

RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

DOS

COMPOSTOS INTERMETÁLICOS  $GdAg_{1-x}In_x$

95.788

TESE DE MESTRADO

POR

CARLOS LARICA



CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

1976

538.364  
L323

# Í N D I C E

	Pag.
1. INTRODUÇÃO . . . . .	1
2. MÉTODO EXPERIMENTAL: RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA	
2.1- ORIGEM DO FENÔMENO . . . . .	4
2.2- EQUAÇÃO DE MOVIMENTO PARA UMA ESPÉCIE DE SPIN SOB A AÇÃO DE UM CAMPO MAGNÉTICO EXTERNO DEPENDENTE DO TEMPO: EQUAÇÕES DE BLOCH. . . . .	7
2.3- RPE EM SISTEMAS METÁLICOS. . . . .	12
2.4- EQUAÇÃO DE MOVIMENTO PARA DUAS ESPÉCIES DE SPIN EM CONTATO SOB A AÇÃO DE UM CAMPO MAGNÉTICO EXTERNO DEPENDENTE DO TEMPO: SIS TEMAS METÁLICOS. . . . .	13
2.5- FORMA DE LINHA DO SINAL DE RPE EM SISTEMAS METÁLICOS. . . . .	16
2.6- CAMPO DE DESMAGNETIZAÇÃO. . . . .	18
2.7- INSTRUMENTOS UTILIZADOS E PROCESSO DE MEDIDA. . . . .	21
3. COMPOSTOS INTERMETÁLICOS $GdAg_{1-x}In_x$ . . . . .	25
3.1- INTRODUÇÃO	
3.2- FABRICAÇÃO DAS AMOSTRAS . . . . .	26
3.3- DETERMINAÇÃO DAS ESTRUTURAS . . . . .	28
3.4- MEDIDAS DE SUSCETIBILIDADE MAGNÉTICA. . . . .	29
4. RPE DOS COMPOSTOS INTERMETÁLICOS $GdAg_{1-x}In_x$ . . . . .	31
4.1- INTRODUÇÃO	
4.2- RESULTADOS. . . . .	33
4.2.1- FATOR g . . . . .	33
4.2.2- LARGURA DE LINHA DE RESSONÂNCIA. . . . .	34
4.2.3- FATOR DE MISTURA ENTRE AS CURVAS DE ABSORÇÃO E DISPERSÃO . . . . .	35
4.3- DESLOCAMENTO DO FATOR g . . . . .	36
4.4- LARGURA DE LINHA: RELAXAÇÃO . . . . .	43

5- DISCUSSÃO. . . . . 47

6- CONCLUSÃO. . . . . 55

FIGURAS E TABELAS . . . . . páginas 57 à 71

LEGENDAS DAS FIGURAS ..... 72

REFERÊNCIAS ..... 74

## AGRADECIMENTOS

Quero expressar meus mais sinceros agradecimentos ao:

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas e a Universidade Federal do

Espírito Santo pela oportunidade que me foi proporcionada;

Prof. Alberto P. Guimarães F<sup>º</sup> pela orientação, incentivo e amizade;

Prof. Jacques A. Danon, nosso chefe, por me ter recebido e incentivado;

Colegas e professores Wilson Vanoni, Ramiro P.A. Muniz, Paulo Domingues

e Afonso A. Gomes pela amizade e colaboração;

Prof. Augusto Batista, do IEN, pelos espectros de Raios X;

A Flavia pelo apoio e paciência;

A todos os colegas, professores, técnicos e amigos que certamente foram

partes importantes na elaboração deste trabalho.

Rio de Janeiro, 8 de Setembro de 1976

## R E S U M O

Foram feitos espectros de RPE dos compostos intermetálicos  $GdAg_{1-x}In_x$  com fins de estudar os efeitos da variação do número de elétrons de condução nos parâmetros de RPE. Os valores obtidos para o deslocamento dos fatores g desses compostos, são todos negativos e apresentam um pequeno aumento em magnitude com o aumento da concentração eletrônica. As inclinações das curvas DH versus T apresentam um pequeno aumento para os valores intermediários de x, sugerindo uma abertura no efeito de engarrafamento do sistema. Deste último resultado verifica-se também uma pouca importância do acréscimo de troca (exchange enhancement), resultado este de acordo com aquele obtido a partir das medidas de suscetibilidade magnética e calor específico realizadas no composto YAg.

É observado ainda que, os efeitos de banda no comportamento do deslocamento do fator g com a variação do número de elétrons de condução são mais importantes que aqueles devido a dinâmica do sistema. É utilizado um modelo de duas bandas na interpretação deste comportamento.

## 1 - INTRODUÇÃO

A técnica de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) foi utilizada pela primeira vez pelo russo Zavoisky em 1945 (ZAV 45) em sais paramagnéticos e, só em 1952 Griswold e coautores (GRI 52) observaram tal fenômeno em sistemas metálicos. Atualmente, RPE é uma forma de espectroscopia amplamente utilizada e seus resultados nos possibilitam estudos das interações magnéticas entre íons magnéticos e o meio que os contém, além dos diversos processos de relaxação desses íons. Basicamente, a utilização desta técnica consiste em provocar transições de dipolos magnéticos entre os níveis de energia de um sistema paramagnético, em presença de um campo magnético externo fixo  $\vec{H}_0$ , induzidas por um campo magnético oscilante  $\vec{H}_1$ . Para o caso de medidas de RPE em compostos contendo terra rara, as transições ocorrem entre os estados de energia do momento magnético resultante do alinhamento dos elétrons da camada incompleta 4f, camada esta bastante interna e localizada no átomo. Quando a terra rara se encontra em meio metálico, aparece, somado ao campo magnético externo, um campo  $\Delta\vec{H}_e$  devido a polarização dos elétrons de condução que modifica a energia Zeeman do momento localizado. Tal fenômeno é descrito pela hamiltoniana de interação íon-elétron de condução, e possui um parâmetro de acoplamento característico  $J_{sf}$ , o qual, de certa forma, pode ser obtido utilizando-se da técnica de RPE.

A maioria dos trabalhos de RPE em sistemas metálicos encontrados na literatura, são realizados em sistemas diluídos, ou seja, a espécie de íon magnético sobre a qual se faz a ressonância se encontra na amostra sob a forma de impurezas

magnéticas. RPE em sistemas concentrados, como é o caso deste trabalho, apresenta uma série de dificuldades, tanto de ordem técnica como teórica, sendo as principais:

1. os parâmetros reais de RPE estão mascarados pelos campos desmagnetizantes da amostra, que são significantes em presença do campo externo;
2. nestes sistemas os efeitos de engarrafamento são importantes.

Estas dificuldades são bem reduzidas quando se trata de ressonância em impurezas magnéticas.

Os sistemas estudados neste trabalho foram os compostos intermetálicos da série  $GdAg_{1-x}In_x$ , para  $x$  variando entre zero e um. Estes compostos possuem temperaturas paramagnéticas  $T_p$  que variam entre  $-82^\circ K$  para  $x=0$ , atingem  $126^\circ K$  para  $x=0,5$  e caem novamente, atingindo  $-66^\circ K$  para o  $GdIn$  ( $x=1$ ) (SEK 66). Devido aos diferentes graus de valência da Prata (Ag) e do Índio (In), o número de elétrons fornecido a banda de condução, por estes elementos, por fórmula unitária, varia com  $x$ , ou seja, varia de 4 elétrons para  $x=0$  para 6 elétrons em  $x=1$ .

A variação de  $T_p$  com a concentração eletrônica, em sistemas metálicos do tipo utilizado neste trabalho, ou seja,  $GdCu_{1-x}Ga_x$ ,  $GdAg_{1-x}Zn_x$ ,  $GdZn_{1-x}In_x$ ,  $GdZn_{1-x}Cu_x$  (ALF 66, BUS 72), foi descrita pela teoria de Ruderman-Kittel (RUD 54), Kasuya (KAS 56) e Yosida (YOS 57) ou simplesmente teoria de RKKY. Devido, provavelmente, as aproximações intrínsecas dessa teoria, sua concordância com os dados experimentais se deu somente de forma qualitativa, o que durante muito tempo, levantou questões sobre a validade das aproximações utilizadas (ex: SAK

73). Segundo o modelo RKKY a temperatura paramagnética desses sistemas tem uma dependência direta com o parâmetro de acoplamento  $J_{sf}$ , entre os eletrons de condução e os íons magnéticos, sendo que este parâmetro é, nesta teoria, considerado independente da concentração eletrônica. Esta consideração é uma das principais aproximações do modelo, junto com o fato de os eletrons de condução terem sido considerados eletrons livres. A independência de  $J_{sf}$  com a concentração eletrônica pode, de certa forma, ser verificada através de medidas de RPE.

Portanto, este trabalho consiste essencialmente, no estudo da dependência dos parâmetros passíveis de se obter pela técnica de RPE, com a concentração eletrônica. Entre esses parâmetros se incluem: o deslocamento do fator  $g$  ("g-shift") do íon magnético, a partir da posição da linha de ressonância, e o tempo de relaxação íon-eletron de condução  $T_{ie}$  ( $= 1/\delta_{ie}$ ), obtido pela medida da largura de linha, à meia altura, do sinal de ressonância.

## 2. MÉTODO EXPERIMENTAL: RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

### 2.1 - ORIGEM DO FENÔMENO

Seja um átomo de momento magnético  $\vec{m}$  e de momento angular  $\vec{S}$ , relacionados entre si pela relação

$$\vec{m} = \gamma \vec{S} = -g \mu_B \vec{S} \quad (2.1.1)$$

sendo  $g$  o fator  $g$  do íon, adimensional,  $\mu_B$  o magneton de Bohr e  $\gamma$  o fator giromagnético. A energia de interação com um campo magnético aplicado é dada por

$$U = -\vec{m} \cdot \vec{H} = g \mu_B \vec{S} \cdot \vec{H} \quad (2.1.2)$$

se  $\vec{H} = H_0 \hat{z}$ , sendo  $\hat{z}$  o vetor unitário na direção do eixo  $z$  de um sistema de coordenadas, então

$$U = -m_z H_0 = g \mu_B H_0 S_z \quad (2.1.3)$$

sendo que os valores permitidos de  $S_z$  são  $m_s = S, S-1, \dots, -(S-1), -S$ , então

$$U = g \mu_B m_s H_0 \quad (2.1.4)$$

O desdobramento de um nível original em  $(2S + 1)$  subníveis (eq. 2.1.4) é conhecido como Efeito Zeeman. Pela regra de seleção, pode-se provocar transições entre os níveis em que  $\Delta m_s = \pm 1$ ,

portanto, a energia de transição entre dois subníveis é dada por

$$\Delta U = \gamma \hbar H_0 = g \mu_B H_0 \quad (2.1.5)$$

então, quando se submete um sistema de momentos magnéticos, orientados por um campo magnético estático  $\vec{H}_0$ , a um campo de rádio-frequência de energia fotônica  $\hbar \omega_0$  tal que

$$\hbar \omega_0 = g \mu_B H_0 \quad \text{ou} \quad \omega_0 = g \mu_B H_0 / \hbar, \quad (2.1.6)$$

o sistema efetua transições entre os níveis separados pela energia  $g \mu_B H_0$ . A equação (2.1.6) é a condição fundamental de ressonância de absorção. Conhecidos os valores de  $H_0$  e  $\omega_0$  calcula-se o fator  $g$  do sistema pela seguinte relação:

$$g = \hbar \omega_0 / \mu_B H_0. \quad (2.1.7)$$

Como se sabe, a terra rara Gadolínio possui a camada 4f incompleta (característica das terras raras), ou seja, possui sete elétrons emparelhados (regra de Hund), sendo quatorze o número de elétrons que a completa. Por ser esta camada muito interna em relação ao raio atômico, e portanto, estável, considera-se o íon deste metal como um momento magnético localizado sobre o próprio átomo, de valor  $g_i \mu_B \vec{S}$ , sendo  $S = 7/2 \hbar$  e  $g_i$  o fator  $g$  do Gadolínio. O seu momento orbital  $\vec{L}$  é nulo o que faz  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} = \vec{S}$ . Quando este átomo se encontra sob a ação de um campo magnético  $\vec{H}$ , devido ao desdobramento Zeeman, aparecem oito subníveis sendo que as transições são selecionadas entre os ní

veis de  $\Delta m_s = \pm 1$ . Portanto, a equação (2.1.7) descreve corretamente o fenômeno de ressonância em sistemas contendo Gadolínio.

O íon de Gadolínio numa matriz não metálica, possui um fator  $g$  de valor  $g_0 = 1,992$  (BAK 62). Quando se coloca esta terra rara em matriz metálica, aparece um campo magnético adicional,  $\Delta \vec{H}_e$ , devido a polarização dos eletrons de condução pelo campo externo fixo  $\vec{H}_0$  que desloca a posição da linha de ressonância, isto é,

$$g_i = \frac{\mu_B}{\hbar} \left( \frac{w_0}{H_0 + \Delta H_e} \right) \quad (2.1.8)$$

ou

$$g_i = g_0 + \Delta g = \frac{\mu_B}{\hbar} \frac{w_0}{H_0 (1 + \Delta H_e / H_0)} \quad (2.1.9)$$

expandindo-se o denominador da equação (2.1.9) e considerando -se  $\Delta H_e \ll H_0$ , fica

$$g_i \approx \frac{\mu_B w_0}{\hbar H_0} \left( 1 - \frac{\Delta H_e}{H_0} \right) \quad (2.1.10)$$

pela definição de  $\Delta g$  em (2.1.9), obtem-se, de (2.1.10)

$$\Delta g = - g_0 \frac{\Delta H_e}{H_0} \quad (2.1.11)$$

Portanto, as equações acima definem  $g_i$ , o valor do fator  $g$  do íon magnético na matriz metálica e  $\Delta g$  como o deslocamento do fator  $g$  ("g-shift").

2.2 - EQUAÇÃO DE MOVIMENTO PARA UMA ESPÉCIE DE SPIN, SOB A  
AÇÃO DE UM CAMPO MAGNÉTICO EXTERNO DEPENDENTE DO TEM  
PO: EQUAÇÕES DE BLOCH

A equação de movimento de um operador momento angular  $\vec{m} = -g\mu_B \vec{S}$  é dado, na representação de Heisenberg, por

$$i\hbar \dot{\vec{m}} = \{\vec{m}, H\} \quad (2.2.1)$$

Numa experiência de ressonância magnética, a magnetização  $\vec{m}$  se encontra na presença de um campo magnético dependente do tempo  $\vec{H} = \vec{H}_0 + \vec{H}_1(t) = \vec{H}(t)$ . A hamiltoniana de interação é dada por:

$$H = -\vec{m} \cdot \vec{H}(t) = g\mu_B \vec{S} \cdot \vec{H}(t) \quad (2.2.2)$$

Fazendo-se o produto escalar e utilizando-se as regras de comutação de  $S_x$ ,  $S_y$  e  $S_z$ , isto é,

$$\begin{aligned} \{S_x, S_y\} &= iS_z & \{S_y, S_z\} &= iS_x \\ \{S_x, S_z\} &= -iS_y \end{aligned} \quad (2.2.3)$$

obtemos

$$\begin{aligned} i\hbar \dot{m}_x &= -ig^2\mu_B^2 (H_y S_z - H_z S_y) \\ i\hbar \dot{m}_y &= -ig^2\mu_B^2 (H_z S_x - H_x S_z) \end{aligned} \quad (2.2.4)$$

$$i\hbar \dot{m}_z = -ig^2 \mu_B^2 (H_x S_y - H_y S_x) \quad (2.2.3)$$

ou

$$i\hbar \dot{\vec{m}} = -ig^2 \mu_B^2 \vec{H} \times \vec{S} = ig\mu_B \vec{H} \times \vec{m} \quad (2.2.4)$$

introduzindo  $\gamma = g\mu_B/\hbar$ , conhecido como fator giromagnético, a equação de movimento fica,

$$\dot{\vec{m}} = \gamma \vec{H} \times \vec{m}. \quad (2.2.5)$$

A magnetização macroscópica  $\vec{M}$  se comporta da mesma forma, ou seja,

$$\dot{\vec{M}} = \gamma \vec{H} \times \vec{M}. \quad (2.2.6)$$

Num sistema de momentos magnéticos acoplados à rede cristalina pelos elétrons de condução, o fornecimento de energia magnética a este sistema é equivalente a aumentar sua temperatura. Considerando-se a rede como um reservatório térmico, os momentos magnéticos "aquecidos" tendem a atingir o equilíbrio térmico trocando energia com este reservatório, via elétrons de condução. O tempo gasto para o sistema atingir este equilíbrio, a partir do instante em que cessa o fornecimento de energia, é o tempo de relaxação do sistema. Em casos em que o sistema relaxa para a rede muito lentamente pode ocorrer saturação, o que é equivalente dizer que o sistema atinge um limite máximo de "aquecimento".

Considerando que o sistema relaxa para a rede exponencialmente, então

$$\frac{dM_x}{dt} = -\frac{M_{x,y}}{T_2} \quad \text{e} \quad \frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_0}{T_1} \quad (2.2.7)$$

sendo  $T_2$  - o tempo de relaxação transversal

$T_1$  - o tempo de relaxação longitudinal

$M_0$  - o valor da magnetização quando em equilíbrio térmico com a rede.

