $C_V/T$  ( $= -n \log(T/T_0)$ ) puderam ser ajustados melhor com  $T_0 = 60 K$ . Desta forma,  $\lambda_2$  escala com o coeficiente de calor específico  $C_V/T$  na região NFL. Os resultados de uma dependência logarítmica com a temperatura da razão de relaxação do spin nuclear – rede e sua relação com  $C_V/T$  estão de acordo com as predições, para um comportamento NLF associado a um PCQ em  $T = 0$ , por Continentino [9].

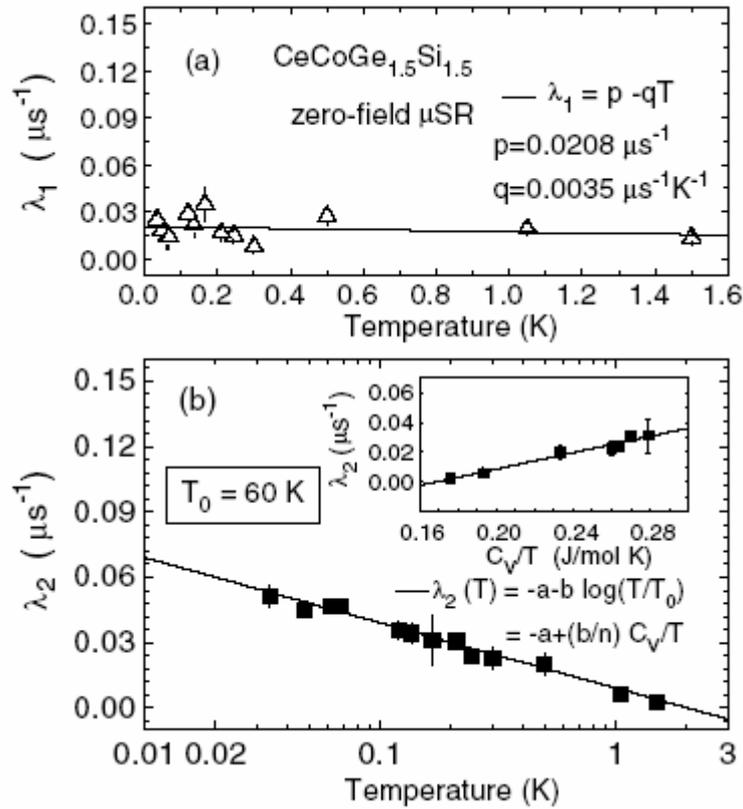


Figura 3.29. Razão de relaxação do spin dos múons em campo zero para os dois sítios [56].

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

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

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

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

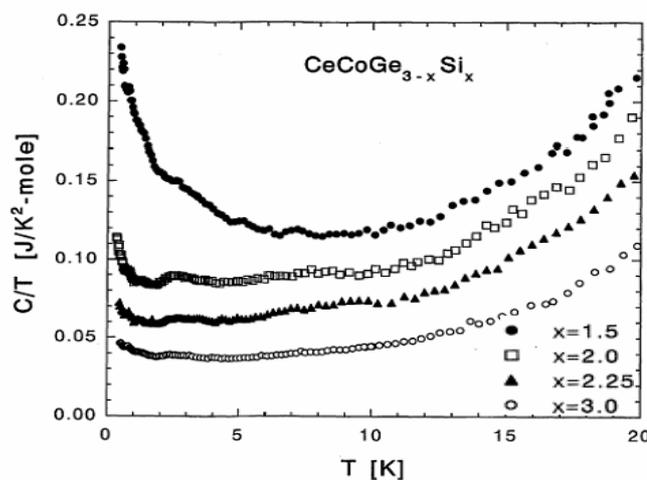


Figura 3.30. Curvas de  $C/T$  vs  $T$  para  $x = 1,5; 2,0; 2,25; \text{ e } 3,0$  [10].

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

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

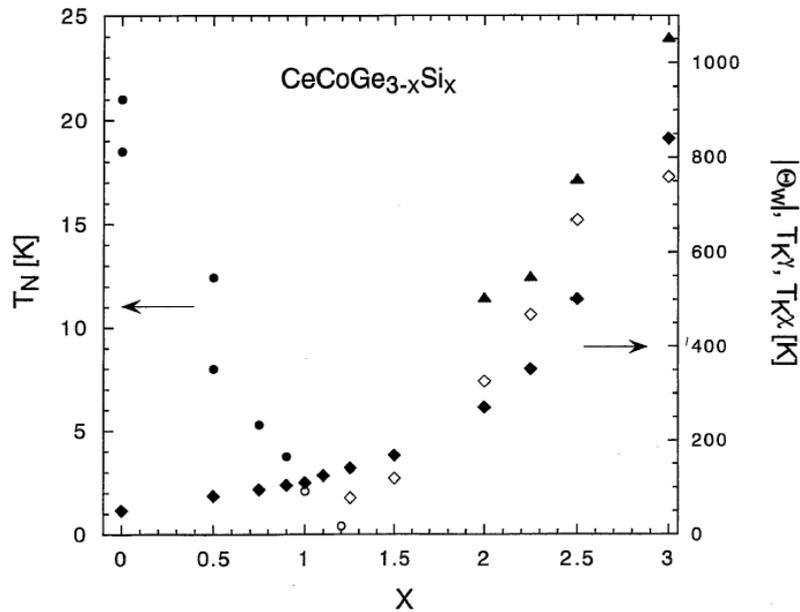


Figura 3.31.  $T_N$  (●),  $\theta_W$  (◆) e  $T_K$  estimado para  $CeCoGe_{3-x}Si_x$  em função da concentração de silício  $x$ . Círculos abertos (○) denotam a temperatura de ordenamento de curto alcance obtida por medidas de susceptibilidade [10].

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

## 4 Os métodos experimentais

Neste capítulo, descreveremos os principais procedimentos experimentais que foram utilizados. As amostras foram produzidas pelo método de fusão dos elementos utilizando o forno a arco do Laboratório de Produção de Materiais Avançados (LPMA) do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF). A caracterização por raios-x foi realizada no Laboratório de Difração de Raios-x (LDRX) do Instituto de Física da Universidade Federal Fluminense (UFF). Para investigar o diagrama de fases pressão-temperatura do composto  $CeCoGe_{2,1}Si_{0,9}$ , medidas de resistividade elétrica AC no intervalo de temperaturas de 100 mK até 300 K e pressões de até 10,2 kbar foram realizadas no Laboratório de Supercondutividade (101-D) do CBPF. Já para a construção do diagrama de fase campo magnético - temperatura do composto  $CeCoGe_2Si_1$  medidas de resistividade elétrica AC no intervalo de temperaturas  $100\text{ mK} \leq T \leq 2,5\text{ K}$  e sob campos magnéticos de até 5 T foram realizadas.

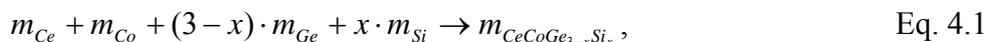
### 4.1. Preparação das amostras

Para a realização deste trabalho a seguinte série de amostras foi preparada:  $CeCoGe_{3-x}Si_x$  com  $x = 0; 0,9; 0,95$  e 1. A lista das amostras preparadas aparece na Tabela 4.1. Os compostos foram preparados e caracterizados em suas propriedades estruturais, magnéticas e eletrônicas por medidas de difração de raios-x, susceptibilidade DC e resistividade AC.

$x$	$CeCoGe_{3-x}Si_x$
0	$CeCoGe_3$
0,9	$CeCoGe_{2,1}Si_{0,9}$
0,95	$CeCoGe_{2,05}Si_{0,95}$
1	$CeCoGe_2Si_1$

Tabela 4.1. Amostras preparadas da série  $CeCoGe_{3-x}Si_x$ .

Na preparação das amostras foram utilizados elementos de alta pureza (maiores que 99.99% de pureza) seguindo-se a equação estequiométrica simples para as massas, mostrada abaixo:



Como exemplo, a quantidade de cada material requerida para preparar dois gramas de uma amostra é mostrada na Tabela 4.2.

elemento	Ce (g)	Co (g)	Ge (g)	Si (g)
$CeCoGe_{2,1}Si_{0,9} (2 \text{ g})$	0,74358	0,30841	0,80953	0,13414

Tabela 4.2. Exemplo das quantidades (em gramas) dos elementos necessários para preparar 2 g de  $CeCoGe_{2,1}Si_{0,9}$ .

Para produzir estes compostos na forma policristalina, foi realizada a fusão das quantidades estequiométricas dos componentes da amostra em forno a arco, em baixa pressão de argônio ultra-puro (1,2 atm), algumas fotos são apresentadas na Figura 4.1. O tempo médio de duração das fusões foi de aproximadamente 30 segundos. A fonte de corrente elétrica do forno foi regulada para fornecer 55 volts e 90 ampères. Na primeira fusão, foi possível juntar todos os elementos em um único pedaço. Este pedaço é fundido 6 vezes virando-o a cada fusão para a obtenção de uma amostra com boa homogeneização. A perda total de massa das amostras de boa qualidade, após a última fusão, foi inferior a 1%.



Figura 4.1. Fotos do forno arco do CBPF empregado na fusão dos elementos.

Um grande esforço foi necessário para atingir resultados satisfatórios na preparação das amostras. Algumas variações na preparação foram testadas até encontrar aquele que resultou em amostras de melhor qualidade. A maior dificuldade veio do fato de que os elementos que formam estes compostos possuem temperaturas de fusão ( $T_f$ ) consideravelmente diferentes em atmosfera normal como mostrado na Tabela 4.3.

Elementos	$T_f$ (K)
<i>Ce</i>	1068
<i>Co</i>	1768
<i>Si</i>	1687
<i>Ge</i>	1211

Tabela 4.3. Temperaturas de fusão para os elementos utilizados.

As amostras com perdas de massa menores que 1% foram embrulhadas em folhas de tântalo e seladas em tubos de quartzo com pressão de argônio igual a 1/3 da atmosférica. Depois os tubos foram colocados em um forno tubular a 950°C por 9 dias. Após este período, foi resfriado lentamente (Figura 4.2).

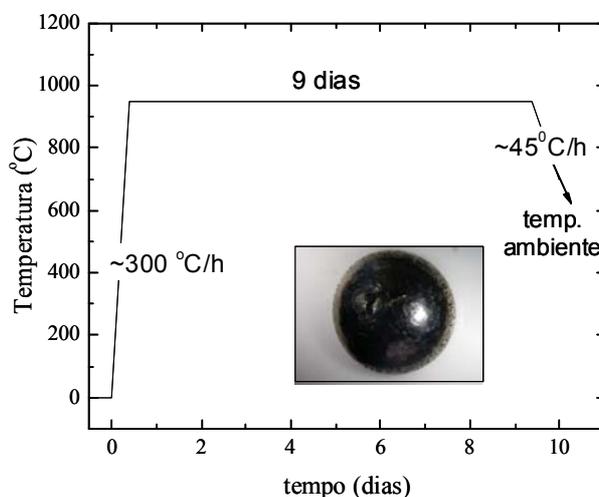


Figura 4.2. Ciclo de tratamento térmico na preparação das amostras  $CeCoGe_{3-x}Si_x$ . Na parte interior pode-se observar a fotografia de uma amostra após o tratamento térmico.

Uma parte das amostras (fotografia inclusa na Figura 4.2) foi cortada em forma de paralelepípedo para realizar medidas de resistividade sob pressão, outra parte foi moída para realizarmos medidas de difração de raios-x e a parte restante foi utilizada em medidas de susceptibilidade DC. Os códigos das amostras de boa

qualidade e a porcentagem da perda de massas sofridas na preparação são apresentadas na Tabela 4.4.

Composto	Nome	Perda de Massa %
$CeCoGe_3$	AC25	0,2
$CeCoGe_{2,1}Si_{0,9}$	AM27	0,6
$CeCoGe_{2,15}Si_{0,95}$	AM29	0,3
$CeCoGe_2Si_1$	AM31	0.4

Tabela 4.4. Lista de amostras do sistema  $CeCoGe_{3-x}Si_x$ , indicando a perda de massa após a fusão.

## 4.2. Teste de qualidade das amostras

A análise de fases cristalográficas das amostras em pó foi feita através de difratogramas de raios-x, tomados em temperatura ambiente. Nas medidas realizadas pelo Professor Renato Bastos Guimarães (LDRX-IF-UFF), utilizando um difratômetro universal de pó em uma geometria de reflexão, usou-se radiação  $\text{Cu-K}\alpha$  com comprimento de onda  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$  e a variação do ângulo de espalhamento,  $2\theta$ , entre  $10^\circ$  e  $100^\circ$ . Desta análise, foi identificada a fase estrutural existente e obtidos os parâmetros de rede a partir do refinamento pelo método de Ritveld [62] utilizando o programa FULLPROF [63]. Mesmo para algumas amostras com perdas de massa inferior a 1% foram identificadas fases espúrias no difratograma. Nesse caso, as amostras foram descartadas e outras com a mesma estequiometria foram preparadas. Um exemplo de um difratograma que apresentou fases espúrias pode ser observado na Figura 4.3.

É bem conhecida a importância da técnica de raios-x na caracterização de uma amostra, mas esta técnica tem uma limitação quando se quer determinar impurezas pouco intensas: não é possível detectar quantidades de impurezas menores que 5%.

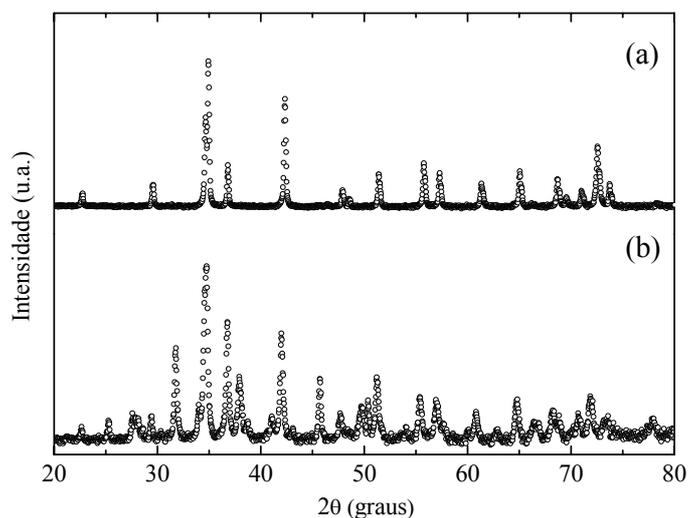


Figura 4.3. Exemplo de um difratograma de raios-x de uma amostra sem (a) e com fases espúrias (b).

### 4.3. Resistividade AC

As medidas de resistência elétrica foram realizadas usando o método de quatro pontas: dois contatos para aplicação de corrente e outros dois para a medida da voltagem, de acordo com o observado na Figura 4.4. A principal vantagem deste método é eliminar as contribuições dos contatos e dos cabos na leitura da diferença de potencial sobre a amostra.

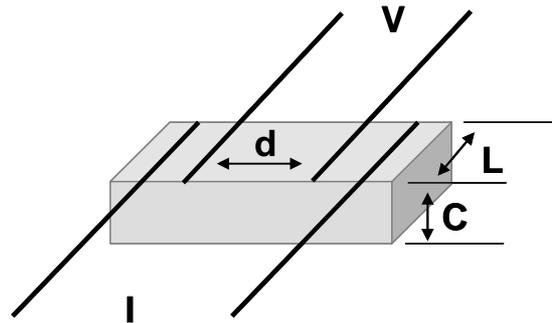


Figura 4.4. Configuração convencional dos contatos para o cálculo da resistividade em uma amostra poliedral. No gráfico I e V representam os fios de corrente e voltagem respectivamente.

No caso mais simples, tendo como geometria da amostra uma configuração apresentada na Figura 4.4, o cálculo da resistividade é dado por:

$$\rho = R \frac{L \cdot C}{d}, \quad \text{Eq. 4.2}$$

onde  $R$  representa a resistência elétrica e é obtida da lei de Ohm,  $R = V / I$ . Em geral, este método exige que as amostras sejam longas o suficiente para que a corrente seja homogênea na região central, onde é medida a voltagem.

#### 4.3.1. Contatos elétricos e instalação no porta-amostra

Para as medidas de resistividade pedaços retangulares de cada amostra foram cortados em um micro-fatiador (Low-speed saw), As dimensões mínimas que puderam ser obtidas no corte de nossas amostras foram  $1 \times 1 \times 0,5 \text{ mm}^3$ . Em seguida, as amostras foram lixadas com lixas de água comuns número 1000 e 600. Este procedimento tem como objetivo garantir uma melhor aderência dos contatos elétricos - que seriam feitos posteriormente- e reduzir a espessura da amostras.

Essa redução da espessura visa obter uma resistência elétrica maior, superior a  $1\text{ m}\Omega$  em baixas temperaturas. As dimensões obtida depois deste processo são de aproximadamente  $0,8 \times 0,5 \times 0,3\text{ mm}^3$ .

Todas as amostras são submetidas a um último processo, que consiste na limpeza com acetona em um banho de ultra-som por cerca de 5 minutos. Isto permite remoção de impurezas. Neste estágio, as amostras encontram-se prontas para receber os contatos elétricos.

Devido às dimensões tão reduzidas das amostras, antes de fazer os contatos elétricos, fixamos cada um delas em um substrato de safira utilizando verniz GE (2030 General Electric). O substrato possui uma superfície duas ou mais vezes maiores que a base da amostra. Esse artifício facilita muito a manipulação das amostras, inclusive com os contatos já feitos, e ajuda a prevenir a quebra das mesmas durante a ciclagem térmica, quando estão fixadas no porta-amostra de PVC da célula de pressão (ver seção 4.5). Os quatro terminais de fios de platina com  $25\text{ }\mu\text{m}$  de diâmetro e  $2-3\text{ mm}$  de comprimento foram cuidadosamente conectados a cada uma das amostras com tinta epoxi prata, marca EPOTEK H20S. Para a secagem adequada da tinta prata, é necessário colocar o conjunto em uma estufa a uma temperatura de  $100\text{ }^\circ\text{C}$  por 1 hora aproximadamente. Depois as safiras são fixadas com verniz GE ao porta-amostras, que consiste em uma peça retangular de cobre, provida de cavidades apropriadas para a inserção de sensores de temperatura. Para isolamento elétrico, a superfície da peça é recoberta por papel de cigarro colado com verniz GE, onde são ancorados termicamente terminais de fios de cobre de  $70\text{ }\mu\text{m}$  de diâmetro. Os fios de platina são conectados aos fios de cobre com solda de estanho-chumbo (60:40) convencional. Nesse ponto, podemos conferir a qualidade dos contatos, medindo a resistência entre cada par de terminais com um multímetro. Consideramos contatos razoáveis aqueles cujas leituras foram inferiores a 10 ohms.

#### **4.3.2. Sistema de aquisição de dados**

Finalizada a instalação no porta-amostra, este será conectado na parte inferior de uma haste apropriada para ser inserida em um criostato, no qual podem ser realizadas as medidas de resistividade elétrica no intervalo de temperatura de 1,5 até  $300\text{ K}$ . Esta haste apóia a fiação, a qual é enrolada diversas vezes ao longo

de seu comprimento para minimizar a condução de calor até as amostras. Por fim, conectores na parte superior da haste, fora do criostato, são ligados por cabos até os equipamentos que realizam as medidas e controlam a temperatura do porta-amostras. O sistema de resistividade AC do Laboratório de Supercondutividade do CBPF é composto basicamente por uma ponte de resistências AC (modelo LR700 com multiplexer LR720 da Linear Research), um controlador de temperatura (modelo LakeShore340, para  $1,5 < T < 300 K$ , e TRMC2 do CNRS-Grenoble, para  $T < 1,5 K$ ) e um computador provido de programa de aquisição de dados e controle das medidas. O diagrama de blocos do sistema de resistividade AC é mostrado na Figura 4.5. A ponte AC é ajustada para fornecer correntes da ordem de  $300 \mu A$ , com frequência de excitação de  $16 Hz$  fixa. No programa de aquisição de dados são definidos os parâmetros de entrada da medida, como canais a serem lidos, correntes de excitação, passos e intervalos de temperatura. O programa faz a aquisição dos sinais das amostras em seqüência a cada passo de temperatura, anotando a mesma antes e depois da leitura dos canais. Depois de realizada a medida de resistividade entre  $1,5$  até  $300 K$ , o porta-amostra é retirado da haste e colocado no *insert* do sistema de diluição (ver seção 4.4.2) para completar a curva até  $100 mK$ .

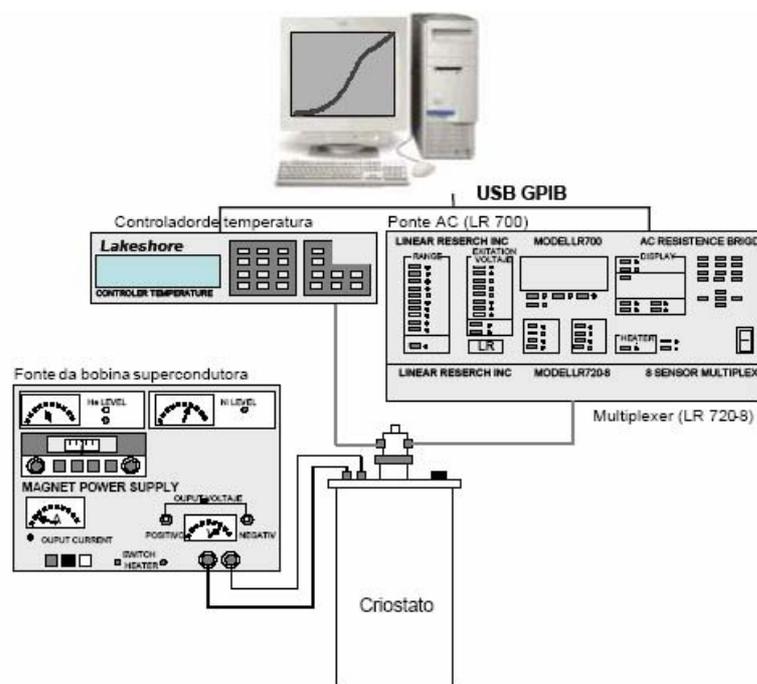


Figura 4.5. Diagrama de blocos do sistema usado nas medidas de resistividade AC sob pressão.

