

Wilson Vanoni

RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA DOS
COMPOSTOS INTERMETÁLICOS $GdAl_2-GdCo_2$

Tese de

MESTRADO

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

Rio de Janeiro, Brasil

- 1978 -

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Alberto Passos Guimarães Filho, Orientador desta Tese, pela sugestão do tema e valiosos ensinamentos.

Ao Professor Jacques A. Danon, pelo constante incentivo.

Ao Professor Ramiro de Porto Alegre Muniz, por ter-me iniciado neste verdadeiro artesanato que é o trabalho de laboratório, por sua humanidade, amizade e apoio.

Ao Carlos Larica Filho, pelo espírito de equipe e participação em diversos aspectos deste trabalho.

A Marcos Fonseca Elias, pela prestimosa colaboração.

Ao Professor Ximenes A. da Silva, pelas valiosas sugestões e críticas.

Ao Professor Rubens Torres Carrilho e sua Equipe do Laboratório de Instrumentação Científica do CBPF, pela expressiva ajuda.

Ao Professor Augusto Baptista, do Instituto de Engenharia Nuclear (IEN), por sua significativa colaboração na análise cristalográfica.

A Luiz Reis, pelo apoio permanente na Divisão de Computação do CBPF.

À desenhista Maria da Conceição F. Silveira, pelo excelente desempenho na confecção dos gráficos.

À Helena de Souza Ciccarino, pela ótima apresentação datilográfica deste trabalho.

À Henir Lucia M. Vanoni, pela amizade e permanente incentivo.

Ao Centro Latino Americano de Física (CLAF), por todo o apoio recebido.

Ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, que contribuiu para a minha formação científica.

RESUMO

Neste trabalho estudou-se o sistema $Gd(Al_{1-x}Co_x)_2$ ($0 \leq x \leq 0.25$) através da Ressonância Paramagnética Eletrônica do Gd. Realizaram-se as medidas de R.P.E. em banda-x com amostras em pó na região de temperatura compreendida entre 100K e 400K. As amostras foram preparadas num forno de arco e recozidas a $850^\circ C$ durante 100 horas. A estrutura cristalina, examinada por difração de raio-X, é do tipo $MgCu_2$ (fase Laves) e o parâmetro de rede em função da concentração evidencia a lei de Vegard.

A partir da análise dos espectros de R.P.E. concluiu-se que a largura de linha DH em função da temperatura para cada valor fixo de x segue a lei de Korríngá. O resultado mais característico deste trabalho foi a variação da inclinação da largura de linha $\partial(\partial H)/\partial T$; no regime paramagnético, a inclinação variou de $(2,65 \pm 0,02)$ Gauss K^{-1} para $GdAl_2$ até $(8,80 \pm 0,02)$ Gauss K^{-1} .

A variação das inclinações ($\partial(\partial H)/\partial T$) foi interpretada em função de mecanismos de relaxação afetados pela substituição de Al por Co. Na tese discutiu-se também o problema da determinação da posição da linha de ressonância e do interesse desta informação em função de x. Resultados parciais de deslocamentos dos g foram também analisados em termos de mecanismos de relaxação.

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
DEDICATÓRIA	ii
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	iv
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	viii
<u>CAPÍTULO I</u> - INTRODUÇÃO	1
<u>CAPÍTULO II</u> - RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA EM METAIS	2
2.1 - DISCUSSÃO DO 'FENÔMENO'	2
2.2 - TEORIA MACROSCÓPICA DA RELAXAÇÃO DO SPIN	7
2.3 - SISTEMAS METÁLICOS	14
2.4 - R.P.E. EM SISTEMAS METÁLICOS	19
<u>CAPÍTULO III</u> - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	24
3.1 - INSTRUMENTAÇÃO DE RESSONÂNCIA E PROCESSOS DE MEDIDA....	24
3.1.1 - Espectrômetro de R.P.E.	24
3.1.2 - Calibração de Campo	28
3.1.3 - Criostato e Controle de Temperatura	28
3.2 - PREPARAÇÃO DOS COMPOSTOS	29
3.2.1 - Fusão	29
3.2.2 - Tratamento Térmico	30
3.2.3 - Determinação das Estruturas	30
3.3 - RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA NOS COMPOSTOS INTERMETÁ - LICOS	35
3.4 - TRATAMENTO NUMÉRICO DOS DADOS	36

3.5 - MEDIDAS EM SISTEMAS CONCENTRADOS DE SPINS	39
<u>CAPÍTULO IV</u> - RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO	44
4.1 - APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS	44
4.1.1 - Fator g	44
4.1.2 - Largura de Linha	49
4.1.3 - Suscetibilidade	53
4.1.4 - Fator de Mistura entre as Curvas de Dispersão e Absorção	53
4.2 - COMPARAÇÃO COM OUTROS SISTEMAS	56
4.3 - CONCLUSÃO	59
<u>REFERÊNCIAS</u>	61

LISTA DE FIGURAS

<u>Fig.</u>	<u>Pág.</u>
2.2.1 - Formas de linha do sinal de absorção e dispersão e suas derivadas primeiras para as linhas Gaussiana e Lorentziana	15
2.4.1 - Diagrama das taxas de relaxação	20
3.1.1.1 - Diagrama de bloco do espectrômetro de R.P.E.	25
3.1.1.2 - Corrente no detector como função no campo magnético H	27
3.2.3.1 - Variação do parâmetro de rede (a_0) versus concentração (X)	33
3.3.1 - Espectros de R.P.E. de $GdAl_{1,90}Co_{0,10}$ na região paramagnética	37
4.1.1 - Variação da largura de linha (DH) versus temperatura (T)	45
4.1.1.1 - Variação do fator g devido à concentração de Co no composto $Gd(Al_{1-x}Co_x)_2$	48
4.1.2.1 - Variação da inclinação da largura de linha DH' versus temperatura (T)	50
4.1.2.2 - Variação da largura de linha extrapolada (DH_0) versus concentração (X)	52
4.1.2.3 - Variação da largura mínima DH_{min} versus concentração (X)	54
4.1.2.4 - Variação da temperatura mínima ($T_{DH_{min}}$) versus concentração (X)	55
4.1.4.1 - Variação da razão A/B versus temperatura (T)	57

LISTA DE TABELAS

<u>Tab.</u>	<u>Pág.</u>
3.2.3.1 - Medidas de R.P.E. no Sistema $Gd(A_{1-x}Co_x)_2$	34
4.1.1.1 - Medidas de R.P.E. no sistema $Gd(A_{1-x}M_x)_2$, $M \equiv Ni$ e Fe	46

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

A ressonância paramagnética das impurezas magnéticas em metais fornece informações sobre a interação entre estas impurezas e os elétrons de condução.

O primeiro estudo sobre impurezas magnéticas em sistemas metálicos, usando a técnica de ressonância paramagnética eletrônica, foi realizado por Peter *et al.* (1967). Na literatura a maior parte dos trabalhos existentes sobre ressonância refere-se a sistemas metálicos diluídos: sistemas nos quais o íon magnético em que se faz a ressonância aparece na liga em concentração da ordem de 0,1%, isto é, em forma de impurezas magnéticas.

O presente trabalho analisa, usando a mesma técnica, o sistema concentrado $Gd(Al_{1-x}Co_x)_2$ com diferentes concentrações de cobalto ($0 \leq x \leq 0,25$) e tem a finalidade de estudar a variação nas taxas de relaxação e outros parâmetros afetados pela presença dos íons 3d: o deslocamento do fator g do íon magnético e o efeito de engarrafamento. Compostos formados pelos metais de transição ferro e níquel foram analisados parcialmente, embora também sejam considerados de interesse neste trabalho.

CAPÍTULO II

RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA EM METAIS

2.1 - DISCUSSÃO DO FENÔMENO

O fenômeno de ressonância paramagnética consiste na absorção ressonante da radiofrequência por transições magnéticas em configurações eletrônicas que apresentam um ou mais elétrons desemparelhados (1).

A energia de interação de um dipolo magnético \vec{m} , colocado numa região de campo magnético estático de intensidade de \vec{H}_0 , é dada pela Hamiltoniana:

$$H = -\vec{m} \cdot \vec{H}_0 = -m_z H_0, \quad (2.1.1)$$

onde m_z é a componente do momento magnético \vec{m} na direção de \vec{H}_0 . Esta relação se aplica às partículas que possuem spin diferente de zero.

No caso de um elétron, o momento magnético e o spin estão associados entre si pela seguinte relação:

$$\vec{m}_e = -g \beta \vec{S}, \quad (2.1.2)$$

sendo g o fator de desdobramento espectroscópico adimensional

RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA EM METAIS

e β , o magneton de Bohr. Para um elétron livre, o fator g é igual a 2,0023. O sinal negativo indica que o momento magnético \vec{m}_e tem sentido oposto ao spin \vec{S} . Na expressão acima, \vec{S} é medido em unidades de \hbar .

Da teoria quântica sabe-se que um spin \vec{S} , quando colocado em um campo magnético $H_0 \vec{z}$, se quantiza segundo esta direção, podendo assumir $2S+1$ autovalores: $S, S-1, \dots, -S$. Para um elétron $S = \frac{1}{2}$, existem dois estados de quantização, $m_S = +\frac{1}{2}$ e $m_S = -\frac{1}{2}$, onde m_S é a projeção de \vec{S} na direção de \vec{H}_0 .

Usando-se as expressões (2.1.1) e (2.1.2), as autoenergias desses dois estados quânticos serão dadas por:

$$E_+ = \frac{1}{2} g \beta H_0 \quad (2.1.3)$$

$$E_- = -\frac{1}{2} g \beta H_0$$

Podem-se induzir transições entre os estados de energia acima, aplicando-se uma perturbação dependente do tempo. A absorção ressonante de energia dar-se-á quando for cumprida a seguinte relação:

$$h\nu = E_+ - E_- = g \beta H_0 \quad (2.1.4)$$

onde ν é a frequência da perturbação aplicada.

A equação (2.1.4) é a condição fundamental de resso-

RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA EM METAIS

nância. Ela expressa a proporcionalidade que há entre o campo magnético e a diferença de energia entre os níveis Zeeman. Conhecidos os valores de ν e H_0 , o fator g do sistema é dado pela seguinte expressão (2):

$$g = h\nu/\beta H \quad (2.1.5)$$

Em ressonância magnética, a perturbação usada é um campo magnético oscilante, aplicado perpendicularmente ao campo magnético estático $H_0\bar{z}$ (3):

$$H(t) = H_1(\cos 2\pi\nu t \bar{x} + \text{sen } 2\pi\nu t \bar{y}) , \quad (2.1.6)$$

onde

$$H_1 \ll H_0 ,$$

sendo

H_1 o campo de radiofrequência.

Seja uma amostra contendo N spins $S = \frac{1}{2}$, interagindo com um campo magnético estático $H_0\bar{z}$ e com o campo magnético oscilante dado pela relação (2.1.6). Devido à componente $H_0\bar{z}$, haverá N_+ spins com $m_s = \frac{1}{2}$ e N_- com $m_s = -\frac{1}{2}$, sendo $N_+ + N_- = N$. A aplicação da componente oscilante (2.1.6) modificará as populações N_+ e N_- desses dois estados, como consequência das transições induzidas.

RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA EM METAIS

A variação da população N_- com o tempo pode ser escrita como:

$$\frac{dN_-}{dt} = N_+P_- - N_-P_+ , \quad (2.1.7)$$

onde P_- e P_+ são respectivamente as probabilidades por unidade de tempo de se induzirem as transições $\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}$ e $-\frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$. Da teoria de perturbação dependente do tempo, sabe-se que estas probabilidades são iguais (4): $P_- = P_+ = P$. Definindo-se a diferença de população como:

$$n = N_- - N_+ , \quad (2.1.8)$$

tem-se:

$$N_- = \frac{1}{2} (N + n) \quad (2.1.9)$$

$$N_+ = \frac{1}{2} (N - n) \quad (2.1.10)$$

e, substituindo-se (2.1.8), (2.1.9) e (2.1.10) em (2.1.7), obtêm-se a seguinte equação diferencial para a diferença de população n :

$$\frac{dn}{dt} = -2Pn$$

uma vez que

$$\frac{dN}{dt} = 0$$

RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA EM METAIS

cuja solução é:

$$\eta(t) = \eta(0) \exp(-2pt) \quad , \quad (2.1.11)$$

onde $\eta(0)$ é o valor de η no instante ($t = 0$) em relação à aplicação da componente magnética oscilante.

A equação (2.1.11) indica que, sob a ação da perturbação (2.1.6), a diferença de população dos dois estados quânticos tende a desaparecer com um tempo médio dado por $\frac{1}{2p}$.

A potência absorvida pela amostra na ressonância pode ser determinada pela relação:

$$\frac{dE}{dt} = PN_{-}h\nu - PN_{+}h\nu = Pnh\nu \quad , \quad (2.1.12)$$

onde $PN_{-}h\nu$ representa a potência absorvida pelos spins que passam do estado E_{-} para o estado excitado E_{+} , e $PN_{+}h\nu$ representa a potência emitida pelos spins que, no mesmo tempo, decaem de E_{+} para E_{-} .

Nota-se que, pelos resultados expressos em (2.1.11) e (2.1.12), a absorção de energia no fenômeno de ressonância magnética só ocorreria durante um certo tempo. Como este não é o fato observado experimentalmente, fica evidente que estas equações não estão completas. Isto ocorre em virtude da não inclusão, nestas equações, de termos que representam interações do sistema de spins com a rede. Estes acoplamentos conduzem a

RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA EM METAIS

processos de dissipação de energia (relaxação) do sistema que impedem o fenômeno de saturação previsto por (2.1.11) e (2.1.12) (5). O mesmo assunto será retomado mais adiante.

2.2 - TEORIA MACROSCÓPICA DA RELAXAÇÃO DE SPIN

Discussão do fenômeno de ressonância em termos de uma visão macroscópica: equação de Bloch.

Em 1946 Bloch (6) propôs um conjunto de equações fenomenológicas para descrever o comportamento da magnetização total de um grande número de spins em presença de um campo de radiofrequência. Estas equações introduzem os tempos de relaxação T_1 e T_2 .

Definindo o tempo de relaxação T_1 a partir de:

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_z - M_0}{T_1} ,$$

onde

$$M_z = M_0 \left[1 - \exp(-t/T_1) \right] \quad (2.2.1)$$

e o tempo de relaxação T_2 a partir de:

$$\frac{dM_x}{dt} = -\frac{M_x}{T_2} ; \quad \frac{dM_y}{dt} = -\frac{M_y}{T_2} , \quad (2.2.2)$$

RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA EM METAIS

sendo:

T_1 = tempo de relaxação longitudinal ou spin-rede;

T_2 = tempo de relaxação transversal ou spin-spin;

M_0 = valor de magnetização quando em equilíbrio com a rede.

Primeiro Comentário

O termo T_2 é diferente de T_1 , o que é justificável, tomando como base o fato de que as relaxações longitudinal e transversal têm origem em mecanismos diferentes. O tempo de relaxação T_2 é em geral muito menor que T_1 ; T_1 está associado com a aproximação do equilíbrio do sistema de spin com a rede, enquanto T_2 relaciona-se com o equilíbrio entre os spins.

As componentes M_x e M_y dependem da fase relativa da precessão dos spins. As mudanças em M_x e M_y não alteram a energia Zeeman total do sistema de spins, ao passo que mudanças em M_z determinam transferência da energia Zeeman do sistema de spins para a rede.

As equações de movimento com os termos de relaxação

RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA EM METAIS

adquirem a seguinte forma:*

$$\left. \begin{aligned} \frac{dM_x}{dt} &= \gamma(M_y H_z - M_z H_y) - \frac{M_x}{T_2} \\ \frac{dM_y}{dt} &= \gamma(M_z H_x - M_x H_z) - \frac{M_y}{T_2} \\ \frac{dM_z}{dt} &= \gamma(M_x H_y - M_y H_x) - \frac{M_z - M_0}{T_1} \end{aligned} \right\} \quad (2.2.3)$$

Segundo Comentário

É a seguinte a interpretação das equações (2.2.3) : as componentes M_x e M_y efetuam um movimento rotatório amor_{tecido} que tende a zero com o tempo de relaxação transversal T_2 , enquanto a componente M_z relaxa para M_0 com o tempo de relaxação longitudinal T_1 .

* Observe-se a compatibilidade entre γ e g :

Em R.P.E. a condição de ressonância é representada por

$$h\nu = g \beta H_0 .$$

Em N.M.R. a condição de ressonância é dada por .

$$\omega = \gamma H_0 .$$

Nestas equações tem-se o fator g , a razão giromagnética γ , o magneton de Bohr β e a constante de Planck h .

Substituindo-se a constante de Planck por seu valor, $h = 2\pi\hbar$, tem-se:

$$\hbar \gamma = g \beta .$$

RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA EM METAIS

Deseja-se ver como os termos de amortecimento afetam a largura e a forma da ressonância. Com este objetivo resolvem-se, simultaneamente, as três equações acima (7) conhecidas como equações de Bloch, fazendo-se $H_x = 2H_1 \cos \omega t$, o que corresponde a uma oscilação linearmente polarizada, a qual é equivalente à soma de dois campos polarizados circularmente, que podem tomar a forma:

Esquerdo	Direito	
$H_x = H_1 \cos \omega t$	$H_x = H_1 \cos \omega t$	} (2.2.4)
$-H_y = -H_1 \sin \omega t$	$H_y = H_1 \sin \omega t$	

Substituindo-se a componente da esquerda em fase na equação (2.2.3), tem-se:

$\frac{dM_x}{dt} = (M_y H_z + M_z H_1 \sin \omega t) - \frac{M_x}{T_2}$	} (2.2.5)
$\frac{dM_y}{dt} = (M_z H_1 \cos \omega t - M_x H_z) - \frac{M_y}{T_2}$	
$\frac{dM_z}{dt} = (-M_x H_1 \sin \omega t - M_y H_1 \cos \omega t) + \frac{M_0 - M_z}{T_1}$	

Considerando-se

RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA EM METAIS

$$\left. \begin{aligned} M^+ &= M_x + iM_y \\ M^- &= M_x - iM_y \end{aligned} \right\} \quad (2.2.6)$$

e ainda

$$\left. \begin{aligned} H^+ &= H_x + iH_y = H_1 \exp(-i\omega t) \\ H^- &= H_x - iH_y = H_1 \exp(i\omega t) \end{aligned} \right\} , \quad (2.2.7)$$

deseja-se obter:

$$\chi^+ = \frac{M^+}{H^+} = \chi' + i\chi'' \quad ; \quad (2.2.8)$$

Substituindo-se, então, (2.2.6) nas duas primeiras equações de (2.2.5); resolvendo-se as expressões de M^+ e M^- e fazendo-se $\omega_0 = \gamma H_z$, obtêm-se:

$$\left. \begin{aligned} M^+ &= \frac{\omega_0 (H_1/H_0) M_z e^{i\omega t}}{\omega_0 - \omega - i/T_2} \\ M^- &= \frac{\omega_0 (H_1/H_0) M_z e^{-i\omega t}}{\omega_0 - \omega + i/T_2} \end{aligned} \right\} \quad (2.2.9)$$

RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA EM METAIS

$$\chi^+ = \frac{M^+}{H^+} = \frac{\gamma M_Z}{\omega_0 - \omega - i/T_2} \quad (2.2.10)$$

Para calcular M_Z , usa-se a terceira equação de (2.2.3), estabelece-se a condição $dM_Z/dt = 0$ e utiliza-se a identidade (8):

$$M_x \operatorname{sen} \omega t + M_y \operatorname{cos} \omega t = \frac{1}{2i} (M^+ e^{i\omega t} - M^- e^{-i\omega t})$$

Obtêm-se, então:

$$\frac{M_0 - M_Z}{T_1} = \omega_0 \left(\frac{H_1}{H_0} \right) \left[\frac{M^+ e^{i\omega t} - M^- e^{-i\omega t}}{2i} \right]$$

Resolvendo-se a expressão para M_Z , tem-se:

$$M_Z = \frac{M_0 \left[(\omega_0 - \omega)^2 + 1/T_2^2 \right]}{(\omega_0 - \omega)^2 + 1/T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \quad (2.2.11)$$

Substituindo-se M_Z em (2.2.10) e separando-se as componentes real e imaginária em (2.2.8), obtêm-se:

$$\chi' = \frac{1/2 \chi_0 \omega_0 T_2^2 (\omega_0 - \omega)}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \quad (2.2.12a)$$

RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA EM METAIS

$$\chi'' = \frac{1/2 \chi_0 \omega_0 T_2}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 - \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \quad , \quad (2.2.12b)$$

onde χ' e χ'' representam a suscetibilidade magnética em fase e fora de fase respectivamente.

Terceiro Comentário

Sendo H_1 o campo de radiofrequência, se $H_1 \rightarrow 0$, mas T_2 for finito, pode-se, então, dizer que T_2 representa um termo de amortecimento. No caso de $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \ll 1$, é possível escrever as equações (2.2.12a) e (2.2.12b) como:

$$\chi' = \frac{1}{2} \chi_0 \omega_0 T_2 \frac{(\omega_0 - \omega) T_2}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2} \quad \left. \vphantom{\chi'} \right\} (2.2.13a)$$

expressão que é representável pela forma: $\frac{x}{1 + x^2}$

$$\chi'' = \frac{1}{2} \chi_0 \omega_0 \frac{T_2}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2} \quad , \quad \left. \vphantom{\chi''} \right\} (2.2.13b)$$

expressão que é representável pela forma: $\frac{1}{1 + x^2}$

RESONÂNCIA PARAMAGNÉTICA EM METAIS

A figura 2.2.1 mostra χ' e χ'' em unidades de $\chi_0 \omega_0 T_2$ versus $(\omega_0 - \omega)T_2$ para as formas de linha Lorentziana e Gaussiana respectivamente, incluindo suas derivadas primeiras. O significado físico de T_2 é evidente. A curva de absorção apresenta seu máximo no ponto $\omega_0 = \omega$; conseqüentemente localizamos a largura de linha da curva de absorção na metade da altura máxima de $\omega_0 - \omega = \Delta\omega_{1/2} = 1/T_2$. Vemos assim que T_2 é a medida do inverso da largura de linha de ressonância. O termo $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2$ é chamado parâmetro de saturação (9), fenômeno que ocorre quando a frequência de precessão γH_1 torna-se maior que a frequência de relaxação do sistema, $1/T$, ou, mais precisamente, $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \geq 1$. A figura 2.2.1 foi feita levando-se em conta que $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \ll 1$.

2.3 - SISTEMAS METÁLICOS

As equações de Bloch, como aparecem em (2.2.3), são aplicáveis a sistemas metálicos contendo uma espécie de impureza magnética (10).