Considera-se  $\hat{z}$  a direção do campo externo fixo  $\vec{H}_0$  e no plano  $(x,y)$  encontra-se o campo de rádio-frequência  $\vec{H}_1$  sendo  $H_1 \ll H_0$ . Então podemos escrever:

$$\frac{d'M_{x'}}{dt} = -\gamma(\vec{M} \times \vec{H})_{x'} - \frac{M_{x'}}{T_2}$$

$$\frac{d'M_{y'}}{dt} = -\gamma(\vec{M} \times \vec{H})_{y'} - \frac{M_{y'}}{T_2} \quad (2.2.8)$$

$$\frac{d'M_{z'}}{dt} = -\gamma(\vec{M} \times \vec{H})_{z'} - \frac{M_{z'} - M_0}{T_1}$$

que são as equações de Bloch (BL0 46). Estas equações estão relacionadas ao sistema girante de coordenadas, com frequência de rotação  $\omega$  (frequência da micro-onda) de tal forma que  $\vec{H}_1$  está sobre o eixo  $x'$  e  $\vec{H}_0$  sobre o eixo fixo  $z' = z$ , assim

$$\vec{H} = H_1 \hat{x}' + (H_0 - \omega/\gamma) \hat{z}' \quad (2.2.9)$$

Na situação estacionária, o sistema absorve energia da rádio-frequência e relaxa, via diversos mecanismos, para a rede. No sistema girante de coordenadas, nesta condição, a magnetização é considerada constante no tempo. Portanto, fazendo

$$\frac{d'M_{x'}}{dt} = \frac{d'M_{y'}}{dt} = \frac{d'M_{z'}}{dt} = 0 \quad (2.2.10)$$

as equações de Bloch apresentam as seguintes soluções:

$$\chi' = \frac{M_{x'}}{H_1} = \frac{\gamma(\gamma H_0 - \omega) T_2^2 M_0}{1 + (\gamma H_0 - \omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \quad (2.2.11a)$$

$$\chi'' = \frac{M_{y'}}{H_1} = - \frac{\gamma T_2 M_0}{1 + (\gamma H_0 - \omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \quad (2.2.11b)$$

$$M_{z'} = \frac{1 + (\gamma H_0 - \omega)^2 T_2^2}{1 + (\gamma H_0 - \omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} M_0 \quad (2.2.11c)$$

sendo  $\chi'$  a suscetibilidade magnética "em fase" e  $\chi''$  a suscetibilidade magnética "fora de fase". Como sabemos, uma magnetização  $\vec{M}$  em um campo dependente do tempo  $\vec{H}(t)$  possui uma potência dada por

$$P = - \frac{d}{dt} ( \vec{M} \cdot \vec{H} ) \quad (2.2.12)$$

podemos então calcular, a partir das equações acima, a potência absorvida do campo oscilante  $H_1$ , que fica

$$P = \omega \chi'' H_1^2 \quad (2.2.13)$$

Para  $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \ll 1$  resulta da equação (2.2.11) em (2.2.13)

$$P = \frac{\omega H_1^2 \gamma T_2 M_0}{1 + (\gamma H_0 - \omega)^2 T_2^2} \quad (2.2.14)$$

e portanto a linha de absorção tem sua forma dada pela equação (2.2.14) que é uma curva do tipo Lorentziana. Calculando, des

na última equação, a largura de linha a média altura do pico de absorção temos,

$$(\Delta\omega)_{1/2} = 1/T_2 \quad (2.2.15)$$

A componente da suscetibilidade em fase com a micro-onda,  $\chi'$ , representa a parte da suscetibilidade do meio, que dispersa a energia fornecida ao sistema de spin pelo campo magnético oscilante. Para  $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \geq 1$ , ou seja, para o caso em que a frequência de precessão  $\gamma H_1$  for maior que a frequência com que o sistema relaxa ( $1/T$ ), ocorre saturação. Neste caso, a relação para a potência absorvida fica

$$P = \frac{\omega H_1^2 \gamma T_2 M_0}{1 + (\gamma H_0 - \omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \quad (2.2.16)$$

$$P = \frac{\omega H_1^2 \gamma T_2 M_0}{(1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2)} \cdot \frac{1}{1 + (\gamma H_0 - \omega)^2 \tilde{T}^2} \quad (2.2.17)$$

sendo

$$\tilde{T} = T_2 / (1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2) \quad (2.2.18)$$

Podemos observar, das equações (2.2.17) e (2.2.18) acima, que a linha de absorção para este caso é também uma Lorentziana, com a frequência de ressonância  $\gamma H_0$ , mas a largura de linha fica aumentada, em relação ao caso fora da saturação, e dependente da intensidade do campo de rádio-frequência  $H_1$ .

### 2.3 - RPE EM SISTEMAS METÁLICOS

A primeira ressonância de absorção em metais, devido aos elétrons de condução, foi observado por Griswold, Kip e Kittel (GRI 52) mas os parâmetros  $g$  e  $T_2$  não foram obtidos exatamente devido a falta de uma teoria adequada que descrevesse o fenômeno. Em 1954 Feher e Kip (FEH 54) publicaram um estudo detalhado da forma de linha da ressonância eletrônica, utilizando a teoria de Dyson (DYS 55) para difusão de elétrons, em conexão com ressonância paramagnética em metais. Esses autores estudaram diversos casos em que variavam os principais parâmetros desta teoria, ou seja:

$T_D$  = tempo de difusão ou tempo que o elétron leva para difundir através da espessura de pele ("skin depth"). Para o nosso caso este é o tempo de difusão do íon magnético;

$T_1$  = o tempo de relaxação dos elétrons. Para o nosso caso, dos íons magnéticos;

$T_T$  = Tempo que os elétrons (ou íons) levam para atravessar a amostra.

No caso dos metais, o tempo de relaxação  $T_2$ , dos íons magnéticos ( $T_2 = T_1$ , GOU 74), é muito pequeno em relação a sistemas isolantes, o que provoca um alargamento na linha de ressonância (veja eq. 2.2.15). Como no caso de ressonância nuclear, os íons magnéticos são praticamente estacionários, portanto, a teoria de Dyson (FEH 54) descreve a ressonância iônica em sistemas metálicos quando consideramos

$$T_T \gg T_D; T_T \gg T_2; T_D/T_2 \gg 1 \quad (2.3.1)$$

o que resulta (equação 3.7 de FEH 54),

$$P = \frac{\omega H_1}{8} (\delta A) \omega_0 T_2 \frac{1 + T_2(\omega - \omega_0)}{\{1 + T_2^2(\omega - \omega_0)^2\}^2} \quad (2.3.2)$$

sendo  $\delta$  = espessura de pele clássica

$A$  = área da superfície

$\omega_0$  = a frequência de ressonância  $\gamma H_0$

Como podemos observar, na equação (2.3.2) acima, neste caso a linha de ressonância é uma combinação linear de uma curva do tipo Lorentziana (2.2.14) e sua derivada, com o coeficiente de combinação igual a unidade. Na realidade a ressonância ocorre tanto nos íons magnéticos localizados como nos elétrons de condução (e.c.). Devido ao fato de  $T_2$ (dos e.c.)  $\ll$   $T_2$ (dos i.m.), a linha de ressonância destes últimos fica muito larga e praticamente não aparece em presença da primeira.

Resumiremos a seguir, a descrição, rigorosa, para a equação de movimento de um sistema de spins em matriz metálica.

#### 2.4 - EQUAÇÃO DE MOVIMENTO PARA DUAS ESPÉCIES DE SPIN EM CONTATO, SOB A AÇÃO DE UM CAMPO MAGNÉTICO EXTERNO DEPENDENTE DO TEMPO: SISTEMAS METÁLICOS

Rigorosamente, as equações que descrevem o movimento de um sistema de spins numa matriz metálica são bem mais complexas que as equações (2.2.8), visto que, neste sistema, existem duas espécies de spins em contato: o momento magnético

localizado das terras raras e os spins dos eletrons de condução. Entretanto uma descrição fenomenológica pode ser feita utilizando duas equações de Bloch acopladas, que são escritas como (COT 68):

$$\frac{d\vec{M}^i}{dt} = g_i \mu_B \{\vec{M}^i \times (\vec{H} + \lambda_{ie} \vec{M}^e)\} + \vec{R}^i(\vec{H}, \vec{M}^i, \vec{M}^e) \quad (2.4.1)$$

$$\frac{d\vec{M}^e}{dt} = g_e \mu_B \{\vec{M}^e \times (\vec{H} + \lambda_{ei} \vec{M}^i)\} + \vec{R}^e(\vec{H}, \vec{M}^i, \vec{M}^e) \quad (2.4.2)$$

sendo  $\vec{M}^i$  e  $\vec{M}^e$  as magnetizações dos íons magnéticos e dos eletrons de condução, respectivamente,  $\vec{H} + \lambda_{ie} \vec{M}^e$  e  $\vec{H} + \lambda_{ei} \vec{M}^i$  os campos vistos respectivamente pelos íons magnéticos e pelos eletrons de condução.  $\vec{R}^i$  e  $\vec{R}^e$  são os termos que descrevem a relaxação. Foram sugeridas diversas formas para  $\vec{R}^i$  e  $\vec{R}^e$  (WAN 58, HAS 59, COT 68, etc) sendo que a utilizada por Cottet e co-autores foi o termo de atenuação de Landau e Lifshitz,

$$\begin{aligned} \vec{R}^i = & -\delta'_{ie} \vec{M}^i \times \{\vec{M}^i \times (\vec{H} + \lambda_{ie} \vec{M}^e)\} + \delta'_{ei} \vec{M}^e \times \{\vec{M}^e \times (\vec{H} + \\ & + \lambda_{ie} \vec{M}^i)\} - \delta'_{iR} \vec{M}^i \times \{\vec{M}^i \times (\vec{H} + \lambda_{ie} \vec{M}^e)\}, \end{aligned} \quad (2.4.3)$$

para o termo  $\vec{R}^e$ , troca-se  $i$  por  $e$  e vice-versa. Os  $\delta$ 's são as taxas de relaxação (os "primos" são para diferenciar da definição original, ou seja,  $\delta' = \delta / M_Z^i (H_Z + \lambda M_Z^e)$  para  $\delta = 1/T$ ). As soluções das equações (2.4.1) e (2.4.2) quando em regime estacionário ( $\dot{\vec{M}}^i = \dot{\vec{M}}^e = 0$ ), foram obtidas por Cottet et al. (COT 68), sendo que a suscetibilidade transversal é dada pela expressão:

$$\chi_+^i = \frac{M^i + M^e}{H_+} = \frac{\eta^i(\epsilon^e + w) + \eta^e(\epsilon^i + w) + \eta^i \xi^e + \eta^e \xi^i}{(w + \epsilon^i)(w + \epsilon^e) - \xi^i \xi^e} \quad (2.4.4)$$

onde

$$\begin{aligned} \eta^i &= g_i \mu_B M_Z^i - i\delta_{iR} \chi^i - i\delta_{ie} \chi^i - i\delta_{ei} \chi^e \\ \epsilon^i &= g_i \mu_B (H_Z + \lambda M_Z^e) - i(\delta_{ie} + \delta_{iR}) - i\delta_{ei} \lambda \chi^e \\ \xi^i &= g_i \mu_B \lambda M_Z^i - i(\delta_{ie} + \delta_{iR}) \lambda \chi^i - i\delta_{ei} \end{aligned} \quad (2.4.5)$$

sendo que  $\eta^e$ ,  $\epsilon^e$  e  $\xi^e$  são as mesmas relações acima, trocando-se  $\underline{i}$  por  $\underline{e}$  e vice-versa.

As frequências de ressonância são os polos de  $\chi_+$  que são obtidos resolvendo-se a equação

$$(w + \epsilon^i)(w + \epsilon^e) - \xi^i \xi^e = 0 \quad (2.4.6)$$

que apresenta duas soluções:

$$w = -\frac{1}{2}(\epsilon^i + \epsilon^e) \pm \frac{1}{2}\{(\epsilon^i - \epsilon^e)^2 + 4\xi^i \xi^e\}^{1/2}. \quad (2.4.7)$$

No limite em que  $g_i \approx g_e$  e  $\delta_{eR} \gg \delta_{iR} + \delta_{ie}$  Cottet e co-autores (COT 68) acharam, para uma das soluções da equação (2.4.7),

$$w_1 \approx g_i \mu_B H_Z (1 + \lambda \chi^e) - i(1 - \lambda^2 \chi^i \chi^e)(\delta_{ie} + \delta_{iR}). \quad (2.4.8)$$

A parte real de  $w_1$  determina a frequência de ressonância dos íons magnéticos, e a parte imaginária dá a atenuação de  $\vec{M}^i$ ,

ou melhor, é a parte proporcional a largura da linha de ressonância. A parte real de  $w_1$ ,  $g_i \mu_B H_z (1 + \lambda \chi^e)$ , difere da frequência de ressonância do íon livre (eq. 2.1.6) pelo termo  $g_i \mu_B H_z \lambda \chi^e$ . Este termo, que aparece devido a interação dos íons magnéticos com os eletrons de condução é, essencialmente, o deslocamento do fator  $g$  ("g-shift") do íon magnético, que será novamente abordado no capítulo 4 deste trabalho. A segunda solução da equação (2.4.7) se refere a ressonância dos eletrons de condução e é análogo ao caso discutido acima.

## 2.5 - FORMA DE LINHA DO SINAL DE RPE EM SISTEMAS METÁLICOS

No caso de sistemas metálicos, ocorre que a linha de ressonância é muito larga (da ordem de 800gauss) e assimétrica. Portanto, para a obtenção precisa, dos parâmetros de ressonância, é necessário um estudo teórico detalhado da forma da linha. Rigorosamente, a forma da curva de absorção em RPE, ou seja, a curva que descreve a variação da potência absorvida pelo sistema de spins com a variação da frequência da micro-onda, obedece a relação (2.2.13),

$$P = w \chi'' H_1^2 \quad (2.5.1)$$

para  $\chi''$  dado pela parte real de  $\chi_+$  (eq. 2.4.4). Devido a complexidade da equação (2.4.4), torna-se praticamente impossível sua utilização sistemática para a obtenção dos parâmetros de RPE, a partir dos dados experimentais.

Pelo fato de, em alguns metais, a magnetização  $\vec{M}^i$  dos íons magnéticos ser muito maior que  $\vec{M}^e$  dos elétrons de condução ( $M^i \gg M^e$ ) então, a equação de movimento da magnetização desses íons, escrita para um sistema considerando apenas essa espécie de spin (item 2.2 deste capítulo), descreve, de forma satisfatória, a variação da suscetibilidade magnética do referi do sistema de spin, em regime estacionário. Portanto, podemos descrever teoricamente a forma de linha do sinal de RPE nesses sistemas, desde que consideremos esta curva como uma superposi ção da linha de absorção, dada por  $\chi''$  (eq. 2.2.11b), e da linha de dispersão, dada por  $\chi'$  (eq. 2.2.11a), em proporções ajustá veis. O caso estudado por Feher e Kip (FEH 54) e descrito no item (2.3) deste capítulo fornece uma combinação linear das curvas acima citadas, mas em proporção fixa. Como será visto adi ante (veja fig.9), esta proporção de mistura varia de amostra para amostra e mesmo, numa mesma amostra, com a variação de tem peratura. Portanto, a forma de linha utilizada neste trabalho é dada por

$$f(x) = C\chi' + \chi'' \quad (2.5.2)$$

sendo C independente de  $\omega$  e  $H$  e  $\chi'$  e  $\chi''$  dadas pelas relações (2.2.11) deste capítulo, para  $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \ll 1$ .

Espectrometros de RPE, de um modo geral, devido a algumas vantagens técnicas que serão discutidas adiante, tra balham com as derivadas primeira e segunda do sinal de entrada e, para obtenção do espectro de ressonância, variam o campo mag nético externo em vez da frequência da micro-onda, que é fixa. Portanto, para se fazer a análise dos espectros utilizamos como

função de ajuste a derivada primeira da equação (2.5.2), então fica:

$$F(x) = A \frac{d}{dx} \left( \frac{1 + Cx}{1 + x^2} \right) + B \quad \text{ou,}$$

$$F(x) = A \frac{(1 - x^2)C - 2x}{(1 + x^2)^2} + B \quad (2.5.3)$$

onde  $x = (H\gamma - w_0)T_2$

A, B e C coeficientes independentes de w e H;

C - o fator de mistura entre as curvas de absorção e dispersão;

H - o campo externo;

$w_0$  - a frequência da micro-onda que tem valor fixo.

A expressão (2.5.3) acima, se ajusta perfeitamente aos dados experimentais dos compostos tratados neste trabalho. O ajuste das curvas é feito por computador pelo método de mínimos quadrados e os parâmetros A, B, C,  $H_0$  e  $T_2$  são os parâmetros ajustáveis da função. O programa utilizado faz um ajuste inicial com os valores de A, B, C,  $H_0$  e DH ( $DH = 1/\gamma T_2$ ) estimados por um método gráfico sugerido por R.H. Taylor (TAY 68). A partir desta primeira estimativa, o programa chega ao resultado do melhor ajuste pelo método de mínimos quadrados.

## 2.6 - CAMPO DE DESMAGNETIZAÇÃO

Num sistema metálico contendo terras raras de forma concentrada, isto é, um sistema de forte magnetização, quando sob a ação de um campo magnético externo  $\vec{H}_0$ , os momentos

magnéticos se polarizam paralelamente ao campo externo de tal forma que a amostra magnetizada produz em seu interior um campo de desmagnetização  $\vec{H}_D$  proporcional a magnetização  $\vec{M}^i$  dos íons magnéticos (REI 67; KIT 68), assim

$$\vec{H}_D = - D\vec{M}^i \quad (2.6.1)$$

sendo D o fator de desmagnetização que depende somente da forma da amostra e  $\vec{M}^i = \chi^i \vec{H}_O$ . Como num sistema paramagnético a susceptibilidade magnética iônica  $\chi^i$  depende da temperatura da amostra segundo a lei Curie-Weiss, fica

$$\vec{M}^i = \chi^i \vec{H}_O = C\vec{H}_O / (T - T_p) \quad (2.6.2)$$

$$\text{então } \vec{H}_D = -DC\vec{H}_O / (T - T_p) \quad (2.6.3)$$

sendo  $T_p$  a temperatura paramagnética da amostra e C a constante de Curie. Portanto, o campo magnético visto por cada íon magnético é  $\vec{H} = \vec{H}_O + \Delta\vec{H}_e + \vec{H}_D$  sendo  $\Delta\vec{H}_e$  o campo devido a polarização dos eletrons de condução, que produz o deslocamento do fator g. Então, num sistema paramagnético concentrado, o centro da linha de absorção, num espectro de RPE, aparece deslocado pelo campo  $\vec{H}_D$ . Tal fenômeno acarreta problemas de ordem técnica pois, para calcularmos  $\vec{H}_D$ , seria necessário que a amostra tivesse uma forma geométrica bem definida. Para contornarmos tal problema, levamos em conta que o fator g da amostra está relacionado ao campo magnético visto pelo íon pela relação (2.1.7.1) sendo agora  $H = H_O + \Delta H_e + H_D$ , então,

$$g_{ap} = \frac{\hbar\omega_0}{\mu_B H} = \frac{\hbar\omega_0}{\mu_B (H_0 + \Delta H_e + H_D)} \quad (2.6.4)$$

ou

$$g_{ap} = \frac{\hbar\omega_0}{\mu_B (H_0 + \Delta H_e)} \cdot \frac{1}{1 + H_D / (H_0 + \Delta H_e)} \quad (2.6.5)$$

portanto, se  $H_D \ll (H_0 + \Delta H_e)$  podemos fazer

$$g_{ap} \cong g_i \left( 1 - \frac{H_D}{H_0 + \Delta H_e} \right), \quad (2.6.6)$$

sendo  $g_i = \frac{\hbar\omega_0}{\mu_B (H_0 + \Delta H_e)}$ , por definição, (2.6.7)

que é o valor do fator  $g$  do íon magnético quando na matriz metálica (no isolante  $\Delta H_e$  é nulo). Substituindo-se na equação (2.6.