#### 4.4. Baixas temperaturas

Existem diversas técnicas que permitem o resfriamento abaixo de  $4,2 K$ , tendo-se chegado nos dias de hoje à incrível marca de frações de micro Kelvin ( $10^{-6} K$ ), por meio de técnicas de desmagnetização nuclear. Embora excelentes resultados sejam alcançáveis com técnica de desmagnetização de sais paramagnéticos, somente uma técnica permite a produção e sustentação de temperaturas ultra-baixas, na faixa de  $5$  a  $20 mK$  por longos períodos de tempo: a refrigeração por diluição de  ${}^3He$  em  ${}^4He$ .

Partindo-se de hélio líquido ( $4,2 K$ ), a maneira mais fácil de baixarmos a temperatura é através do seu simples bombeamento, normalmente realizado diretamente sobre a superfície do líquido. Este processo extrai calor latente de vaporização, fazendo com o que o líquido se resfrie. A quantidade de calor removível nesse processo depende, no entanto, da pressão de vapor do líquido, que por sua vez decai exponencialmente com a temperatura. Conseqüentemente, uma vez iniciado o processo de bombeamento, o líquido se resfria, fazendo com que sua pressão diminua e, portanto, inibindo a continuidade do resfriamento. Este processo ocorre tanto para um líquido de  ${}^4He$  (99,99986% abundante) quanto para um de  ${}^3He$  ( $1,38 \times 10^{-4}$ % abundante). Porém, como o segundo isótopo é mais leve do que o primeiro, sua pressão de vapor será maior a temperaturas mais baixas, o que permite atingir um resfriamento maior. À pressão de vapor de  $1 torr$ , por exemplo, a temperatura de um líquido de  ${}^4He$  é de  $1,27 K$ , enquanto que a de um líquido de  ${}^3He$  é de apenas  $0,66 K$ . Os limites práticos para esses tipos de resfriamento por bombeamento direto do líquido são de  $T > 1,4 K$  para  ${}^4He$  e  $T > 300 mK$  para  ${}^3He$ .

O avanço na compreensão das propriedades termodinâmicas de misturas de  ${}^3He$  com  ${}^4He$  permitiu o desenvolvimento dos refrigeradores capazes de produzir e manter temperaturas na faixa de alguns  $mK$ . Para entendermos o funcionamento dos chamados “refrigeradores de diluição de  ${}^3He/{}^4He$ ”, precisamos antes rever algumas das propriedades de misturas desses dois isótopos do hélio.

A Figura 4.6 mostra o diagrama de fases de uma mistura  ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$  em pressão de vapor saturado.  $x$  é a concentração relativa de  ${}^3\text{He}$  na mistura, ou seja

$$x = \frac{n_3}{n_3 + n_4}, \quad \text{Eq. 4.3}$$

sendo  $n_3$  a concentração de  ${}^3\text{He}$  e  $n_4$  a de  ${}^4\text{He}$ . Acima do ponto tricrítico o diagrama divide-se em uma fase normal e outra superfluida, dependendo do valor de  $x$ . Em ambos os casos a mistura dos dois líquidos será homogênea.

A primeira característica importante a ser notada neste diagrama é a existência de uma região onde a mistura - inicialmente homogênea - dos dois líquidos, separa-se em duas fases logo abaixo do ponto tricrítico em  $T = 0,86\text{K}$ . Uma dessas fases será rica em  ${}^3\text{He}$  ( $x$  grande) e outra será rica em  ${}^4\text{He}$  ( $x$  pequeno). E aqui aparece a outra característica importante da mistura. Enquanto a fase rica em  ${}^3\text{He}$  é virtualmente livre de  ${}^4\text{He}$  ( $x \rightarrow 1$  neste ramo do diagrama), na fase diluída (isto é, concentrada em  ${}^4\text{He}$ ) existe uma concentração residual que tende para o valor finito de  $x = 0,064$  quando  $T \rightarrow 0$ . Isto quer dizer que, a temperaturas muito baixas, dois líquidos coexistem: um de  ${}^3\text{He}$ , virtualmente puro, e outro de  ${}^4\text{He}$  com aproximadamente 6,4% de  ${}^3\text{He}$ . Como o  ${}^3\text{He}$  é mais leve do que o  ${}^4\text{He}$ , o primeiro “flutua” sobre o segundo.

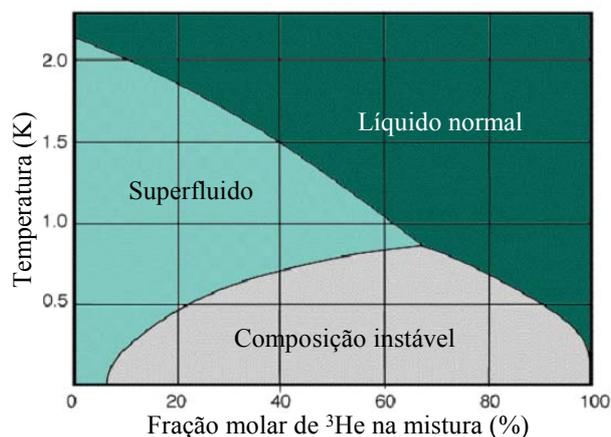


Figura 4.6. Diagrama de fases de uma mistura  ${}^3\text{He}$  e  ${}^4\text{He}$ .

A baixas temperaturas, a natureza quântica desses dois isótopos de hélio começa a se manifestar e este fato é vital para o funcionamento do refrigerador de diluição. O  ${}^4\text{He}$  líquido é um sistema quântico de spin nuclear nulo, obedecendo portanto à estatística de Bose-Einstein e que sofre uma transição para o estado

superfluido em  $T = 2,177 K$ . Por outro lado, o  ${}^3He$  é um líquido que segue a estatística de Fermi-Dirac (spin nuclear semi-inteiro) e possui uma temperatura de transição superfluida de  $2,5 mK$ . A temperatura de superfluidez do  ${}^4He$  é reduzida quando este é diluído por  ${}^3He$ , permanecendo na fase normal para misturas com concentração de  ${}^3He$  acima de 67%.

Na fase diluída, o  ${}^4He$  atua como uma espécie de “vácuo mecânico”, apenas sustentando o  ${}^3He$  residual que, para todos os efeitos se comportará como um gás ideal com massa reduzida  $m^*$ . Com isso, observa-se o interessante quadro de um líquido de  ${}^3He$  “flutuando” em um vácuo mecânico de  ${}^4He$  sob sua “pressão de vapor”. Se a fase diluída for bombeada, será retirado calor de forma semelhante ao que ocorre no processo de resfriamento por bombeamento de um líquido normal. A operação principal de resfriamento do refrigerador de diluição de  ${}^3He/{}^4He$  consiste então em bombearmos a fase diluída da mistura e o processo de resfriamento ocorre quando átomos de  ${}^3He$  são transferidos da fase rica em  ${}^3He$  (fase concentrada) para a rica em  ${}^4He$  (fase diluída).

#### 4.4.1. Os criostatos.

Foram dois os criostatos usados nas medidas de resistência elétrica sob pressão: um criostato de fluxo de  ${}^4He$  comercial Jannis para fazer medidas sob pressão desde 1,5 a 300 K, e um criostato Oxford (Figura 4.8) acoplado ao sistema de refrigeração de  ${}^3He/{}^4He$ .

Basicamente estes criostatos consistem de uma câmara de vácuo de isolamento, um banho de nitrogênio líquido, outra câmara de vácuo de isolamento (as câmaras de vácuo na realidade estão conectadas), um banho de hélio líquido e um compartimento onde é colocado a haste com o porta-amostra (ou com a célula de pressão) ou o *insert* do refrigerador de diluição (ver seção 4.4.2).

No caso do Jannis, o compartimento está conectado ao banho de hélio por uma válvula capilar, que regula a passagem de fluxo de hélio para seu interior, possibilitando o controle de temperatura. Adaptado a este compartimento está um sistema de bombeio de hélio que permite baixar a temperatura até 1,5 K (Figura 4.7). O porta-amostras (ou as células de pressão) fixadas na parte inferior da haste é recoberta por um copo de cobre, o qual permite homogeneizar o fluxo de hélio

sobre elas. Vale ressaltar que, além do controle de temperatura propiciado pela regulagem da passagem de He, os porta-amostras ou células de pressão são providos de aquecedores acionados pelos controladores de temperatura. No caso das células de pressão, o sensor de temperatura para monitorar a temperatura é colocado na sua parte externa.

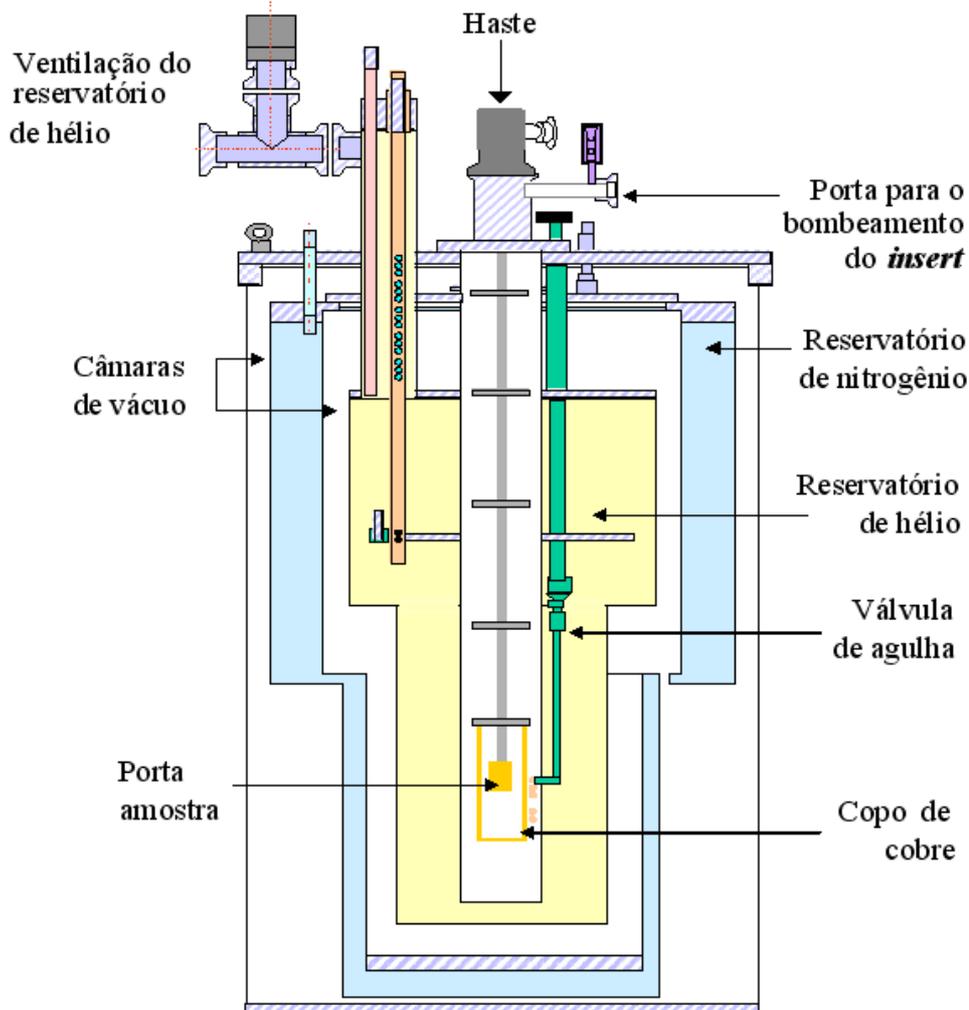


Figura 4.7. Criostato Jannis empregado nas medidas de resistividade com a haste e o porta-amostras.

Por outro lado, o compartimento interno ao reservatório de He líquido, observado na Figura 4.7 (cor branca), não existe no caso do criostato Oxford. A câmara de isolamento do sistema de refrigeração  $^3\text{He}/^4\text{He}$ , chamada de *insert*, é colocado diretamente no reservatório de He líquido. O criostato Oxford é mantido a  $4,2\text{ K}$ , enquanto o sistema de diluição  $^3\text{He}/^4\text{He}$  leva a amostra a temperaturas próximas a  $100\text{ mK}$ . Na parte inferior do banho de He líquido o criostato possui uma bobina supercondutora que alcança campos magnéticos de até  $5\text{ T}$ , permitindo

realizar medidas sob pressão com campo magnético aplicado. A Figura 4.8 mostra um esquema do criostato Oxford.

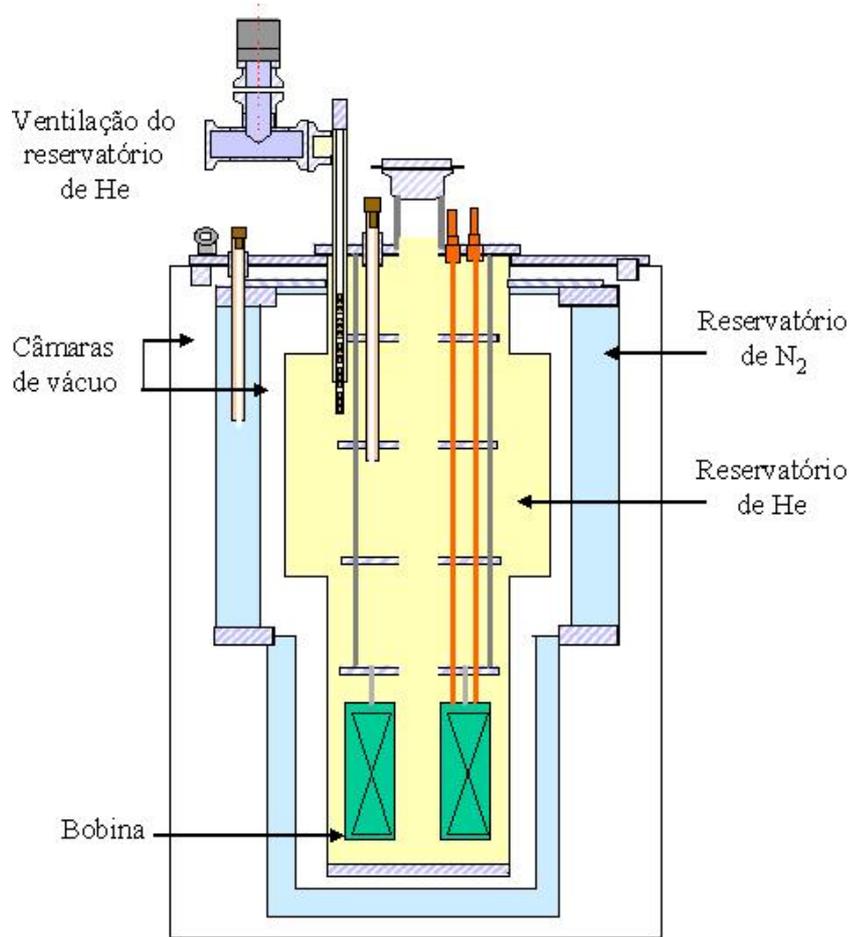


Figura 4.8. Criostato Oxford empregado nas medidas de resistividade em baixas temperaturas com campo magnético aplicado, na parte central do reservatório de He líquido será colocado o *insert*.

#### 4.4.2. Sistema de Refrigeração $^3\text{He}/^4\text{He}$

Para nosso trabalho foi utilizado um refrigerador de diluição modelo *deep stick*, construído em Grenoble (França), apelidado de *Dilute*, configurado para atingir temperaturas de até  $50\text{mK}$ . Este sistema é composto basicamente de 3 partes: câmara destiladora (*Still*), câmara de mistura (*Mixing chamber*) e trocadores de calor. Como pode ser observado na Figura 4.9, todo o sistema fica isolado termicamente no interior de um tubo de inox, evacuado, por onde passam a viação e os dutos condutores da mistura  $^3\text{He}/^4\text{He}$ . Esse tubo de inox, chamado de *insert*, é imerso em um criostato de banho de  $^4\text{He}$  que serve para pré-esfriar o

sistema. Depois de realizado o vácuo no *insert*, todo o sistema fica isolado termicamente e apenas a peça de latão permanece ancorada termicamente ao banho de  $^4\text{He}$ , em  $4,2\text{K}$ .

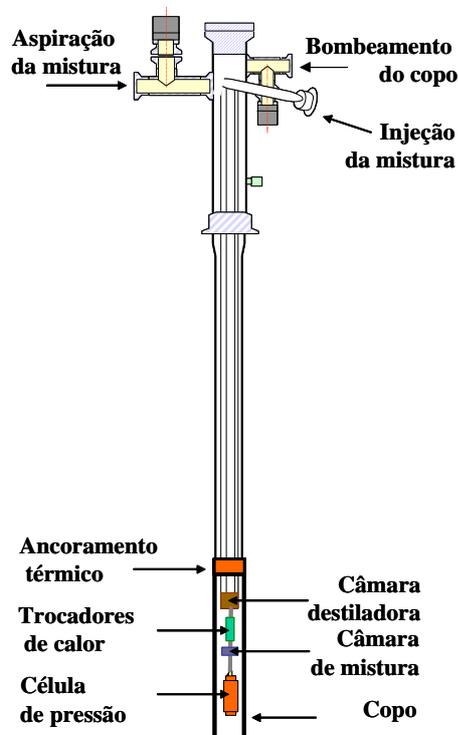


Figura 4.9. diagrama esquemático da câmara de isolamento do sistema de refrigeração  $^3\text{He}/^4\text{He}$ , *insert*, empregado nas medidas de resistividade em baixas temperaturas.

A mistura de gás de  $^3\text{He}/^4\text{He}$  em temperatura ambiente é injetada a uma pressão de  $3\text{ bar}$  na linha de injeção, sendo pré-resfriada logo em seguida devido ao ancoramento em  $4,2\text{ K}$ . O gás injetado é condensado após passar por uma impedância primária situada acima da câmara destiladora. As impedâncias do refrigerador consistem de tubos capilares muito longos enrolados em espiral capazes de imprimir uma variação de pressão no gás. A temperatura do  $^3\text{He}/^4\text{He}$  - agora líquido- atinge cerca de  $1,5\text{ K}$  e este continua a fluir pelo tubo de injeção. O líquido alcança o primeiro trocador que está em contato térmico com a câmara destiladora a  $0,7\text{ K}$ . Uma segunda impedância, localizada abaixo da câmara destiladora, atua com o objetivo de evitar que o  $^3\text{He}/^4\text{He}$  líquido reevapore. Em seguida, o líquido atravessa vários trocadores de calor até ser resfriado o suficiente para ser injetado na parte superior da câmara de mistura [64].

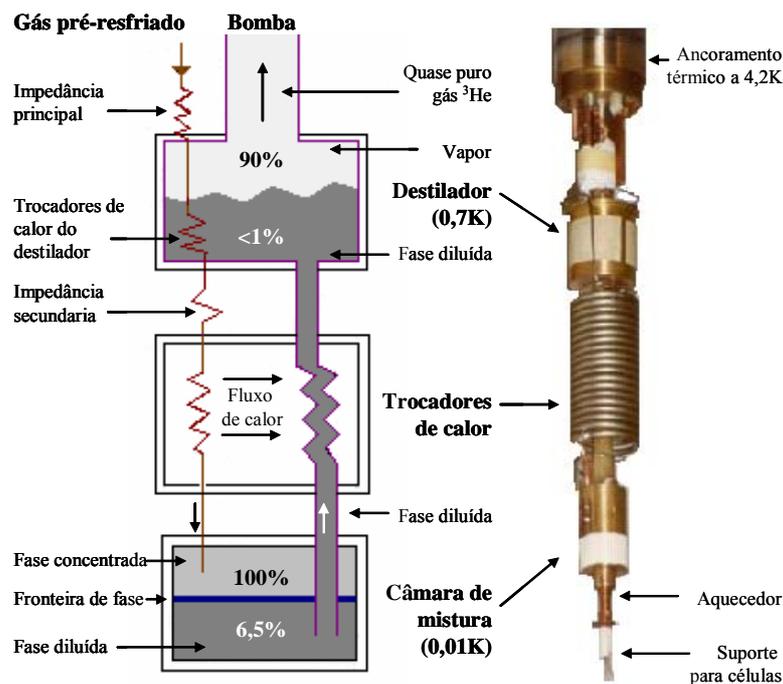


Figura 4.10. Figura esquemática das componentes de um refrigerador de diluição  ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$  e fotografia do *insert* do sistema de refrigerador do CBPF

As duas fases ricas em  ${}^3\text{He}$  e em  ${}^4\text{He}$  encontram-se na câmara de mistura que está a uma temperatura de  $0,01\text{ K}$  [64]. A fase rica em  ${}^3\text{He}$  deposita-se acima da diluída devido à sua menor densidade. Um tubo de aspiração com diâmetro mais largo que o injetor conecta a parte inferior da câmara de mistura com o destilador. Na câmara destiladora, devido à diferença de pressão de vapor  ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ , cerca de 90% do vapor ali presente é de  ${}^3\text{He}$ , enquanto que uma concentração menor que 1% se mantém no líquido diluído. Um sistema de bombeio retira o vapor de  ${}^3\text{He}$  do destilador provocando um gradiente de concentração na fase diluída existentes nas duas câmaras. Este gradiente induz um fluxo de  ${}^3\text{He}$  da câmara de mistura para o destilador, motivando a passagem de  ${}^3\text{He}$  da fase pura para a diluída com o objetivo de manter a concentração de 6,5%. Neste momento, o  ${}^3\text{He}$  perde energia térmica por sair de um estado de maior entropia (fase concentrada). Para que o processo de resfriamento seja contínuo, o vapor de  ${}^3\text{He}$  bombeado para fora do destilador é reinjetado, fechando o ciclo. O líquido que atravessa o canal de aspiração é usado para resfriar o  ${}^3\text{He}$  reinjetado ao atravessar os trocadores de calor localizados entre o destilador e a câmara de mistura.