Cottet *et al.* (1968) reescreveram as equações de Bloch com o objetivo de analisar sistemas metálicos contendo duas espécies de spins acoplados — o spin das terras raras e

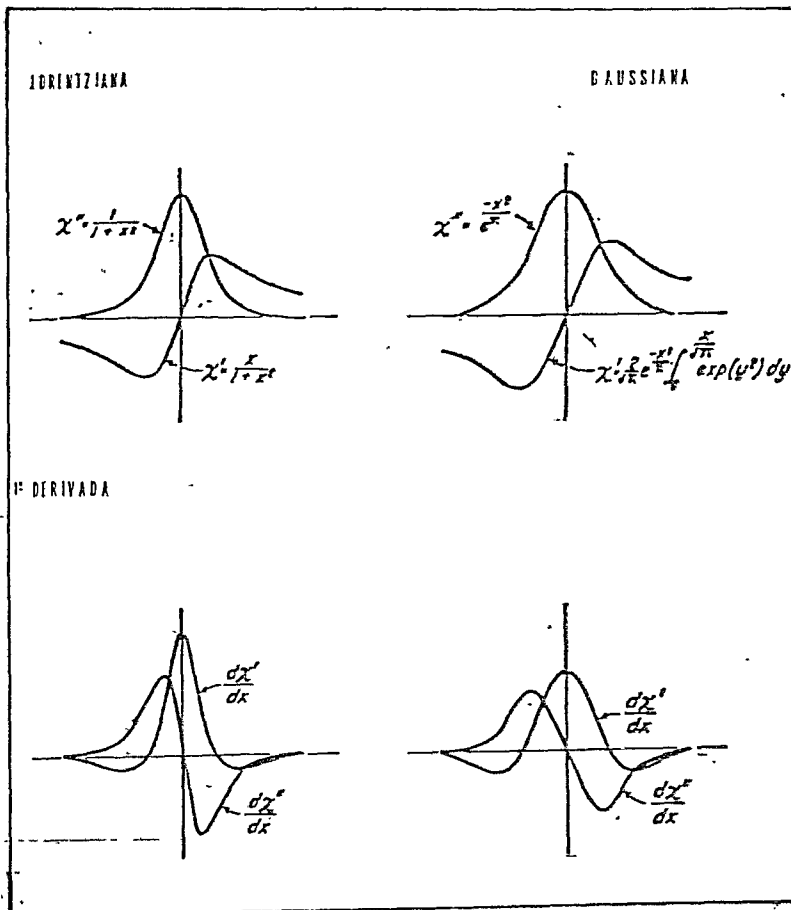


Fig. 2.2.1 - Formas de linha do sinal de absorção e dispersão e suas derivadas primeiras para as linhas Gaussiana e Lorentziana.

RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA EM METAIS

os spins dos elétrons de condução. Deram-lhe a seguinte forma:

$$\frac{d\vec{M}_i}{dt} = g_i \beta \{ \vec{M}_i \times (\vec{H} + \lambda_{ie} \vec{M}_e) \} + \vec{R}_i (\vec{H}, \vec{M}_i, \vec{M}_e) \quad (2.3.1)$$

$$\frac{d\vec{M}_e}{dt} = g_e \beta \{ \vec{M}_e \times (\vec{H} + \lambda_{ie} \vec{M}_e) \} + \vec{R}_e (\vec{H}, \vec{M}_i, \vec{M}_e) \quad (2.3.2)$$

ondé:

\vec{M}_i = magnetização dos íons magnéticos;

\vec{M}_e = magnetização dos elétrons de condução;

$\vec{H} + \lambda_{ie} \vec{M}_e$ = campo visto pelos íons magnéticos;

$\vec{H} + \lambda_{ie} \vec{M}_i$ = campo visto pelos elétrons de condução.

Os termos que descrevem as relaxações \vec{R}_i e \vec{R}_e de-
vem satisfazer as seguintes condições:

i) Devem depender explicitamente das taxas de relaxação δ_{ie} , δ_{ei} , δ_{iR} , δ_{eR} , isto é, dos íons para os elétrons ; dos elétrons para os íons; dos íons para a rede; dos elétrons para a rede. Estas condições são essenciais para a discussão do efeito de engarrafamento, assunto que será desenvolvido mais adiante no item 2.4.

ii) No caso limite, isto é, quando $\delta_{iR} = \delta_{eR} = 0$ e

RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA EM METAIS

$g_i = g_e$ (desde que a energia de absorção dependa do fator g) ,
 $R_i + R_e = 0$; por conseguinte o sistema não relaxa para a rede.

iii) A energia de absorção deve ser positiva. Os termos de relaxação que aparecem em (2.3.1) e (2.3.2) foram discutidos por Wangness (12) , Hasegawa (13) e escritos por Cottet (11) sob a forma:

$$\left. \begin{aligned} \vec{R}_i &= -\delta'_{ie} \vec{M}_i \times \{ \vec{M}_i \times (\vec{H} + \lambda_{ie} \vec{M}_e) \} \\ &+ \delta'_{ei} \vec{M}_e \times \{ \vec{M}_e \times (\vec{H} + \lambda_{ie} \vec{M}_i) \} \\ &- \delta'_{iR} \vec{M}_i \times \{ \vec{M}_i \times (\vec{H} + \lambda_{ie} \vec{M}_e) \} \\ \vec{R}_e &= -\delta'_{ei} \vec{M}_e \times \{ \vec{M}_e \times (\vec{H} + \lambda_{ie} \vec{M}_i) \} \\ &+ \delta'_{ie} \vec{M}_i \times \{ \vec{M}_i \times (\vec{H} + \lambda_{ie} \vec{M}_e) \} \\ &- \delta'_{eR} \vec{M}_e \times \{ \vec{M}_e \times (\vec{H} + \lambda_{ie} \vec{M}_i) \} \end{aligned} \right\} \quad (2.3.3)$$

Cottet *et al.* obtiveram as soluções das equações (2.3.1) e (2.3.2), sendo a suscetibilidade transversal dada por: (*)

$$\chi^+(\omega) = \frac{\eta_i(\epsilon_e + \omega) + \eta_e(\epsilon_i + \omega) + \eta_e \xi_i + \eta_i \xi_e}{(\epsilon_i + \omega)(\epsilon_e + \omega) - \xi_i \xi_e} , \quad (2.3.4)$$

(*)

A expressão (2.3.4) difere de Cottet *et al.* nos termos $\eta_i \xi_i$ e $\eta_e \xi_e$. A. P. Guimarães, comunicação pessoal.

RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA EM METAIS

onde

$$\eta_i = g_i \mu M_i^Z - i(\delta_{iR} + \delta_{ie}) \chi_i + i\delta_{ei} \chi_e \quad ,$$

$$\epsilon_i = g_i \mu (H^Z + \lambda_{ie} M_e^Z) - i(\delta_{iR} + \delta_{ie}) - i\delta_{ei} \lambda_{ie} \chi_e \quad ,$$

$$\phi_i = g_i \mu \lambda_{ie} M_i^Z - i(\delta_{iR} + \delta_{ie}) \lambda_{ie} \chi_i - i\delta_{ei} \quad .$$

As expressões para η_e , ϵ_e e ξ_e são obtidas, trocando-se, em cada relação anterior, i por e e vice-versa. As frequências de ressonância são os polos de $\chi^+(\omega)$ obtidos resolvendo-se a equação:

$$(\epsilon_i + \omega) (\epsilon_e + \omega) - \xi_i \xi_e = 0 \quad ,$$

cujas soluções são da forma:

$$\omega_{1,2} = \frac{1}{2} (\epsilon_i + \epsilon_e) \pm \frac{1}{2} \left[(\epsilon_i - \epsilon_e)^2 + 4\xi_i \xi_e \right]^{1/2} .$$

Para o caso em que $g_i \approx g_e$, $\delta_{eR} \gg \delta_{iR}$, se obtêm:

$$\omega_1 \approx g_i \mu H_Z (1 + \lambda_{ie} \chi_e) - i(1 - \lambda_{ie}^2 \chi_i \chi_e) (\delta_{ie} + \delta_{iR}) .$$

RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA EM METAIS

A parte real de ω_1 corresponde à frequência de ressonância dos íons magnéticos. Difere da ressonância do íon livre (eq. (2.1.5)) por causa do termo $g_i \mu_B H_z \lambda_{ie} \chi_e$, que é proveniente da interação dos íons magnéticos com os elétrons de condução. A parte imaginária é proporcional à largura de linha de ressonância.

2.4 - R.P.E. EM SISTEMAS METÁLICOS

A ressonância paramagnética eletrônica de impurezas magnéticas em metais fornece informações sobre as interações entre estas impurezas e os elétrons de condução. As principais quantidades determinadas por R.P.E. são os valores de g dos íons magnéticos e a largura de linha. Ambos podem ser estudados como função da temperatura e da concentração dos íons. Um trabalho de R.P.E. em metais deve fazer considerações sobre as taxas de relaxação que existem entre os três elementos que compõem o sistema — íons, elétrons de condução e a rede. Em certas circunstâncias, os valores relativos destas taxas modificam os valores medidos de Δg , assim como $d(\Delta H)/dT$. Este fato é conhecido como engarrafamento (14). A R.P.E. dos íons de metais no estado S é frequentemente dificultada pelos efeitos do engarrafamento. Hasegawa (13), estudando a razão de o deslo

RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA EM METAIS

camento Δg não ser observado no sistema Mn em Cu, concluiu que a ausência estava relacionada com as diversas taxas de relaxação entre os momentos localizados, os elétrons de condução e a rede. Estas interações são usualmente representadas pelo diagrama (fig. 2.4.1):

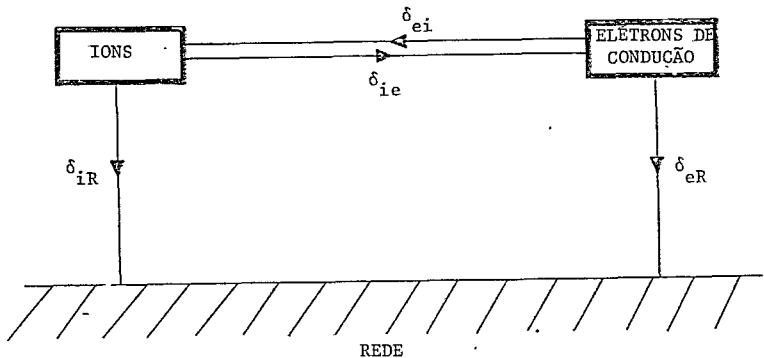


Fig. 2.4.1 - Diagrama das taxas de relaxação.

onde:

δ_{eR} é a taxa de relaxação elétron de condução-rede;

δ_{iR} é a taxa de relaxação impureza paramagnética-elétron de condução;

δ_{ei} é a taxa de relaxação elétron de condução-impureza pa -

RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA EM METAIS

ramagnética;

δ_{ie} é a taxa de relaxação impureza paramagnética-elétron de condução.

Resolvendo as equações acopladas de Bloch (item 2.2) para duas espécies de spins, Hasegawa obteve duas relações entre o deslocamento do fator Δg , a largura de linha ΔH e as taxas de relaxação microscópicas. Seguindo Cottet *et al.* (11), Schmidt (15) e Salamon (16), o deslocamento do fator Δg e a largura de linha podem ser representados pelas seguintes equações:

$$\Delta g = \frac{(\delta_{eR}/\delta_{ei})^2}{(\lambda\gamma\chi_d H)^2 + (\delta_{eR} + \delta_{ei})^2} \Delta g_0 \quad (2.4.1)$$

$$\frac{d(\Delta H)}{dT} = \frac{\left[\delta_{ei}^2 + (\lambda\gamma\chi_d H)^2 \right] \left(\frac{\delta_{eR}}{\delta_{ei}} \right) + \delta_{eR}^2}{(\lambda\gamma\chi_d H)^2 + (\delta_{eR} + \delta_{ei})^2} \Delta H_0 \quad (2.4.2)$$

onde

γ é a razão giromagnética iônica e eletrônica (assumese $g_e = g_i$);

λ é a constante de acoplamento de troca entre os íons paramagnéticos e os elétrons de condução;

RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA EM METAIS

δ_{eR} e δ_{ei} são as taxas de relaxação elétron de condução-rede e elétron de condução-impureza paramagnética respectivamente;

χ_d é a suscetibilidade do íon paramagnético;

H é o campo magnético externo;

Δg_0 é o deslocamento g eletrônico;

ΔH_0 é a largura de linha residual.