6) a expressão para  $H_D$ , fica

$$g_{ap} = g_i \left( 1 + \frac{DM^i}{H_0 + \Delta H_e} \right) \quad \text{ou ainda} \quad (2.6.8)$$

$$g_{ap} = g_i \left( 1 + \frac{A}{T - T_p} \right),$$

sendo então,  $A = DC / (H_0 + H_e)$  e, portanto, constante para cada amostra metálica que se considere e, independente da temperatura.

A função (2.6.8) é ajustada aos dados experimentais obtidos para o fator  $g$  em função da temperatura, utilizando-se o método de mínimos quadrados e, tendo como parâmetros ajustáveis,  $g_i$  e  $A$ . Para os casos em que a estatística dos pontos experimentais é muito boa, é possível, com o mesmo programa, deixar livre o parâmetro  $T_p$  obtendo-se assim valores para

este parâmetro, bem próximo daqueles fornecidos pela literatura. Este processo de extrapolação foi utilizado por Davidov e Shaltiel (DAV 68), anteriormente.

## 2.7 - PROCESSO DE MEDIDA E INSTRUMENTOS UTILIZADOS

### a) DESCRIÇÃO DOS INSTRUMENTOS

Utilizamos para as medidas dos parâmetros de RPE um espectrometro VARIAN E-9 constituído por um eletroimã de nove polegadas de polo, com fonte de corrente estabilizada; uma ponte de micro-ondas de controle automático (AFC) modelo E-101 com frequência variável entre 8,5GHz e 9,8GHz; conjunto de registrador X-Y, controle de campo magnético (ponta de prova de Efeito Hall), osciloscópio e, acoplado ao sistema, um minicomputador VARIAN 620I. Este sistema pode ser melhor ilustrado pelo diagrama de bloco da figura 4. A amostra, presa no dedo frio do criostato de nitrogênio líquido (descrito adiante), fica localizada no interior da cavidade ressonante, modelo E-231, colocada entre os polos do eletroimã e ligada a ponte de micro-onda, por meio de um guia de onda.

O campo magnético  $H_0$  é modulado por um campo de 100KHz e de amplitude ajustável de acordo com a conveniência do trabalho, isto é, a amplitude de modulação deve ser bem menor que a largura de linha do sinal de absorção. Esta modulação, além de melhorar a relação sinal-ruído, transforma o sinal de absorção em sua derivada primeira. O sinal assim modulado, é de

tetado, demodulado, amplificado e enviado ao detetor sensível a fase cujo sinal de referência é a própria modulação de campo. O detetor, por sua vez, dirige o sinal ao registrador X-Y e ao minicomputador. No registrador, o eixo X está ligado diretamente ao campo magnético do eletroímã por meio de uma ponta de prova de Efeito Hall, e o eixo Y está relacionado a potência detetada pelo cristal. No minicomputador, utiliza-se um programa de aquisição de dados que, através de uma interface que relaciona o campo magnético do eletroímã com a posição do canal, e a potência absorvida pelo detetor com a tensão naquele canal, de tal forma que o espectro fica acumulado em mil canais. Dando sequência ao programa, podemos obter o espectro acumulado em fita perfurada, utilizando o sistema do teletipo. Esta fita é então convertida em cartões, sendo então os dados analisados pelo programa de ajuste L08, descrito adiante, utilizando-se para isto um computador de maior capacidade que o mini-Varian.

A cavidade ressonante tem por principal finalidade de concentrar potência de micro-ondas na amostra. Em geral, a intensidade do sinal observado é aumentado por um fator Q ( fator de qualidade ) que, para sinal de micro-ondas em cavidade de paredes banhadas em prata, bem polidas, é da ordem de 10.000. A frequência da micro-onda, característica da cavidade (REI 67), depende da geometria desta e é dada pela expressão matemática,

$$v = \frac{c}{2} (m^2/a^2 + n^2/b^2 + p^2/d^2)^{1/2} \quad (2.7.1)$$

sendo a, b, d as dimensões no interior da cavidade e m, n e p os modos de ressonância. Por este motivo, nos espectrometros de

RPE, de um modo geral, não se varia a frequência da micro-onda e assim o campo magnético do eletroímã.

Quando se introduz na cavidade uma amostra metálica, além do fato da geometria desta ficar modificada, nota-se pequenas variações da frequência de ressonância quando a amostra sofre grandes variações de temperatura, sendo portanto, necessário ajustar a frequência no início da experiência e durante a mesma, fazer pequenos ajustes devido às referidas variações.

#### b) CRIOSTATO E CONTROLE DE TEMPERATURA

O criostato utilizado neste trabalho foi projetado pelo Prof. R.P.A. Muniz e construído nas oficinas do CBPF (veja esquema fig. 5). Ele foi projetado para trabalhar entre a temperatura do nitrogênio líquido e 450°K variando continuamente.

Utilizamos para controle de temperatura o Controlador MTC-3 Elscint, que nos garante uma estabilidade de fração de grau. A temperatura é lida por meio de um termopar cobre-constantan colocado no dedo frio próximo da amostra (fig. 5), tendo como referência a temperatura do Nitrogênio líquido, e ligado, por sua vez, a um milivoltímetro.

A amostra, presa ao dedo frio, é mantida em vácuo de difusora (aprox.  $10^{-4}$  torr.) operando continuamente durante toda a experiência.

#### c) CALIBRAÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO

Inicialmente o espectrometro foi calibrado segun

do o processo sugerido pelo fabricante, utilizando-se para isto, o sinal do fator  $g$ , bem conhecido, do DPPH. Este sinal é acumulado no computador, retirado pelo teletipo e verificado sua posição entre os mil canais. É possível, desta forma, localizar, com precisão de aproximadamente 0,5 gauss a posição do campo de ressonância do DPPH numa varredura de 4000 gauss.

Durante toda a experiência, é mantida entre os polos do eletroímã, a ponta do fluxímetro de NMR, marca VARIAN, que verifica, no início de cada varrida de campo, o valor deste, que no nosso caso é de 2000 gauss. Este valor é também verificado com precisão de fração de gauss.

### 3. COMPOSTOS INTERMETÁLICOS $GdAg_{1-x}In_x$

#### 3.1 - INTRODUÇÃO:

Os compostos intermetálicos podem ser descritos como uma mistura de dois ou mais metais puros, numa estequiometria simples e bem definida. As propriedades elétricas e magnéticas desses compostos são bastantes sensíveis às proporções de mistura, sendo ainda que, de um modo geral, todos eles possuem uma estrutura cristalina passível de se determinar com certa facilidade (WES 67; WAL 71; TAY 71).

Neste trabalho, estudamos a família de compostos intermetálicos contendo a terra rara Gadolínio(Gd) numa proporção atômica de 50% da mistura, enquanto que a outra parte era preenchida com Prata (Ag) e/ou Índio (In). Portanto esta família, que simbolizamos por  $GdAg_{1-x}In_x$ , para  $x$  variando entre zero e um, parte do composto binário  $GdAg$ , quando  $x=0$ , e à medida que se varia a proporção atômica entre os átomos de Ag e In, passamos por uma região em que o sistema é ternário ou ainda, um pseudo-binário, já que a substituição da Prata por Índio não modifica o tipo de estrutura cristalina dos compostos, dentro de determinados limites, que veremos adiante, e volta ao binário  $GdIn$  para  $x=1$ .

Os compostos com valor de  $x$  entre 0 e 0,4, inclusive, possuem uma estrutura do tipo ClCs, isto é, do tipo cúbico simples com parâmetro de rede ( $a_0$ ) bem definidos, e quanto aos valores de  $x$  entre 0,5 e 1,0 não foi possível determinar suas estruturas. Portanto, dentro de cada região estrutural, con

sideramos que, quando aumentamos o valor de  $x$ , estamos substituindo a Ag por In sem que o sítio do Gd fique alterado. Como a Prata é monovalente ( $4d^{10}5s$ ) e o Índio trivalente ( $4d^{10}5s^25p$ ), então, o número de elétrons fornecido a banda de condução por estes metais aumenta em proporção com  $x$ , caso se considere uma estrutura de banda rígida.

Algumas propriedades estruturais e magnéticas desses compostos foram inicialmente estudadas por Sekisawa e Yasukochi (SEK 66). A dependência da temperatura paramagnética em função da concentração eletrônica apresentou um comportamento bastante curioso, sendo que mais tarde foi interpretada, qualitativamente, por meio da teoria de RKKY, comentada adiante.

Portanto, nossa preocupação neste trabalho se limita a observação e interpretação da dependência dos parâmetros de RPE com a concentração eletrônica, ao nível de Fermi, dos compostos intermetálicos  $GdAg_{1-x}In_x$ .

### 3.2 - FABRICAÇÃO DAS AMOSTRAS

#### a) FUSÃO

Os compostos intermetálicos  $GdAg_{1-x}In_x$  foram preparados em forno de arco, em atmosfera de Argônio (com pureza de 99,999% segundo o fabricante), a partir de metais puros: Gd (2N5) fornecido pela Rare Earth Products, Ag (4N8) e In (5N5) pela Johnson Matthey. Pedacos desses metais foram cortados dos lingotes e fundidos em quantidades estequiométricas, com precisão de uma parte em  $10^3$ .

Durante a fusão não houve praticamente perda de material por evaporação, apenas 0,1%. É importante esclarecer que as temperaturas de ebulição desses metais são praticamente iguais à pressão atmosférica, ou seja, 2700°C, 2180°C e 2050°C para o Gd, Ag e In respectivamente, e portanto, a estequiometria não fica afetada pela fusão. Cada amostra foi fundida pelo menos três vezes, para garantir a homogeneidade. Foram fabricados os compostos para os seguintes valores de x: 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6 e 1,0. (Referência p/as temperat. de ebul.:INT 62)

#### b) TRATAMENTO TÉRMICO:

Foi feito tratamento térmico nos compostos, utilizando-se um evaporador EDWARDS, sob pressão de aproximadamente  $10^{-6}$  torr., a 900°C por nove horas contínuas, fazendo-se passar uma corrente no barco de tântalo em que se encontrava a amostra. A leitura da temperatura foi feita por meio de um termopar cromel-alumel em contato com o barco, e que se comunicava com o exterior da campânula a um milivoltímetro digital. O erro nestas medidas está em torno de 50°C. O resfriamento das amostras até a temperatura ambiente foi feito de forma mais ou menos rápida, levando cerca de 30 minutos. De um modo geral as amostras, imediatamente após serem retiradas da campânula do evaporador, possuíam um bom brilho metálico. Apenas os compostos de x= 0,2; 0,3 e 0,4 se mostravam menos ativos quando em contatos com o ar, os restantes, em poucos minutos tinham suas superfícies escurecidas. Nas amostras de maior concentração de Índio, sua manipulação se tornava bastante difícil, devido a

sua grande facilidade de oxidação.

### 3.3 - DETERMINAÇÃO DAS ESTRUTURAS

Para determinação das estruturas cristalinas dos compostos  $GdAg_{1-x}In_x$  foram feitos espectros de Raios X, no espectrometro do Instituto de Energia Nuclear (IEN), nas superfícies polidas dos botões. Para concentrações de  $0 \leq x \leq 0,4$ , as estruturas foram facilmente determinadas (fig. 2) revelando serem todas do tipo ClCs (simples cúbica). Os valores dos parâmetros de rede,  $a_0$ , foram obtidos utilizando a expressão,

$$a_0 = \frac{\sum_i A_i^2}{\sum_i A_i} \operatorname{sen} \theta_i \quad (3.3.1)$$

para

$$A_i = n\lambda / 2 \cdot (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} \quad (3.3.2)$$

sendo  $\lambda$  o comprimento de onda do Raio X,  $\theta_i$  os ângulos de reflexão, hkl os planos de reflexão e  $n = 1, 2, 3 \dots$ . A expressão (3.3.1) calcula-se utilizando-se o método dos mínimos quadrados e, considerando-se o mesmo peso para os diversos ângulos.

Devido a impurezas e imperfeições das superfícies, as linhas dos espectros de Raios X são ligeiramente alargadas. Para os compostos de  $x = 0,5; 0,6$  e  $1,0$ , devido as pequenas dimensões dos botões e ainda, ao fato das amostras se oxidarem rapidamente, não se conseguiu espectros de Raios X passíveis de interpretação.

O parâmetro de rede  $a_0$  dos compostos com estrutu

ras cúbicas simples possuem uma dependência linear com a concentração  $x$  (fig. 2) mas um pouco deslocada em relação às medidas de Sekisawa et al. (SEK 66).

### 3.4 - MEDIDAS DE SUSCETIBILIDADE MAGNÉTICA

Realizei medidas de suscetibilidade magnética nos compostos  $GdAg_{0,8}In_{0,2}$  e  $GdAg_{0,7}In_{0,3}$ , utilizando o magnetômetro (PAR) do CBPF, nas regiões de temperatura entre  $20^{\circ}K$  e  $300^{\circ}K$  (fig. 3).

O processo de medidas deste magnetômetro, grossieramente pode ser resumido da seguinte forma: a amostra, magnetizada pelo campo magnético do eletroímã (10.000 gauss), presa a um vibrador com movimento na perpendicular em relação a direção definida pelo campo magnético, induz, em bobinas laterais presas aos polos do eletroímã, uma corrente que é proporcional a magnetização da amostra. Esta corrente detectada, fornece, ao mostrador da máquina, o valor do momento magnético, em unidades de e.m.u., para dada temperatura.

O magnetômetro é calibrado medindo-se a magnetização, em temperatura ambiente ( $20^{\circ}C$ ), de uma amostra padrão de Nickel puro.

A variação de temperatura é feita no criostato variando-se o fluxo de Hélio, à  $4^{\circ}K$ , na região da amostra. A temperatura é lida por meio de um termopar cobre-constantan ligado à região da amostra.

Os valores da temperatura paramagnética ( $T_p$ ) (ve

ja tabela 1) obtidos a partir da extrapolação à zero do inverso da magnetização, na região paramagnética, coincidem (dentro do erro experimental) com aqueles obtidos por Sekisawa e co-autores (SEK 66), o que reforça, desta forma, a suposição de que as amostras são de boa qualidade.

#### 4. RPE DOS COMPOSTOS INTERMETÁLICOS $GdAg_{1-x}In_x$

##### 4.1 - INTRODUÇÃO

Os espectros de RPE foram feitos em amostras, de forma aproximadamente cilíndrica (diâmetro e altura aproximadamente 1,0 e 0,5 mm respectivamente), cortadas dos botões. Devido a facilidade de oxidação de algumas das amostras da série, elas foram cortadas, sob atmosfera de argônio comercial, no interior de uma capela, coladas então ao dedo frio do criostato por meio de graxa de vácuo, e então fechadas no tubo de quartzo próprio do referido criostato (fig, 5).

O sistema devidamente fechado era então levado para o espectrometro onde, após instalado (com o dedo frio no interior da cavidade), era feito vácuo até atingir uma pressão baixa bastante ( $\sim 10^{-4}$  torr.) para reduzir-se a temperatura do sistema a  $77^{\circ}K$ . Portanto, a amostra a ser medida tinha o mínimo de contato com o ar, desde sua preparação até sua colocação no interior da cavidade.

Nas várias tentativas que realizei com o binário GdAg no sentido de fazer medidas de RPE com amostras sob forma de pó, não foram satisfatórias, isto é, o fator g e a largura de linha possuíam um comportamento, com a temperatura, anormal. Suponho que tais anomalias surgiram devido a contaminações ou ao aparecimento de defeitos de estrutura durante o trabalho de pulverização da amostra, mesmo tomando os cuidados acima descritos. O GdAg só apresentou bom resultado quando as medidas de RPE foram realizadas num pedaço da amostra, com a forma aproxima

madamente cilíndrica. A partir de então todos os outros compostos foram trabalhados da mesma forma. Burzo e Urzu (BUR 72) realizaram medidas de RPE nos binários GdAg e GdCu, com amostras pulverizadas. Os fatores  $g$  desses compostos assim medidos são coincidentes com nossos valores (tab. 1), dentro dos limites de erro experimental, mas encontramos uma diferença apreciável na inclinação da reta, largura de linha versus temperatura (veja discussão no capítulo seguinte).

Os espectros foram tirados na região de temperatura entre  $80^{\circ}\text{K}$  e  $300^{\circ}\text{K}$ . Como as linhas de absorção nos metais são muito largas, entre 400 gauss e 1000 gauss, trabalhamos então com o espectrometro nas seguintes condições de funcionamento:

- Frequência de modulação de campo: 100 kHz
- Amplitude de modulação: 16 gauss
- Constante de tempo: de 0,003 a 0,1 segundos
- Tempo de varrida: de 120 a 240 segundos
- Varrida de campo: 4000 gauss
- Centro da varrida: 4000 gauss

Devido a um defeito ocorrido na interface durante os trabalhos, os espectros tirados dos compostos  $\text{GdAg}_{0,9}\text{In}_{0,1}$ ,  $\text{GdAg}_{0,7}\text{In}_{0,3}$  e  $\text{GdAg}_{0,6}\text{In}_{0,4}$  foram tirados pelo registrador X-Y e daí convertidos em cartões, manualmente. Nestes casos foram utilizados apenas 40 pontos de cada espectro para análise pelo programa de ajuste L08. Nos casos em que os espectros foram tirados via computador, os mil canais acumulados foram transformados, pelo programa de aquisição de da-



dos, em 200 pontos sendo cada um deles a média aritmética entre cinco canais consecutivos.