O fluxo de  $^3\text{He}$  é mantido continuamente pelo sistema de bombeamento em temperatura ambiente. A Figura 4.11 apresenta um esquema do circuito de bombeio de gás acoplado a *Dilute*. Ele é composto por compressor, bomba de vácuo mecânica, filtros e tanques para armazenamento da mistura que operam em pressão subatmosférica. Além disso, uma armadilha fria deve ser instalada depois da bomba para impedir a passagem de impurezas e gases orgânicos passíveis de adentrarem no sistema por alguma fuga. A temperatura mínima obtida nas células de pressão ou no porta-amostras com o sistema de refrigeração em funcionamento são de aproximadamente  $50\text{ mK}$ . Então após o sistema ficar estável em sua menor temperatura o aquecedor –localizado próximo a suporte para células o porta-amostras- é ligado para elevar a temperatura em forma de degraus ( $5-10\text{ mK}$  aproximadamente de altura ficando estável por espaço de 30 segundos) o que nos permite a aquisição de dados de resistividade elétrica de  $\sim 50\text{ mK}$  a  $3\text{ K}$ .



Figura 4.11. Painel de controle do sistema de bombeamento.

#### 4.5. Células de pressão

As células de pressão empregadas neste trabalho são de tipo hidrostáticas. A condição hidrostática ideal garante uma distribuição uniforme da pressão sobre a isotrópica amostra, sendo desprezível qualquer tensão mecânica interna que provoque uma anisotropia na pressão. O líquido utilizado como meio de transmissão de pressão é o fluido inerte FC75 (*fluorinert*). Este tipo de líquido consegue manter a pressão hidrostática até 30 *kbar* aproximadamente. Isto ocorre devido a sua baixa viscosidade. Além disso, ele possui baixa compressibilidade e boa condutividade térmica. Os fluidos inertes são quimicamente inativos, não reagindo com nenhum componente da célula de pressão ou amostras. Um esquema da célula de pressão utilizada pode ser vista na Figura 4.12. O corpo e o núcleo são feitos de uma liga não-magnética de cobre-berílio (*CuBe*) por este ser um material de alta resistência e ótima condutividade térmica.

O corpo da célula é atravessado por um furo cilíndrico central, onde é introduzido um copo de teflon, que é preenchido com o líquido transmissor de pressão. Na parte inferior do copo, um anel de *CuBe* é encaixado, dando apoio a um pistão de carbeto de tungstênio. Em seguida, um parafuso com um orifício central e uma pastilha de *CuBe* móvel fecham essa extremidade da célula. Do outro lado do copo, é mergulhado o porta-amostra da célula de pressão, feito de PVC, que encontra-se fixo em uma rolha de *CuBe*. Para garantir a vedação, dois anéis de *CuBe* são encaixados entre a rolha e o copo. A angulação do anel mais próximo ao copo contém a deformação nas bordas, prevenindo vazamentos. Toda a fiação necessária é passada através de um orifício aberto na rolha, que é totalmente vedado com resina Stycast preto 2850FT.

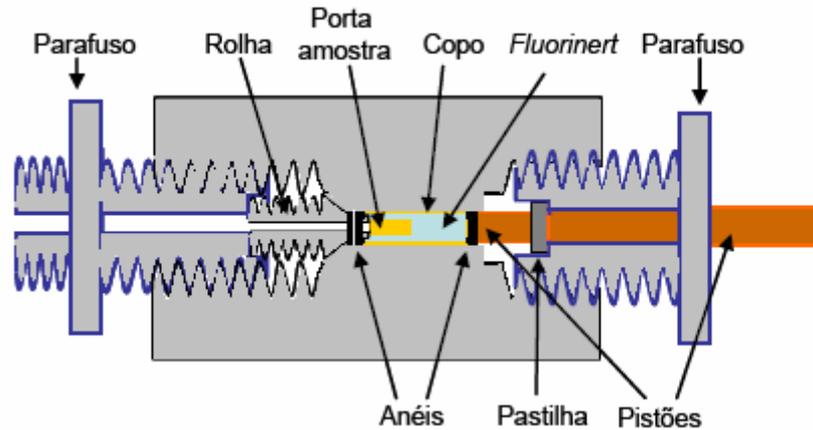


Figura 4.12. Representação esquemática da célula de pressão líquida utilizada no presente trabalho.

A pressão na célula é colocada enquanto a mesma se encontra à temperatura ambiente, e para poder monitorá-la foi instalado no porta-amostra uma resistência de manganina ( $\sim 30 \Omega$ ). Ela pode ser observada na Figura 4.13.a). A manganina apresenta uma relação entre a deformação sofrida e a pressão aplicada [65] a qual é observada pela variação da resistência elétrica do material tornando-a um manômetro resistivo. A resistência da manganina varia com a pressão de acordo com a seguinte expressão:

$$R(P) = R(P = 0)[1 + 2,5 \times 10^{-3} P], \quad \text{Eq. 4.4}$$

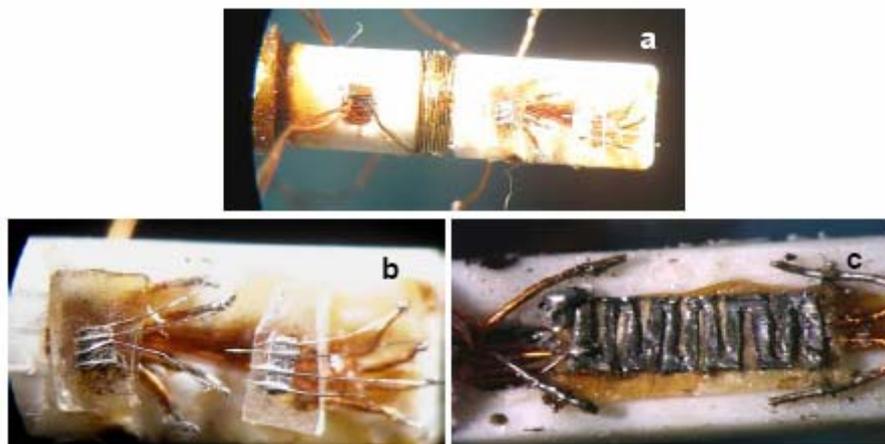


Figura 4.13. Porta amostra colada na rolha, a) observa-se o fio de manganina enrolado, b) instalação de amostras c) instalação do chumbo do outro lado do porta-amostras.

A pressão aplicada também é determinada com precisão em baixas temperaturas ( $\sim 3\%$ ) através da temperatura de transição supercondutora do

chumbo  $T_C(Pb)$  [66, 67]. A  $T_C$  do chumbo depende sensivelmente da pressão a que se encontra submetida. Uma fita de chumbo de alta pureza é instalado no porta amostra (ver Figura 4.13.c) e  $T_C$  é obtido das medidas de resistividade conforme mostrado na Figura 4.14. Faz-se um ajuste linear logo acima da transição e outro ao longo da mesma, o ponto de interseção determina o  $T_C$ . Esta medida é feita conjuntamente com a medida de outra fita de chumbo instalado na parte externa da célula que nos garante a termalização da célula de pressão.

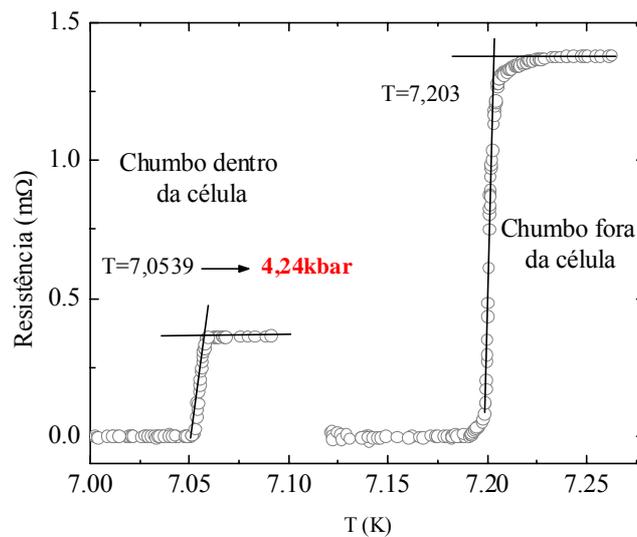


Figura 4.14. Exemplo da obtenção da  $T_C$  do chumbo para determinar a pressão.

## 5 Resultados e discussões

Neste capítulo apresentamos os resultados obtidos e as discussões dos mesmos. Primeiro apresentamos os resultados das caracterizações por raios-x, magnetização e resistividade à pressão ambiente (chamada de  $P = 0kbar$  no texto) das amostras policristalinas preparadas. Após a caracterização da fase cristalográfica e da ordem magnética, apresentamos os resultados das medidas de resistividade AC em função da temperatura e pressão. A discussão será feita conforme os resultados são apresentados.

### 5.1. Caracterização

#### 5.1.1. Raios-x

Com o objetivo de caracterizar a estrutura cristalina presente em nossas amostras, análises dos dados de difração de raios-x das amostras policristalinas do composto  $CeCoGe_{3-x}Si_x$  ( $x = 0; 0,9; 0,95$  e  $1$ ) foram realizadas, usando o programa FULLPROF [63]. O refinamento do difratograma de raios-x da amostra  $CeCoGe_3$  ( $x = 0$ ) - mostrado na Figura 5.1- foi iniciado assumindo um sistema tetragonal com grupo espacial  $I4/mmm$  com átomos de  $Ce$  na posição  $2a$ ,  $Co$  na  $2a$  e  $Ge$  nas posições  $2a$  e  $4b$ . Este tipo de arranjo corresponde à estrutura  $BaNiSn_3$ . Todas as posições foram totalmente ocupadas e não foram observadas reflexões de fases espúrias, pelo menos dentro da precisão de 5%, que é o limite da incerteza das medidas de raios-x. Os valores dos parâmetros de rede obtidos para a fase única são apresentados na Tabela 5.1 e encontram-se em concordância com valores de trabalhos previamente publicados [35, 10]

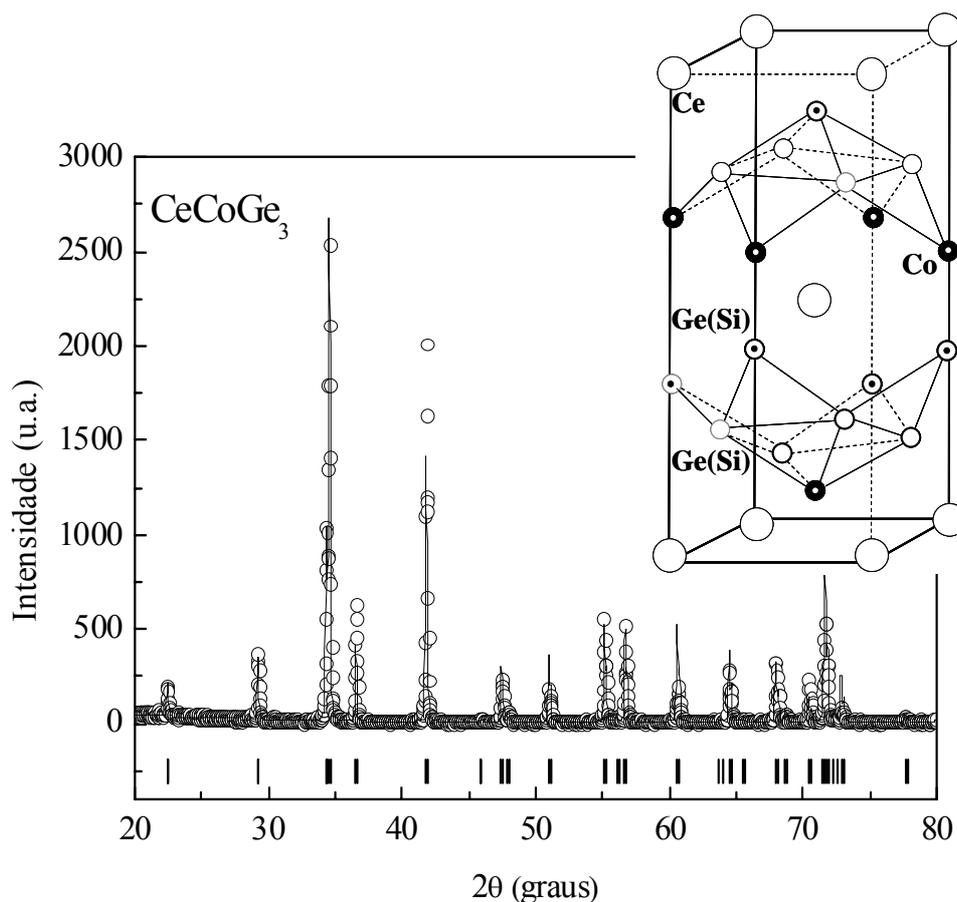


Figura 5.1. Refinamento pelo método de Rietveld para os dados de difração de raios-x da amostra  $CeCoGe_3$  à temperatura ambiente. Os pontos correspondem aos dados experimentais, a linha contínua ao ajuste teórico, e as barras verticais às linhas de Bragg. Na parte superior é mostrada a estrutura cristalina deste composto.

Para as amostras policristalinas com  $x(Si) = 0,9; 0,95$  e  $1$ , o refinamento é iniciado considerando como parâmetros de entrada os encontrados para a amostra  $CeCoGe_3$ . Também são obtidas fases únicas para estas amostras, o que revela que os átomos de  $Ge$  estão sendo substituídos pelos átomos de  $Si$  na estrutura cristalina. Os valores dos parâmetros de rede são apresentados na Tabela 5.1. Sendo o raio atômico do  $Si$  ( $1,176 \text{ \AA}$ ) menor que o raio atômico do  $Ge$  ( $1,223 \text{ \AA}$ ), esta substituição dos átomos de  $Ge$  conduz a uma redução sistemática dos parâmetros de rede e, conseqüentemente, do volume ( $V$ ), como mostrado na Tabela 5.1.

Composto	Parâmetros de rede		Volume (Å <sup>3</sup> )
	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	
<i>CeCoGe</i> <sub>3</sub>	4,32(1)	9,83(3)	183,53
<i>CeCoGe</i> <sub>2,1</sub> <i>Si</i> <sub>0,9</sub>	4,27(2)	9,76(3)	178,04
<i>CeCoGe</i> <sub>2,15</sub> <i>Si</i> <sub>0,95</sub>	4,26(3)	9,76(2)	177,65
<i>CeCoGe</i> <sub>2</sub> <i>Si</i> <sub>1</sub>	4,26(3)	9,75(1)	177,315

Tabela 5.1. Parâmetros de rede *a* e *c* obtidos pelo refinamento de Rietveld dos difratogramas de raios-x das amostras *CeCoGe*<sub>3-x</sub>*Si*<sub>x</sub> à temperatura ambiente.

A Figura 5.2 mostra a variação dos parâmetros de rede e o volume da célula unitária em função da concentração *x* de *Si*. Associando nossos resultados aos da referência [10], pode-se observar uma redução linear dos parâmetros de rede em função da concentração de *Si*. Em particular, a diminuição linear do volume na Figura 5.2 indica, de acordo com a lei de Vegard [68], a ausência de uma mudança de valência nos átomos de Ce neste intervalo de concentração. Por outro lado, a diferença no volume da célula unitária entre *CeCoGe*<sub>3</sub> e *CeCoSi*<sub>3</sub> é de aproximadamente 10%. Esta variação do parâmetro de rede equivale a uma pressão externa de 10 *GPa* (100 *kbar*), considerando somente uma sub-rede de *Ce* [10]. A partir destes dados, podemos estimar o valor da constante de compressibilidade,  $\kappa = (\partial P / \partial V)_T$  para a série *CeCoGe*<sub>3-x</sub>*Si*<sub>x</sub> a fim de obter as pressões equivalentes entre concentrações diferentes.

$$\kappa = \frac{\Delta V / V}{P}$$

$$\kappa = \frac{10/100}{100 \text{ Kbar}} 1(\text{Mbar})^{-1} \quad \text{Eq. 5.1}$$

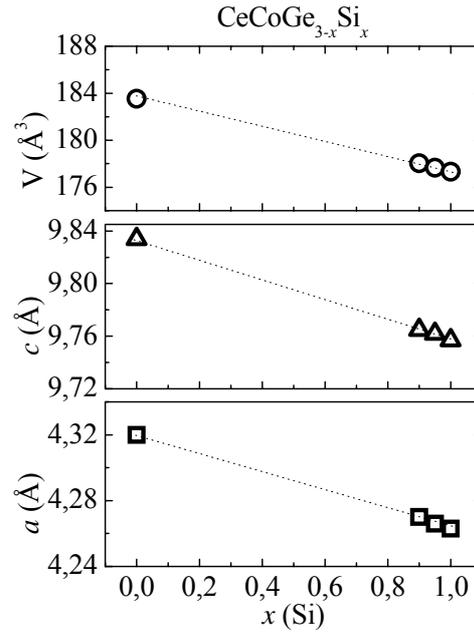


Figura 5.2. Variação dos parâmetros de rede e do volume em função da concentração  $x$  de Si. As linhas tracejadas são um guia para os olhos.

No estudo da série  $CeCoGe_{3-x}Si_x$  com  $0 \leq x \leq 3$ , foi observado [10] que o sistema passa de um estado fundamental magnético para um estado não-magnético. A temperatura de Néel observada no  $CeCoGe_3$  é quase linearmente reduzida com a concentração de  $Si$  e, acima da concentração crítica  $x = 1,25$ , não é mais observado o estado ordenado de longo alcance. Para que nosso composto com  $x = 0,9$  seja conduzido ao mesmo volume de célula unitária do composto de concentração crítica é necessária a aplicação de uma pressão aproximadamente igual a:

$$P_{x=0,9 \rightarrow x=1,25} = \frac{V_{x=0,9} - V_{x=1,25}}{\kappa} = \frac{0,0112}{1(\text{Mbar})^{-1}} = 11,2 \text{ kbar}, \quad \text{Eq. 5.2}$$

onde temos considerado o volume da célula unitária para  $x = 1,25$  igual a  $176 \text{ \AA}^3$  [10], para  $x = 0,9$  igual a  $178 \text{ \AA}^3$  e o valor da constante de compressibilidade acima obtido. Assim, levando em conta somente efeitos de compressão de volume, podemos esperar que o composto  $CeCoGe_{2,1}Si_{0,9}$ , com uma pressão externa de  $\sim 11 \text{ kbar}$ , possa ser conduzido a uma situação de instabilidade magnética, que seria a fronteira magnética não-magnética.

### 5.1.2. Medidas de magnetização

Com o objetivo de caracterizar o tipo de ordem magnética de nossos compostos, medidas de magnetização,  $M(T)$ , com campo magnético baixo (15 Oe) em função da temperatura foram realizadas. As medidas de magnetização foram realizadas no intervalo de temperatura de 2 K a 300 K. Nas medidas de magnetização em baixas temperaturas ( $T < 30 K$ ) apresentadas na Figura 5.3, podem ser observadas duas transições magnéticas em  $\sim 19 K$  e  $\sim 12 K$  para  $x = 0$  e uma única transição em  $\sim 4 K$  para  $x = 0,9$ .

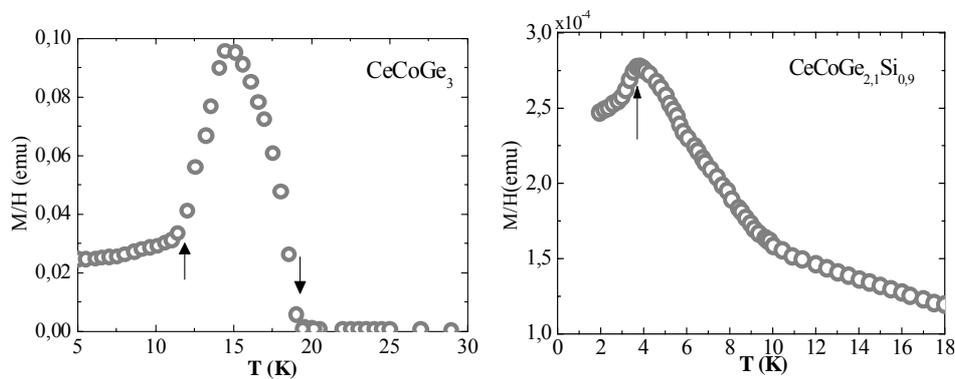


Figura 5.3.  $M/H$  para baixas temperaturas. As setas indicam as transições magnéticas.