A relaxação direta da impureza magnética para a rede não é considerada; supõe-se que $\delta_{iR} \ll \delta_{ei}$, δ_{eR} ou δ_{ie} (isto é, a taxa de relaxação impureza magnética-rede é considerada menor que as outras taxas de relaxação), Orbach *et al.* (1974). As taxas de relaxação δ_{ie} e δ_{ei} estão relacionadas pela condição do balanço detalhado (44): $\chi_i \delta_{ie} = \chi_e \delta_{ei}$, onde χ_e é a suscetibilidade do sistema dos elétrons de condução. O termo contendo H é a fonte de "efeitos dinâmicos".

$$\Delta g_0 = JN(E_f)/(1 - \alpha) \quad , \quad (2.4.3)$$

onde $N(E_f)$ é a densidade de estado dos elétrons de condução.

$$\Delta H_0 = \frac{\pi}{9\mu_B} \left[JN(E_f)^2 \right] k_B T \frac{K(\alpha)}{(1-\alpha)^2} \quad , \quad (2.4.4)$$

onde k_B é a constante de Boltzman; μ_B é o magneton de Bohr ;

RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA EM METAIS

$(1 - \alpha)$ é o fator de aumento de Stoner.

Na situação de $\delta_{eR} \gg \delta_{ei}$, o deslocamento do fator g é máximo e igual a Δg_0 dado por (2.4.3). Neste limite os spins dos elétrons de condução relaxam rapidamente para a rede. A largura de linha é dada por (2.4.4). Quando $\delta_{eR} \ll \delta_{ei}$, tanto o fator g como a largura de linha tendem a zero.

- Considerações Gerais Sobre o Engarrafamento

A fim de manter o equilíbrio térmico com a rede, o momento localizado procura transferir energia para a rede por intermédio dos elétrons de condução. Quando a taxa de relaxação elétron de condução-rede, δ_{eR} , é bem grande, a largura de linha da R.P.E. é governada somente pela taxa na qual o momento localizado pode transferir energia para os elétrons de condução, δ_{ie} ; neste caso o sistema é desengarrafado. Se, entretanto, a taxa de relaxação elétron de condução-rede, δ_{eR} , é pequena, a largura de linha é a do sistema acoplado momento localizado-elétron de condução; um engarrafamento existe neste caso. A razão δ_{eR}/δ_{ei} é denominada parâmetro de engarrafamento.

CAPITULO IIIPROCEDIMENTO EXPERIMENTAL3.1 - INSTRUMENTAÇÃO DE RESSONÂNCIA E PROCESSOS DE MEDIDAS3.1.1 - Espectrômetro de R.P.E.

Para se observar a ressonância paramagnética eletrônica em ligas, aplicam-se ao sistema frequências e campos magnéticos apropriados. As frequências, usualmente empregadas em experiências de R.P.E., estão na faixa de 9 GHz (banda-X) e 35 GHz (banda-Q). O campo magnético é produzido em geral por um eletroímã. Coloca-se a amostra numa cavidade ressonante de dimensões apropriadas na região onde a componente magnética do campo eletromagnético é mais intensa e perpendicular ao campo aplicado. Mantendo-se a frequência fixa e variando-se o campo magnético, mede-se a potência absorvida. Obtém-se, com este procedimento, a curva de absorção. Na prática observa-se a derivada primeira da curva de absorção a qual foi utilizada neste trabalho. A derivada primeira fornece uma melhor relação sinal-ruído.

A figura 3.1.1.1 apresenta o diagrama de bloco de

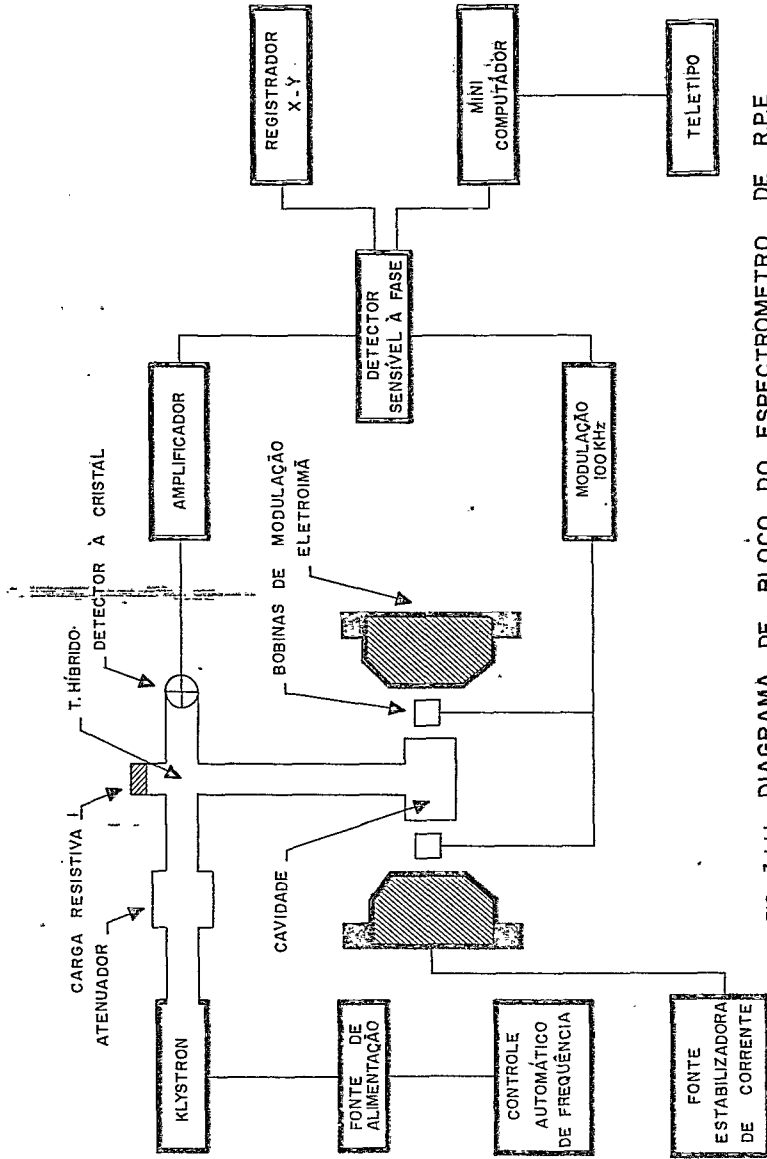
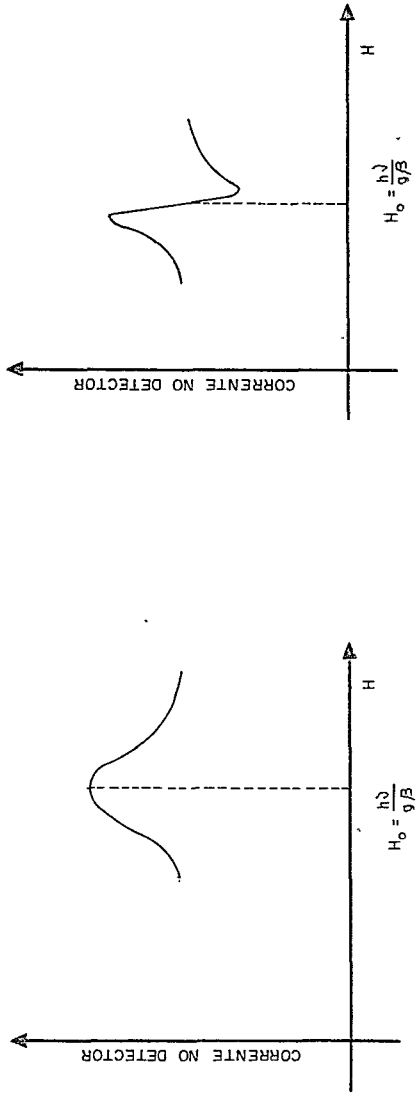


FIG. - 3.1.1.J - DIAGRAMA DE BLOCO DO ESPECTROMETRO DE R.P.E

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

R.P.E. que foi utilizado neste trabalho: modelo Varian E-9.

Um gerador de microondas (Klystron) estabelece um campo na banda -X. O campo de microondas é conduzido por uma guia de ondas para uma cavidade ressonante que contém a amostra. A frequência do Klystron é, então, ajustada à frequência do modo de oscilação característico da cavidade que está ligada a um detector de cristal (17) através de uma ponte balanceada (T-híbrido). A cavidade estabelece maior concentração da energia da microonda sobre a amostra, que é posicionada dentro da cavidade numa região em que a componente magnética do modo de oscilação da microonda é máxima. Um controle automático de frequência (AFC) é utilizado para garantir estabilidade na frequência de Klystron. Quando ocorre a ressonância na amostra, isto é, para o valor H_0 do campo magnético, um sinal é transmitido ao detector - (figura 3.1.1.2a). Este sinal contém a informação de R.P.E. A observação em derivada é feita, modulando-se o campo magnético H_0 em uma frequência apropriada de 100 KHz, de amplitude bem menor que a largura de linha do sinal de absorção em estudo. Esta modulação melhora a relação sinal-ruído. O sinal modulado aparece, então, no detector numa forma que corresponde à primeira derivada do sinal não modulado (fig. 3.1.1.2b). Amplificado e detectado em fase com a modulação de 100 KHz, o sinal é enviado a um osciloscópio para a apresentação visual ou ao registrador gráfico X-Y e ao minicomputador. Um teletipo está ligado ao espectrômetro através do minicomputador.



(a)

(b)

FIG. 31.1.2 CORRENTE NO DETECTOR COMO FUNÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO H
(a) SINAL NÃO MODULADO
(b) SINAL MODULADO COM AMPLITUDE DE MODULAÇÃO MENOR QUE A LARGURA DE LINHA

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1.2 - Calibração de Campo

O espectrômetro de R.P.E. foi calibrado usando-se o sinal do Strong Pitch e o fluxímetro de NMR. É o seguinte o procedimento de calibração utilizado neste trabalho: obtêm-se o sinal gráfico do Pitch no registrador X-Y acumulando-o no minicomputador. Através de uma listagem de pontos provenientes do tele tipo, verifica-se sua posição entre os canais. Entre os polos do eletroímã, encontra-se fixada a ponta de prova do fluxímetro de NMR, que indica o valor do campo inicial ao se fazer um registro gráfico. Com o auxílio da equação (2.1.5), é possível localizar com precisão de fração de gauss a posição de ressonância do DPPH.

3.1.3 - Criostato e Controle de Temperatura

Um criostato, em linhas gerais, consta de um tubo de aço inoxidável tendo, na extremidade, uma barra de cobre em bom contacto térmico com o fundo do reservatório. Um tubo de quartzo é fixado a um pequeno cilindro de neoprene que está em conexão com a base de uma câmara suporte. O conjunto assim formado pode ser manipulado sem prejudicar a vedação do vácuo.

A amostra fica presa na extremidade da barra de cobre (dedo frio) e mantida em vácuo de aproximadamente 10^{-4} torr.

Para regular a temperatura, utiliza-se um aparelho

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

controlador do tipo Elscint MTC-3. A temperatura na ponta da barra de cobre é medida através de um termopar cobre-constantan fixado o mais próximo possível da amostra por meio de um milivoltímetro tendo, como referência, a temperatura da água a zero graus Celsius.