#### 4.2 - RESULTADOS

##### 4.2.1 - FATOR - g

O fator  $g$  observado, varia com a temperatura (fig. 3), um efeito que surge devido a dependência, com a temperatura, do campo de desmagnetização (eq. 2.6.3) e, a temperaturas próximas de  $T_C$  e  $T_N$ , da presença de ordem local. Para a obtenção do fator  $g$  dos compostos deste trabalho, utilizamos o processo de extrapolação, a temperaturas infinitas, descrita no capítulo 2 com uso da expressão (2.6.7). Os valores de  $g$  foram obtidos mantendo, no programa de ajuste,  $T_p$  fixo com valores listados na tabela 1, exceto para os compostos de  $x=0,4$  e  $0,6$  em que  $T_p$  foi deixado livre pois, para estes dois casos, os pontos experimentais apresentaram uma estatística que nos permitiu manter o programa com um maior grau de liberdade. Isto ocorreu possivelmente devido ao fato desses dois compostos possuírem um forte campo de desmagnetização, nas temperaturas trabalhadas, e portanto, de comportamento predominante em relação as flutuações experimentais. Os deslocamentos dos  $g$ 's ( $\Delta g$ ), calculados pela diferença entre o valor medido e o do íon livre ( $g_0=1,992$ : BAK 62), são todos negativos variando entre  $-0,008$  para o  $GdAg$  a  $-0,017$  do  $GdIn$ , o que revela uma pequena tendência a valores mais negativos, com o aumento do conteúdo de  $In$  (tab.1 e fig13).

#### 4.2.2 - LARGURA DE LINHA DE RESSONÂNCIA

A variação da largura de linha (DH) com a temperatura é mostrada na figura 6: em todos os casos observa-se um comportamento linear, à altas temperaturas ( $T > T_{c,N} + 50^\circ$ ), com comportamento este previsto pela relação de Korringa (descrita no item 4.4). A curva DH versus temperatura é descrita, na parte linear, por uma equação do tipo  $DH = DH_0 + KT$ . A inclinação  $K = DH/T$  é praticamente constante com a composição (fig. 12), apresentando um pequeno aumento quando vamos de  $x = 0$  (GdAg) para  $x = 0,3$ . A largura de linha residual  $DH_0$  decresce sistematicamente com o aumento de  $T_p$ , ocorrendo um mínimo entre  $x = 0,4$  e  $0,6$  (veja tabela 1), isto é, ocorrendo praticamente na mesma região de máximo da curva de  $T_p$  versus concentração (fig. 1).

A largura de linha mínima ( $DH_{min}$ ), na curva DH versus T (fig. 6), ocorre em diferentes temperaturas  $T_{DHmin}$  (tabela 1 e fig. 6):  $T_{DHmin}$  decresce quando vamos de  $x = 0,4$  para  $x = 0,2$ . Isto pode ser justificado observando-se que  $T_p$  passa por zero em algum ponto intermediário entre  $x = 0,1$  e  $0,2$  (tab. 1 e fig. 1), e portanto, como os compostos com  $T_p$  próximos de zero, possuem uma ordenação magnética pouco definida (ferro ou antiferromagnético), mesmo a baixas temperaturas, é razoável que o alargamento da linha de ressonância devido a ordem local, deve passar por um mínimo, nestes compostos.

A razão  $T_{DHmin}/T_c$ , sendo  $T_c$  a temperatura ferro magnética de Curie, tende, de um modo geral, a diminuir com o aumento de  $T_c$ . Para os compostos intermetálicos ferromagnéticos

estudados no presente trabalho ( $0,2 \leq x \leq 0,6$ ),  $T_c$  varia de  $42^\circ\text{K}$  a  $115^\circ\text{K}$  (SEK 66) e a razão  $T_{DHmin}/T_c$  varia entre 2,95 a 1,51 (tab. 2). Este comportamento também foi observado nos desta razão obtidos para diversos compostos intermetálicos que ordenam ferromagneticamente, por Taylor e Coles (TAY 74), onde os valores parecem tender a unidade para valores crescentes de  $T_c$ . Dentro deste comportamento podemos juntar ainda, o valor da referida razão do Gd metálico (aproximadamente 1,11), sendo que, para este metal,  $T_c = 310^\circ\text{K}$  (BUR 72 e GUI 75).

#### 4.2.3 - FATOR DE MISTURA ENTRE AS CURVAS DE ABSORÇÃO E DISPERSÃO.

O fator de mistura entre as linhas de absorção e dispersão (C), definida pela equação (2.5.2), varia regularmente com a temperatura. Na literatura é usual utilizar-se da razão  $A/B = F(x)_{max}/F(x)_{min}$  onde  $F(x)$ , equação (2.5.3), é a curva derivada primeira da combinação linear das curvas de absorção e dispersão. Fazendo-se um cálculo numérico dos máximos e mínimos de  $F(x)$  para diversos valores de C, é possível assim obter valores de A/B. Ajustamos assim uma função empírica de  $C = f(A/B)$  e encontramos

$$C = - 0,5147 + 0,5707 (A/B) + 0,0098 (A/B)^2 \quad (4.2.3.1)$$

$$\text{ou } A/B = 51,0204 \{- 0,5707 + (0,3459 + 0,0392C)^{1/2}\} \quad (4.2.3.2)$$

A partir dos valores de C obtidos nos ajustes dos espectros, obtivemos, pela equação (4.2.3.2), valores para A/B. A figura 10 nos revela, a altas temperaturas ( $T > T_p + 100^\circ\text{K}$ ), que as curvas A/B versus T para os diversos compostos, possuem uma linearidade

razoável e inclinações comparáveis. Este comportamento na curva de A/B versus T para o composto de  $x=0,6$  é diferente dos demais, possivelmente devido ao fato de as temperaturas atingidas não serem suficientemente altas comparadas com  $T_c$ , que neste caso tem o maior valor da série,  $T_c = 115^\circ\text{K}$  (veja tab. 2), ou ainda, devido a mudança de estrutura cristalina desta composição. A baixas temperaturas, existe uma tendência de os valores de A/B aumentarem nos compostos ferromagnéticos e a diminuírem nos compostos antiferromagnéticos (fig. 10).

#### 4.3 - DESLOCAMENTO DO FATOR g

No caso de RPE em sistemas metálicos contendo terra rara, o campo magnético de ressonância fica deslocado da aquela quando realizado, na mesma terra rara, em sistemas isolantes. Este fenômeno ocorre devido ao campo magnético resultante da polarização dos elétrons de condução pelo campo  $\vec{H}_0$ . Este campo adicional modifica a equação (2.1.4) de modo que podemos reescrevê-la como:

$$U = -g_0 \mu_B S_z (H_0 + \Delta H_e)_z \quad (4.3.1)$$

onde  $g_0$  é o fator g do íon da terra rara e  $\Delta H_e$  a parte do campo magnético, que atua sobre o íon magnético, devido a polarização eletrônica. Podemos ainda escrever a equação (4.3.1), da seguinte forma:

$$U = -g_i \mu_B S_z H_0, \quad (4.3.2)$$

onde  $g_i = g_0 + \Delta g$  (4.3.3)

sendo  $g_i$  o fator  $g$  do íon magnético no sistema metálico e  $\Delta g$  o deslocamento do fator  $g$ , definido pela expressão (4.3.3).

Podemos citar, para fins de ilustração, que no caso do Gadolínio em meio isolante, o fator  $g$  vale 1,992 (BAK 62) e 1,987 (GUI 75) quando medido em Gadolínio metálico, de modo que o deslocamento do fator  $g$ , devido à presença dos elétrons de condução, na amostra metálica, pode ser calculado pela expressão (4.3.3), que fica,  $\Delta g = -0,005$ .

É frequente, na literatura, representar-se fenomenologicamente o acoplamento entre um íon magnético no sítio  $\vec{R}_i$  e os elétrons de condução num sítio  $\vec{r}$  do metal pela hamiltoniana

$$H = - (1/N_0) \sum_i J \vec{S}_i \cdot \vec{s}(\vec{r}) \delta(\vec{R}_i - \vec{r}) \quad (4.3.4)$$

onde  $\vec{s}(\vec{r})$  é o spin do elétron itinerante na posição  $\vec{r}$ ,  $\vec{S}_i$  o spin do íon magnético na posição  $\vec{R}_i$ ,  $\delta(\vec{R}_i - \vec{r})$  a função delta de Dirac,  $J$  o parâmetro de acoplamento, com dimensão de energia e  $N_0$  o número de sítios da rede. A hamiltoniana (4.3.4), representa apenas aproximadamente o acoplamento, já que ela apenas considera as interações entre os spins que se encontram num mesmo sítio do cristal. Para um caso mais geral as interações não são localizadas e o parâmetro de acoplamento  $J$  deve depender das posições dos spins em interação, ou seja,  $J = J(\vec{R}_i, \vec{r})$  (WAT 66); KAP 63). A hamiltoniana de acoplamento (4.3.4) é utilizada nesta forma com o propósito de interpretar os resultados experimentais, o que não foi possível, até agora, de outra forma. É ne

cessário ainda considerar a aproximação de campo molecular, ou seja, que os íons magnéticos situados em diferentes sítios do cristal "veem" o mesmo spin eletrônico, ou seja,

$$s(R_i) \cong \langle s(R_i) \rangle = \langle s \rangle \quad , \quad (4.3.5)$$

onde  $\langle s(R_i) \rangle$  é o valor do spin médio dos eletrons itinerantes, no sítio da terra rara e  $\langle s \rangle$  para todo o metal. Portanto, a energia de acoplamento, para um sistema metálico contendo terra rara, em um campo magnético externo  $\vec{H}_0 = H_0 \hat{z}$ , pode ser descrita pela expressão

$$E_i = - \frac{1}{N_0} J S_z(R_i) \langle s \rangle_z \quad (4.3.6)$$

sende

$$\langle s \rangle_z = \chi^e H_0 / g_e \mu_B \quad (4.3.7)$$

sendo  $\chi^e$  a suscetibilidade magnética dos eletrons de condução na direção do campo  $\vec{H}_0$ . De (4.3.7) em (4.3.6) e igualando ao segundo termo da expressão (4.3.2), após substituída (4.3.3) nesta expressão, obtemos para  $\Delta g$ ,

$$\Delta g = J \chi^e / N_0 g_e \mu_B^2 \quad . \quad (4.3.8)$$

A expressão (4.3.8), que relaciona o deslocamento do fator  $g$  ao produto  $J \chi^e$  foi usada por muitos autores (PET 62, PET 67; KAS 56), valendo para situações onde não existe engarrafamento, que comentaremos no item 4.4 seguinte. Convém evidenciarmos aqui, algumas aproximações consideradas no cálculo da expressão para o

$\Delta g$  (eq. 4.3.8), que são normalmente questionadas pela literatura corrente:

1. a constância do parâmetro de acoplamento  $J$  que, de forma mais geral deveria depender das posições dos spins em interação (WAT 66);
2. a aproximação de campo molecular, ou seja, o campo magnético "visto" por cada íon da terra rara é o mesmo em todo o metal.

Para que a energia de acoplamento (eq. 4.3.6) minimize a energia do sistema, devemos considerar dois casos de acoplamento:

- a. o acoplamento se faz paralelamente (ferromagneticamente) o que implica, necessariamente, num parâmetro de acoplamento  $J$  maior que zero;
- b. o acoplamento se faz antiparalelamente (ou antiferromagneticamente) e, portanto,  $J$  menor que zero.

Para o caso (a) o acoplamento entre os spins se faz por interação Coulombiana e o parâmetro  $J$  é representado por uma integral de troca ( ou integral de Heisenberg) da forma (PET 67):

$$J_k^H(\vec{q}) = N_o \iint \{ d\vec{r} d\vec{r}' \psi_{fn}(\vec{r}) \psi_k(\vec{r}') (1/|\vec{r} - \vec{r}'|) \psi_{fn}(\vec{r}') \cdot \psi_{|\vec{k} - \vec{q}|}(\vec{r}) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_n} \} \quad (4.3.9)$$

onde  $\psi_{fn}$  é a função de onda localizada de um eletrôn ligado ao íon magnético  $\underline{n}$  e  $\psi_k$  é a função de onda do eletrôn itinerante.  $J_k^H(\vec{q})$  é conhecida como a integral de troca de Heisenberg,  $q$ - é a componente da transformada de Fourier de  $J(|\vec{R}_i - \vec{r}|)$ , isto é, para  $J$  dependente da distância entre os spins em interação ( $q =$

$k - k'$ ). O parâmetro de acoplamento  $J$ , definido na equação (4.3.4), é o mesmo que aquele definido na equação (4.3.9) para  $q=0$ , ou seja,  $J = J_k^H(q=0)$ . Para o caso (b) outros mecanismos de acoplamento devem ser desenvolvidos de forma que  $J$  seja negativo, pois quando a interação entre os spins é do tipo Coulombiano, resulta em  $J > 0$  (eq. 4.3.9). Discutiremos a seguir, diversos mecanismos que levam a  $J$  menor que zero.

### 1. MISTURA INTERBANDA s-f

Este mecanismo foi detalhado por Watson e co-autores (65) e pode ser resumido da seguinte forma: consideremos o caso da terra rara Gadolínio que possui o nível  $4f\uparrow$  (spin para cima) completo e portanto, abaixo do nível de Fermi, e o nível  $4f\downarrow$  (spin para baixo) vazio e acima de Fermi (fig. 1). Dois processos de mistura podem ocorrer:

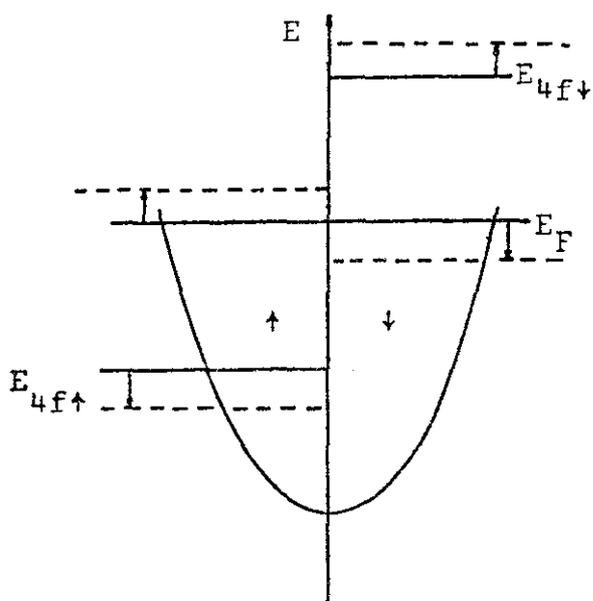


Fig. 7

- a. o processo de "emissão", ou processo em que um estado  $4f\uparrow$  tem caráter de elétron de condução parte do tempo. Isto eleva a energia de Fermi dos elétrons de spin para cima (banda de condução ganha elétrons) e reduz a energia dos elétrons  $4f\uparrow$  (banda  $4f$  perde elétrons);
- b. o processo de "absorção", ou processo em que um elétron de

condução ocupa o nível virtual  $4f\uparrow$  (spin para baixo), localizado a cima do nível de Fermi. Neste caso, o spin com caráter de elétron de condução predominante terá sua energia reduzida (banda de condução perde elétrons). O efeito combinado dos processos de "emissão" e "absorção" é de reduzir a energia dos elétrons de condução minoritários (spin  $\uparrow$ ) com respeito a energia dos majoritários (spin  $\uparrow$ ), em oposição ao efeito da integral de Heisenberg entre o nível  $4f\uparrow$  e os elétrons de condução com spin  $\uparrow$  que é a de reduzir a energia desses últimos, em relação aos elétrons de condução de spin  $\uparrow$ . Em outras palavras, os efeitos de "emissão" e "absorção" reduzem o valor efetivo do momento magnético da terra rara, redução esta que pode ser representada na Hamiltoniana de interação (4.3.4) por um acoplamento antiferromagnético entre os elétrons de condução e o momento localizado da terra rara e portanto, para que a energia do sistema seja minimizada neste processo, o parâmetro de acoplamento  $J = J' < 0$ , necessariamente. Pelos motivos descritos, pode-se dizer que o processo de mistura interbanda é um processo de ionização virtual dos íons magnéticos (PET 67).

O efeito de mistura interbanda pode ser caracterizado por um parâmetro negativo  $J'$  (KOI 64; KON 62) que, quando a adicionado ao parâmetro de troca verdadeiro  $J^H$ , resulta num parâmetro efetivo  $J_{\text{eff}}$  apropriado para a equação (4.3.4), para os eletrons de condução próximos ao nível de Fermi. O sinal de  $J_{\text{eff}}$ , por sua vez, depende do valor relativo de cada contribuição.

## 2. HIBRIDIZAÇÃO s-d

Coles e co-autores (COL 70) admitiram que o meca

nismo de mistura s-f sozinho, não seria suficiente para justificar o sinal negativo do  $\Delta g$  do Gadolínio metálico. Estes autores argumentaram que para este caso a diferença ( $E_F - E_{4f}$ ) é bastante significativa ( $\approx 10\text{eV}$ , HER 72) e o nível 4f bastante estável e localizado. Como a probabilidade de transição entre esses níveis é inversamente proporcional a esta distância, a contribuição  $J'$  ao parâmetro  $J_{\text{eff}}$  seria irrelevante em presença do parâmetro de troca verdadeiro (de Heisenberg),  $J^H$ .

O processo de Hibridização s-d foi sugerido, para explicar o sinal negativo do  $\Delta g$  do Gadolínio em matrizes metálicas, por Coles et al. (COL 70), Salamon (SAL 71) e formalizado fenomenologicamente por Gomes e co-autores (GOM 74). Em resumo, estes autores supõem que a Hibridização acopla as magnetizações das bandas s e d e tendem a alinhá-las antiparalelamente. Nos sistemas que possuem uma grande suscetibilidade de banda d, os estados hibridados s-d se acoplam antiferromagneticamente ao estado 4f dos íons magnéticos, resultando assim num  $\Delta g$  observado negativo. Gomes et al. tomaram o efeito da Hibridização s-d como sendo linear e introduziram os parâmetros  $\alpha_{sd}$  e  $\alpha_{ds}$ , definidos como:

$$m^s = \chi_s H - \alpha_{sd} m^d \quad (4.3.10)$$

$$m^d = \chi_d H - \alpha_{ds} m^s \quad (4.3.11)$$

onde  $\chi_s$  e  $\chi_d$  são as suscetibilidades das bandas s e d respectivamente,  $H$  o campo magnético externo. Dos resultados obtidos por aqueles autores para as magnetizações das bandas s e d obtive

ram, para os parâmetros de acoplamento efetivo,

$$J_{\text{eff}}^{\text{S}} = J^{\text{S}} \{1 - \alpha_{\text{sd}}(1 - \alpha_{\text{sd}}) \chi_{\text{d}} / \chi_{\text{S}}\} \quad (4.3.12)$$

$$J_{\text{eff}}^{\text{d}} = J^{\text{d}}(1 - \alpha_{\text{sd}}) \quad (4.3.13)$$

onde  $J^{\text{S}} = J_{\text{S}}^{\text{H}} - J'$ ,  $J^{\text{d}} = J_{\text{d}}^{\text{H}}$  e os parâmetros  $\alpha$ 's estão ligados entre si pela relação

$$\alpha_{\text{ds}} \chi_{\text{S}} = \alpha_{\text{sd}} \chi_{\text{d}} \quad (4.3.14)$$

Podemos observar que tanto o parâmetro  $J_{\text{eff}}^{\text{S}}$  quanto o  $J_{\text{eff}}^{\text{d}}$  assim obtidos, podem assumir valores negativos dependendo para isso das quantidades  $\alpha_{\text{sd}}$  e  $\alpha_{\text{ds}}$ . No referido trabalho, Gomes et al. estimaram valores para os  $\alpha$ 's do gadolínio metálico.