Neste trabalho, utilizamos o inverso da variação térmica da magnetização,  $1/(M/H)$ , com campo baixo ( $H = 15 Oe$ ), para obter informação sobre a ordem magnética. A Figura 5.4 mostra a dependência com a temperatura de  $1/(M/H)$ , observando-se um comportamento do tipo Curie-Weiss acima de 50 K. Nossos valores obtidos através da extrapolação de  $1/(M/H) \rightarrow 0$ , como visto na figura, revelam temperaturas de Curie-Weiss,  $\theta$ , de aproximadamente  $-65 K$  e  $-102 K$  para a amostra  $x = 0$  e  $0,9$ , respectivamente. Estes valores estão em razoável concordância com os valores obtidos a partir de medidas de susceptibilidade,  $\theta = -51 K$  para  $x = 0$  e  $\theta = -104 K$  para  $x = 0,9$  [10]. Podemos, então, a partir desses valores de temperatura de Curie-Weiss negativos, concluir que o tipo de ordem presente nessas concentrações é antiferromagnético (AF). Por outro lado, o rápido decréscimo do inverso da magnetização abaixo de 50 K foi associado com interações ferromagnéticas fracas na presença de correlações antiferromagnéticas dominantes[35].

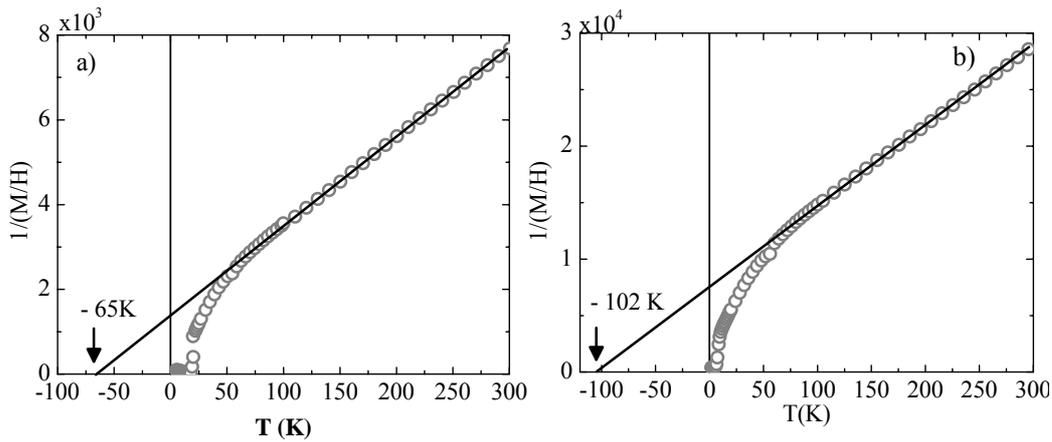


Figura 5.4. Inverso das medidas de  $M/H(T)$  para: a)  $\text{CeCoGe}_3$  e b)  $\text{CeCoGe}_{2,1}\text{Si}_{0,9}$ .

### 5.1.3. Medidas de resistividade elétrica à pressão ambiente

Medidas de resistividade elétrica AC em função da temperatura,  $\rho(T)$ , à pressão ambiente foram realizadas para as amostras com  $x = 0; 0,9$  e  $1$ . Estas medidas (feitas em amostras fora da célula de pressão) são muito importantes para a otimização do sinal da amostra. Esta otimização do sinal da resistência elétrica é feita com a preparação de bons contatos elétricos ( $2 - 5 \Omega$ ) e da redução da seção reta da amostra. Assim, somente após termos obtido uma boa relação sinal/ruído, principalmente em baixas temperaturas, prosseguimos com a instalação da amostra na célula de pressão. Nas Figura 5.5.a) e b), mostramos  $\rho(T)$  no intervalo de temperatura de  $0,2$  até  $300 \text{ K}$  para as amostras com  $x = 0$  e  $0,9$ , respectivamente.

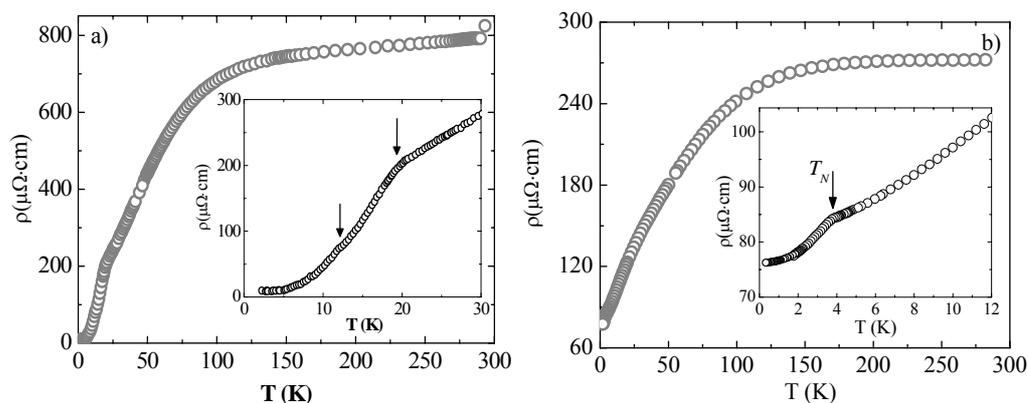


Figura 5.5. Medidas de resistividade para amostras com  $x(\text{Si}) = 0$  e  $0,9$ . Os insets são uma ampliação na região de baixa temperatura, onde  $T_N$  é observada.

Nas Figura 5.5.a) e b), observamos um comportamento quase constante de  $\rho(T)$  acima de  $150K$  e uma queda rápida abaixo de  $100K$ . Este decréscimo torna-se quase linear até o surgimento de uma anomalia, que está associada, de acordo com nossas medidas de magnetização, a uma transição de fase para a ordem antiferromagnética (AF) em aproximadamente  $19K$  para  $x=0$  e  $4K$  para  $x=0,9$ .

As contribuições para  $\rho(T)$  dos compostos  $CeCoGe_{3-x}Si_x$  decorrem principalmente das vibrações da rede (fônons) e magnéticas (devido à presença dos átomos de  $Ce$  magnéticos). Por outro lado,  $\rho(T)$  dos compostos iso-estruturais não-magnéticos baseados em lantânio ( $LaCoGe_{3-x}Si_x$ ), apresentam predominantemente contribuições da rede. Assim, uma boa aproximação das contribuições magnéticas para a resistividade elétrica ( $\rho_{mag}$ ) no  $CeCoGe_{3-x}Si_x$  pode ser obtida a partir da diferença entre as curvas de resistividade do  $CeCoGe_{3-x}Si_x$  e  $LaCoGe_{3-x}Si_x$  ( $\rho_{mag} = \rho(T)_{CeCoGe_{3-x}Si_x} - \rho(T)_{LaCoGe_{3-x}Si_x}$ ). Na Figura 5.6.a) mostramos as medidas de resistividade das amostras  $CeCoGe_{2,1}Si_{0,9}$  e  $LaCoGe_{2,1}Si_{0,9}$ , e  $\rho_{mag}(T)$ . Com o decréscimo da temperatura, partindo de  $300K$ ,  $\rho_{mag}(T)$  aumenta como esperado para um típico espalhamento Kondo. Para temperaturas abaixo de  $100K$ ,  $\rho_{mag}(T)$  cai muito rapidamente, o que pode ser atribuído à característica coerente de uma rede de Kondo. A resistividade magnética  $\rho_{mag}(T)$  mostra um largo pico em altas temperaturas, ampliado na Figura 5.6.b), devido à competição entre o efeito do campo elétrico cristalino (CEC) e o efeito Kondo, como explicado nas referências [41,42,43]. As temperaturas dos máximos ( $T_{max}$ ), em torno de  $155K$  para  $CeCoGe_3$  e  $170K$  para  $CeCoGe_{2,1}Si_{0,9}$ , são aproximadamente à temperatura Kondo,  $T_K$  [42].

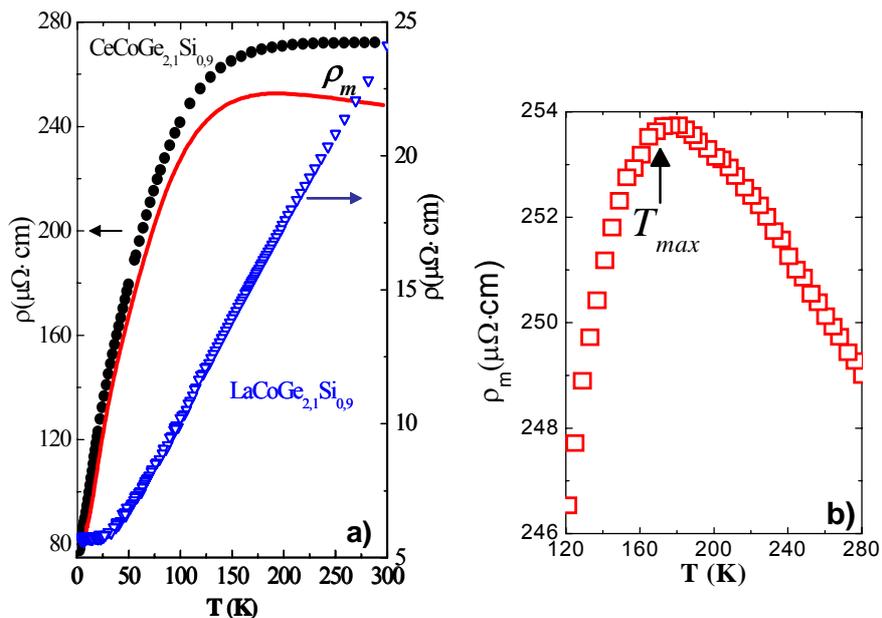


Figura 5.6.a) Medidas de resistividade para as amostras  $\text{LaCoGe}_{2,1}\text{Si}_{0,9}$  ( $\nabla$ ) e  $\text{CeCoGe}_{2,1}\text{Si}_{0,9}$  ( $\bullet$ ) e a contribuição magnética,  $\rho_m$ , para  $\text{CeCoGe}_{2,1}\text{Si}_{0,9}$ . Na figura b) observa-se  $\rho_m(T)$  no intervalo de altas temperaturas onde encontra-se  $T_{\max} \propto T_K$ .

Para temperaturas abaixo de  $T_m$ , pode-se observar um decréscimo quase linear de  $\rho(T)$  até o surgimento de uma anomalia, em aproximadamente  $19K$  para  $x=0$  e  $4K$  para  $x=0,9$ . O valor de  $T_N$  é obtido com maior precisão a partir do mínimo na segunda derivada dos dados de resistividade ( $d^2\rho/dt^2$ ), como mostrado na Figura 5.7.

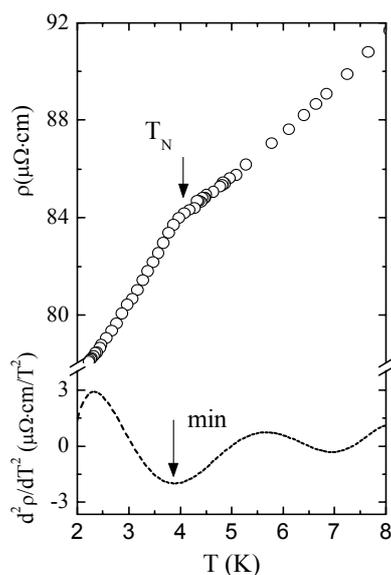


Figura 5.7. Determinação do  $T_N$  a partir do mínimo da segunda derivada dos dados de resistividade da amostra  $\text{CeCoGe}_{2,1}\text{Si}_{0,9}$ .

Ainda que tenham sido encontradas duas transições magnéticas para o composto policristalino  $CeCoGe_3$ , a partir de dados obtidos por susceptibilidade, magnetização e calor específico ( $\sim 21$  e  $\sim 18K$ ), uma única transição magnética, associada à transição antiferromagnética, é observada em curvas de resistividade ( $\sim 20K$ ) [35]. Por outro lado, em amostras monocristalinas, além dessas transições, são observadas outras duas transições em aproximadamente 12 e 8 K em medidas de susceptibilidade e resistividade com campos e correntes paralelos ao plano  $[001]$  [41]. Em nossas medidas de resistividade para policristais de  $CeCoGe_3$  - mostrada no *inset* da Figura 5.5.a) - pode-se observar duas anomalias, a primeira em  $\sim 19K$  e a segunda em  $\sim 12K$ , ao invés da transição única anteriormente observada.

Para a amostra  $CeCoGe_{2,1}Si_{0,9}$  observa-se uma única transição em aproximadamente 4 K, vista no *inset* da Figura 5.5.b), no intervalo de baixas temperaturas. O valor de temperatura desta anomalia é a mesma daquela encontrada em medidas de susceptibilidade para uma transição AF no  $CeCoGe_{2,1}Si_{0,9}$  [10]. Assim, as anomalias observadas em  $\rho(T)$  na amostra  $CeCoGe_{2,1}Si_{0,9}$  com a aplicação de pressão podem ser associadas à temperatura de Néel ( $T_N$ ).

Outro parâmetro importante que pode ser obtido das medidas de resistividade elétrica, é o valor da resistividade residual  $\rho_0$ , a qual decorre das contribuições de defeitos da rede e impurezas. A estimativa do valor de  $\rho_0$  é feita através da extrapolação linear do comportamento da curva abaixo de 200 mK para todas as pressões (exceto para  $P = 0$ , a qual foi extrapolada abaixo de 300 mK). Um exemplo é mostrado na Figura 5.8, onde se obtém o valor de  $\rho_0$  para a amostra  $CeCoGe_{2,1}Si_{0,9}$ .

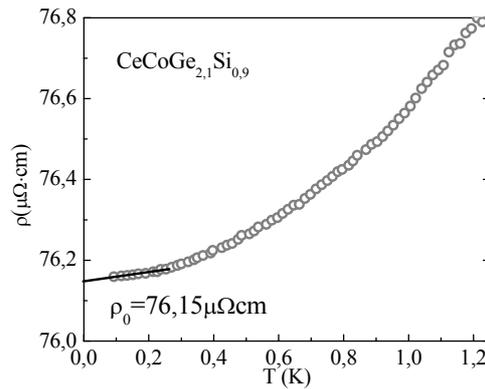


Figura 5.8. Exemplo da estimativa de  $\rho_0$  para a amostra com  $x=0,9$ .

À pressão ambiente, a razão da resistividade residual ( $RRR$ )  $\rho(300\text{K})/\rho_0 \approx 4$  para o  $\text{CeCoGe}_{2,1}\text{Si}_{0,9}$ . O valor de  $RRR$ , encontra-se dentro do intervalo de valores de  $RRR$  obtidos para amostras com  $0.5 \leq x(\text{Si}) \leq 1$  encontrados por Eom e colaboradores [10]. No entanto, a resistividade residual desta amostra,  $\rho_0 \approx 76 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  é 25% maior que as publicadas. De um modo geral, esse valor da resistividade residual é maior que aqueles de sistemas rede de Kondo limpos, baseados em  $\text{Ce}$ . Esta diferença pode sugerir a presença de desordem atômica em nossos compostos, a qual pode influenciar nas propriedades eletrônicas e magnéticas perto de uma instabilidade magnética.

## 5.2.

### Resistividade elétrica sob pressão no composto $\text{CeCoGe}_{2,1}\text{Si}_{0,9}$

Nas medidas de resistividade elétrica sob pressões de até  $10,2 \text{ kbar}$ , observamos dois tipos de comportamento bastante distintos em diferentes intervalos de pressão. No primeiro, apresentado nas medidas até  $P \leq 6 \text{ kbar}$ , a temperatura característica da transição antiferromagnética diminui conforme a pressão aumenta. No segundo intervalo de pressões ( $6 < P \leq 10,2 \text{ kbar}$ ), não são observadas evidências de ordem magnética. Ao invés disto, observamos em baixas temperaturas um comportamento tipo líquido de Fermi ( $\rho = \rho_0 + AT^2$ ), cuja região de existência cresce com o aumento da pressão. Isto indica uma transição de um estado magnético para um estado não-magnético, induzida pela pressão.

#### 5.2.1. Fase magnética ( $0 \leq P \leq 6,2 \text{ kbar}$ )

Na Figura 5.9, apresentamos as medidas de resistividade para pressões até  $6 \text{ kbar}$ . Pode-se observar como a transição em  $4 \text{ K}$  para o  $\text{CeCoGe}_{2,1}\text{Si}_{0,9}$  à pressão ambiente diminui com o aumento da pressão sem, que contudo, sejam observadas mudanças nas tendências da curva acima e abaixo da transição. Os valores das temperaturas de transição obtidas pelo método do mínimo da segunda derivada em função da pressão são mostrados na Figura 5.10.

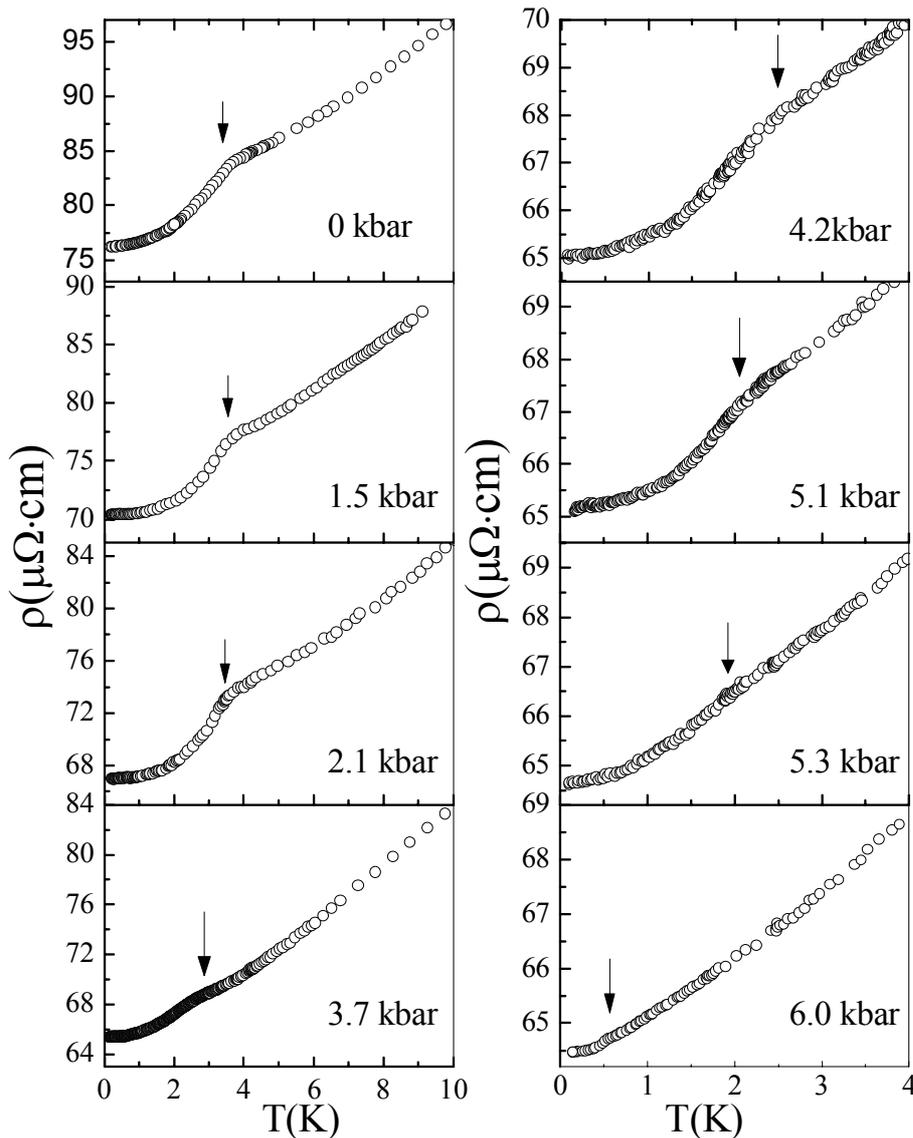


Figura 5.9. Medidas de resistividade sob pressão para a amostra  $\text{CeCoGe}_{2,1}\text{Si}_{0,9}$ . As setas indicam a temperatura de transição magnética

Como pode ser observado na Figura 5.10,  $T_N$  decresce continuamente com a pressão, quase linearmente até  $4,2 \text{ kbar}$  e acima desta pressão cai mais rapidamente até  $\sim 6,2 \text{ kbar}$ . Isto nos leva naturalmente a concluir que a linha crítica, separando as fases magnética e não-magnética, deve cair continuamente até zero para um determinado valor de pressão, implicando na existência de um PCQ induzido por pressão[69]. Este perfil é semelhante ao de outros sistemas Kondo perto de um ponto crítico quântico antiferromagnético (PCQ-AF) e pode ser qualitativamente explicado dentro do cenário proposto por Doniach [70].

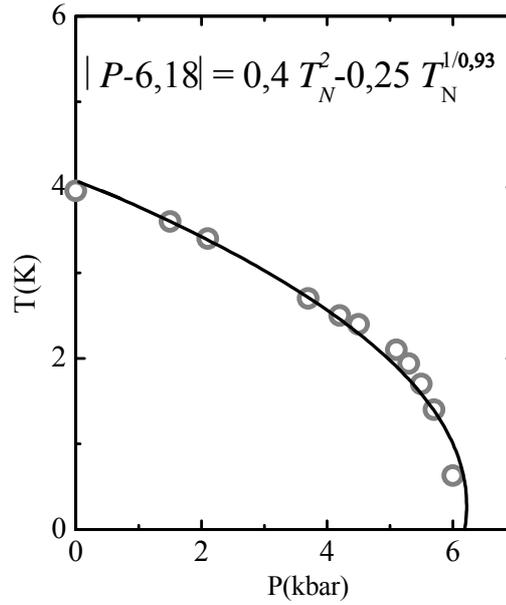


Figura 5.10. Variação de  $T_N$  em função da pressão. A linha sólida representa o ajuste com a Eq. 5.3, obtendo uma pressão crítica de 6,18(2) kbar.