3.2 - PREPARAÇÃO DOS COMPOSTOS

3.2.1 - Fusão

Os elementos dos compostos intermetálicos que fazem parte deste trabalho apresentam os seguintes graus de pureza : o gadolínio (99,9%), o alumínio (99,99%), o cobalto (99,99%), o níquel (99,99%) e o ferro (99,999%). Os compostos foram preparados em forno de arco numa atmosfera de argônio cujo grau de pureza é de 99,999% e submetidos sempre ao mesmo número de fusões, 3. Com tal cuidado espera-se ter obtido uma série de compostos homogêneos e, ao mesmo tempo, haver reduzido, ao mínimo, o problema da contaminação das amostras. Deste modo foram preparadas seis amostras do tipo $Gd(Al_{1-x}Co_x)_2$, que apresentam as seguintes percentagens atômicas: $x = 0$; $x = 0,005$; $x = 0,10$; $x = 0,15$; $x = 0,20$; $x = 0,25$. A perda de material durante a fase de fusão foi da ordem de 0,1%.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.2.2 - Tratamento Térmico

Os compostos foram submetidos a um tratamento térmico de 100 horas contínuas a temperatura de 850°C sob pressão de aproximadamente 10^{-6} torr, a fim de ser minimizada a possibilidade de formação de algum defeito na estrutura durante a fase de fusão. Tal procedimento repetiu-se para cada uma das ligas que compõem o presente trabalho. Utilizou-se, para o tratamento térmico, um modelo de evaporador da marca Edwards. A amostra foi montada num cadinho de tântalo, fechado, preso a dois eletrodos por onde se fazia passar a corrente tentando-se, assim, tornar mínimas as flutuações na rede. Para o alcance de tal objetivo, usaram-se fontes estabilizadoras de tensão e corrente. A leitura da temperatura foi feita por meio de um termopar cromel-alumel, que estava em contacto com a amostra no interior do cadinho. Chegou-se a utilizar, também, na leitura da temperatura; um pirômetro ótico. O erro na leitura da temperatura foi em torno de 50°C. Em virtude das dificuldades de ordem técnica de resfriamento das amostras, optou-se por um resfriamento lento em lugar de um resfriamento rápido. Gastaram-se cerca de três horas, para que a amostra atingisse a temperatura ambiente.

3.2.3 - Determinação das Estruturas

Os compostos intermetálicos da forma $Gd(Al_{1-x}M_x)_2$,

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

onde $M = \text{Co}, \text{Ni e-Fe}$, cristalizam-se numa estrutura cúbica tipo MgCu_2 (C 15), exceto para um intervalo pequeno, de concentrações em torno de $x = 0,5$, onde a estrutura é hexagonal (MgZn_2) (Desterreicher and Wallace, 1967). Para $M = \text{Co}$, Desterreicher e Wallace encontraram que o sistema consiste da fase MgCu_2 no intervalo de concentrações compreendido entre $0 \leq x \leq 0,225$ e $0,65 \leq x \leq 1$.

Com exceção do composto GdAl_2 que tem parâmetro de rede conhecido (19), todos os outros compostos que fazem parte da série ora em estudo tiveram seus parâmetros de rede determinados. Os espectros de difração de raio-X foram realizados no difratômetro do Instituto de Engenharia Nuclear (I.E.N.). As amostras foram analisadas, não são na forma de pequenas superfícies planas — que se apresentavam devidamente polidas — como também em estado de pulverização. Procurou-se, assim, verificar, também, possíveis deformações na rede cristalina devido ao esforço mecânico, porém os espectros de raio-X não evidenciaram tal fato, talvez em virtude de impurezas ou da falta de maior sofisticação na técnica de raio-X. Foi conseguido observar, outrossim, o efeito do tratamento térmico na determinação das estruturas cristalinas dos compostos. Apesar de neles ter sido constatada a estrutura cúbica tipo MgCu_2 (18) como era previsto, os compostos, sem tratamento térmico, apresentaram uma mistura de fases, fato este que foi eliminado com o tratamento térmico.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os parâmetros de rede foram obtidos através de um programa de computação, programa que utiliza o método dos mínimos quadrados de Cohen. Para o sistema cúbico, o método tem a seguinte expressão (41):

$$\left\{ \begin{array}{l} A(\sum \alpha^2) + D(\sum \alpha \delta) = \sum \alpha \sin^2 \theta \\ A(\sum \alpha \delta) + D(\sum \delta^2) = \sum \delta \sin^2 \theta \end{array} \right. ,$$

onde

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha = h^2 + k^2 + \ell^2 \\ \delta = 10 \cdot \sin^2 2\theta \end{array} \right. .$$

Finalmente

$$a_0 = (\lambda^2/4A)^{1/2} ,$$

sendo h , k , ℓ , os índices de Miller dos planos de reflexão; θ , os ângulos de reflexão; λ , o comprimento de onda da radiação λ . Os resultados obtidos nas medidas das constantes de rede dos diversos compostos de $Gd(A\ell_{1-x}Co_x)_2$ são mostrados na figura 3.2.3.1 e tabela 3.2.3.1. Observa-se uma variação dos parâmetros de rede com a concentração de cobalto. Estes resultados evi

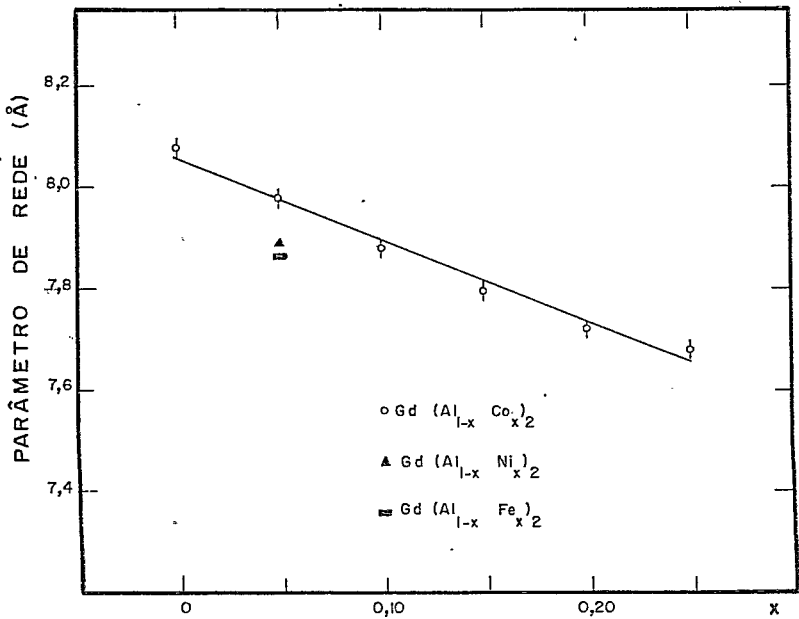


Figura 3.2.3.1 - Variação do parâmetro de rede (a_0) versus concentração (x)

Tabela 3.2.3.1
 Medidas de R.P.E. no Sistema $Gd(A\ell_{1-x}Co_x)_2$.

COMPOSTOS	$GdA\ell_2$	$Gd(A\ell_{0,95}Co_{0,05})_2$	$Gd(A\ell_{0,90}Co_{0,10})_2$	$Gd(A\ell_{0,85}Co_{0,15})_2$	$Gd(A\ell_{0,80}Co_{0,20})_2$	$Gd(A\ell_{0,75}Co_{0,25})_2$
a_0 (Å)	8,00± (0,03)	7,96± (0,03)	7,86± (0,03)	7,82± (0,03)	7,75± (0,03)	7,73± (0,03)
DH/T (G K ⁻¹)	2,65± (0,02)	4,28± (0,02)	6,60± (0,02)	7,62± (0,02)	7,92± (0,02)	8,80± (0,02)
$T_{DH_{min}}$ (K)	205	171	123	113	93	85
DH_{min} (G)	216	272	444	532	582	651
DH_0 (G)	-359,0± (0,3)	-476,9± (0,3)	-487,2± (0,3)	-473,0± (0,3)	-295,0± (0,3)	-363,0± (0,3)
g	1,980± (0,003)	1,958± (0,003)	1,969± (0,003)	1,975± (0,003)	1,980± (0,003)	1,986± (0,003)
Δg	-0,012± (0,004)	-0,034± (0,003)	-0,023± (0,003)	-0,017± (0,003)	-0,012± (0,003)	-0,006± (0,005)
θp (K)	180	48*	20*	24*	40*	68*

* O valor de θp foi interpolado de H. Oesterreicher e W.E. Wallace, J. Less-Common Metals, 13 (1967) 91-102.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

denciam a lei de Vegard no intervalo $0 \leq x \leq 0,25$ (20).

3.3 - RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA NOS COMPOSTOS INTERMETÁLICOS

Nos compostos do tipo $Gd(A_{1-x}M_x)_2$, onde $M = Co, Fe, Ni$, foram obtidos os espectros de Ressonância Paramagnética Eletrônica a partir de amostras pulverizadas, em virtude de estes intermetálicos não se oxidarem rapidamente, fato que ocorre, por exemplo, com o composto do tipo $GdIn$ (21).

Em vista disto triturou-se uma pequena porção da amostra e, com o auxílio da graxa de vácuo, fez-se uma espécie de pasta homogênea a fim de ser posta, na extremidade do criostato denominada dedo frio, a qual foi fechada por meio de um tubo de quartzo, próprio do criostato. No menor espaço de tempo possível, colocou-se o conjunto no interior da cavidade ressonante do espectrômetro de R.P.E., onde se conseguiu um vácuo da ordem de 10^{-4} torr tentando, assim, reduzir-se, ao mínimo, o processo de oxidação das amostras.

Em se tratando dos sistemas metálicos acima definidos, a linha de ressonância é larga e assimétrica; sua largura varia na faixa de 200 a 1000 gauss em média, razão pela qual se trabalhou com o espectrômetro de R.P.E. nas seguintes condições:

- a) - centro de varrida = 4000 gauss;
- b) - centro de campo = 4000 gauss;

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

- c) - constante de tempo = 0 a 0,003;
- d) - modulação de amplitude = 16 a 20 gauss;
- e) - frequência de modulação de campo = 100 KHz;
- f) - tempo de varrida = 120 segundos;
- g) - potência = 10 a 15 mW.

Os espectros foram obtidos na região de temperatura compreendida entre 100 K e 400 K (figura 3.3.1). Analisaram-se espectros da série $Gd(Al_{1-x}Co_x)_2$, onde a variação da concentração x está compreendida entre 0 e 0,25 obtendo-se, assim, seis ligas de cobalto. Os compostos com Ni e Fe foram investigados parcialmente: analisaram-se, apenas, $GdAl_{0,95}Ni_{0,05}$ e $GdAl_{0,95}Fe_{0,05}$. Os resultados obtidos na aplicação da técnica de Ressonância Paramagnética Eletrônica nestes compostos intermetálicos serão apresentados no quarto capítulo deste trabalho.