#### 4.4 - LARGURA DE LINHA - RELAXAÇÃO

Como foi mostrado pela equação (2.2.15), a largura de linha de absorção (lorentziana) à meia altura, é proporcional ao inverso do tempo de relaxação transversal ( $\Delta H = 1/\gamma T_2 = \delta_{\text{ie}}/\gamma$ ). No caso dos metais, considera-se que o tempo de relaxação longitudinal  $T_1$  é igual a  $T_2$ , mas só recentemente esta igualdade foi mostrada experimentalmente, em uma terra rara (GOU 73).

A interação dos momentos magnéticos localizados com a rede e com os eletrons de condução, e a interação desses últimos com a rede, é usualmente representada pelo seguinte diagrama de fluxo (ex: ORB 74):

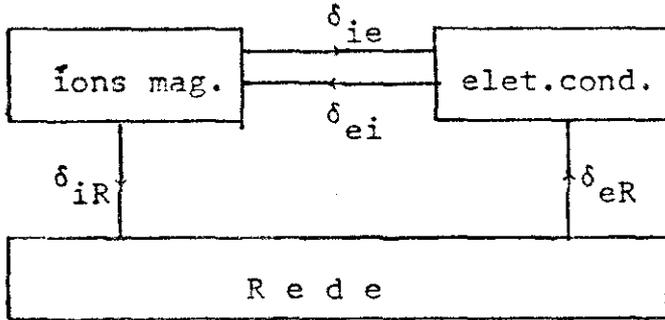


FIG. 14

onde  $\delta_{ie}$  é a taxa de relaxação íon magnético-eletron de condução ( $\delta_{ie} = 1/T_2$ ),  $\delta_{ei}$  é a taxa de relaxação eletron de condução-íon magnético,  $\delta_{iR}$  é a taxa de relaxação íon magnético-rede e  $\delta_{eR}$  a taxa de relaxação eletron de condução-rede. A dinâmica desse sistema acoplado foi estudada teoricamente por Hasegawa (HAS 59) usando equações do tipo de Bloch (veja item 2.2 desse trabalho) para duas espécies de spins (impureza magnética e e letrons de condução). Duas importantes relações foram obtidas pelo referido autor, para o deslocamento do fator g ( $\Delta g$ ) e pa ra largura de linha (DH), e são elas:

$$\Delta g = \Delta g_0 \delta_{eR}^2 / \{ (\lambda \gamma \chi_i H_0)^2 + (\delta_{eR} + \delta_{ei})^2 \} \quad (4.4.1)$$

$$\Delta H = \Delta H_0 \frac{(1 + \lambda \gamma \chi_i H_0 / \delta_{ei})^2 (\delta_{eR} / \delta_{ei}) + (\delta_{eR} / \delta_{ei})^2}{(1 + \delta_{eR} / \delta_{ei})^2 + (\lambda \gamma \chi_i H_0 / \delta_{ei})^2} \quad (4.4.2)$$

onde  $\Delta g_0$  é dado pela expressão (4.3.8) e  $\Delta H_0$  (que é o mesmo que DH segundo a notação deste trabalho) pela relação modificada de Korringa (MOR 63),

$$\Delta H_0 = DH = \frac{\pi}{\mu_B} (\Delta g_i / g_i)^2 g_i k_B T K(\alpha) \quad (4.4.3)$$

sendo que, nas tres expressões acima,  $\lambda$  é a constante do campo molecular (igual a  $J/g_i g_e$ ),  $\gamma$  o fator giromagnético,  $\chi_i$  a suscetibilidade magnética do íon magnético,  $g_i$  e  $g_e$  o fator g do íon e do eletrôn de condução respectivamente,  $k_B$  a constante de Boltzman,  $\mu_B$  o magneton de Bohr,  $H_0$  campo magnético externo e a razão  $\delta_{eR}/\delta_{ei}$  conhecida como o parâmetro de engarrafamento. A relação (4.4.3) é calculada para a relaxação do íon magnético-eletron de condução considerando a interação eletrôn-eletron ( $K(\alpha)$  diferente de 1,0; caso não exista esta interação,  $K(\alpha) = 1,0$ ). O cálculo original de Korringa (KOR 54) não levava em consideração esta interação e portanto diferenciava da equação (4.4.3) acima, pelo fator  $K(\alpha)$ . Supõe-se, de um modo geral, que  $\delta_{iR} \ll \delta_{ie}$ ,  $\delta_{eR}$  ou  $\delta_{ei}$ , isto é, praticamente não existe relaxação direta, da impureza magnética para a rede. Experimentalmente esta consideração tem-se mostrado válida. Para sistemas em que  $\delta_{eR} \gg \delta_{ei}$  ou  $\delta_{ie}$  ( $\delta_{ei}$  e  $\delta_{ie}$  estão relacionadas pela condição de balanço detalhado  $\chi_i \delta_{ie} = \chi_e \delta_{ei}$ : HAS 59, ZIT 73) e  $\lambda \gamma \chi_i H_0 / \delta_{ei} \ll 1$ , pelas equações (4.4.1) e (4.4.2),  $\Delta g = \Delta g_0$  e  $\Delta H = \Delta H_0 = DH$  e neste caso não há engarrafamento. Na situação em que  $\delta_{eR}/\delta_{ei} \leq 1$  e  $\lambda \gamma \chi_i H_0 / \delta_{ei} \ll 1$ , ambos  $\Delta g$  e  $\Delta H$  tendem a valores menores que  $\Delta g_0$  e  $DH$ , definidas pelas equações (4.3.8) e (4.4.3) respectivamente. No caso limite de engarrafamento, ou seja,  $\delta_{eR}/\delta_{ei} \ll 1$ , ambos  $\Delta g$  e  $\Delta H$  tendem a zero (veja eqs. (4.4.1) e (4.4.2)). Portanto, em certos sistemas metálicos, que discutiremos adiante, o efeito de engarrafamento que surge devido a dinâmica do sistema de spins, modifica os valores, originalmente definidos, do deslocamento do fator g e da largura de linha dos espectros de RPE. Diversos trabalhos foram realizados (GOS 67; PET 62; SHA 67; WEI 64; WEI 73;

ORB 74 e RET 74) no sentido de abrir o efeito de engarrafamento em sistemas que apresentam esta característica.

Da expressão (4.14) de Hasegawa (HAS 59) para a taxa de relaxação eletrons de condução-íon magnético ( $\delta_{ei}$ ), ou seja,

$$\delta_{ei} = \frac{2\pi}{\hbar} 2n(E_F)/N \cdot \langle J^2 \rangle N_o/N \cdot \frac{2}{3} S(S+1) \quad (4.4.4)$$

onde  $N_o$  e  $N$  são os números, por unidade de volume, dos íons magnéticos e do total de íons, respectivamente,  $\langle J^2 \rangle$  o parâmetro de acoplamento, quadrático médio, entre os eletrons de condução e os íons magnéticos e  $n(E_F)$  a densidade de estados ao nível de Fermi. Portanto, a taxa de relaxação é proporcional à concentração de íons magnéticos ( $N_o/N$ ). Este resultado sugere que em sistemas concentrados ( $N_o/N \approx 1$ ),  $\delta_{ei}$  poderia assumir valores apreciáveis, em relação a  $\delta_{eR}$ , tornando-os característicos de sistemas engarrafados ( $\delta_{ei} \geq \delta_{eR}$ ). Weimann e co-autores (WEI 73) procuraram evidenciar este comportamento no sistema  $(Gd_y Y_{1-y})Ag$  onde segundo esses autores, o composto  $GdAg$  se encontraria na situação limite de engarrafamento ( $\delta_{ei} \gg \delta_{eR}$ ).

## 5. DISCUSSÃO

Estudos anteriores (WIJ 68 e SEK 65) realizados nos compostos ternários contendo terras raras,  $DyAg_{1-x}In_x$  e  $GdAg_{1-x}In_x$ , de estrutura cristalina do tipo ClCs, concluíram que suas propriedades magnéticas variam com a composição e podem ser descritas, pelo menos qualitativamente, pela teoria de RKKY (RUD 54, KAS 56 e YOS 57). Segundo esta teoria,

$$T_P = \{2S(S + 1) J(0)\} / 3k_B \quad (5.1)$$

para 
$$J(0) = \frac{3\pi n_0^2}{E_F} S(S + 1) J_{sf}^2 F(x) \quad (5.2)$$

sendo 
$$F(x) = \sum_{x_i} \frac{\text{sen}x_i - x_i \text{cos}x_i}{x_i^4} \quad \text{e} \quad x_i = 2k_F R_i$$

onde  $S$  é o valor do spin eletrônico,  $E_F$  e  $k_F$  a energia e o vetor de onda no nível de Fermi,  $n_0$  o número de eletrons de condução por célula unitária,  $J_{sf}$  a integral de troca (exchange integral) entre os eletrons de condução e os momentos localizados e,  $R_i$ , o sítio onde se encontra o momento localizado  $i$ . A função  $F(x)$  oscilante e decrescente com  $x$ , e ainda como o vetor de onda no nível de Fermi depende da concentração eletrônica neste nível, esperava-se que esta teoria poderia descrever as variações das temperaturas paramagnéticas  $T_P$  dos compostos acima citados, quando variamos a concentração eletrônica nos referidos compostos. Dos resultados experimentais e teóricos não houve concordância rigorosa. Como limitações desta teoria podemos citar as principais aproximações, que são: 1) os eletrons de condução são considerados eletrons livres; 2) e o parâmetro  $J_{sf}$  independente do

vetor de onda  $q$  ( $q = k - k'$ ) e portanto, independente da concentração eletrônica. O trabalho de Sakurai e co-autores (SAK 73), em que recalcularam  $J(0)$  utilizando a dependência em  $q$  de  $J_{sf}(q)$  entre os elétrons de condução e os momentos localizados, concluíram que mesmo supondo tal condição, não explicariam quantitativamente a discrepância entre os resultados experimentais e teóricos. Estes autores sugerem que o problema se encontra na aproximação (1) acima, a exemplo dos cálculos feito por Belakhovsky e co-autores (BEL 72), em que os resultados baseados nos cálculos de banda, diferem bastante daqueles obtidos utilizando um modelo de banda parabólica (elétrons livres).

Medidas de calor específico no YAg forneceram uma densidade de estados eletrônicos por elétron-volt por átomo de 0,635 (PIE 68). Um valor comparável com este foi obtido através de medidas de suscetibilidade magnética,  $n(E_F) = 0,48 \text{ eV}^{-1}$  por átomo por spin (WEI 72). Foi então apontado por Davidov e co-autores (DAV 73) que esta concordância se deve à pequena importância dos efeitos de interação elétron-elétron (exchange enhancement) neste intermetálico.

Utilizando-se a relação modificada de Korringa (KOR 50), dada pela equação (4.4.3), calculamos  $DH/T$  (tabela 1) para  $K(\alpha) = 1,0$  e os valores de  $\Delta g/g$  medidos. Levando-se em conta as grandes barras de erro dos resultados obtidos, verifica-se que para os intermetálicos  $GdAg_{1-x}In_x$ , os valores concordam razoavelmente com aqueles experimentais, nos compostos da série para  $x$  próximo de zero, o que reforça a idéia de que a interação elétron-elétron, nesses compostos, é pouco importante,

adquirindo diferenças apreciáveis para  $x$  próximo da unidade.

Nas larguras de linha residuais medidas,  $DH_0$ , observa-se (tabela 1) uma diminuição sistemática com a concentração eletrônica. Não existe ainda um estudo conclusivo sobre tal parâmetro, que deve descrever outros processos de relaxação do sistema, processos estes independentes da temperatura, já que a relação de Korringa se ajusta bem à dependência em  $T$  dos resultados experimentais, a altas temperaturas. Charles, Popplewell e Bates (POP 71) em seu trabalho de RPE em películas de Gd-Ag sugeriram uma relação empírica para a largura de linha, do tipo,

$$DH = m(T - T_c) + n(\phi - T_c) \quad (5.4)$$

sendo  $m$  e  $n$  constantes para cada composto intermetálico. Utilizando-se uma relação análoga, isto é, trocando-se  $T_c$  por  $T_p$ , obtivemos uma dependência, a grosso modo, linear de  $\phi$  com a concentração (fig. 11). Sem que se possa tirar uma conclusão satisfatória, apenas fazemos notar a forte correlação entre os valores de  $DH_0$  e  $T_p$  (tabela 1).

O comportamento da inclinação da reta largura de linha versus temperatura, com a concentração de Índio ( $x$ ) no sistema  $GdAg_{1-x}In_x$  (fig. 12), é de um pequeno aumento, para os compostos com  $x < 0,5$ . Nesses compostos, a "desordem" na sub-rede ocupada pelos átomos de Ag ou In atinge o seu valor máximo. Apesar do número reduzido de informações, podemos sugerir uma explicação para este comportamento: o sistema considerado possui uma concentração apreciável de íons magnéticos, isto nos leva a admitir que  $\delta_{eR}/\delta_{ei} \leq 1$  (veja comentário no final do item 4.4

deste trabalho). Tal consideração é reforçada pelo trabalho de RPE nos compostos intermetálicos  $GdY_{1-y}Ag_y$  realizado por Weimann e co-autores (WEI 73) onde se conclui que o extremo da série, ou seja,  $GdAg$  ( $y=1$ ) está totalmente engarrafado, e portanto situação que ocorre quando  $\delta_{eR}/\delta_{ei} \leq 1$  (HAS 59). A partir desta consideração, e pelo fato de estarmos aumentando o número de centros (potenciais) espalhadores de elétrons de condução, quando substituímos átomos de Prata por átomos de Índio (para  $x$  variando de 0 a 0,5), é razoável admitir que a taxa de relaxação dos elétrons de condução-rede ( $\delta_{eR}$ ) aumente, reduzindo então o efeito de engarrafamento provocado pelo baixo valor do parâmetro  $\delta_{eR}/\delta_{ei}$ . Em outras palavras, estamos abrindo o engarrafamento do composto  $GdAg$  ao trocarmos átomo de  $Ag$  por átomos de  $In$ , até o meio da série, de forma que os parâmetros de RPE,  $\Delta g$  e  $DH/T$ , aumentam na direção dos valores máximos destes parâmetros, que ocorrem quando o sistema está totalmente fora da região de engarrafamento ( $\delta_{eR}/\delta_{ei} \gg 1$  nas equações (4.4.1) e (4.4.2) deste trabalho). O inverso ocorre quando  $x$  varia de 0,5 para 1,0, isto é, diminuimos a desordem quando passamos do sistema ternário para o binário  $GdIn$ , fazendo com que o sistema volte ao engarrafamento e portanto, causando a diminuição no valor de  $DH/T$ . O comportamento assim descrito, é análogo àquele observado por Weimann e co-autores (WEI 73), quando introduziram Tório em substituição ao Ytrio, em pequenas quantidades, aumentando assim o número de centros espalhadores e portanto, abrindo o engarrafamento.

Um comportamento contraditório, com respeito ao exposto no parágrafo anterior, ocorre com o parâmetro  $\Delta g$  dos compostos intermetálicos  $GdAg_{1-x}In_x$ . É possível que, neste caso,

ao variarmos  $x$  um outro efeito, além daquele descrito acima, esteja ocorrendo de modo que o fenômeno de abertura do engarrafamento fica mascarado. Para que possamos sugerir uma explicação para o comportamento de  $\Delta g$  com  $x$ , consideraremos, para o composto  $GdAg$ , que:

1 - o deslocamento do fator  $g$  é descrito por contribuições devidas a duas bandas,  $s$  e  $d$ , ou seja:

$$\Delta g = \Delta g_s + \Delta g_d ; \quad (5.5)$$

2 - o sistema é engarrafado;

3 - o nível de Fermi se encontra abaixo de um pico da densidade de estados eletrônicos.

A consideração (1), acima, foi proposta inicialmente por Coles e co-autores (COL 70) e formalizada fenomenologicamente por Gomes e co-autores (GOM 72). Weimann (WEI 73) interpretou o comportamento do deslocamento do fator  $g$  ( $\Delta g$ ) no sistema  $Gd_{1-y}Ag_y$  utilizando este modelo, que se justifica principalmente pelo fato de os valores de  $\Delta g$  para os compostos de baixos valores de  $y$  ou seja, baixa concentração de íons magnéticos e, provavelmente não engarrafados ( $\delta_{eR}/\delta_{ei} \gg 1$ ), são positivos e, a medida que  $y$  cresce, esse parâmetro passa a valores negativos. Pelas equações (4.4.1) e (4.4.2) vemos que, somente o efeito de engarrafamento não provoca esta mudança de sinal. Da consideração (2), teremos como consequência: a contribuição  $\Delta g_s$  devidos aos elétrons de caracter  $s$ , está minimizada pelo efeito de engarrafamento (WEI 73), e somente àquela devido aos elétrons  $d$  é importante, já que o forte acoplamento com a rede, desses elétrons ( $1 \neq 0$ ), faz com que sua contribuição ao  $\Delta g$  não esteja engarra-

fada. A consideração (3) acima, é justificável a partir dos resultados de belakhovsky e co-autores (BEL 72), que calcularam a densidade de estados eletrônicos em função da energia, para o YCu. O nível de Fermi, neste cálculo, está situado logo abaixo de um pico da densidade de estados. Buschow e co-autores (BUS 72) justificaram algumas propriedades magnéticas do LaAg utilizando os resultados dos cálculos para o YCu, argumentando que este composto e o LaAg são isoestruturais e possuem uma estrutura eletrônica semelhante. Reforçando esta consideração, as medidas de suscetibilidade magnética (WEI 72) e de calor específico (PIE 68) do YAg revelaram, pela proximidade dos valores de  $n(E_F)$  obtidos a partir dessas medidas, além de um baixo valor para esta grandeza o fato de que a interação elétron-elétron é pouco importante nestes compostos. Portanto, se considerarmos o deslocamento do fator  $g$ ,  $\Delta g$ , dado por

$$\Delta g = J_{\text{eff}}^s \chi^s / g_e \mu_B^2 + J_{\text{eff}}^d \chi^d / g_e \mu_B^2 \quad (5.6)$$

sendo  $J_{\text{eff}}^s$  e  $J_{\text{eff}}^d$  respectivamente, os parâmetros efetivos de acoplamento dos elétrons  $s$  e  $d$  com os elétrons  $f$  da terra rara, dados pelas equações (4.3.12) e (4.3.13) deste trabalho. Para o composto GdAg, o primeiro termo de (5.6) está engarrafado e, portanto, é aproximadamente nulo (WEI 73), então a expressão para o  $\Delta g$  se resume a:

$$\Delta g(\text{GdAg}) \approx J_{\text{eff}}^d \chi^d / g_e \mu_B^2 \quad (5.7)$$

Ao aumentarmos a concentração de elétrons de condução (colocando In em lugar de Ag), considerando-se uma estrutura de banda rígida, espera-se então, como consequência do argumento (2) acima,

que a suscetibilidade magnética dos elétrons  $\underline{d}$ ,  $\chi^d (\propto N(E_F))$ , aumenta já que o nível de Fermi se desloca na direção do pico na densidade de estados. O aumento, em valor absoluto do  $\Delta g$ , pode ser observado pelos dados experimentais representados na figura (13). Embora esta variação seja pequena, é bom observar que ela é resultado da concorrência entre o efeito descrito acima e àquele devido ao engarrafamento, este último ocorrendo no sentido oposto, ou seja, tendendo a fazer  $\Delta g$  mais positivo com o aumento da contribuição dos elétrons  $\underline{s}$  (WEI 73).