A diminuição contínua de  $T_N$  com a pressão, desaparecendo completamente na pressão crítica  $P_c$ , define a linha crítica  $T_N(P)$ . Em geral, para situações muito próximas ao PCQ, tanto em  $|\delta| = |P - P_c| \rightarrow 0$  como em  $T \rightarrow 0$ ,  $T_N(P)$  é descrita pelas contribuições críticas quânticas (flutuações quânticas, como de spin). Para situações não muito próximas, ela poderia ser descrita pela soma ponderada de contribuições de campo médio (flutuações termodinâmicas mais relevantes) e críticas quânticas [71]. Assim, uma expressão geral estabelecida para  $T_N(P)$  é:

$$|P - P_c| = |\delta| = aT_N^2 + bT_N^{1/\psi}, \quad \text{Eq. 5.3}$$

está associado à natureza crítica quântica local ( $T \approx 0$  e  $|\delta| \approx 0$ ), descrita pelo expoente crítico de deslocamento  $\psi$ . De acordo com a teoria de flutuações de spin,  $\psi = z/(d + z - 2)$ , onde  $d$  é a dimensão das flutuações de spin e  $z$ , o expoente dinâmico. Para um sistema próximo a uma instabilidade AF,  $z = 1$  para o caso bidimensional (2D) e  $z = 2$  para o caso tridimensional (3D). Então,  $\psi = 1$  para 2D e  $\psi = 2/3$  para 3D [17]. A linha sólida na Figura 5.10 corresponde ao ajuste considerando a expressão da Eq. 5.3 e os valores dos parâmetros ajustados são apresentados também na figura. O ajuste descreve bem os pontos

experimentais e leva a obter uma pressão crítica  $P_c = 6,18 \text{ kbar}$ . Com os valores obtidos para  $a$  e  $b$ , notamos que a contribuição das flutuações termodinâmicas é mais importante, por termos considerado toda a região magnética e não apenas a vizinhança do PCQ. Mesmo assim, o valor do expoente dinâmico está perto de  $\psi = 1$ , o que nos sugere que as flutuações envolvidas são de caráter 2D.

### 5.2.2. Ondas de spin em um AF anisotrópico ( $0 \leq P \leq 6,2 \text{ kbar}$ )

Comumente, aspectos sobre a criticalidade quântica são obtidos através de teorias de flutuações de spin aplicadas em sistemas que se encontram no lado não-magnético (líquido de Fermi) do diagrama de fases de Doniach. No entanto, outros aspectos podem ser visualizados a partir da fase magnética, o que, no nosso caso corresponde a  $P \leq 6,2 \text{ kbar}$  e  $T \leq T_N(P)$ .

Na estrutura cristalina do  $CeCoGe_3$  (mostrada na Figura 5.1), os átomos de  $Ce$  ocupam os vértices e o corpo centrado da estrutura cristalina tetragonal. A distância interatômica do vizinho mais próximo ( $Ce - Ce$ ) é  $4,319 \text{ \AA}$  e o segundo vizinho  $Ce$  está a  $5,787 \text{ \AA}$ . Esta estrutura tetragonal sem simetria de inversão indica que a anisotropia pode ter um papel relevante no entendimento das propriedades magnéticas (ver seção 3.1) [41, 72]. Os compostos dopados com silício continuam a manter esta estrutura cristalina, mudando apenas os parâmetros de rede (o que leva a mudanças nas distâncias interatômicas entre os átomos de  $Ce$ ). Isto nos sugere que a anisotropia magnética em nosso composto com  $x = 0,9$  surja das peculiaridades da estrutura, abrindo a possibilidade da existência de excitações magnéticas tipo ondas de spin com gap no  $CeCoGe_{2,1}Si_{0,9}$ .

Estas excitações de baixa energia podem espalhar os elétrons de condução, dando uma contribuição importante para a parte magnética da resistividade,  $\rho_m(T)$ . Em nosso sistema e para  $T < 10K$ ,  $\rho_m(T)$  é da ordem de  $\rho(T)$ , posto que a contribuição de espalhamento de elétrons por fônons,  $\rho_{ph}$ , é desprezível. Assim, os dados da resistividade a baixas temperaturas podem ser descritos por:

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_{sw}(T) + mT^n, \quad \text{Eq. 5.4}$$

onde  $\rho_0$  é a resistividade residual,  $mT^n$  é o termo devido ao espalhamento elétron-elétron, com expoente  $1 < n \leq 2$ , e  $\rho_{sw}$  é a contribuição das ondas de spin.

A expressão matemática da contribuição das ondas de spin para a resistividade, no caso de um antiferromagneto anisotrópico, foi obtida por S. N. Medeiros [73], a partir da expressão da resistividade dependente do campo magnético deduzida por Yamada e Takada [74]. S. N. Medeiros considerou o caso em que  $H = 0$ ,  $k_B T < \Delta$  e a relação relativística para a dispersão de elétrons por mágnons antiferromagnéticos é  $\omega = \sqrt{\Delta^2 + Dk^2}$ , onde  $\Delta$  é o gap de mágnons e  $D$  é a velocidade das ondas de spin. Com tais considerações, a equação para  $\rho_{sw}$  é dada por [11,73,75]:

$$\rho_{sw}(T) = A \left( \frac{\Delta}{k_B} \right)^{3/2} T^{1/2} e^{-\frac{\Delta}{k_B T}} \left[ 1 + \frac{2}{3} \left( \frac{k_B T}{\Delta} \right) + \frac{2}{15} \left( \frac{k_B T}{\Delta} \right)^2 \right], \quad \text{Eq. 5.5}$$

sendo o coeficiente  $A$  relacionado à velocidade das ondas de spin por meio de  $A \propto 1/D^{1/3}$  ou  $A \propto 1/\Gamma^3$ , onde  $\Gamma$  é um acoplamento magnético efetivo entre os íons de  $Ce$ .

Os dados de resistividade para nossas amostras foram ajustados de acordo com a Eq. 5.4, onde o valor  $\rho_0(P)$  é um parâmetro fixo obtido a partir da extrapolação do comportamento abaixo de  $250mK$  (ver seção 5.1.3). Somente dados abaixo de  $\approx 0,65T_N$  ( $k_B T < \Delta$ ) foram usados para o ajuste, mas este, quando extrapolado, descreve toda a região de temperatura abaixo de  $T_N$ , como pode ser observado na Figura 5.11[69].

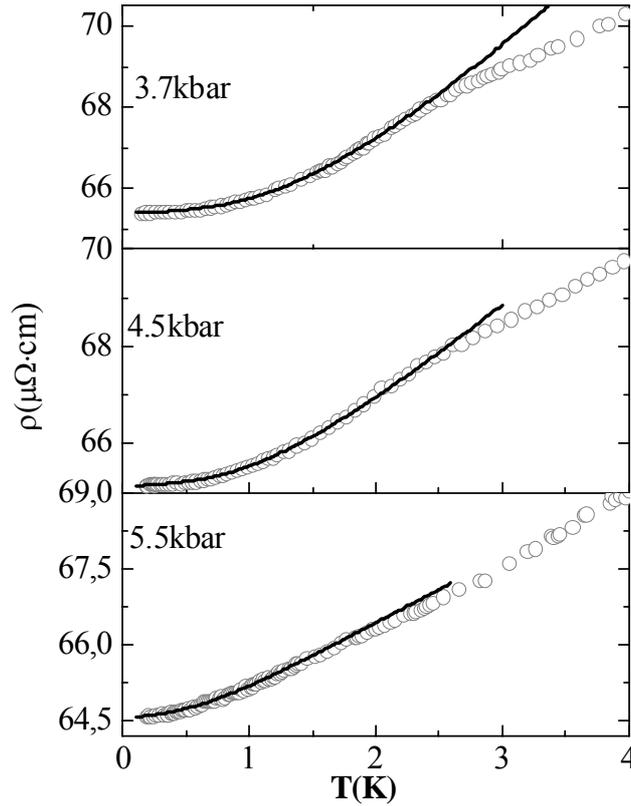


Figura 5.11. Curvas de resistividade em baixas temperaturas para diferentes pressões. As linhas sólidas representam o ajuste considerando a Eq.  $\kappa_B T < \Delta$  (ver texto) [69].

O gap  $\Delta$  e a quantidade  $A \propto (1/D^3)$ , obtidos do ajuste, são mostrados na Figura 5.12, juntamente com  $T_N(P)$ . O valor do gap das ondas de spin por nós obtido para  $P = 0$  foi  $\Delta/\kappa_B = 9,0 K$ , o que está em concordância com aquele encontrado em ajustes de dados de calor específico [12, 73]. Pode-se observar uma clara correlação entre  $T_N(P)$  e  $\Delta(P)$ : ambos decrescem com o aumento da pressão, sugerindo o colapso da ordem magnética de longo alcance e o desaparecimento do gap à medida que o  $CeCoGe_{2,1}Si_{0,9}$  aproxima-se de  $P_C$ . Observamos também, na mesma figura, que a quantidade  $A \propto (1/D^3)$  permanece quase constante no intervalo de pressão investigado.

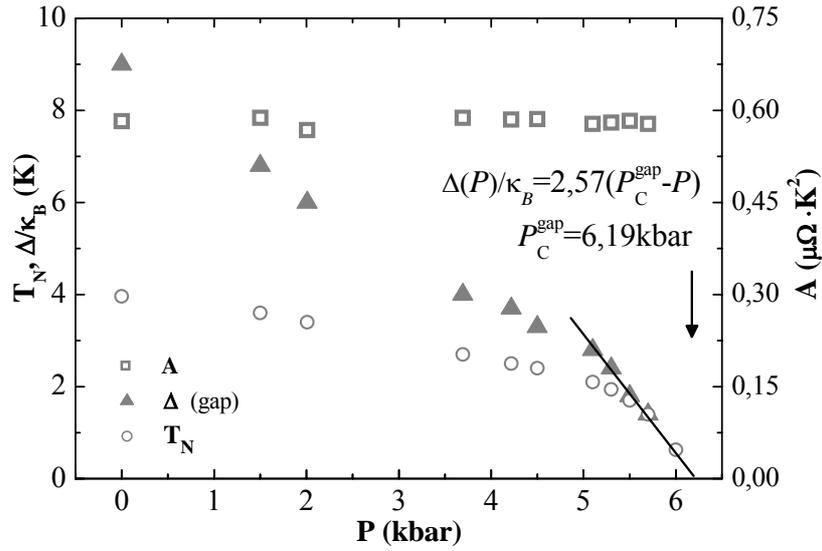


Figura 5.12. O gap e a quantidade  $A \propto 1/D^3$ , comparadas com a variação de  $T_N$ . Acima de 4,5kbar observa-se uma correlação entre  $\Delta(P)$  e  $T_N(P)$ : a linha representa o ajuste de  $\Delta(P)$  levando a uma pressão crítica igual a 6,19 kbar [69].

Para valores de  $P$  acima de 4,5 kbar, como vista na Figura 5.12, o gap das ondas de spin apresenta uma dependência linear com a pressão. O gap é descrito por uma função linear,  $\Delta(P) = 2,57(P_C^{gap} - P)$  com  $P_C^{gap} = 6,19$  kbar [69], que é o valor de pressão para a qual o gap vai a zero. Este valor de pressão crítica também está próximo do valor anteriormente calculado a partir da forma da curva crítica ( $P_C = 6,18$  kbar). De acordo com a correlação observada entre a variação de  $T_N$  e  $\Delta$  em função da pressão, esperamos que  $T_N \Rightarrow 0$  quando  $\Delta \Rightarrow 0$ . Esta observação parece implicar que as flutuações magnéticas relevantes em nosso sistema não possuem caráter 3D e o caso de um sistema 2D parece estar mais de acordo com os resultados que obtivemos.

Os valores de  $T_N$  e  $\Delta$  encontrados para medidas com pressões acima de 5,5 kbar (onde é observada a correlação entre eles) foram utilizados para calcular o valor do acoplamento efetivo  $\Gamma$ , usando a equação da linha crítica para o caso de um sistema 3D (Eq. 5.6) e 2D (Eq. 5.7):

$$k_B T_N = \frac{\Gamma}{2\sqrt{1+(\Delta/\Gamma)^2} \left[ 1 - \frac{\sqrt{3}}{D} \frac{\Delta}{\Gamma} \arctan g\left(\frac{\pi\Gamma}{\sqrt{3}\Delta}\right) \right]}, \quad [12] \quad \text{Eq. 5.6}$$

$$k_B T_N = \frac{2(S+1/2)\Gamma}{\sqrt{1+(\Delta/\Gamma)^2} \ln \left[ 1 + \frac{\pi^2}{2(\Delta/\Gamma)^2} \right]}, [12] \quad \text{Eq. 5.7}$$

$P(\text{kbar})$	$T_N(\text{K})$	$\Delta/k_B(\text{K})$	$\Gamma/k_B(\text{K})$	$\Gamma/k_B(\text{K})$
			<b>3D</b>	<b>2D</b>
5,5	1,7	1,8	<b>2,1</b>	<b>2,6</b>

Tabela 5.2. Valores de  $T_N$ , e  $\Delta$  para da medida com pressão de 5,5 kbar substituídos nas equações 5.6 e 5.7 para obter o valor de  $\Gamma$ .

Para  $5 < P < 6 \text{ kbar}$ , o valor do acoplamento efetivo  $\Gamma \propto (1/\sqrt[3]{A})$  parece não variar significativamente com a pressão:  $2,55 < \Gamma/k_B < 2,62 \text{ K}$  para um sistema 2D e  $2,2 < \Gamma/k_B < 2,1 \text{ K}$  para um sistema 3D. De acordo com os parâmetros obtidos no ajuste dos dados de resistividade abaixo de  $\approx 0,65T_N$ , o valor para a velocidade das ondas de spin,  $D \propto (1/\sqrt[3]{A})$ , é independente da pressão. Considerando uma rede quadrada espera-se que  $\Gamma = \sqrt{2}(D/a)$  aumente com a pressão devido ao decréscimo do valor médio das distâncias entre primeiros vizinhos [10]. Entretanto, nossos resultados indicam que a variação de  $\Gamma$  é pequena para dar conta de qualquer variação significativa de  $T_N$ . Se a dependência das quantidades  $A(P)$  e  $\Delta(P)$  for mantida até o PCQ, a expressão das ondas de spin para  $T_N$  no caso 3D nunca levaria ao desaparecimento da temperatura crítica no PCQ. Isto não ocorreria, entretanto, se o sistema fosse governado por flutuações bidimensionais. O comportamento crítico neste caso é controlado pelo gap das ondas de spin. A temperatura de Néel decresce a medida que o gap diminui com a pressão mesmo se o acoplamento efetivo aumenta.

Dessa forma, considerando pressões acima de  $5 \text{ kbar}$ , o valor médio das constantes de acoplamento nestas pressões para o caso 2D ( $\Gamma/k_B = 2,58 \text{ K}$ ) e uma expressão linear para o gap dada por:  $\Delta/k_B(P) = e(P_C^{\text{gap}} - P)$ , ajustamos nossos pontos experimentais com a expressão da linha crítica para um sistema 2D, que agora depende da pressão Eq. 5,8.

$$T_N = \frac{\Gamma/k_B}{\sqrt{1 + \left(e|P_C^{gap} - P|k_B/\Gamma\right)^2} \ln \left[ 1 + \frac{\pi^2}{2\left(e|P_C^{gap} - P|k_B/\Gamma\right)^2} \right]}, \quad \text{Eq. 5.8}$$

O ajuste mostrado na Figura 5.13 (linha vermelha) reproduz os valores de  $T_N$  obtidos através do mínimo da segunda derivada (em círculos).

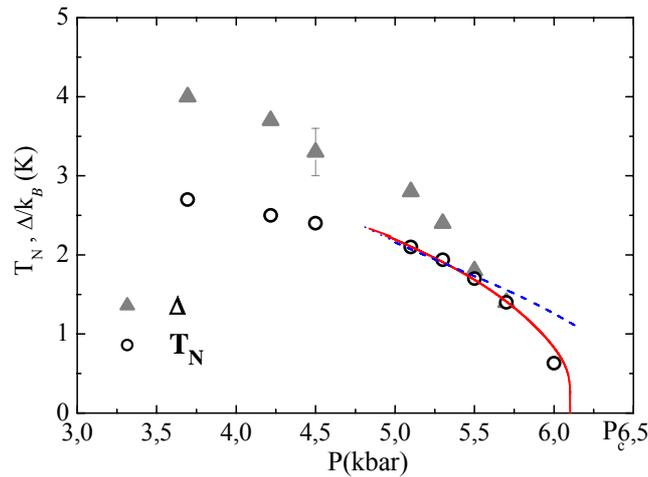


Figura 5.13. Linha crítica obtida através de ajuste de  $T_N(P)$  com a Eq. 5.6 para pressões acima de 5 kbar, onde o gap (▲) e  $T_N$  (○) caem mais rapidamente para zero. A linha tracejada representa uma simulação de  $T_N$  com a expressão para um sistema 3D [69].

Deste último ajuste, obtivemos o valor de 6,11 kbar para a pressão crítica. Este valor está em concordância com valores prévios obtidos, e reforçam a suposição de que o  $CeCoGe_{2,1}Si_{0,9}$  seja governado por flutuações de spin bidimensionais [69]. A linha tracejada na figura representa uma simulação da linha crítica para o caso 3D, onde se considera o gap como uma função linear da pressão:  $\Delta(P) = 2,57(6,19 - P)$ . Observa-se na figura que para o valor da pressão crítica do gap (6,19)  $T_N$  toma um valor finito, como esperado para um sistema 3D.

### 5.2.3. Fase não-magnética ( $6,7 \leq P \leq 10,2$ kbar)

Em nossas análises das medidas até 6 kbar, observamos o desaparecimento da ordem magnética em torno de 6,18 kbar, ou seja, acima desta pressão o sistema entra no regime não-magnético. Outros aspectos da criticalidade quântica podem ser obtidos da análise de  $\rho(T)$  com  $6,7 \leq P \leq 10,2$  kbar em baixas temperaturas. Estas medidas apresentam um *crossover* entre dois

comportamentos em baixas temperaturas ( $T < 1 K$ ) [69]. Abaixo de tais temperaturas ( $T_{cross}$ ) o sistema apresenta um comportamento líquido de Fermi e, à medida que se distancia de  $P_C$ , a temperatura associada ao *crossover* desloca-se para valores maiores. Para determinar o comportamento das medidas de resistividade em baixas temperaturas, iniciamos fazendo um gráfico de  $R \times T^2$  e identificamos visualmente a temperatura onde o sistema se afasta da reta. Em seguida, um ajuste da lei de potência  $\rho(T) = \rho_0 + BT^n$  abaixo da temperatura de *crossover* é realizado. O ajuste é baseado no método de mínimos quadrados, que trata um problema de minimização numérica de uma função não-linear. O algoritmo garante bons resultados mesmo quando as soluções iniciais, dadas como entrada, estejam distantes da solução final. Tomamos como ponto inicial o mais baixo valor medido (em  $\sim 100 mK$ ) e o ponto final sendo décimos de Kelvin abaixo de onde é observada a mudança de comportamento. Também como dado inicial, utilizamos o valor de  $\rho_0$  obtido da extrapolação do comportamento da curva abaixo de  $200 mK$ . Os valores de  $\rho_0$  obtidos do ajuste não variam significativamente daquele que foi extrapolado. Em seguida, recorremos à ferramenta chamada de “método da horizontal” [76]. Utilizando os parâmetros obtidos dos ajustes que acabamos de descrever, um gráfico  $(\rho - \rho_0)/T^n \times T$  é feito e um bom conjunto de parâmetros obtidos permitirá que observemos uma tendência praticamente horizontal da curva em uma faixa de temperatura onde o expoente  $n$  calculado é válido.

A escolha do melhor conjunto de parâmetros é feita após diversos ajustes impondo pequenas variações nos limites do intervalo de temperatura considerado. Do ajuste da lei de potências obtivemos um expoente comum,  $n = 2$ , característico de um comportamento LF. O método da horizontal além de servir como um critério de controle para o ajuste, também foi útil para determinar a temperatura característica  $T_{cross}$  ( $n = 2$ ), abaixo da qual o sistema comporta-se como um LF. As temperaturas características são determinadas a partir dos desvios da tendência horizontal. A Figura 5.14.a) apresenta  $\rho(T)$  para pressões acima de  $6,2 kbar$  em baixas temperaturas e o ajuste da lei de potências (linha vermelha). Na Figura 5.14.b) apresentamos a aplicação do método da horizontal. Deste gráfico podemos obter o valor de  $T_{cross}$ , determinada no ponto onde a curva

se desvia da horizontal. Na primeira figura as linhas representam o ajuste com a lei de potência (obtendo-se  $n = 2$ ) e, na segunda, o intervalo de temperatura onde se observa este comportamento LF. Como pode ser visto nos gráficos  $T_{cross}$  aumenta com a pressão. Esse crescimento de  $T_{cross}$  com a pressão é uma clara indicação de que nosso sistema afasta-se do PCQ. Também na Figura 5.14.b), podemos observar a diminuição do valor do coeficiente do termo quadrático ( $B = (\rho - \rho_0)/T^2$ ) a medida que o sistema afasta-se de  $[69]P_C$ . Os valores de  $T_{cross}$  e  $B$  em função da pressão são apresentados na Figura 5.15.