3.4 - TRATAMENTO NUMÉRICO DOS DADOS

A variação de temperatura num estudo de R.P.E. fornece informações sobre a interação de um sistema de spins com o meio. A forma de linha e a largura de linha ΔH são passíveis de mudanças consideráveis com a alteração da temperatura. Isto ocorre, particularmente, em transições de fase magnética, como na passagem de um estado antiferromagnético para um estado paramagnético. A teoria das formas de linha de R.P.E. para os

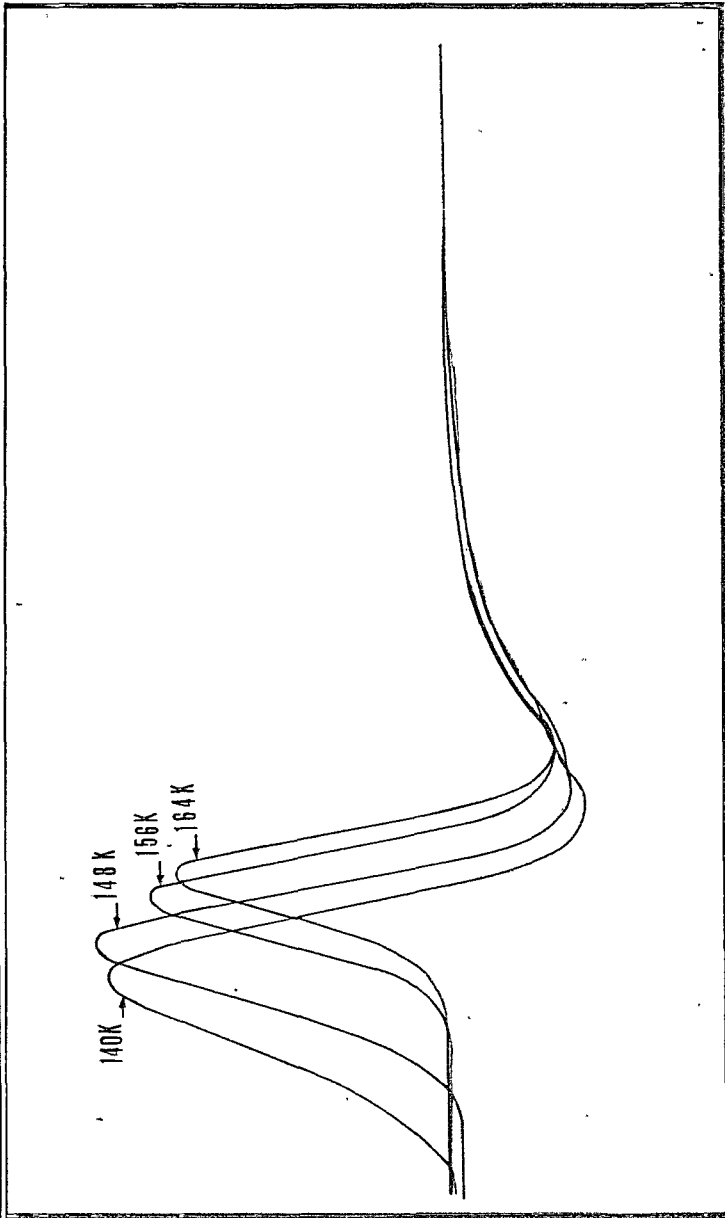


Fig. 3.3.1 - Espectros de R.P.E. de $GdAl_{1,90}Co_{0,10}$ na região paramagnética, típicos dos compostos analisados.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

elétrons de condução em metais foi desenvolvida por Dyson (22) e confirmada experimentalmente por Feher e Kip (23). Dyson introduziu três parâmetros: T_T , tempo que o elétron leva para atravessar a amostra; T_D , tempo que o elétron leva para difundir-se através do skin depth; T_2 , tempo de relaxação spin-spin. Feher e Kip estudaram a forma de linha do sinal de R.P.E. para diversos casos, sendo que a ressonância em sistemas metálicos ocorre quando $T_T \ll T_2 \ll T_D$. Os tempos de relaxação T_1 e T_2 neste caso são iguais (42).

A forma de linha utilizada neste trabalho é definida como uma superposição da linha de dispersão dada por χ' (equação (2.2.13a)) e da linha de absorção dada por χ'' (equação (2.2.13b)); em proporções ajustáveis, adquire a seguinte expressão: $f(x) = C\chi' + \chi''$ sendo C o fator de mistura entre as curvas de dispersão e absorção. Para a análise dos espectros, utilizou-se, como função de ajuste, a derivada da potência absorvida:

$$F(x) = A \left[\frac{(1-x^2)C-2x}{(1+x^2)^2} \right] + B \quad (3.4.1)$$

onde $x = (\omega - \omega_0)T_2$ e A, B, C representam coeficientes independentes de H e ω . As curvas são ajustadas por computador pelo método de mínimos quadrados, tendo, como parâmetros ajustáveis, A, B, C, H_0 e DH. A partir destes valores, o programa

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

chega ao resultado de melhor ajuste determinando as posições e larguras de linha, assim como a razão entre dispersão e absorção. É o seguinte o procedimento experimental adotado com a finalidade de se obterem os pontos para a análise numérica dos dados: obtido o sinal gráfico da amostra no registrador X - Y (fig. 3.1.1.1), acumula-se o espectro no minicomputador em mil canais. Um programa de aquisição de dados transforma o espectro acumulado em duzentos pontos, sendo cada um deles a média aritmética entre cinco canais consecutivos. Através do teletipo, obtém-se o espectro acumulado em fita perfurada que é convertida em cartões de computação.

3.5 - MEDIDAS EM SISTEMAS CONCENTRADOS DE SPINS

A análise das medidas de R.P.E. no sistema $Gd(A\mathcal{L}_{1-x}Co_x)_2$ apresenta certa dificuldade pelo fato de os momentos magnéticos dos íons serem concentrados; conseqüentemente, a ação de um campo magnético externo fixo \vec{H}_0 , em sistemas contendo terra-rara de forma concentrada, polariza os momentos magnéticos, modificando o interior da amostra com o aparecimento de um campo de desmagnetização \vec{H}_D proporcional à magnetização total dos íons \vec{M}_i (24), de modo que

$$\vec{H}_D = - D\vec{M}_i \quad (3.5.1)$$

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

onde

$$\vec{M}_i = \chi_i \vec{H}_0$$

Levando-se em conta que a suscetibilidade magnética iônica depende da temperatura da amostra, tem-se:

$$\chi_i = C / (T - \theta_p) \quad (3.5.2)$$

de maneira que:

$$\vec{H}_D = - DC \vec{H}_0 / (T - \theta_p) \quad (3.5.3)$$

Esta expressão fornece: \vec{H}_D - campo de desmagnetização; D - fator de desmagnetização que depende da forma geométrica da amostra (25); C - constante de Curie; θ_p - temperatura paramagnética da amostra. A presença do campo de desmagnetização \vec{H}_D com sistemas metálicos concentrados desloca a posição do centro da linha de absorção num espectro de ressonância paramagnética eletrônica. Por outro lado sabe-se que, ao se colocar gadolínio em uma matriz metálica, o fator g do íon é modificado pelo campo adicional $\Delta \vec{H}_e$ em virtude da polarização dos elétrons de condução. Considerando somente a magnetização provocada pelos íons, a dependência do g aparente em relação à temperatura adquire a seguinte forma a partir de (2.1.5):

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

$$g_{\text{aparente}} = \frac{h\nu}{\beta \vec{H}_0 \left(1 + \frac{\vec{H}_D}{\vec{H}_0}\right)} \quad (3.5.4)$$

Considerando-se a expressão (3.5.3) em (3.5.4), tem-se:

$$g_{\text{aparente}} = g \left(1 - \frac{DC}{T - \theta_p}\right) \quad (3.5.5)$$

com

$$k = g D C$$

Resulta

$$g_{\text{aparente}} = g \left(1 - \frac{k}{T - \theta_p}\right) \quad (3.5.6)$$

- Comentários sobre a expressão $g_{\text{aparente}} = g \left(1 - \frac{k}{T - \theta_p}\right)$

a) O campo magnético total que atua sobre os íons da terra - rara, como foi visto anteriormente, deve ser entendido como uma soma de um campo aplicado e de um campo local que é proporcional à magnetização e varia como $(T - \theta_p)^{-1}$, onde θ_p é a temperatura paramagnética de Curie. Conseqüentemente o valor real

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

de g pode ser obtido, extrapolando-se os pontos experimentais para infinito ($T \rightarrow \infty$). Este procedimento foi usado por Davydov e Shaltiel (26) no estudo de alguns compostos intermetálicos de gadolínio. A aplicação da expressão acima no presente trabalho forneceu resultado compatível com o de Hacker *et al.* (27) e Taylor *et al.* (28) dentro do erro experimental para o composto intermetálico $GdAl_2$ (tabela 3.2.3.1).

b) Com a presença do cobalto numa matriz $GdAl_2$, o inverso da suscetibilidade dos compostos do tipo $Gd(Al_{1-x}Co_x)_2$ acima do ponto de Curie obedece à relação tipo Néel (29) característica de ordenamento ferrimagnético:

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C} + \frac{1}{\chi_0} - \frac{\sigma}{T-\theta} \quad (3.5.7)$$

Levando-se em conta este fato e substituindo-se, na expressão (3.5.3), a nova forma de variação para a suscetibilidade, obtém-se a seguinte expressão:

$$g_{\text{aparente}} = g \left(1 + \frac{k}{T + \theta - \frac{C}{T-\theta}} \right) \quad (3.5.8)$$

Pode-se dizer finalmente que as expressões (3.5.6) e (3.5.8) ajustam os dados experimentais obtidos, como será

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

visto no capítulo seguinte, por meio da técnica de computação, usando-se o método de mínimos quadrados e tendo-se como parâmetros de entradas ajustáveis k , g , θ , C e θ' .

CAPÍTULO IV

RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

4.1 - APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

Neste trabalho espectros de ressonância paramagnética eletrônica foram obtidos entre 100 K e 400 K. As medidas realizaram-se em uma matriz de $GdAl_2$ com diferentes concentrações de cobalto. Os compostos com níquel e ferro foram, também, parcialmente, investigados para que fosse formada uma base de comparação com o sistema $GdAl_2-GdCo_2$ (figura 4.1.1 e tabela 4.1.1.1). As tabelas 3.2.3.1 e 4.1.1.1 resumem os resultados obtidos neste trabalho.

4.1.1 - Fator g

O valor real do fator g dos compostos intermetálicos que compõem a série ora em estudo foi determinado através da utilização do processo de extrapolação para elevadas temperaturas em virtude da alta suscetibilidade dos íons de gadolínio -

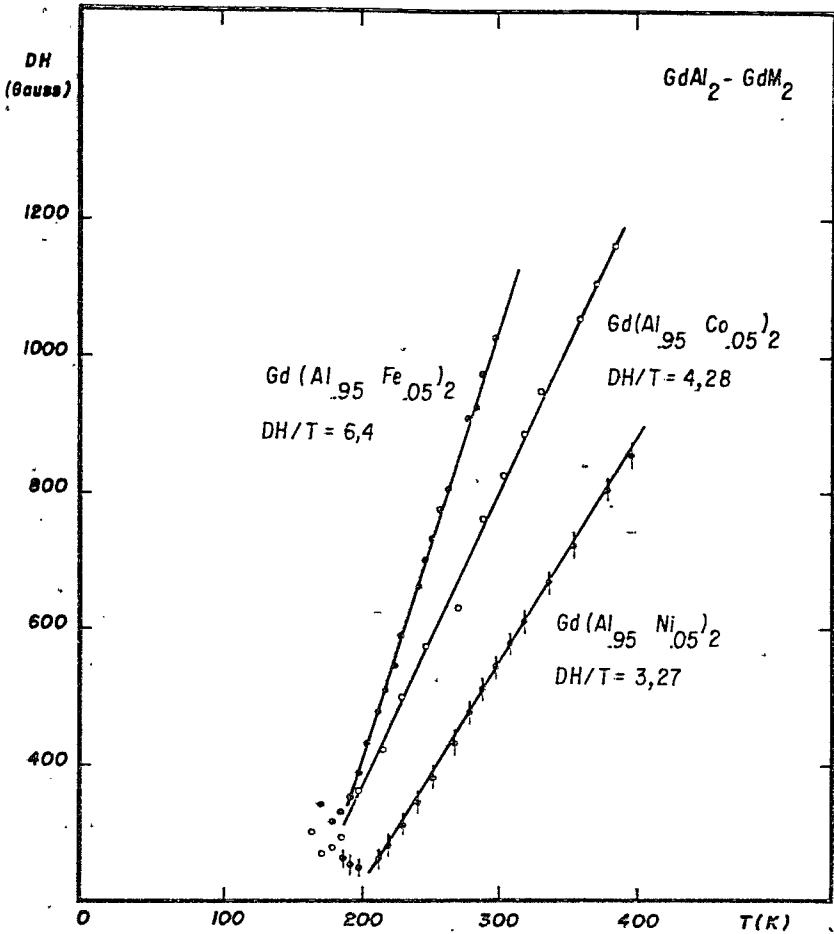


Figura 4.1.1 - Variação da largura de linha (DH) versus temperatura (T).

RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

Tabela 4.1.1.1

Medidas de R.P.E. no sistema $Gd(Al_{1-x}M_x)_2$, $M \equiv Ni$ e Fe .

COMPOSTOS	$Gd(Al_{0,95}Ni_{0,05})_2$	$Gd(Al_{0,95}Fe_{0,05})_2$
a_0 (Å)	$7,89 \pm 0,03$	$7,88 \pm 0,03$
DH/T ($G K^{-1}$)	$3,27 \pm 0,02$	$6,43 \pm 0,02$
$T_{DH_{min}}$ (K)	203	179
DH_{min} (G)	246	319
DH_0 (G)	$-432,6 \pm 0,3$	$-883,1 \pm 0,3$
g		$1,979 \pm 0,003$
θ_p (K)		195
Δg		$-0,013 \pm 0,005$

RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

nio (30), tendo sido empregadas, para tal finalidade, as expressões (3.5.6) e (3.5.8).

A extrapolação a temperaturas infinitas ($T \rightarrow \infty$) foi obtida por meio de um programa de ajuste de dados a que se procurou dar o maior número possível de variáveis. Para o composto $Gd(A\ell_{1-x}Co_x)_2$ ($x = 0$), o valor de g (tabela 3.2.3.1) foi obtido com a utilização da expressão (3.5.6). Na determinação dos valores de g para os compostos onde $0 < x \leq 0,25$, procurou-se inicialmente identificar a expressão (3.5.8) com a (3.5.6) para um melhor controle das variáveis na análise de computação. Através de uma interpolação dos valores obtidos por Oesterreicher e Wallace (tabela 3.2.3.1), determinaram-se valores para θ' . Sem que se possa tirar uma conclusão definitiva, porque a determinação de todas as variáveis ainda não foi conseguida, um resultado parcial é mostrado na figura 4.1.1.1.

Apesar de este método ser procedente, é óbvio que um certo grau de incerteza está presente no valor final do fator g .

Os valores de g aparecem deslocados por $\Delta g = g - g_0$ e são calculados pela diferença entre o valor medido e o valor do íon livre $g_0 = 1,992$. Os deslocamentos dos g são todos negativos (tabela 3.2.3.1) e crescem em valor absoluto com o aumento do cobalto, variando de $\Delta g = -0,012 \pm 0,004$ para o $GdAl_2$ até $\Delta g = -0,022 \pm 0,005$ para o composto com 25% de $GdCo_2$ ($x = 0,25$). O valor de g , obtido neste trabalho para o composto $GdAl_2$, é $g = 1,980 \pm 0,003$, resultado coerente aos

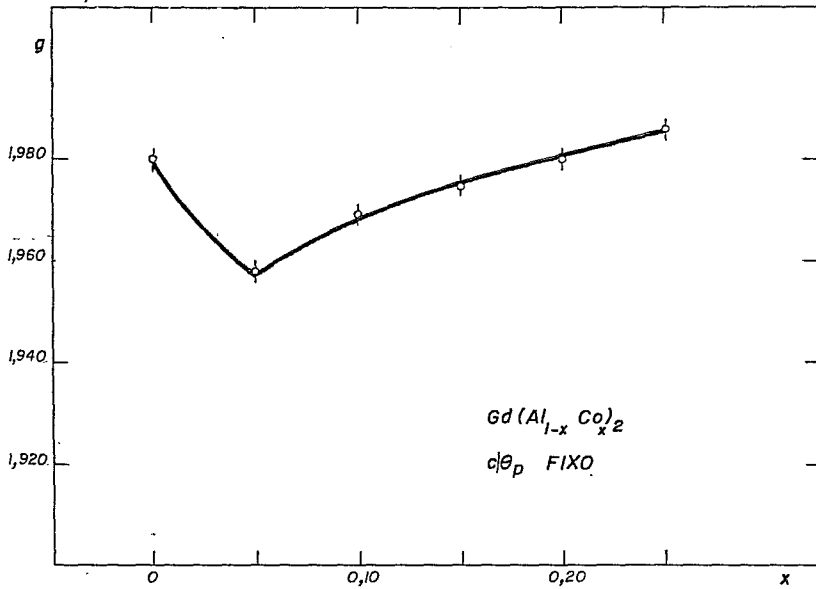


Figura 4.1.1.1 - Variação do fator g devido à concentração de Co no composto $Gd(Al_{1-x}Co_x)_2$.

RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

da literatura: Taylor e Coles (1975) — $g = 1,989 \pm 0,005$; Hacker *et al.* (1972) — $g = 1,984 \pm 0,003$; Davidov *et al.* (1973) — $g = 1,988 \pm 0,003$; Peter *et al.* (1962) — $g = 1,982 \pm 0,003$. A variação do fator g , contra a concentração de Co nos compostos intermetálicos $Gd(Al_{1-x}Co_x)_2$, é mostrada na fig. 4.4.1.1.

4.1.2 - Largura de Linha

O resultado experimental mais característico deste trabalho de Ressonância Paramagnética Eletrônica é a variação da inclinação da largura de linha DH (meia largura na metade da curva de absorção Lorentziana) versus temperatura T (figura 4.1.2.1). A inclinação no regime paramagnético (tabela 3.2.3.1) varia de $(2,65 \pm 0,2)$ Gauss K^{-1} para $GdAl_2$ até $(8,80 \pm 0,2)$ Gauss K^{-1} para o composto com $x = 0,25$, correspondendo a taxa de $0,246$ Gauss $K^{-1}\%$ ou a variação na taxa de relaxação de $4,36 \times 10^2 s^{-1} K^{-1}/ppm$ (parte por milhão de $GdCo_2$). Os resultados experimentais foram obtidos entre 100 K e 400 K, verificando-se sempre um comportamento linear da largura de linha acima da temperatura de ordem magnética ($T > T_c$), mas, quando a temperatura decresce

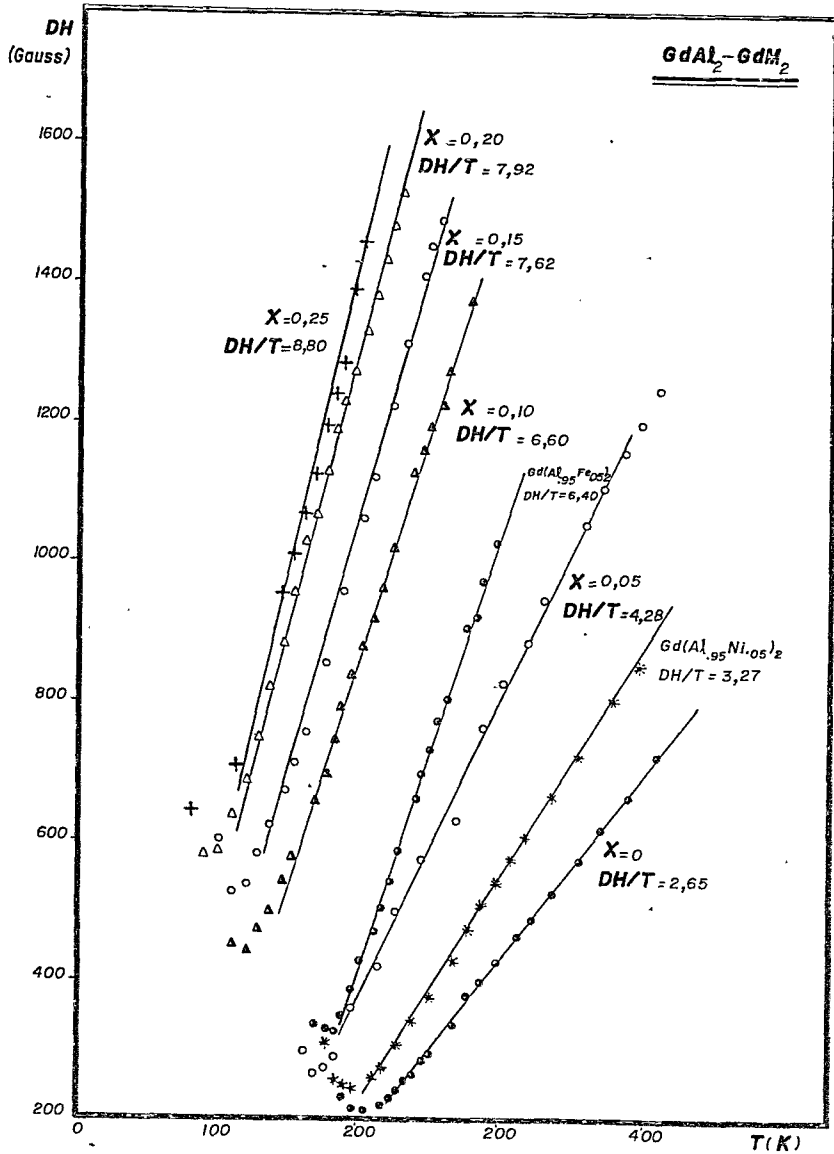


Figura 4.1.2.1 - Variação da inclinação da largura de linha DH/T versus temperatura (T).

RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

ce, a largura de linha passa através de um mínimo; este tipo de comportamento é característico de todos os compostos analisados neste trabalho. Para altas temperaturas, isto é, na região paramagnética, os compostos podem ser descritos por uma equação do tipo:

$$DH = DH_0 + KT \quad , \quad (4.1.2.1)$$

onde DH_0 (largura de linha extrapolada para $T = 0K$) é a largura de linha residual que ocorre em diferentes temperaturas, variando com a concentração do cobalto de -359 Gauss a -363 Gauss (fig. 4.1.2.2, tab. 3.2.3.1).

Thân-Trong Nguyễn *et al.* (1976) mostram, no trabalho sobre $Gd_xLa_{1-x}Al_2$, que, em altas temperaturas, a largura de linha DH toma a forma da equação (4.1.2.1)

A largura de linha mínima (DH_{min}) que corresponde a mínimos nas curvas da largura de linha versus temperatura cresce sistematicamente com a concentração do cobalto, variando de 216 Gauss para $GdAl_2$ até 651 Gauss para o composto com 25% de $GdCo_2$ ($x = 0,25$), resultado que pode ser visto na figura 4.1.2.3 e tabela 3.2.3.1.