É interessante observar que os valores do fator  $g$  dos compostos binários GdAg e GdCu coincidem (tabela 1), dentro dos limites de erro experimental, o que indica que a contribuição dos elétrons de condução de caracter  $\underline{d}$  ao valor do deslocamento do fator  $g$  desses compostos, é pouco sensível quando passamos de um sistema com um metal 3d para outro 4d.

Nossos resultados de RPE dos compostos GdAg e GdCu, comparados com aqueles de Burzu e Urzo (BUR 72) coincidem no valor do fator  $g$ , dentro dos limites de erro experimental, mas diferem no valor da inclinação da reta largura de linha versus temperatura. Esta discrepância pode talvez ser explicada pelo fato de que o trabalho daqueles autores ter sido realizado em amostras pulverizadas e portanto, estamos inclinados a atribuir aquela diferença a algumas mudanças irreversíveis dos compostos durante a pulverização, à oxidação (lembramos que esses compostos são bastante ativos quimicamente), ou a efeitos instrumentais associados aos fatores de desmagnetização das diferentes formas de grãos contidos nas amostras metálicas pulverizadas. Outra possível fonte de divergência está no uso, por aque

les autores, de um método gráfico devido a Peter et al. (PET 62), na análise de espectros de RPE, ao passo que os nossos são ajustados por computador.

## 6 - CONCLUSÃO

Neste trabalho, além da apresentação dos resultados dos parâmetros de RPE dos compostos da família de intermetálicos  $GdAg_{1-x}In_x$ , para  $x$  variando entre zero e um, discute-se a possibilidade da existência de um efeito de banda, no deslocamento do fator  $g$ , desses compostos, superior àquele devido a dinâmica de spins. Este ponto é bastante importante já que o reduzido número de trabalhos publicados com medidas de RPE em sistemas concentrados revela, de certa forma, a inversão de importâncias atribuídos aos efeitos acima mencionados.

A consideração (3) do capítulo anterior, quanto a posição do nível de Fermi do composto  $GdAg$ , implica, segundo o mesmo argumento, no reduzido valor do  $\Delta g$  deste composto. A figura (13) sugere que se substituirmos  $Ag$  por  $Pd$ , ou seja, se reduzirmos ainda mais a concentração dos elétrons de condução no nível de Fermi, por fórmula unitária, o  $\Delta g$  tenderia a valores próximos de zero, para pouca concentração de Paládio. Nas amostras de maiores concentrações deste elemento, o  $\Delta g$  tende para grandes valores negativos, devido a forte suscetibilidade magnética  $\chi^d$ , dos elétrons de condução de carácter  $d$  deste elemento. Medidas preliminares feitas nos compostos  $GdAg_{0,9}Pd_{0,1}$  e  $GdAg_{0,8}Pd_{0,2}$ , sugerem o comportamento previsto.

Outro ponto bastante relevante, a meu ver, é aquele relativo ao fator de mistura A/B (praticamente proporcional àquele definido no texto como C) entre as curvas de absorção e dispersão do espectro de ressonância. A figura (10) revela um comportamento, tanto nos compostos ferromagnéticos como nos an

tiferros, que contradiz aquele geralmente observado pela literatura corrente, ou seja, que ele independe da temperatura da amostra. Tal fato se deve, possivelmente, aos processos de análise utilizados já que, de um modo geral, é utilizado um processo gráfico. O comportamento do parâmetro A/B a temperaturas próximas e abaixo de  $T_C$  e/ ou  $T_N$  nos sugere também uma melhor investigação quanto aos diferentes comportamentos daquele parâmetro, observados nos compostos ferro e antiferromagnéticos. (fig. 10).

Tabela 1

Composto	$T_p (^{\circ}K)$	$DH_o (G)$	$\frac{DH}{T}(G^{\circ}K^{-1})$ exp.	$\frac{DH}{T}(G^{\circ}K^{-1})$ calc.	g
GdAg	-82 <sup>1</sup>	270±20	2.5±0.1	0.8±2.0	1.986± 0.005
GdAg <sub>0.9</sub> In <sub>0.1</sub>	-28 <sup>1</sup>	370±40	2.5±0.1	1.5±1.5	1.984± 0.003
GdAg <sub>0.8</sub> In <sub>0.2</sub>	41 <sup>2</sup>	120±20	3.1±0.1	5.3±1.5	1.977± 0.003
GdAg <sub>0.7</sub> In <sub>0.3</sub>	77 <sup>2</sup>	-32±20	3.4±0.1	6.1±1.5	1.976± 0.003
GdAg <sub>0.6</sub> In <sub>0.4</sub>	113 <sup>3</sup>	-88±20	3.1±0.1	4.6±1.5	1.978± 0.003
GdAg <sub>0.4</sub> In <sub>0.6</sub>	120 <sup>3</sup>	-70±25	2.4±0.1	6.8±1.5	1.975± 0.003
GdIn	-66 <sup>1</sup>	700±60	1.0±0.1	6.1±1.5	1.976± 0.003
GdCu	-66 <sup>4</sup>	260±20	3.6±0.1	2.4±1.5	1.982± 0.004

<sup>1</sup>Sekisawa e Yasukochi (SEK 66)

<sup>2</sup>este trabalho

<sup>3</sup>derivado assumindo a dependencia Curie-Weiss para o g aparente

<sup>4</sup>Burzo et al. (BUR 72)

Tabela 2

composto	$T_C^1$ (°K)	$T_{DHmin}$ (°K)	$T_{DHmin}/T_C$
GdAg <sub>0.8</sub> In <sub>0.2</sub>	40	120	2.95
GdAg <sub>0.7</sub> In <sub>0.3</sub>	72	133	1.83
GdAg <sub>0.6</sub> In <sub>0.4</sub>	97	153	1.57
GdAg <sub>0.4</sub> In <sub>0.6</sub>	119	180	1.51

<sup>1</sup> Sekisawa e Yasukochi (SEK 66); para  $x=0.4$  e  $x=0.6$ , o valor de  $T_C$  foi extrapolado.