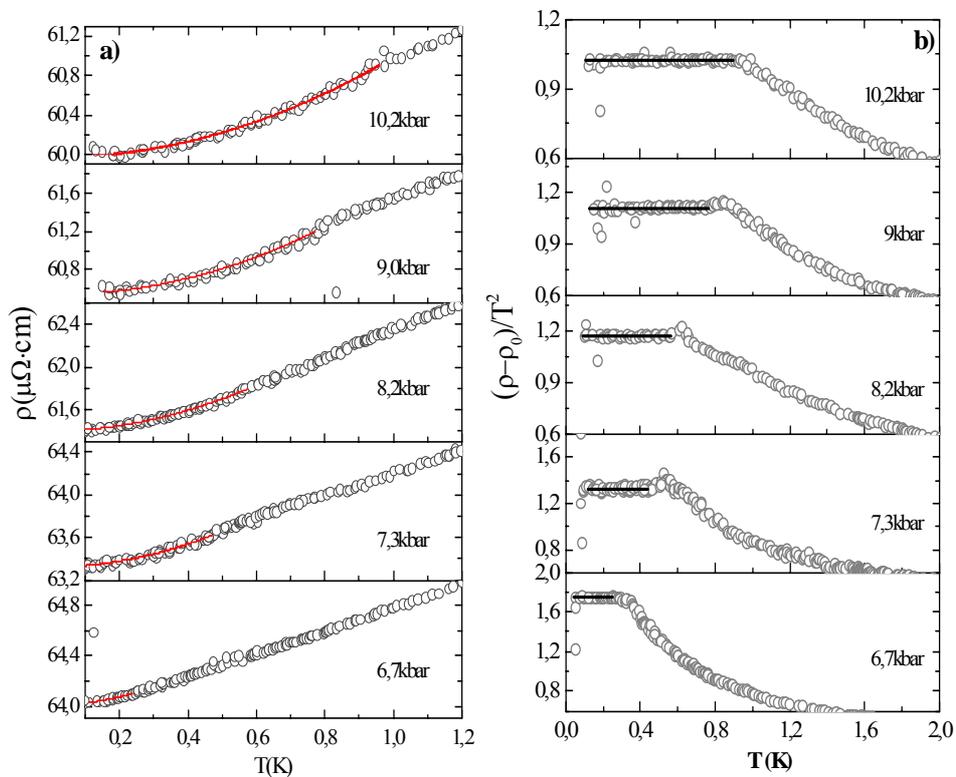


Figura 5.14.a)  $\rho(T)$  em símbolos abertos e o ajuste com  $\rho(T) = \rho_0 + CT^n$ , obtendo para todas as pressões apresentadas  $n=2$ . b) Aplicação do método da horizontal:  $(\rho(T) - \rho_0)/T^n$  para nossos dados, a linha preta representa o intervalo de temperatura para o qual o expoente  $n=2$  é válido.

Os valores experimentais de  $T_{cross}$  caem num intervalo de temperatura baixo e não apresentam uma dependência linear com a temperatura perto do PCQ.  $T_{cross}(P)$  é bem descrito por um termo de campo médio,  $T_{cross}(P) \propto |\delta|^{1/2}$ . Uma forma similar de  $T_{cross}$  observada na Figura 5.15.a) foi calculada na região não-magnética do diagrama de fases de  $CeCoGe_{3-x}Si_x$  [77], mas com altos valores de

$T_{coh}$ . A compressão do volume induzida por pressão no  $CeCoGe_{2,1}Si_{0,9}$  (que é o nosso caso) é substancialmente menor que aquela experimentada por substituição de  $Si$  no  $CeCoGe_{3-x}Si_x$ . Assim, esperamos que os pequenos valores de  $T_{cross}(P)$  por nós obtidos correspondam àqueles de  $T_{cross}(x)$  no regime bem próximo ao PCQ.

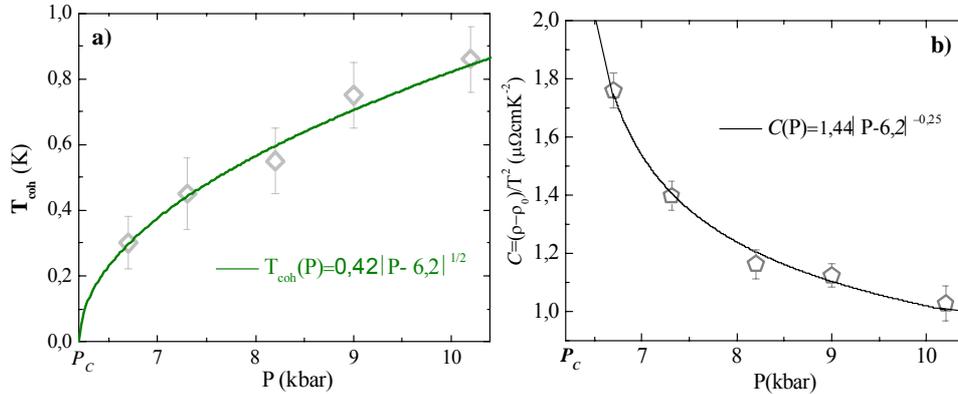


Figura 5.15. Variação de  $T_{cross}$  e  $C$  em função da pressão, as linhas representam os ajustes (ver texto) [69].

Por outro lado,  $C(P)$  exibe um moderado decréscimo para pressões pouco acima de  $P_C$ , mas acima de  $8kbar$  a variação é pequena. O comportamento de ambos  $T_{cross}(P)$  e  $C(P)$  indicam que nosso sistema se afasta de uma região crítica quântica, e isto está de acordo com as previsões teóricas para o lado não-magnético do diagrama de fases de Doniach. Porém, a taxa de diminuição de  $C(P)$  logo acima do PCQ é pequena em comparação com outros sistemas FPs perto de um PCQ magnético [78,79]. Do ajuste  $C(P) \propto 1/|\delta|^n$  na vizinhança do PCQ -como mostrado na Figura 5.15.b)- obteve-se  $n = 0,25(1)$ . Este valor é bastante diferente do menor valor predito pela teoria de flutuações de spin,  $n = 1/2$ , [18].

#### 5.2.4. Região não-Líquido de Fermi ( $5,5 \leq P \leq 8,2$ kbar)

Uma análise cuidadosa de  $\rho(T)$  logo acima de  $T_N$  e  $T_{cross}$  para as pressões mais próximas de  $P_C \approx 6,1kbar$  foi realizada. Com um ajuste da lei de potência  $\rho = \rho_0 + AT^n$  e recorrendo novamente ao método da horizontal, determinamos o

expoente da temperatura. As medidas com pressões mais próximas da pressão crítica apresentaram uma dependência  $T^{1,21}$  ( $P = 6 \text{ kbar}$ ) e  $T^{1,11}$  ( $P = 6,7 \text{ kbar}$ ) e esse comportamento estende-se até  $\sim 15 \text{ K}$  [69], como pode ser observado na Figura 5.16. Estes valores de  $n$  nos indicam o desenvolvimento de um comportamento não-liquido de Fermi, NLF, em ambos os lados do diagrama de fase muito próximo de  $P_C$ , e corroboram a evidência já encontrada para a existência de um PCQ. Os valores do expoente (1,21 do lado magnético e 1,11 do lado não-magnético) foram encontrados para  $5,5 \leq P \leq 8,2 \text{ kbar}$ . Pressões fora deste intervalo apresentaram dependência com a temperatura com expoente próximo de 1,38. A variação do intervalo de temperaturas em que o estado NLF é observado em nosso sistema aumenta à medida que nos afastamos de  $P_C$ .

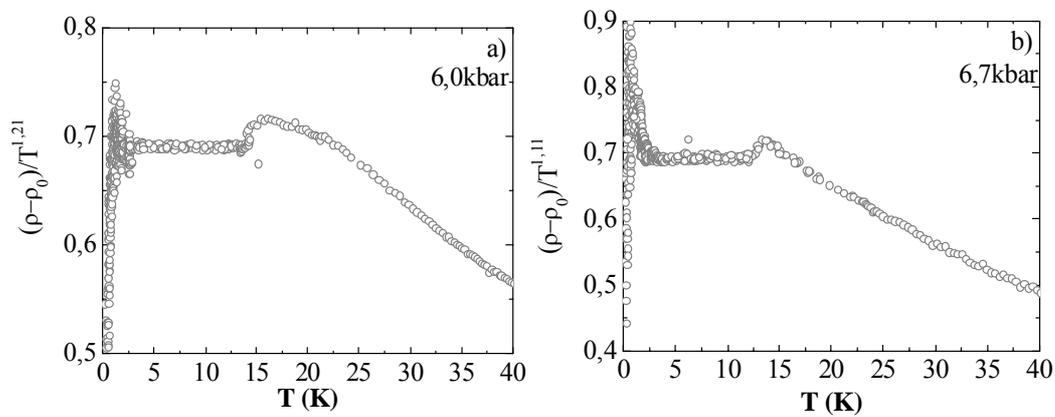


Figura 5.16. Método da horizontal para pressões próximas à pressão crítica.

De acordo com modelos de flutuações de spin autoconsistentes para um estado NLF foram determinados alguns expoentes associados a observáveis nesta região. Para o caso da resistividade, considerando um sistema tri ou bidimensional próximo a uma instabilidade antiferromagnética, foram obtidas duas dependências:  $\Delta\rho(T) \propto T$  se o sistema for 2D e  $\Delta\rho(T) \propto T^{3/2}$  se for 3D. Comparando os expoentes obtidos de nossos dados -que foram próximos a 1- com aqueles da teoria de flutuações de spin autoconsistentes, podemos sugerir que este sistema é governado por flutuações de spin bidimensionais.

### 5.2.5. Resistividade Residual ( $0 \leq P \leq 10,2 \text{ kbar}$ )

Assume-se que vários mecanismos de espalhamento, embora nem sempre independentes, dão contribuições aditivas para a resistividade residual. Para um

metal convencional,  $\rho_0$ , atribuída à desordem (todos os tipos de defeitos: impurezas, vacâncias, deslocamentos), é independente da temperatura. A situação é muito menos clara para metais com forte correlação eletrônica e/ou ordem magnética a baixas temperaturas. É usualmente observado em sistemas de rede Kondo baseados em *Ce* que a transição de um regime magnético para outro não-magnético possa vir acompanhada por uma transição de valência 3+ do *Ce* localizado para uma valência intermediária entre 3 e 4. Em medidas de resistividade elétrica sob pressão observa-se um aumento da resistividade residual  $\rho_0(P)$ , a que é associada ao aumento das flutuações de valência. A resistividade residual de vários compostos férmions pesados é mostrada no lado direito da Figura 5.17. Ela varia consideravelmente entre a região magnética e não magnética ou no intervalo de pressão onde  $T_c(P)$  muda acentuadamente. Parece que a resistividade residual depende fortemente das correlações eletrônicas presentes nos sistemas considerados, mas a estrutura na  $\rho_0(P)$  com magnitudes muito diferentes não são necessariamente centradas em  $P_c$  [80].

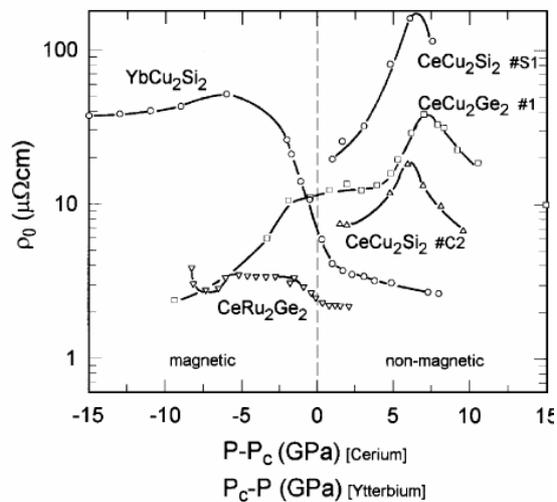


Figura 5.17. Resistividade residual para vários sistemas férmions pesados apresentando comportamentos diferentes. Os picos vistos acima da pressão crítica estão associados a mudanças de valência [80].

A Figura 5.18.a) mostra as medidas de resistividade abaixo de 10 K em escala semi-logarítmica para uma melhor visualização da variação de  $\rho_0$  com a pressão. No gráfico, podemos observar que o valor da resistividade residual diminui com o aumento da pressão, mas uma melhor visualização desta mudança

pode ser obtida do gráfico da resistividade residual em função da pressão apresentada na Figura 5.18.b). Observamos neste gráfico, que  $\rho_0(P)$  decresce rapidamente para  $P < 4 \text{ kbar}$ . Entre 4 e 6,2 kbar  $\rho_0(P)$  parece permanecer constante e acima de 6,2 kbar decresce novamente [69]. De acordo com a variação observada de  $\rho_0(P)$  poder-se-ia afirmar que este composto não apresenta transição de valência induzida por pressão no intervalo considerado.

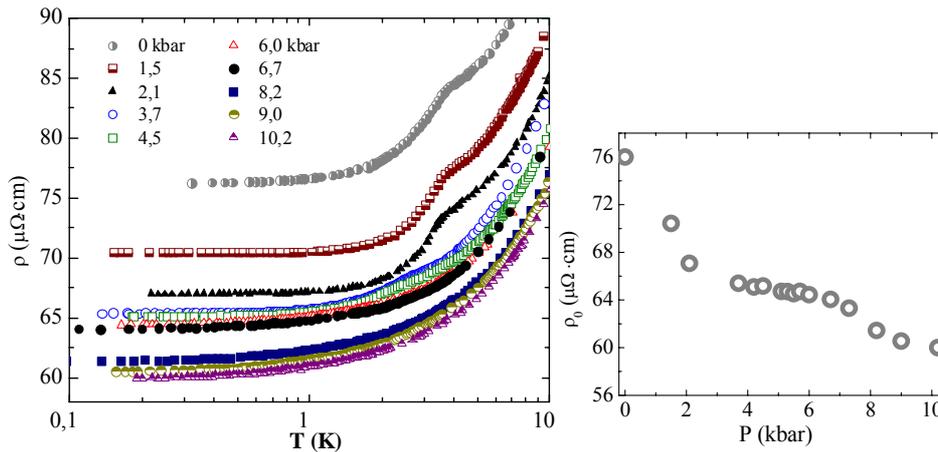


Figura 5.18.a) Medidas de resistividade para diferentes pressões como função da temperatura (apresentada em escala logarítmica). b) Valores obtidos de  $\rho_0$  para  $\text{CeCoGe}_{2,1}\text{Si}_{0,9}$  [69].

Do lado magnético, o contínuo decréscimo de  $\rho_0$  -tornando-se quase constante para pressões pouco abaixo do PCQ- é consistente com a redução dos processos de espalhamento pelos momentos locais do  $Ce$  devido ao aumento da blindagem Kondo. No regime não-magnético, o decréscimo contínuo de  $\rho_0$  poderia ser explicado assumindo uma redução das flutuações críticas de spin, as quais estão parcialmente congeladas pela coexistência de momentos locais não-correlacionados (aglomerados de spin com ordem de curto alcance) e uma região paramagnética, ou seja, formação de fases de Griffith [25].

### 5.2.6. $T_{\text{max}}$ ( $0 \leq P \leq 10,2 \text{ kbar}$ )

A Figura 5.19 mostra a resistividade magnética  $\rho_m$  (calculada como mostrado na seção 5.1.3) para o composto  $\text{CeCoGe}_{2,1}\text{Si}_{0,9}$  sob diferentes pressões. A característica mais importante é o pico largo (associado a uma rede de Kondo)

em altas temperaturas em todas as medidas. O valor de  $T_{max}$ , definido como o centro do pico, aumenta com a pressão. No cenário do modelo de rede de Kondo,  $T_{max} \propto T_K$ . A variação de  $T_{max}$  em função de  $P$  é mostrado na Figura 5.20 na estrutura do diagrama de fases de Doniach a forma de  $T_{max}(P)$  é associada ao aumento da contribuição da blindagem de Kondo devido ao alargamento da hibridização entre os momentos  $4f - Ce$  locais e os estados eletrônicos itinerantes. Estes elétrons de condução poderiam provir principalmente da banda eletrônica  $3d - Co$  [81].

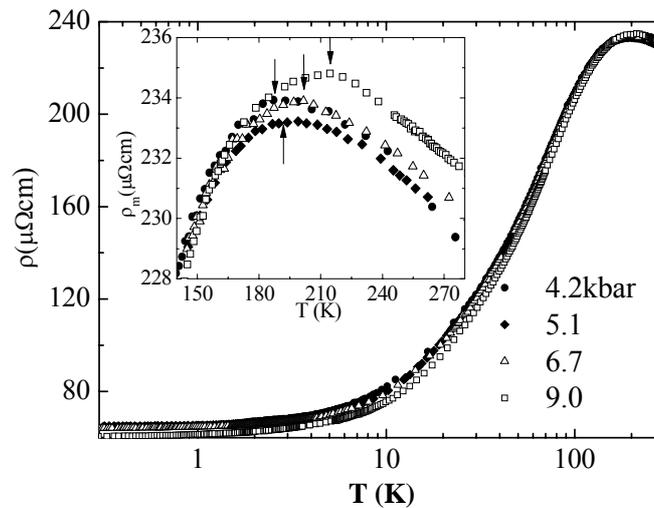


Figura 5.19. Resistividade magnética  $\rho_m$  da amostra  $CeCoGe_{2.1}Si_{0.9}$  como uma função da Temperatura (em escala Logarítmica) para diferentes pressões. As setas indicam a temperatura onde  $\rho_m$  é máxima [69].

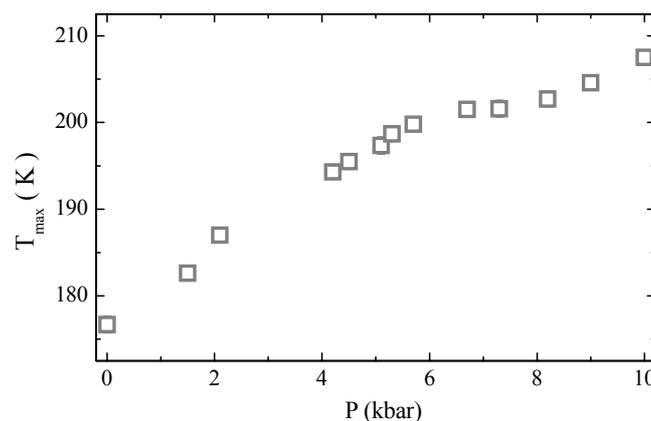


Figura 5.20.  $T_{max}$  obtida da parte magnética da resistividade em função da pressão [69].

### 5.2.7. Diagrama de fase do $CeCoGe_{2,1}Si_{0,9}$

Depois das diversas análises das medidas de resistividade em função da temperatura num intervalo de pressões de 0 a 10 *kbar*, construímos o diagrama de fases temperatura-pressão para a amostra  $CeCoGe_{2,1}Si_{0,9}$ , que encontra-se apresentado na Figura 5.21. Na figura os círculos fechados representam a temperatura de Néel e a linha sólida (cor azul) corresponde ao ajuste com o modelo de ondas de spin para sistemas bidimensionais (Eq.5.7). Os triângulos representam a temperatura de *crossover*, ajustada com contribuições de campo médio (linha tracejada em cor laranja). Os quadrados correspondem aos valores das temperaturas da resistividade máxima da sua contribuição magnética. Dos ajustes do lado magnético e não-magnético e da observação da região não-líquido de Fermi (limitada pelas linhas pontilhadas) podemos sugerir a presença de um PCQ em  $P = 6,1(1)kbar$  [69].

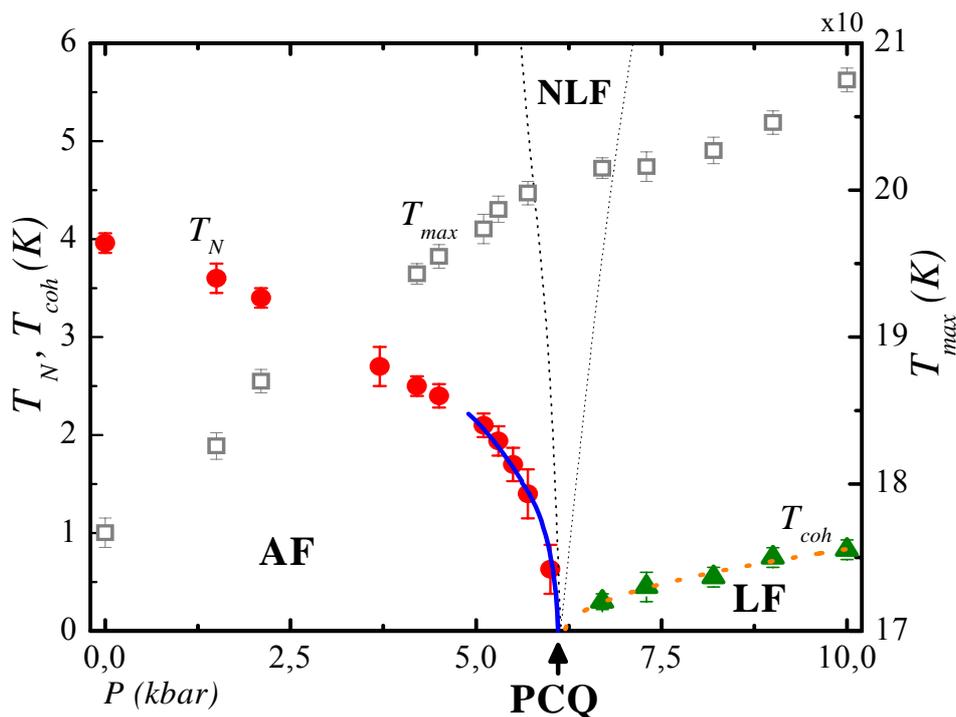


Figura 5.21. Diagrama de fases  $P \times T$  para amostra  $CeCoGe_{2,1}Si_{0,9}$ . A linha sólida representa o ajuste com modelo de ondas de spin para um sistema bidimensional, a linha tracejada corresponde ao ajuste de campo médio e as linhas pontilhadas delimitam a região não-líquido de Fermi [69].

### 5.3.

#### Composto $CeCoGe_{2,25}Si_{0,75}$

O composto  $CeCoGe_{2,25}Si_{0,75}$  apresenta uma transição de fase antiferromagnética em  $5,5 K$  [10]. Estudos da parte magnética foram realizados através de medidas de susceptibilidade e resistividade em função da temperatura para diferentes pressões ( $0 \leq P \leq 6,5 kbar$ ) [11]. Como foi observado na seção 3.3.1, a temperatura de Néel diminui com o aumento da pressão. Entre  $0$  e  $\sim 4 kbar$ ,  $T_N$  cai lentamente mas a queda é mais acentuada para pressões acima desse valor. Para  $P = 6,5 kbar$ ,  $T_N \sim 2,7 K$ . A partir das análises das medidas de resistividade abaixo de  $T_N$ , assumindo um espalhamento de elétrons de condução por mágnons antiferromagnéticos, os autores propuseram a existência de um PCQ em  $\sim 7,5 kbar$  [11].

Considerando novamente o valor da constante de compressibilidade obtida da secção 5.1.1,  $\kappa = 1(Mbar)^{-1}$ , deduziremos a pressão equivalente entre os compostos  $CeCoGe_{2,25}Si_{0,75}$  e  $CeCoGe_{2,1}Si_{0,9}$

$$\Delta P_{x=0,75 \rightarrow x=0,9} = \frac{V_{x=0,75} - V_{x=0,9}}{\kappa V_{0,75}} = 4,3 kbar \quad , \quad \text{Eq. 5.9}$$

deste modo, o composto com  $x = 0,9$  poderia corresponder ao composto com  $x = 0,75$  com uma pressão aplicada de  $4,3 kbar$ . Relacionando este valor de  $\Delta P$  à diferença entre as quantidade estequiométricas nominais de  $Si$  ( $\Delta x$ ) obtemos que:  $\Delta P \rightarrow 4,3 kbar$  é equivalente a  $\Delta x(Si) \rightarrow 0,15$ . Estas relações obtidas estão em acordo com as obtidas por A. Rosch e colaboradores, ( $\Delta P \rightarrow 1,5 kbar \equiv \Delta x(Si) \rightarrow 0,05$ ) [82].

Com o objetivo de obter um diagrama da fase magnética para o  $CeCoGe_{2,25}Si_{0,75}$  mais próximo da pressão crítica, os valores de pressão para nossas medidas na amostra  $CeCoGe_{2,1}Si_{0,9}$  foram deslocadas em  $4,3 kbar$ . A Figura 5.22 apresentada a variação de  $T_N$  em função da pressão para o sistema  $CeCoGe_{2,25}Si_{0,75}$  com as considerações anteriores. Pode-se observar que os dados parecem seguir uma tendência continua levando a sugerir a existência de um PCQ

em aproximadamente  $10,5 \text{ kbar}$ . Este valor de pressão crítica por nos obtida é bastante diferente dos valores sugeridos,  $\sim 7,5 \text{ kbar}$ , em trabalhos prévios [11, 12]. Os dados em todo o intervalo de pressões aparentemente são bem ajustados por uma lei de potencias com expoente próximo a  $1/2$ , como esperado por teoria de campo médio.

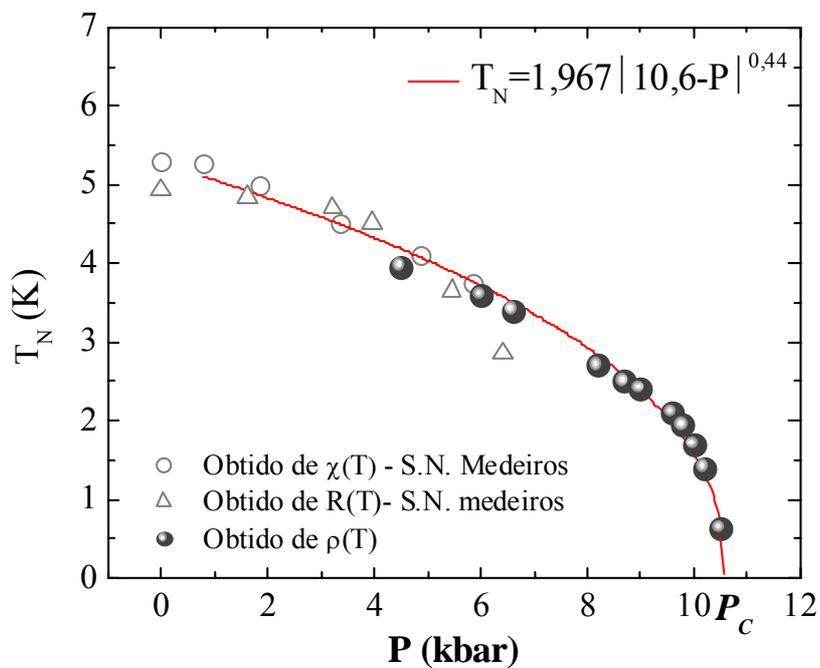


Figura 5.22. Temperatura de Néel em função da pressão para o sistema  $\text{CeCoGe}_{2,25}\text{Si}_{0,75}$ . Os símbolos abertos representam  $T_N$  obtidas de medidas de resistência e susceptibilidade em função da pressão. Os círculos cheios representam  $T_N$  por nos obtidos para a amostra  $\text{CeCoGe}_{2,1}\text{Si}_{0,9}$ .

## 5.4.

**Resistividade elétrica sob campo magnético no  $CeCoGe_2Si_1$** 

Com o propósito de realizar um estudo do comportamento do sistema  $CeCoGe_{3-x}Si_x$  mais perto do PCQ, o composto  $CeCoGe_2Si_1$  foi estudado por meio de medidas de resistividade elétrica sob campos magnéticos em baixas temperaturas. Este composto,  $x=1$ , apresenta ordenamento magnético de curto alcance em aproximadamente  $2 K$ , e este ordenamento pode ser observada nas medidas de calor específico susceptibilidade AC e resistividade [83, 84]

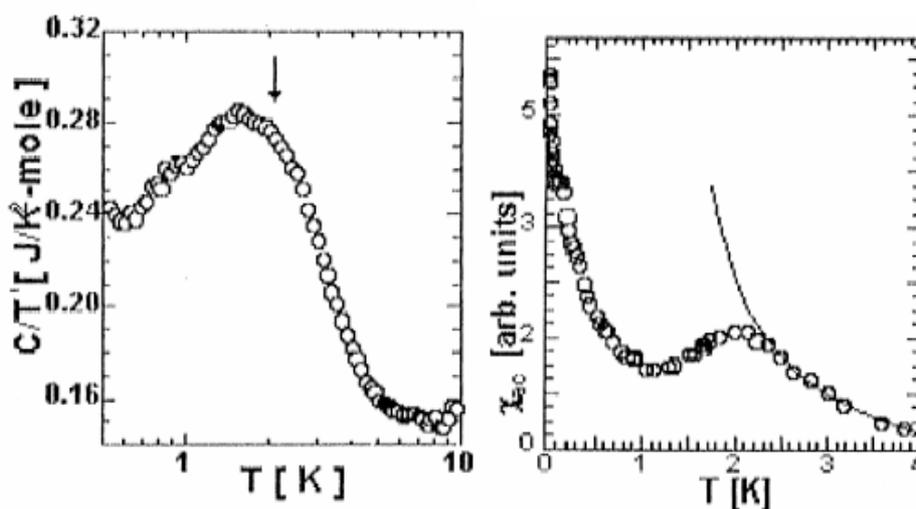


Figura 5.23.  $C/T$  vs.  $\ln T$  e susceptibilidade magnética AC [83, 84].

As medidas de resistividade para nossa amostra com  $x=1$  apresentam uma anomalia em  $\sim 2 K$ , a qual associamos a transição de um estado paramagnético ao estado ordenado com ordenamento de curto alcance. Espera-se que o sistema recupere o estado líquido de Fermi com a aplicação de campo magnético, a qual deve suprimir a ordem magnética de curto alcance. Para observar esta transição magnética/não-magnética, realizamos medidas de resistividade com campos de até  $4,5 T$  no intervalo de temperaturas entre  $100 mK - 3 K$ . A Figura 5.24 apresenta as medidas de resistividade para campos inferiores a  $2 T$ . Para  $H = 0$ , observa-se uma transição em aproximadamente  $2 K$ , a qual é deslocada continuamente para temperaturas menores quando o campo magnético é aumentado.

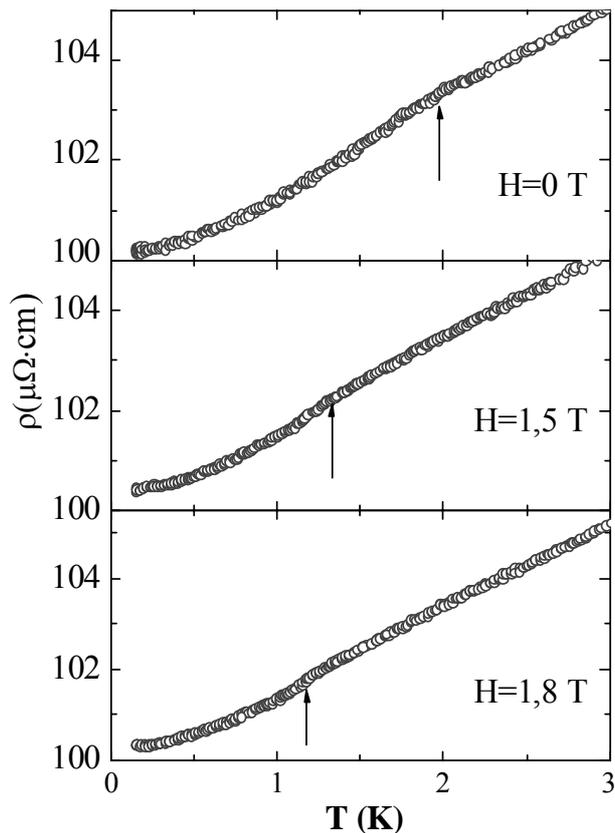


Figura 5.24. Medida de resistividade elétrica para nossa amostra com  $x=1$  com campos magnéticos inferiores a 2 T. As setas representam a temperatura de ordenamento ( $T_N$ ).

Para  $H = 3,5$  T a medida de resistividade apresenta uma dependência linear da temperatura, no intervalo entre 0,5 – 2,8 K, como mostra a Figura 5.25. para temperaturas inferiores a 0,5 K um outro comportamento pode ser visualizado

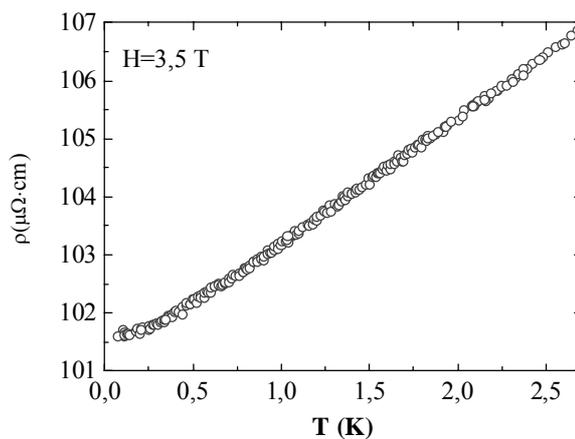


Figura 5.25. Medida de resistividade elétrica para  $H=3,5$  T. observa-se uma dependência linear entre 0,5 e 2,8 K.

A dependência quadrática com a temperatura da medida de resistividade abaixo de  $0,5 K$  para  $H = 3,5 T$  é claramente observada no gráfico  $\rho \times T^2$  mostrada na Figura 5.26. Para campos maiores este comportamento observa-se em intervalos de temperatura maiores.

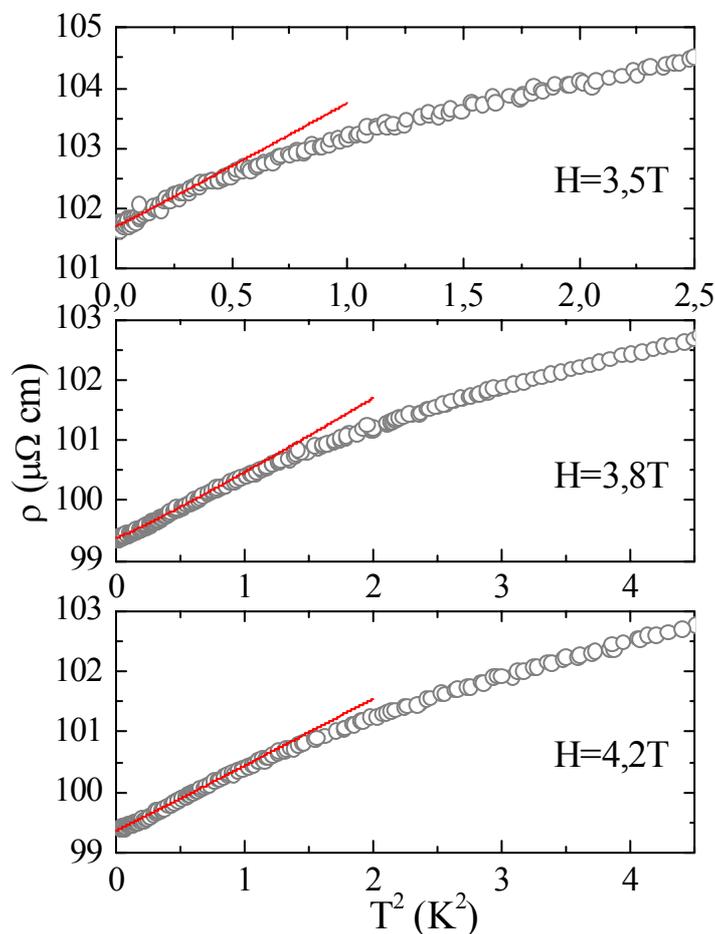


Figura 5.26. Medida de resistividade elétrica para  $H \geq 3,5 T$ . as linhas sólidas representam um ajuste linear que representa a dependência quadrática da resistência com a temperatura.

As temperaturas de ordenamento magnético (obtidas através do mínimo da segunda derivada) e a temperatura de crossover, ou coerência, (obtidas do método da horizontal) são apresentadas em função do campo magnético na Figura 5.27. No gráfico,  $T_N$  decresce continuamente com o aumento do campo magnético. Por outro lado, do outro extremo temos o surgimento do estado LF confirmado pela dependência quadrática da resistividade com a temperatura.

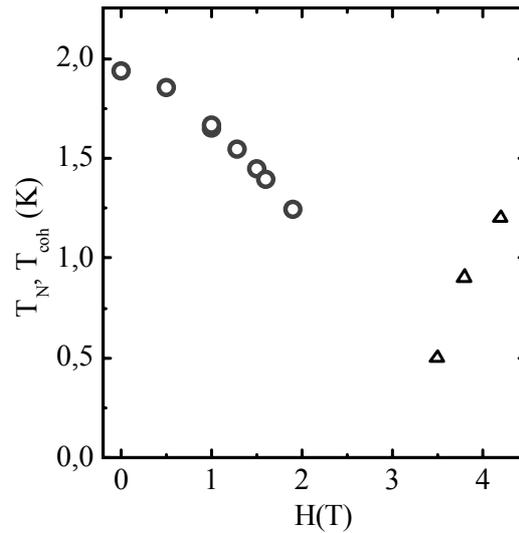


Figura 5.27. Temperatura de ordem e coerência em função do campo magnético aplicado.

Na Figura 5.27 observa-se um intervalo de valores de campo magnético que não tem sido explorados  $2T < H < 3,5T$ . O estudo desta região torna-se fundamental para a determinação da existência de um PCQ sintonizado por campo magnético neste composto. No caso que um PCQ existisse para um valor de campo crítico  $H_C$  dentro deste intervalo, observaríamos que a linha crítica magnética  $T_N \rightarrow 0$  quando  $H \rightarrow H_C$ , outro comportamento esperado seria o NLF na região crítica. Um fato importante em nossas medidas de resistividade com  $H = 3,5T$  foi a observação do comportamento linear na resistividade com a temperatura, mesmo que tenha sido para temperaturas acima de  $0,5 K$ . Esta dependência linear poderia ser o indicativo de um comportamento NLF de um sistema próximo do PCQ.

Uma transição de fase quântica, sintonizada por campo magnético, foi sugerida recentemente por Eom e colaboradores [85] para este sistema. A partir de medidas de resistividade elétrica sob campo magnético aplicado foi observado, para um campo de  $4T$ , uma dependência linear da resistividade com a temperatura num intervalo de temperatura amplo ( $0,05 - 7 K$ ) a qual implica que a ordem magnética foi suprimida pela aplicação do campo e o sistema apresenta um comportamento tipo NLF em baixas temperaturas [85]. As medidas de resistividade em função de  $T^{1,5}$  com  $H = 0T$ , apresentando o ordenamento magnético de curto alcance abaixo de  $2 K$  e para temperaturas maiores uma

dependência com  $T^{1.5}$  e com  $H = 4T$ , mostrando um comportamento linear, são apresentados na Figura 5.28 [85].

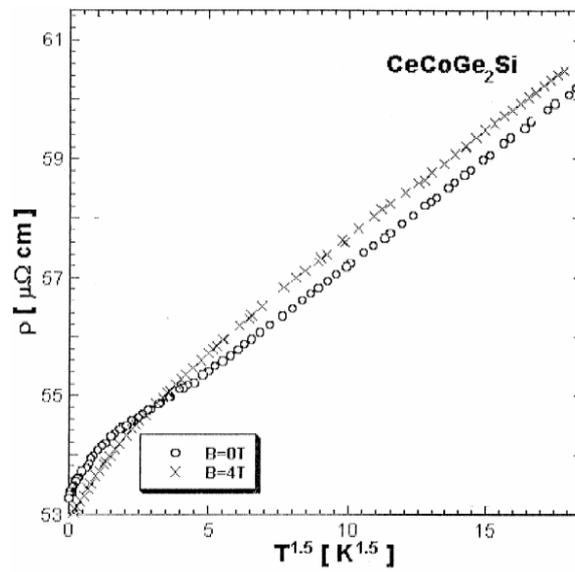


Figura 5.28. Resistividade elétrica em campo 0 e 4 T em função de  $T^{1.5}$  [85].

## 6

### Conclusões e perspectivas

Neste trabalho, investigamos o diagrama de fase dos compostos férmions pesados antiferromagnéticos  $CeCoGe_{2,1}Si_{0,9}$  e  $CeCoGe_2Si_1$  a partir de medidas de resistividade AC em função da temperatura. Para o estudo do primeiro composto, utilizamos a pressão como parâmetro de controle. A variação da temperatura abrangeu todo o intervalo desde temperatura ambiente ( $300\text{ K}$ ) até o limite de ultra-baixas temperaturas ( $100\text{ mK}$ ). As pressões hidrostáticas alcançadas nos experimentos foi de até  $10,2\text{ kbar}$ . No segundo composto, o parâmetro de controle foi o campo magnético. A variação de temperatura foi no intervalo de baixas temperaturas, entre  $100\text{ mK}$  e  $2,5\text{ K}$ , e os campos magnéticos aplicados foram menores a  $5\text{ T}$ .

Das nossas medidas de resistividade sob pressão na amostra  $CeCoGe_{2,1}Si_{0,9}$  foi possível construir um diagrama de fases pressão-temperatura e identificar um possível ponto crítico quântico antiferromagnético. À medida que a pressão aumenta, a temperatura crítica decresce quase linearmente até aproximadamente  $4\text{ kbar}$ . Acima desta pressão,  $T_N$  cai abruptamente, indicando que  $T_N$  atingiria um valor nulo para a pressão crítica  $P_C \cong 6,2\text{ kbar}$ . Para valores acima de  $P_C$  e abaixo de  $T_{coh}$ , observamos o comportamento líquido de Fermi.  $T_{coh}$  aumenta muito lentamente com o aumento da pressão. O comportamento tipo não-líquido de Fermi foi observado para pressões em torno de  $P_C$  para temperaturas acima de  $T_N$  e  $T_{coh}$  até  $\sim 15\text{ K}$ .

O comportamento do gap das ondas de spin de mágnons antiferromagnéticos é sensível à variação de pressão, enquanto que a constante de rigidez mostrou-se insensível ao mesmo parâmetro na região estudada. O gap tende a zero linearmente muito próximo à pressão crítica, no mesmo intervalo de pressão onde a queda de  $T_N$  é mais acentuada. O comportamento de  $T_N$ , o gap ( $\Delta$ ) e a rigidez ( $D$ ) das ondas de spin sugere que, no intervalo de pressões

próximo ao PCQ, o sistema seja dominado pelas flutuações de spin bidimensionais. Para o caso de um sistema com flutuações de spin bidimensionais, a presença do gap das ondas de spin garante o ordenamento de longo alcance perto de  $P_C$ . Além disso, a dependência da linha crítica  $T_N$  na região crítica quântica, apresenta uma dependência com o gap das ondas de spin do tipo  $T_N \propto 1/|\ln \Delta|$ . Este comportamento que já foi observado em outro composto da mesma família ( $x = 0,75$ ), corrobora que as flutuações relevantes na região crítica são do tipo bidimensionais. Para obter detalhes sobre o arranjo dos momentos magnéticos dentro do cenário de ondas de spin bidimensionais são necessários estudos adicionais em amostras monocristalinas.

É possível a existência de fases de Griffith na região crítica quântica em nosso composto com  $x = 0,9$ , como foi visto por Krishnamurthy e colaboradores [56] através de espectro de rotação e relaxação de spin dos múons. O único indicio que temos é o comportamento da resistividade residual nesta região.