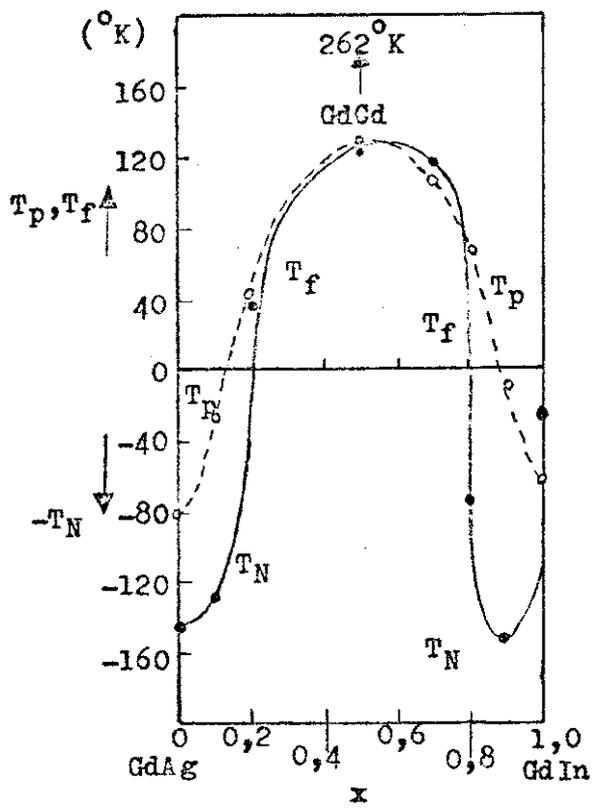


Fig. 1

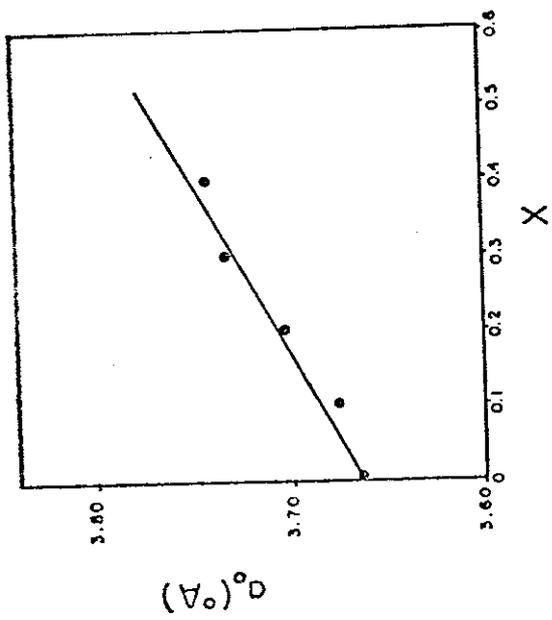


Fig. 2

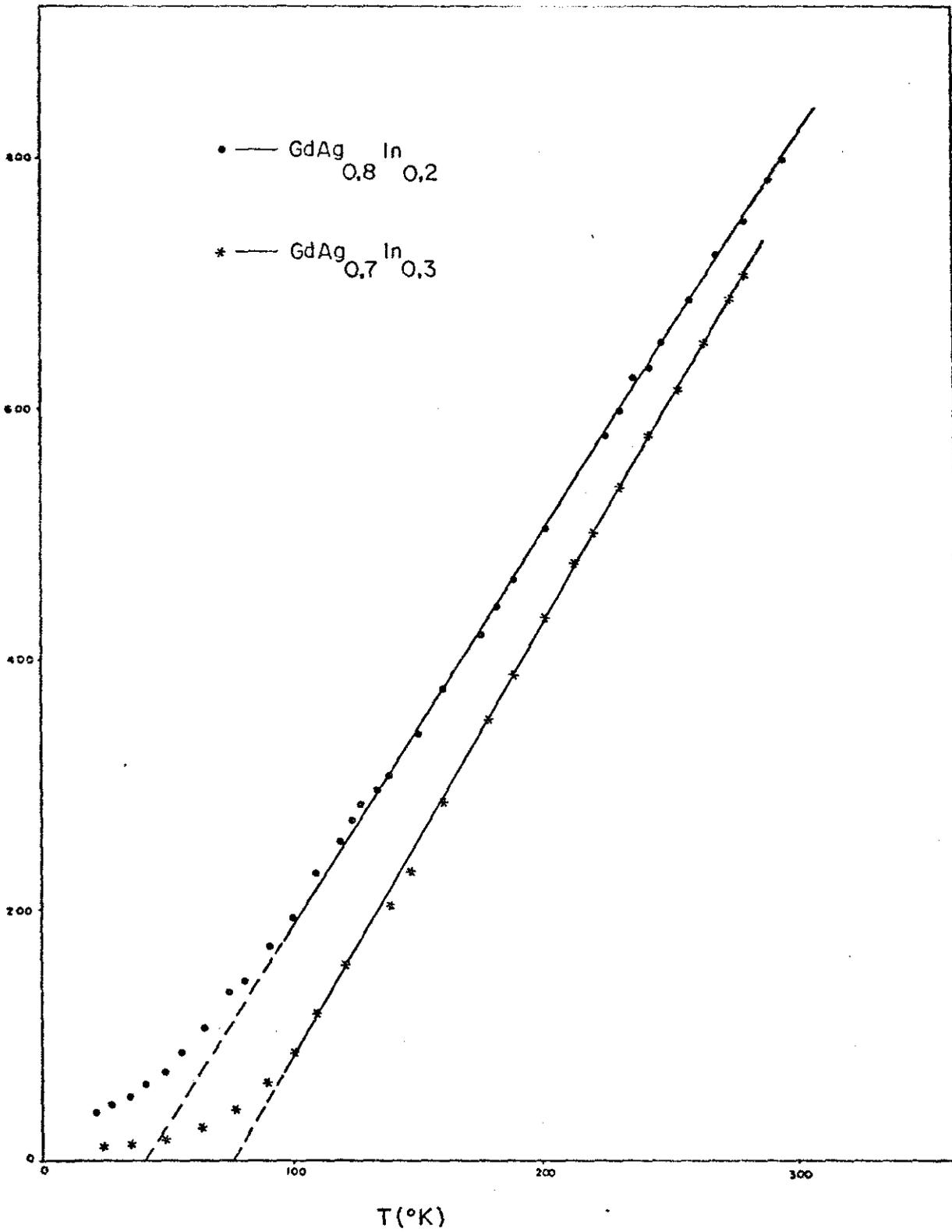


Fig. 3

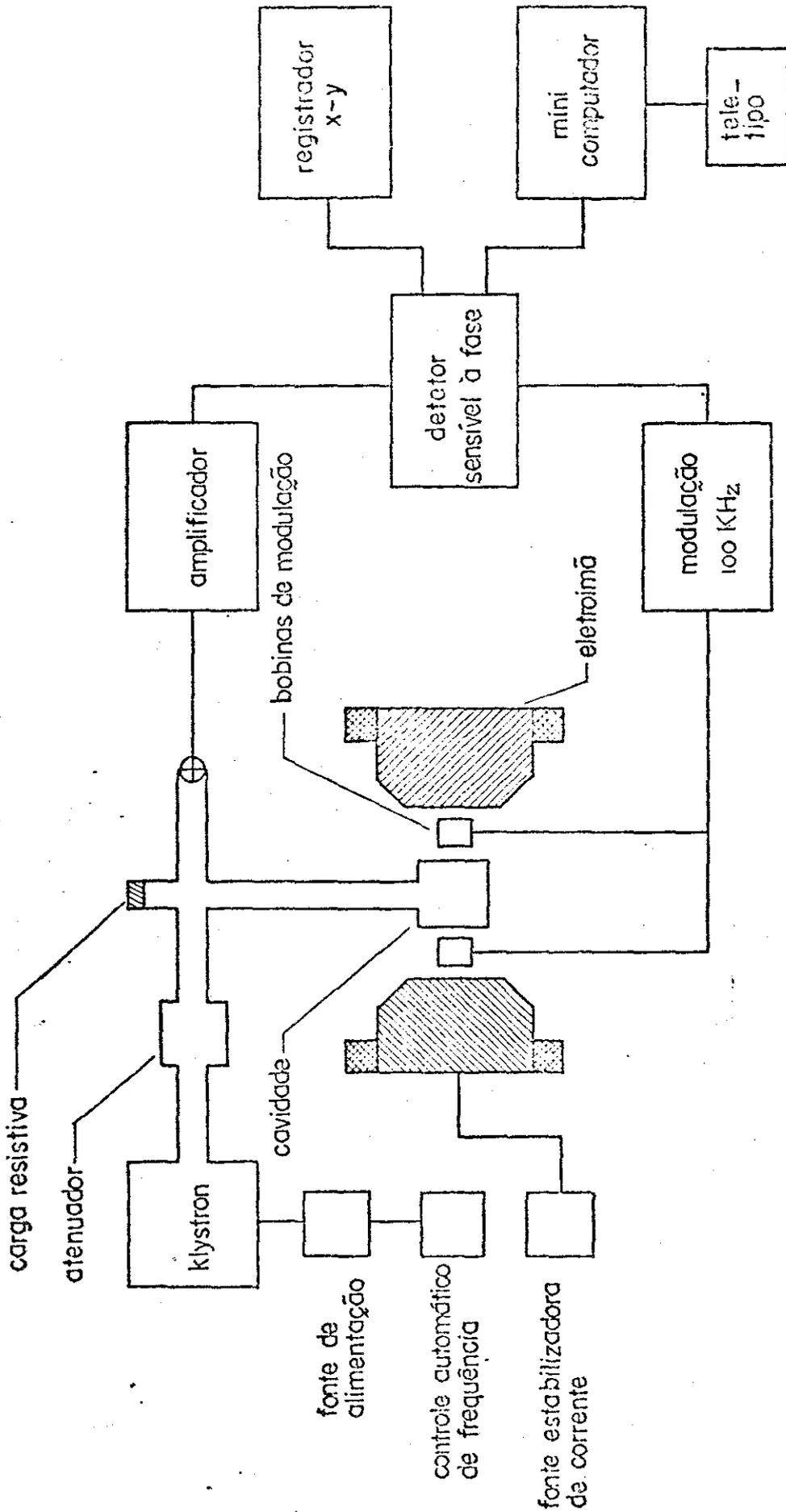


fig. 4—diagrama de bloco do espectrometro de RPE

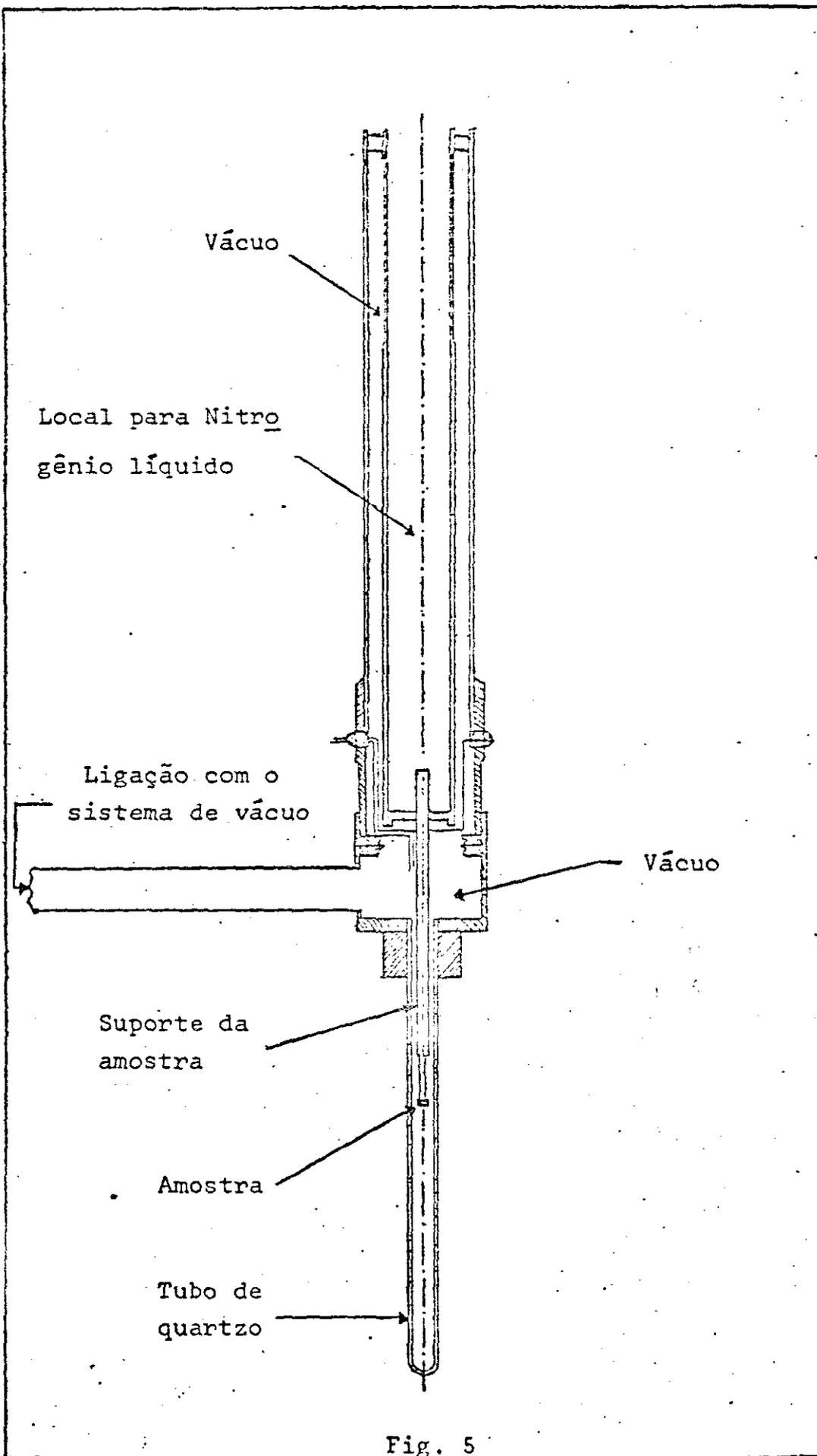
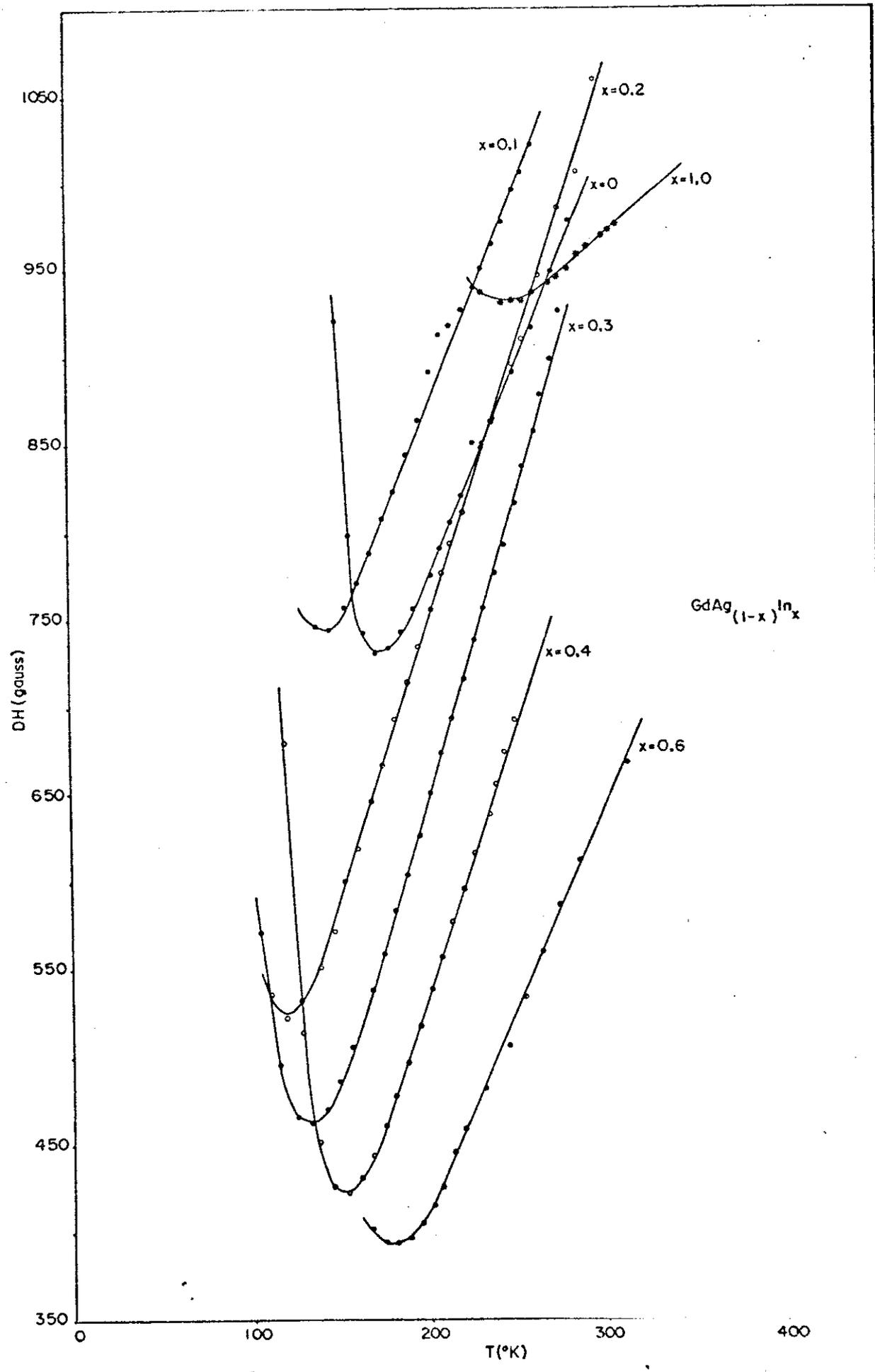


Fig. 5



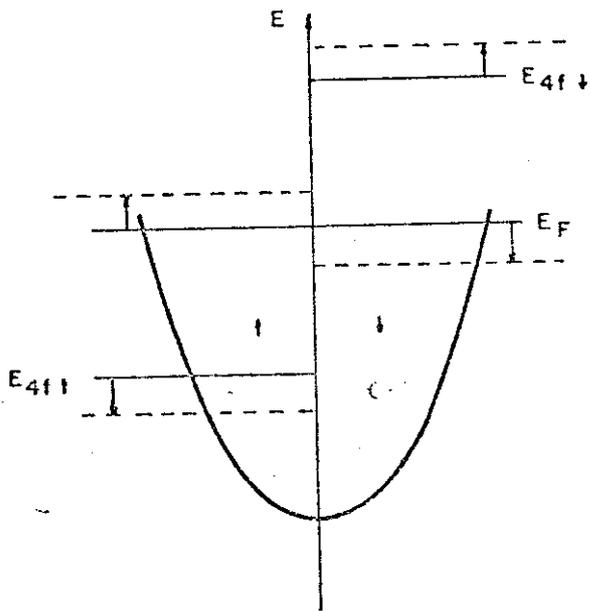


FIG. 7

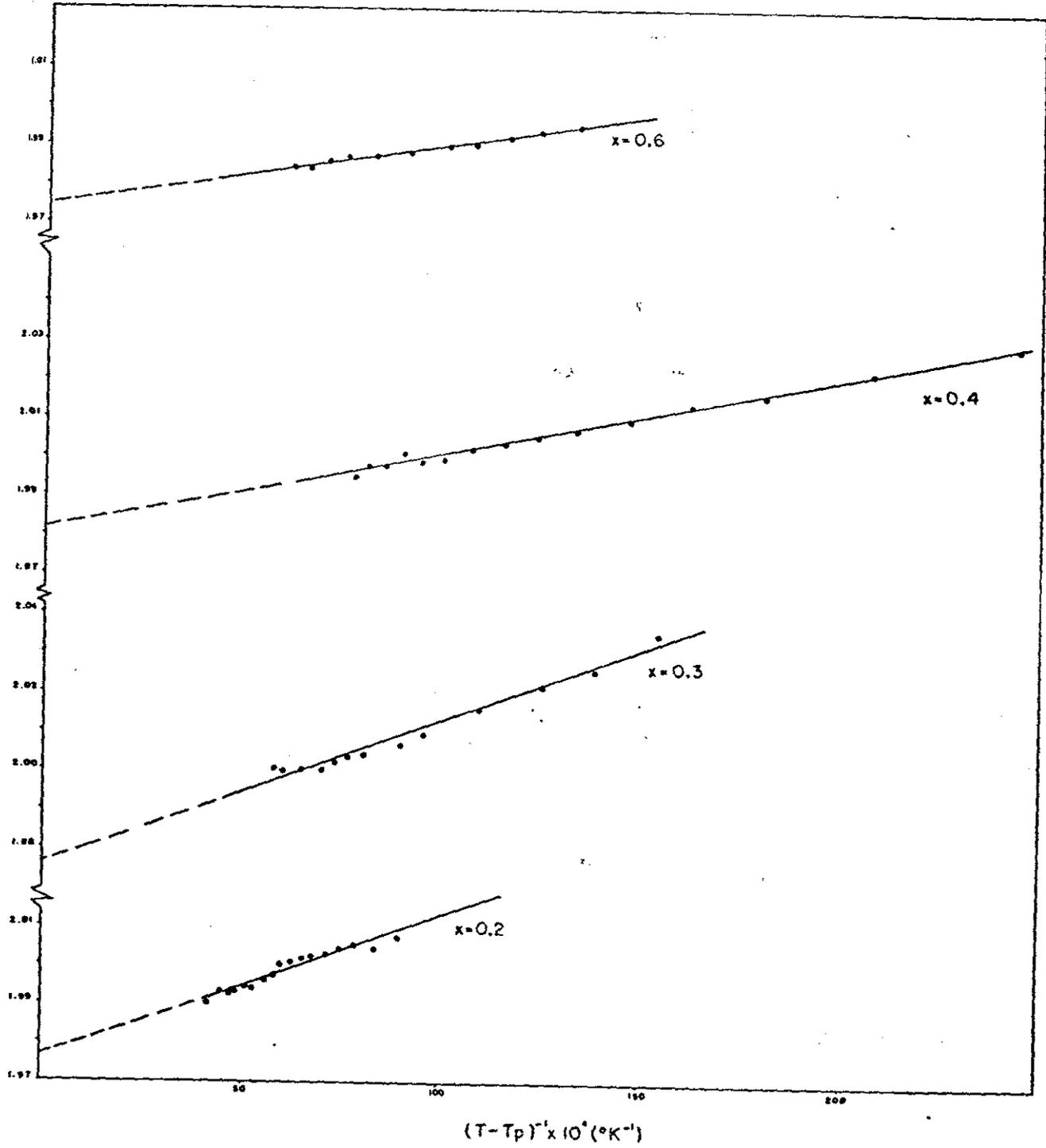


Fig. 8

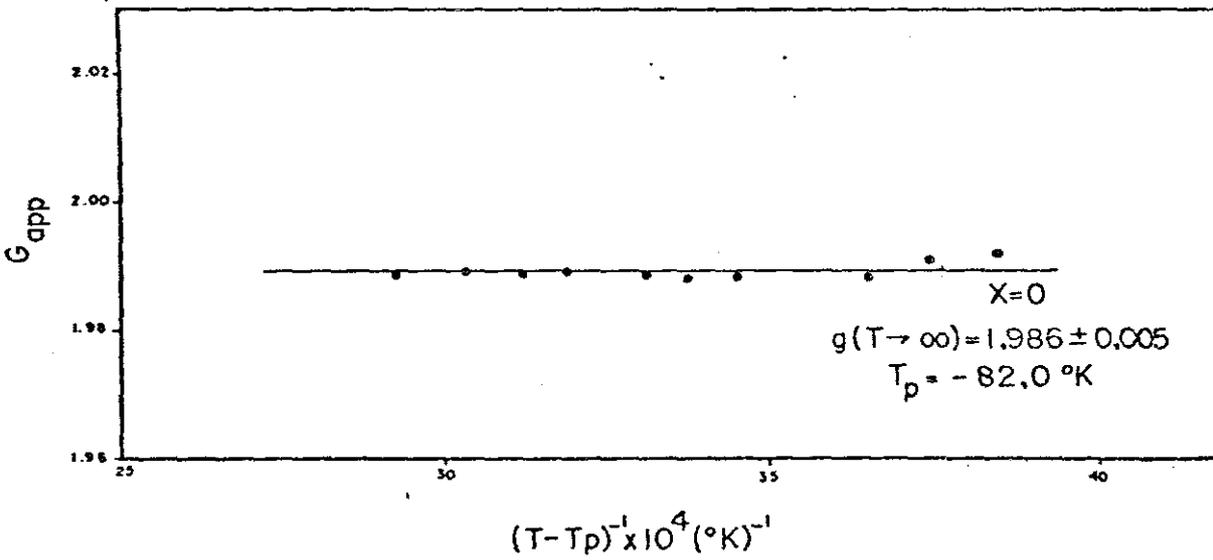
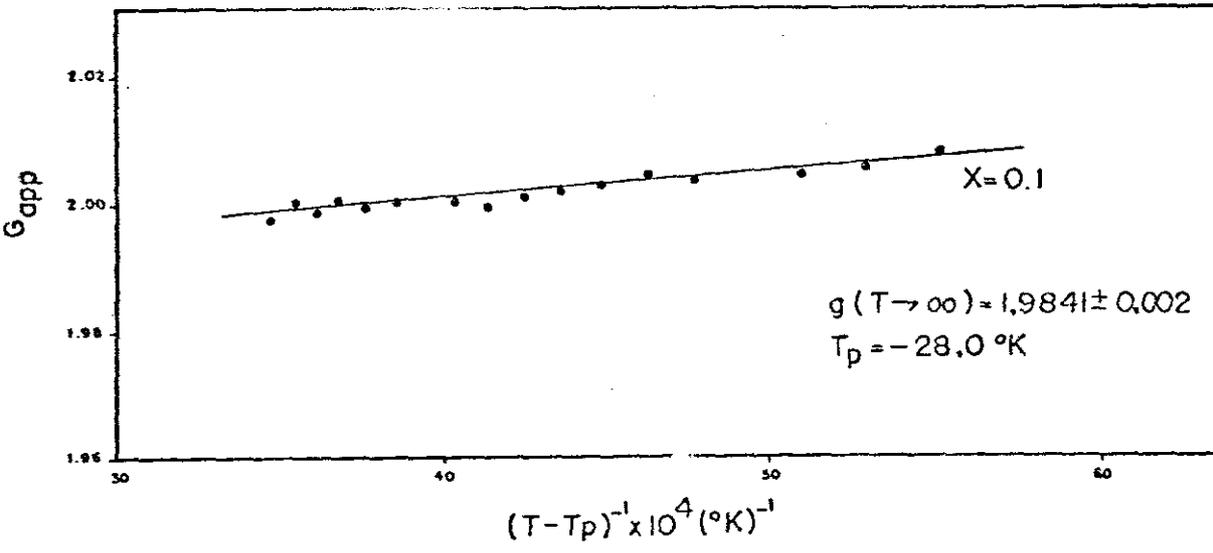