A resistividade residual  $\rho_0$  decresce com o aumento da pressão tornando-se quase constante para pressões pouco abaixo do PCQ, o que é consistente com momentos magnéticos blindados pelo efeito Kondo. Mas momentos blindados não poderiam explicar a queda continua de  $\rho_0$  para pressões acima de  $P_C$ . Assim, o cenário de fases de Griffith onde existem momentos locais não-correlacionados (aglomerados de spin com ordem de curto alcance) dentro uma região paramagnética, poderia explicar este comportamento de  $\rho_0$ .

De forma similar construímos o diagrama de fases campo magnético-temperatura para o composto  $CeCoGe_2Si_1$ . Neste composto a ordem magnética de curto alcance é diminuída com a aplicação de campo (com  $H < 2T$ ) e para campos maiores observa-se um comportamento tipo LF. O comportamento NLF somente é observado para temperaturas acima de  $T_{coh}$  e em um intervalo pequeno de temperaturas, entre  $600\text{ mK}$  e o valor de mais alta temperatura medido ( $2,5\text{ K}$ ).

Neste caso, a escassez de pontos experimentais na região intermediária de campos magnéticos impede fazer alguma afirmação conclusiva sobre a existência de um PCQ, mas a transição de um estado ordenado magneticamente para um não ordenado é clara. Medidas adicionais de resistividade com campos magnéticos no

intervalo entre  $2$  e  $3T$  seriam importantes para determinar se esta transição é de primeira ou de segunda ordem. Para confirmar o comportamento NLF, observado para  $H = 3,5T$ , se torna necessário acompanhar a variação da resistividade em função do campo para temperaturas mais altas.

## Refêrencias

---

- 1 STEWART, G. R. Heavy-fermion systems, *Review of Modern Physics*, 56: 755-787, 1984;
- 2 ALLEN, J. W. Resonant photoemission of solids with strongly correlated electrons, Plenum Press -New York, vol 1, 1982;
- 3 MALTERRE, D.; GRIONI, M.; BAER, Y. Recent developments in high-energy spectroscopies of Kondo systems, *Advances in Physics*, 45: 299-348, 1996;
- 4 ANDRES, K.; GRAEBNER, J. E.; OTT, H. R.  $4f$ -Virtual bound state formation in  $\text{CeAl}_3$  at low temperatures, *Physical Review Letters*, 35: 1779–1782, 1975;
- 5 DONIACH, S. The Kondo lattice and weak antiferromagnetism, *Physica B*, 91: 231–234, 1977;
- 6 HERTZ, J. A. Quantum critical phenomena, *Physical Review B*, 14: 116-1184, 1976;
- 7 SACHDEV, S. Quantum phase transitions, Cambridge University Press - Cambridge, 1999;
- 8 MILLS, A. J. Effect of a nonzero temperature on quantum critical points in itinerant fermion systems, *Physical Review B*, 48: 7183-7196, 1993;
- 9 CONTINENTINO, M. A. On the zero temperature critical point in heavy fermions, *Zeitschrift für Physik B*, 101: 197-203, 1996;
- 10 EOM D, H.; ISHIKAWA, M.; TAKEDA, N. Suppression of Antiferromagnetism by Kondo Effect and Quantum Critical Behavior in  $\text{CeCoGe}_{3-x}\text{Si}_x$  ( $0 \leq x \leq 3$ ), *Journal of the Physical Society of Japan*, 67: 2495-2500, 1998;
- 11 MEDEIROS, S. N. de; CONTINENTINO, M. A.; ORLANDO, M. T. D.; FONTES, M. B.; BAGGIO-SAITOVITCH, E. M.; ROSCH, A.; EICHLER, A. Quantum critical point in  $\text{CeCo}(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_3$ , *Physica B*, 281&282: 340-342 2000;
- 12 CONTINENTINO, M. A.; MEDEIROS, S. N.; ORLANDO, M. D. T.; FONTES, M. B.; BAGGIO-SAITOVITVH, E. M. Anisotropic quantum critical behavior in  $\text{CeCoGe}_{3-x}\text{Si}_x$ , *Physical Review B*, 64: 012404, 2001;
- 13 VAN DEN BERG, G. J. *Progress in Low Temperature Physics*, 4: 194-, 1964;
- 14 ANDERSON, P.W. Localized Magnetic States in Metals, *Physical Review*, 124: 41-53, 1961;

- 
- 15 KONDO, J. Resistance Minimum in Dilute Magnetic Alloys, *Progress of Theoretical Physics*, 32: 37-49, 1964;
  - 16 STEWART, G. R. Non-Fermi-liquid behavior in *d*- and *f*-electron metals, *Review of Modern physics*, 73: 797-855, 2001;
  - 17 MORIYA, T.; e TAKIMOTO, T. Anomalous Properties around Magnetic Instability in Heavy Electron Systems, *Journal of the Physical Society of Japan*, 64: 960-969, 1995;
  - 18 MORIYA, T.; UEDA, K. Antiferromagnetic spin fluctuation and superconductivity, *Reports on Progress in Physics*, 66: 1299-1341, 2003;
  - 19 STEGLICH, F.; GEIBEL, C.; MODLER, R.; LANG, M.; HELLMANN, P.; GEGENWART, P. Classification of strongly correlated *f*-electron systems, *Journal of Low Temperature Physics*, 99: 267-281, 1995;
  - 20 FISK, Z.; R. OTT, H.; RICE, T. M.; SMITH, J. L. Heavy-electron metals, *Nature*, 320: 124-129, 1985;
  - 21 CONTINENTINO, M. A. Quantum Scaling in Many-Body System, *Lecture Notes in Physics* (edited by World Scientific, Singapore), Vol 67, 2001;
  - 22 CONTINENTINO, M. A.; JAPIASSU, G. M.; TROPER, A. Critical approach to the coherence transition in Kondo lattices, *Physical Review B*, 39: 9734-9737, 1989;
  - 23 COLEMAN, P. Theories of non-Fermi liquid behavior in heavy fermions, *Physica B*, 259-261: 353-358, 1999;
  - 24 COLEMAN, P.; PÈPIN, C.; QUIMIAO SI; RAMAZASHVILLI, R. How do Fermi liquids get heavy and die?, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 13: R723-R738, 2001;
  - 25 CASTRO-NETO, A. H.; Castilla,G; Jones, B. A. Non-Fermi liquid behavior and Griffiths phase in *f*-electron compounds, *Physical Review Letters*, 81: 3531-3534, 1998;
  - 26 TYABLIKOV, S. V. *Methods in the Quantum Theory of Magnetism*, Plenum Press, 1967;
  - 27 LAWRENCE, J. M.; RISEBOROUGH, P. S.; PARKS, R. D. Valence fluctuation phenomena, *Reports on Progress in Physics* 44: 1-84, 1981;
  - 28 FLOUQUET, J. "On the heavy Fermion Road", *Condensed Matter*, 0501602;
  - 29 STEGLICH, F.; AARTS, J.; BREDL, C. D.; LIEKE, W.; MESCHEDE, D.; FRANZ, W.; SCHÄFER, H.; Superconductivity in the presence of strong Pauli paramagnetism: CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, *Physical Review Letter*, 43: 1892-1896 1979;
  - 30 HAEN, P.; LEJAY, P.; CHEVALIER, B.; LLORET, B.; EUTOURNEAU, J.; SERA, M. Low-temperature magnetic and electrical properties of the new ternary silicides LaMSi<sub>3</sub> and CeMSi<sub>3</sub> with M ≡ Co, Rh, Ir, Ru and Os, *Journal of the Less-Common Metals*, 110: 321-325, 1985;
  - 31 KITAGAWA, J.; MURO, Y.; TAKEDA, N.; ISHIKAWA, M. Low-temperature magnetic properties of several compounds in Ce-Pd-X (X=Si, Ge

- 
- and Al) ternary systems, *Journal Physics Society of Japan*, 66: 2163-2174, 1997;
- 32 MURO, Y.; EOM, D.; TAKEDA, N.; ISHIKAWA, M. Contrasting Kondo-lattice behavior in CeTSi<sub>3</sub> and CeTGe<sub>3</sub> (T=Rh and Ir), *Journal of the Physical Society of Japan*, 67: 3601-3604 (1998)
- 33 RUPP, B.; ROGL, P.; HULLIGER, F. Magnetism and structural chemistry of ternary borides RECo<sub>2</sub>B<sub>2</sub> (RE = Y, La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho or Er) and boron substitution in (Y,Ce)Co<sub>2</sub>Si<sub>2-x</sub>B<sub>x</sub>, *Journal of the Less-Common Metals*, 135: 113-125, 1987;
- 34 DAS, A.; NIGAM, A. K. Resistivity and magnetoresistance studies on RCoGe<sub>3</sub> (R = La, Ce) compounds, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 12: 1315-1322, 2000;
- 35 V. K. Pecharsky, B. Hyun, K. A. Gschneider: Unusual magnetic properties of the heavy-fermion compound CeCoGe<sub>3</sub> *Physical Review B*, 47 (1993) 11839-11847
- 36 YAMAMOTO, H.; ISHIKAWA, M.; HASEGAWA, SAKURAI, J. CeFeGe<sub>3</sub>: A concentrated Kondo compound with a stable valency and high Kondo temperature, *Physical Review B*, 52: 10136-10141, 1995;
- 37 BUD'KO, S. L.; FONTES, M. B.; MEDEIROS, S. N.; CONTINENTINO, M. A.; BAGGIO-SAITOVITCH, E. M. Magnetoresistance in CeTGe<sub>3</sub> (T=Fe, Co), *Physica B*, 259-261: 118120, 1999;
- 38 VENTURINI, G.; MEOT-MEYER, M.; MALAMAN, B.; ROQUES, B.: De nouvelles séries de germaniures, isotopes de Yb<sub>3</sub>Rh<sub>4</sub>Sn<sub>13</sub> et BaNiSn<sub>3</sub>, dans les systèmes ternaires TR-T-Ge où TR est un élément des terres rares et T ≡ Co, Rh, Ir, Ru and Os, *Journal of the Less-Common Metals*, 113: 197-204, 1985;
- 39 DÖRRSCHEIDT, W.; SHÄFER, H. Die struktur des BaPtSn<sub>3</sub>, BaNiSn<sub>3</sub> und SrNiSn<sub>3</sub> und ihre verwandtschaft zum ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>-strukturtyp, *Journal of the Less-Common Metals*, 58: 209-216, 1978;
- 40 BOROVNIK-ROKNOV, A. S. Investigation of weak ferromagnetism in antiferromagnetic MnCo<sub>3</sub>, *Soviet Physics – JETP*, 9: 539-545, 1959 [*Zh. Eksp. Teor. Fiz*, 36: 766-781, 1959];
- 41 THAMIZAVEL, A.; TAKEUCHI, T.; MATSUDA, T. D; HAGA, Y.; SUGIYAMA, K.; SETTAI, R.; ONUKI, Y. Unique magnetic phases in an antiferromagnet CeCoGe<sub>3</sub>, *Journal of the Physical Society of Japan*, 74: 1858-1864, 2005;
- 42 CORNUT, B.; COQBLIN, B. Influence of the crystalline field on the Kondo effect of alloys and compounds with cerium impurities, *Physical Review B*, 5: 4541-4561, 1972;
- 43 YAMADA, K.; YOSIDA, K.; HANZAWA, K. Comments on the dense Kondo state, *Progress of Theoretical on Physics*, 71: 450-457, 1984;
- 44 TAKEUCHI, T.; THAMIZAEL, A.; OKUBO, T.; YAMADA, M.; NAKAMURA, N.; YANAMOTO, T.; INADA, Y.; SUGIYAMA, K.; GALATANU, A.; YAMAMOTO, E.; KINDO, K.; EBIHARA, T.; ONUKI,

- 
- Y. Anisotropic, thermal, and magnetic properties of CeAgSb<sub>2</sub>: Explanation via a crystalline electric field scheme, *Physical Review B*, 67: 064403, 2003;
- 45 ARAKI, S.; METOKI, N.; GALATANU, A.; YAMAMOTO, E.; THAMIZAVEL, A.; ONUKI, Y. Crystal structure, magnetic ordering, and magnetic excitation in the 4f-localized ferromagnet CeAgSb<sub>2</sub>, *Physical Review B*, 68: 024408, 2003;
- 46 SALES, B. C.; WOHLLEBEN, D.: Susceptibility of interconfiguration-fluctuation compounds, *Physical Review Letters*, 35:1240-1244, 1975;
- 47 MAPLE, M. B.; SEAMAN, C. L.; GAJEWSKU, D. A.; DALICHAOUCH, Y.; BARBETTA, V. B.; ANDRADE, M. C. de. MOOK, H. A.; LUKEFAHR, H. G.; BERNAL, O. O.; MACLAUGHLIN, D. E. Non Fermi liquid behavior in strongly correlated *f*-electron materials, *Journal of Low Temperature Physics*, 95: 225-243, 1994;
- 48 COX, D. L. Quadrupolar Kondo effect in uranium heavy-electron materials?: *Physical Review Letters*, 59: 1240-1243, 1987;
- 49 DOBROSAVLJEVIC, V.; KIRKPATRIK, T. R.; KOTLIAR, G. Kondo effect in disordered systems, *Physical Review Letters*, 69:1113-1116, 1992;
- 50 BERNAL, O. O.; MACLAUGHLIN, D. E.; LUKEFAHR, H. G.; ANDREKA, B. Copper NMR and thermodynamics of UCu<sub>5-x</sub>Pd<sub>x</sub>: Evidence for Kondo disorder, *Physical Review letters* 75: 2023-2026, 1995;
- 51 SCHENCK, A.; GYGAX, F. *Handbook of Magnetic Materials*, editado por Buschow, K. H. J. - North-Holland, Amsterdam, vol 9: 57, 1995;
- 52 DALMAS DE RÉOTIER, P.; YAOUANC, A. Muon spin rotation and relaxation in magnetic materials, *Journal of Physics of Condensed Materials* 9: 9113-9166, 1997;
- 53 HAYANO, R. S.; UEMURA, Y. J.; IMAZATO, J.; NISHIDA, N.; YAMAZAKI, T.; KUBO, R. Zero-and low-field spin relaxation studied by positive muons, *Physical Review B*, 20: 850-859, 1979;
- 54 KRISHNAMURTHY, V. V.; NAGAMINE, K.; WATANABE, I.; NISHIYAMA, K.; OHIRA, S.; ISHIKAWA, M.; EOM, D. H.; ISHIKAWA, T. Non-Fermi liquid behaviour in CeCoGe<sub>3-x</sub>Si<sub>x</sub> alloys *Physica B*, 289-290: 47-51, 2000;
- 55 KRISHNAMURTHY, V. V.  $\mu^+$ SR Study of heavy-fermion magnetism in Ce(Cu<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>, *Hyperfine Interactions*, 120-121: 607- 610,1999;
- 56 KRISHNAMURTHY, V. V.; NAGAMINE, K.; WATANABE, I.; NISHIYAMA, K.; OHIRA, S.; ISHIKAWA, M.; EOM, D. H.; ISHIKAWA, T.; BRIERE, T. M.: Non-Fermi-liquid spin dynamics in CeCoGe<sub>3-x</sub>Si<sub>x</sub> for x=1.2 and 1.5 *Physical Review Letters*, 88: 046402, 2002;
- 57 AMATO, A; CANFIELD, P. C.; FEYERHERM, R.; FISK, Z.; GYGAX, R. N.; HEFFNER, R. H.; MACLAUGHLIN, D. E.; OTT, H. R.; SCHENCK, A.; THOMPSON, J. D.: Low-temperature magnetism in YbBiPt, *Physical Review B*, 46: 3151-3154, 1992;

- 
- 58 BATT, R. N.; FISHER D. S: Absence of spin diffusion in most random lattices, *Physical Review Letters*, 68: 3072-3075, 1992;
- 59 GRIFFITHS, R. B. Nonanalytic Behavior Above the critical point in a random Ising ferromagnet, *Physical Review Letters*, 23: 17-19, 1969;
- 60 LAWRENCE, J. Scaling behavior near a valence instability: The magnetic susceptibility of  $\text{CeIn}_{3-x}\text{Sn}_x$ , *Physical Review B*, 20: 3770-3782, 1979;
- 61 WOHLLEBEN, D.; RÖHLER, J. The valence of cerium in metals, *Journal of Applied Physics*, 55: 1904-1909, 1984;
- 62 RIETVELD, N. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *Journal of Applied Crystallography*, 2: 65-71, 1969;
- 63 RODRIGUEZ-CARVAJAL, J. "FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis", Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr, p. 127, Toulouse, France (1990).
- 64 POBELL, F. Matter and methods at low temperatures, Springer-Verlag, Heidelberg 1992;
- 65 THOMPSON, J. D. Low-temperature pressure variations in a self-clamping pressure cell, *Review of Scientific Instruments*, 55 (2): 231-234, 1984;
- 66 BRIDGMAN, P. W. Explorations toward the limit of utilizable pressures, *Journal of Applied Physics*, 12: 461-469, 1941;
- 67 BIRECKOVEN, B.; WITTIG, J.: A diamond anvil cell for the investigation of superconductivity under pressures of up to 50 GPa: Pb as a low temperature manometer, *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 21: 841-848, 1988;
- 68 Denton, A. R.; Aschcroft, N. W. Vegard's law, *Physical Review A*, 43:3161-3164, 1991;
- 69 ALZAMORA, M.; FONTES, M. B.; LARREA, J. J.; BORGES, H.; BAGGIO-SAITOVITCH, E. M.; MEDEIROS, S. N. Antiferromagnetic quantum criticality in  $\text{CeCoGe}_{2.1}\text{Si}_{0.9}$  under pressure, *Physical Review B*, 76: 125106, 2007;
- 70 PFLEIDERER, C.; REZNIK, D.; PINTSCHOVIVUS, L.; LÖHNEYSEN, H. V.; GARST, M.; ROCH, A. Partial order in the non-Fermi-liquid phase of MnSi, *Nature*, 427: 227-231, 2004;
- 71 LARREA, J. J. Tese de Doutorado, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Brasil (2003);
- 72 THAMIZAVEL, A.; SHISHIDO, H.; YUSUKE OKUDA, HARIMA, H.; MATSUDA, T. D.; HAGA, Y.; SETTAL, R.; ÖNUKY, Y.. Fermi surface property of  $\text{CeCoGe}_3$  and  $\text{LaCoGe}_3$  without inversion symmetry in the tetragonal crystal structure, *Journal of Physical Society of Japan*, 75: 044711 (2006).
- 73 MEDEIROS, S. N.: Tese de Doutorado, Universidade Federal Fluminense, Brasil (2001);

- 
- 74 YAMADA, H.; TAKADA, S. Magnetoresistance due to electron-spin scattering in Antiferromagnetic Metals at Low Temperatures: Progress of Theoretical Physics, 49(5): 1401-1419, 1973;
- 75 J. PLESSEL: Tese de Doutorado, Universität zu Köln, Germany;
- 76 SIDOROV, V. A.; NICKLAS, M.; PAGLIUSO, P.G.; SARRAO, J. L.; BANG, Y.; BALATSKY, A.V.; THOMPSON, J. D.: Superconductivity and quantum criticality in CeCoIn<sub>5</sub>, Physical Review Letters, 89: 157004, 2002;
- 77 KANAI, K.; TERASHIMA, T.; EOM, D. H.; ISHIKAWA, M.; SHIN, S. Observation of the coherence transition into a collective dense Kondo state by resonant inverse photoemission spectroscopy, Physical Review B, 60: R9900-R99003, 1999;
- 78 GEGENWART, P.; CUSTERS, J.; GEIBEL, C.; NEUMAIER, K.; TAYAMA, T.; TENYA, K.; TROVARELLI, O.; STEGLICH, F. Magnetic-field induced quantum critical point in YbRh<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, Physical Review Letters 89: 056402 2002;
- 79 LARREA, J. J.; FONTES, M. B.; BAGGIO-SAITOVITCH, E. M.; PLESSEL, J.; ABD-ELMEGUID, M. M.; FERSTL, J.; GEIBEL, C.; PEREIRA, A.; JORNADA, A.; CONTINENTINO, M. A. Phase diagram of the heavy fermion system YbFe<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> under pressure, Physical Review B, 74: 140406, 2006;
- 80 JACCARD, D.; WILHELM, H.; ALAMI-YADRI, K.; VARGOZ, E. Magnetism and superconductivity in heavy fermion compounds at high pressure, Physica B: Condensed Matter, 259-261: 1-7, 1995;
- 81 JEONG, T. Electronic structure and magnetism of CeCoGe<sub>3</sub>, Solid State Communications, 141: 316-319, 2007;
- 82 ROSCH, A.; de MEDEIROS, S.N.; FONTES, M. B.; BAGGIO-SAITOVITCH, E. M.; EICHLER, A. Comparison of the effects of chemical and mechanical pressure in CeCoGe<sub>3-x</sub>Si<sub>x</sub> alloys, Physica B: Condensed Matter, 359-361: 278-280, 2005;
- 83 ISHIKAWA, M.; EOM, D. H.; TAKEDA, N.; KANAI, K.; WATANABE, M.; SHIN, S. Physics of strongly correlated systems, Japanese Journal of Applied Physics 11: 171, 1999;
- 84 EOM, D. H.; ISHIKAWA, M.; TAKEDA, N. Non-Fermi liquid-like behavior around the critical concentration in CeCoGe<sub>3-x</sub>Si<sub>x</sub> ( $x=1.2$ ), Physica B, 281-282: 369-371, 2000;
- 85 EOM, D. H.; TAKEDA, N.; ISHIKAWA, M. Magnetic instability around the quantum critical point in CeCoGe<sub>3-x</sub>Si<sub>x</sub> ( $0 \leq x \leq 3$ ), Journal of the Physical Society of Japan, 75 (9): 093706-1, (2006).

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)