Fig. 9

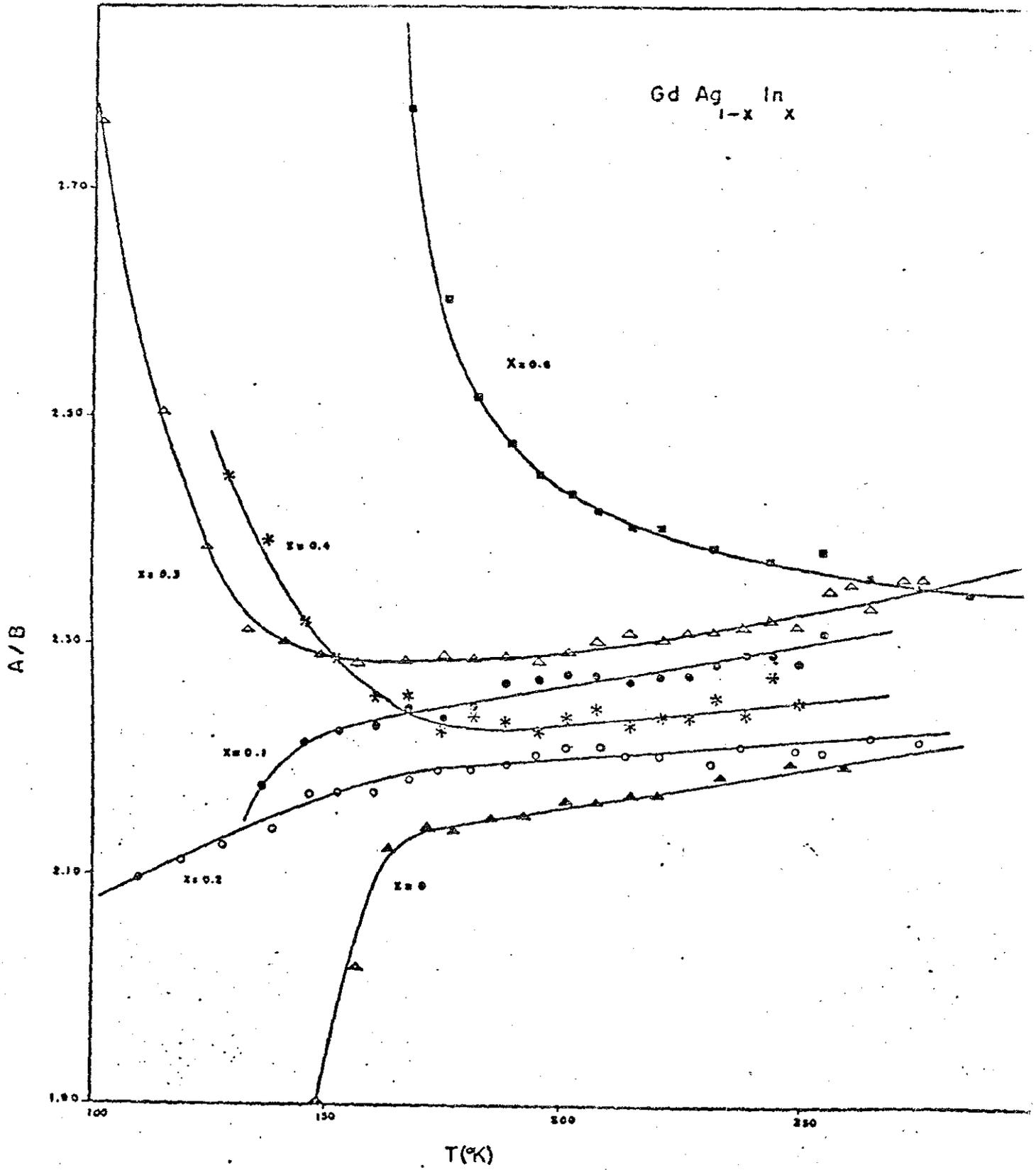


Fig. 10

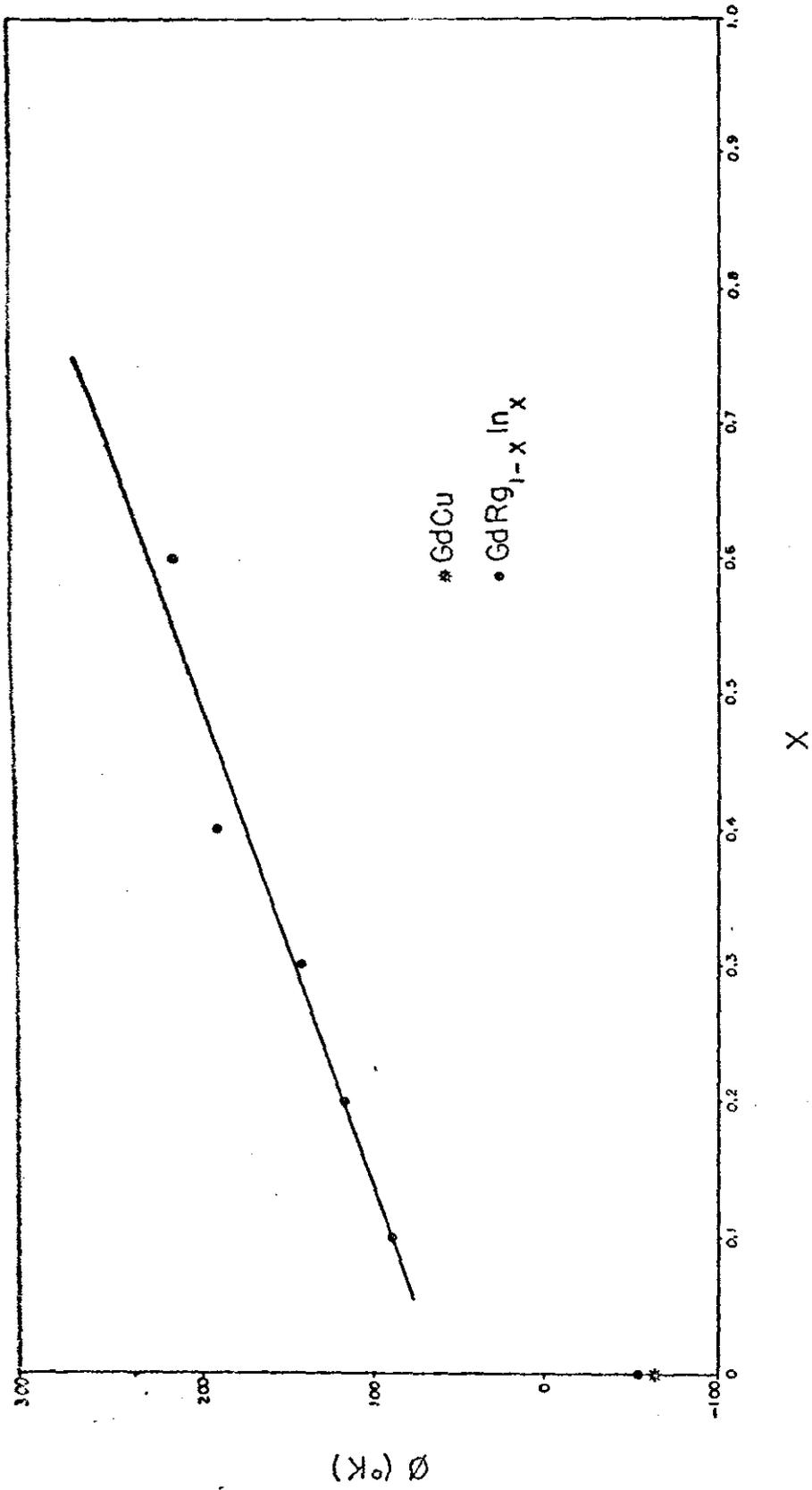


Fig. II

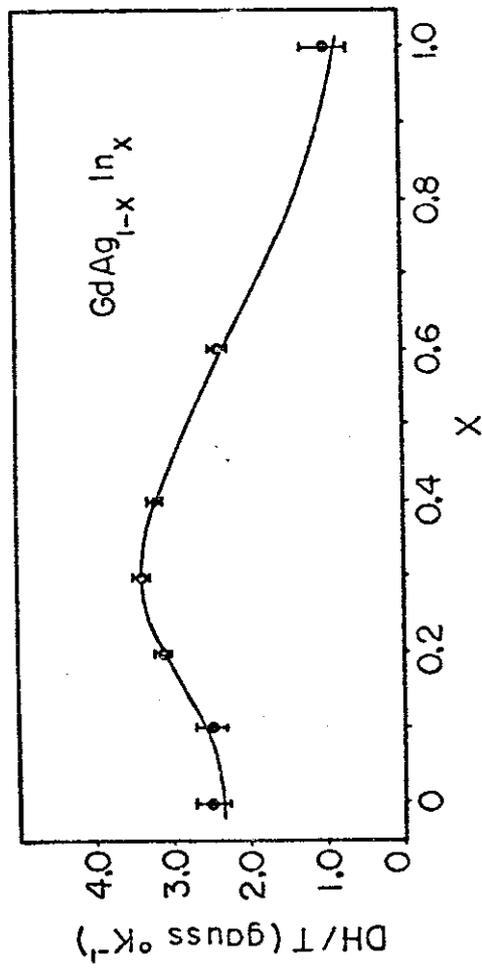


Fig. 12

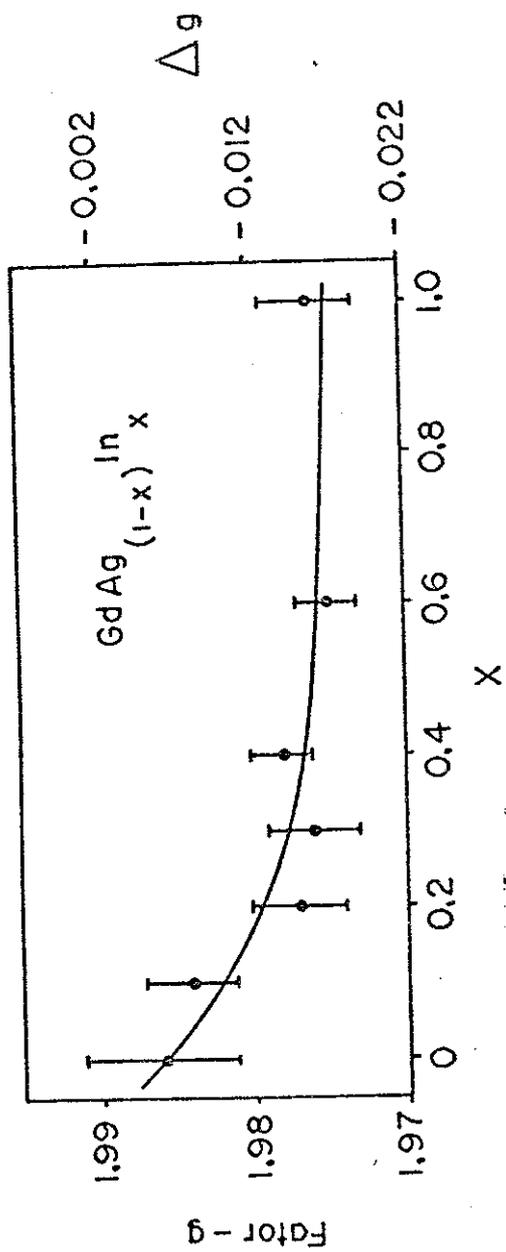


Fig. 13

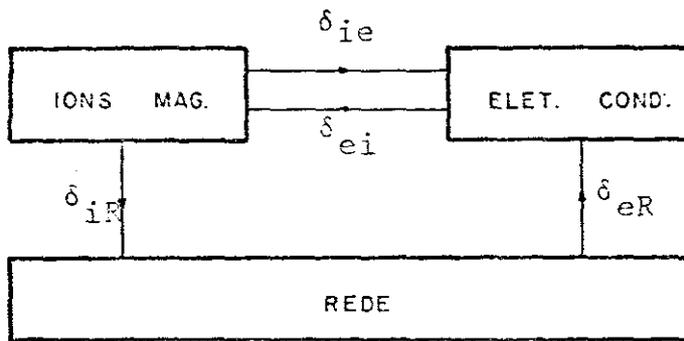


FIG. 14

LEGENDAS DAS FIGURAS

Fig. 1 - Temperatura de Néel  $T_N$ , a temperatura ferromagnética de Curie  $T_f$  e a temperatura paramagnética de Curie  $T_p$  dos compostos  $GdAg_{1-x}In_x$  versus a proporção  $x$ . (SEK 66).

Fig. 2 - Parâmetros de rede dos compostos intermetálicos  $GdAg_{1-x}In_x$  versus concentração  $x$ .

Fig. 3 - Inverso da susceptibilidade magnética dos compostos  $GdAg_{0,8}In_{0,2}$  e  $GdAg_{0,7}In_{0,3}$  versus temperatura.

Fig. 4 - Diagrama de bloco do sistema experimental utilizado neste trabalho.

Fig. 5 - Diagrama do criostato de temperatura variável utilizado do (77°K - 420°K) (cópia fornecida pelo Prof. R.P.A. Muniz).

Fig. 6 - Largura da linha de absorção a meia altura do pico, versus temperatura, dos compostos intermetálicos  $GdAg_{1-x}In_x$ .

Fig. 7 - Efeito de mistura interbanda.

Fig. 8 - Fator  $g$  aparente versus  $(T - T_p)^{-1}$  dos compostos  $GdAg_{1-x}In_x$  para  $x = 0,2; 0,3; 0,4; 0,6$ .

Fig. 9 - Fator  $g$  aparente versus  $(T - T_p)^{-1}$  dos compostos  $GdAg$  e  $GdAg_{0,9}In_{0,1}$ .

Fig. 10 - Razão entre o máximo e mínimo (A/B) da curva de ressonância, versus temperatura, dos compostos  $GdAg_{1-x}In_x$ .

Fig. 11 - Parâmetro  $\phi$ , definido pela equação (5.4) versus concentração  $x$ , dos compostos  $GdAg_{1-x}In_x$ . O (\*) se refere ao binário GdCu.

Fig. 12 - Coeficiente angular da reta  $DH(T)$ , na região paramagnética, versus temperatura, dos compostos intermetálicos  $GdAg_{1-x}In_x$ .

Fig. 13 - Fator  $g$  do íon do gadolínio, versus concentração  $x$ , nos compostos  $GdAg_{1-x}In_x$ .

Fig. 14 - Formas de relaxação.

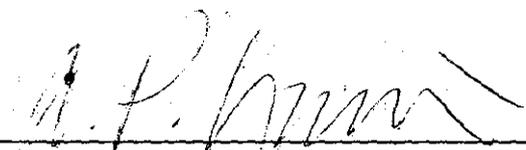
R E F E R Ê N C I A S

- (ALF 66) Alfieri, G.T., Banks, E., and Kanematsu, K., J. App. Phys. 37, 3, 1254 (1966)
- (BEL 72) Belakhovsky, M., Pierre, J., and Ray, D.K., Phys. Rev. B6, 939 (1972)
- (BLO 46) Bloch, F., Phys. Rev., 70, 460 (1946)
- (BUR 72) Burzo, E., Urzu, I., and Pierre, J. Phys. Stat. Sol. 51, 463 (1972)
- (BUS 72) Buschow, K.H.J., Van Stapele, R.P., Weimann, G. and Elschner, B., Sol. Stat. Comm., 11, 871 (1972)
- (BAK 62) Baker, J.M. and Willians, F.I.B., Proc. Roy. Soc. A 267, 283 (1962)
- (COT 68) Cottet, H., Donzé, P., Dupraz, J., Giovannini, B. and Peter, M.Z., Angew. Phys. 24, 249 (1968)
- (DAY 73) Davidov, D., Maki, K., Orbach, R., Rettori, C. and Chock, E.P., Sol. Stat. Comm., 12, 621 (1973)
- (DYS 55) Dyson, F.J., Phys. Rev. 98, 2, 349 (1955)
- (FEH 54) Feher, G., and Kip, A.F., Phys. Rev. 98, 337 (1954)
- (GOM 72) Gomes, A.A., Guimarães, A.P., and Iannarella, L., J. Phys. C, 5L, 99 (1972)
- (GOM 75) Troper, A., Silva, X.A., Guimarães, A.P., and Gomes, A.A., J. Phys. F, 5, (1975)
- (GOS 67) Gossard, A.C., Heeger, A.J., and Wernick, J.H., J. Appl. Phys., 3, 1251 (1967)
- (GOU 73) Gourdon, J.C., Vigouroux, B., and Pescia, J., Phys. Lett., 45A, n° 1 (1973)
- (GRI 52) Griswold, A., Kip, A.F., and Kittel, C., Phys. Rev. 88, 951 (1952)

- (GUI 75) Guimarães, A.P., Larica, C., and Vanoni, W., a ser pu  
blicado no J. Mag. Res.
- (HAS 59) Hasegawa, H., Prog. Theor. Phys., 21, 483 (1959)
- (INT 62) International Tables of X-Ray Cristallography, vol.III  
pp. 46 (1962)
- (KAP 63) Kaplan, T.A., Lyons, D.H., Phys. Rev., 129, 2072 (1963)
- (KIT 68) Kittel, C., Introduction to Solid State Physics, 3<sup>o</sup> ed.  
(1968)
- (KOI 64) Koide, S., and Peter, M., Rev. Mod. Phys., 36, 160(1964)
- (KON 62) Kondo, J., Prog. Theor. Phys. (Kyoto) 28, 846 (1962)
- (KOR 50) Korringa, J., Physica 26, 601 (1950)
- (MAT 65) Mattis, D.C., The Theory of Magnetism - ed. Harper and  
Row, New York (1965)
- (MOR 63) Morya, T., J. Phys. Soc. Japan, 18, 516 (1963)
- (ORB 74) Orbach, R., Peter, M., and Shaltiel, D., Arch. des  
Sciences 26, fasc. 2 and 3, 141 (1974)
- (POP 71) Popplewell, J., Charles, S.W., and Bates, P.A.,  
J. Phys. (Paris), Collg. (1)(Pt 1), C1-567 (1971)
- (PET 62) Peter, M., Shaltiel, D., Wernick, J.H., Willians, H.J.,  
Mock, J.B., and Sherwood, R.C., Phys. Rev., 126, 1395  
(1962)
- (REI 67) Reitz, J.R., and Milford, F.J., Foundations of Electro  
magnetic Theory - Addison Wesley (1967)
- (SAK 73) Sakurai, J., Kubo, Y., Kondo, T., Pierre, J., and Ber  
taut, E.F., J. Phys. Chem. Sol. 34, 1305 (1973)
- (SAL 71) Salamon, M.B., Phys. Rev. Lett. 26, 704 (1971)
- (SEK 66) Sekisawa, K., and Yasukoschi, K., J. Phys. Soc. Japan  
21, 684 (1966)

- (SHA 64) Shaltiel, D., Wernick, J.H., Willians, H.J., and Peter M., Phys. Rev. 135A, 1346 (1964)
- (TAY 68) Taylor, R.H., PhD Thesis (1968)
- (WAG 58) Wagsness, R.k., Phys. Rev. 111, 813 (1958)
- (WAL 73) Wallace, W.E., Rare Earth Intermetallics - Academic Press (1973)
- (WAT 66) Watson, R.E., and Freeman, A.J., Phys. Rev. 152, 566 (1966)
- (WAT 69) Watson, R.E., and Freeman, A.J., Phys. Rev. 178, 725 (1959)
- (WAT 65) Watson, R.E., Koide, S., Peter, M., and Freeman, A.J., Phys. Rev. 139, 167A (1965)
- (WES 67) Westbrook, J.H., Intermetallic Compounds (1967)
- (WEI 72) Weimann, G., Elschner, B., Buschow, K.H.J., and Van Stapele, R.P., Sol. Stat. Comm. 11, 871 (1972)
- (WEI 73) Weimann, G., Bopp, P.H., Elschner, B., Int. J. Mag., 5, 1 (1973)
- (WIJ 68) De Wijn, H.W., Buschow, K.H.J., and Van Diepen, Phys. Stat. Sol. 39, 759 (1968)
- (ZAV 45) Zavoisky, E., J. Phys. USSR, 9, 211 (1945)
- (ZEN 51) Zener, C., Phys. Rev. 96, 99 (1951)
- (ZIT 73) Zitkova, J., Wilcox, Phys. Rev. B7, 3203 (1973)

Tese apresentada ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, fazendo parte da Banca Examinadora os seguintes professores:



(Presidente)