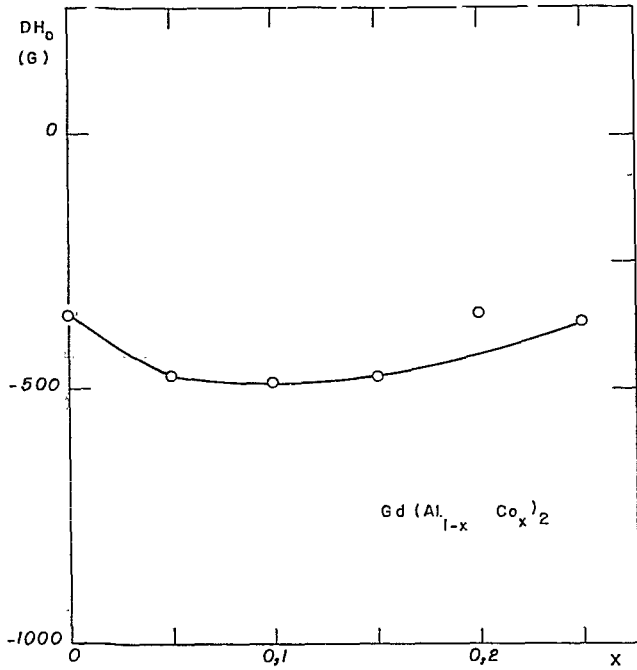


Figura 4.1.2.2 - Variação da largura de linha extrapolada (DH_0) versus concentração (x).

RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

As temperaturas que correspondem a mínimos nas curvas da largura de linha versus temperatura ($T(DH_{\min})$) dependem da concentração de cobalto, pois decrescem com o aumento do cobalto (fig. 4.1.2.4 e tab. 3.2.3.1). Este comportamento é indicativo do efeito de ordenação à baixa temperatura.

4.1.3 - Suscetibilidade

A suscetibilidade magnética foi medida para o composto $Gd(A\ell_{0,95}Co_{0,05})_2$, encontrando-se $\theta_p = 150$ K, resultado que mostrou um comportamento coerente com a sistemática obtida por Grössinger *et al.* (43).

4.1.4 - Fator de Mistura entre as Curvas de Dispersão e Absorção

O fator de mistura (C) entre as curvas de dispersão e absorção é definido pela equação $f(x) = Cx' + x''$, onde x' e x'' são dados por (2.2.13a) e (2.2.13b) respectivamente. A razão entre dispersão e absorção é obtida usualmente a partir da relação $A/B = |F(x)_{\max}|/|F(x)_{\min}|$, sendo que $F(x)_{\max}$ e $F(x)_{\min}$ representam os pontos máximo e mínimo da função

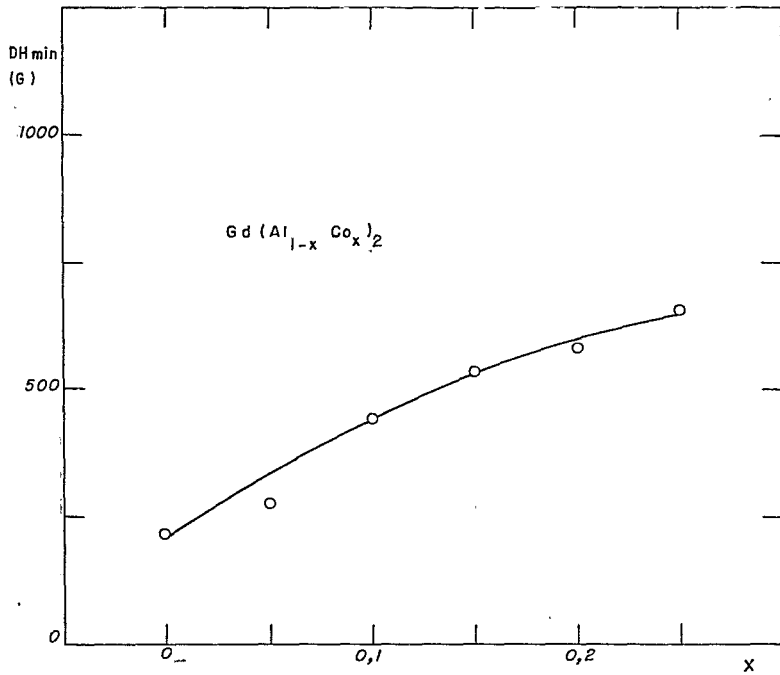


Figura 4.1.2.3 - Variação da largura mínima DH_{\min} versus concentração

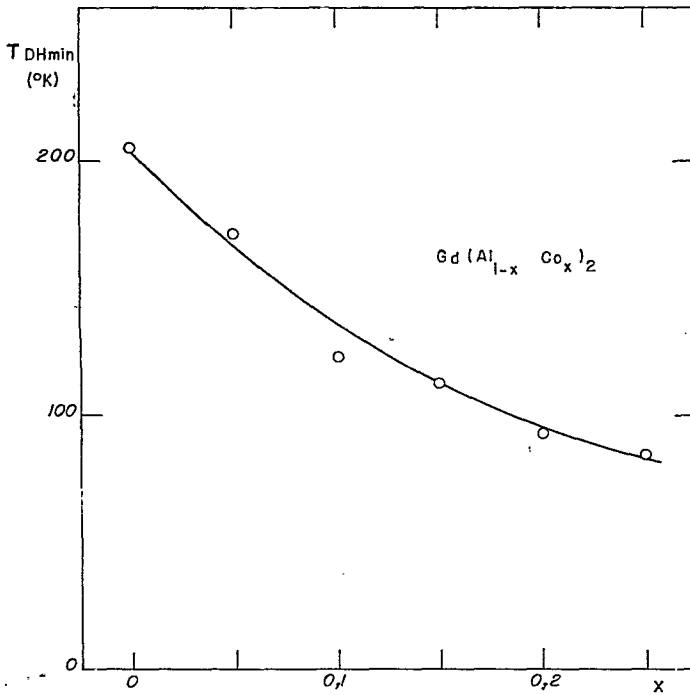


Figura 4.1.2.4 - Variação da temperatura mínima (T_{DHmin}) versus concentração (X).

RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

$$F(x) = A \left[\frac{C(1-x^2) - 2x}{(1+x^2)^2} \right] + B ,$$

onde $F(x)$ é a derivada da potência absorvida. Construímos uma tabela para diversos valores de C (C variando entre 0 e 0,25) e obtivemos valores de A/B pela razão entre o máximo e o mínimo da função $F(x)$, determinando-se, assim, que $C = f(A/B)$. Pelos pontos obtidos, ajustamos um polinômio do 2º grau pelo método dos mínimos quadrados e encontramos:

$$A/B = 0,9976 + 1,1961(C) + 0,4968(C)^2 . \quad (4.1.4.1)$$

Com esta relação foi feito um gráfico (fig: 4.1.4.1).

Os resultados obtidos para os diversos compostos mostram que a razão A/B é praticamente constante para cada composto acima de uma certa temperatura, mas varia, acentuadamente, com a concentração.

4.2 - COMPARAÇÃO COM OUTROS SISTEMAS

Medidas de R.P.E. no sistema $Gd_xLa_{1-x}Al_2$ (Davidov *et al.* 1973) foram interpretadas em termos de um modelo de duas bandas com contribuições para Δg e ΔH provenientes dos elétrons

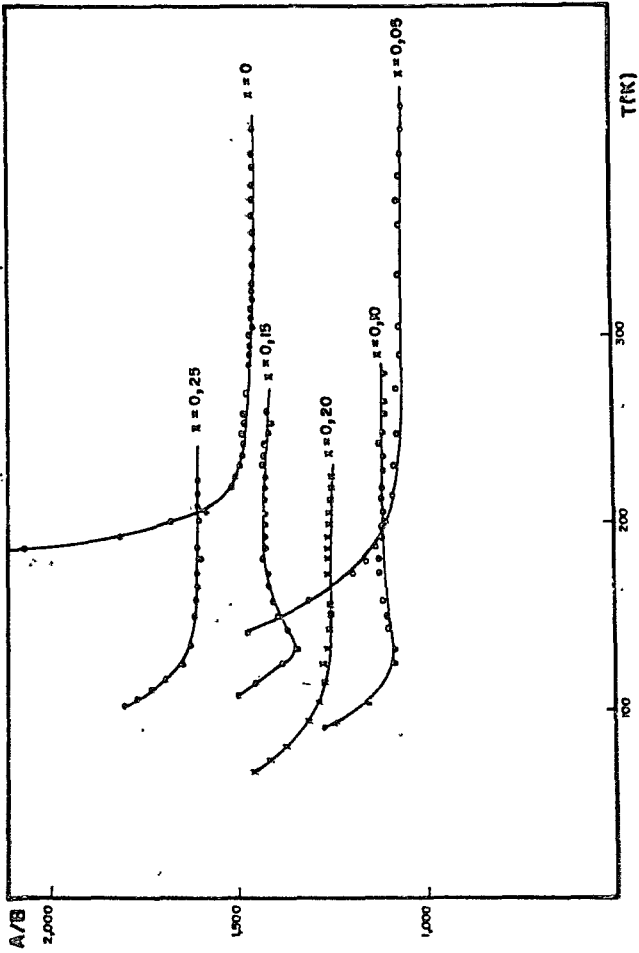


Figura 4.1.4.1 - Variação da razão A/B versus temperatura (T).

RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

s e dos elétrons d.

O deslocamento do fator g no sistema $Gd_xLa_{1-x}Al_2$ varia com a concentração no limite da diluição do gadolínio, de - crescendo com o aumento de Gd. Isto é visto claramente nos resultados para o mesmo sistema obtidos por Taylor (1973). A conclusão a que chegaram Davidov e co-autores (31) é que a contribuição s é $\Delta g_s = 0,11 \pm 0,01$, tendo assumido para Δg_d o valor $-0,01$. O deslocamento do fator g é negativo para concentrações que estão no regime de engarrafamento ($\delta_{ei}^S > \delta_{eR}^S$) e a contribuição s é zero em tal regime. A condição de engarrafamento pode ser estabelecida, variando-se a concentração de Gd, desde que $\partial \delta_{eR} / \partial c = (1 \pm 0,6) \times 10^{12} s^{-1}$ (Davidov *et al.* 1973). Resultado semelhante foi anteriormente obtido no sistema $Gd_xY_{1-x}Al_2$, onde o valor de $5,5 \times 10^{12} s^{-1}$ foi encontrado para $\partial \delta_{eR} / \partial c$ (Schäfer, *et al.* — 1970).

A partir dos resultados acima obtidos no limite de diluição dos íons de Gd, concluímos que $GdAl_2$ é um sistema tão talmente engarrafado. A inclinação da largura de linha $d(\Delta H)/dT$, no limite extremo de diluição do Gd em $LaAl_2$, aproxima-se de $60 \text{ Gauss } K^{-1}$ (Taylor, 1973), valor muito maior do que o observado em $GdAl_2$.

Em altas temperaturas a largura de linha é afetada somente pela razão $\delta_{eR} / \delta_{ei}$, admitindo que o termo $\gamma \chi_i H \ll 1$ conclusão a que chegaram Rettori *et al.* (1974) no sistema $Gd_xLu_{1-x}Al_2$, onde $d(\Delta H)/dT = 73 \text{ GK}^{-1}$, o que foi identificado

RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

como limite de desengarramento.

4.3 - CONCLUSÃO

O comportamento da largura de linha no sistema $Gd(Al_{1-x}Co_x)_2$ pode ser interpretado de maneira análoga, isto é, como se está aumentando a concentração da impureza (cobalto) na matriz de $GdAl_2$, admite-se que o número de centros espalhadores de elétrons de condução aumentou, alterando-se assim o valor da razão δ_{eR}/δ_{ei} , ou seja, a taxa de relaxação elétron de condução-rede, δ_{eR} , variou, o que acarretou uma abertura parcial do engarramento. Este resultado é mostrado na fig. 4.1.2.1.

Schäfer e co-autores (1972) procederam de maneira idêntica ao mostrar a influência do tório na largura de linha no sistema YAl_2 e $Y_{1-x}Th_xAl_2$. Koopmann (1972) reforça a ideia de que o engarramento pode ser aberto com a introdução de impurezas magnéticas.

A comparação com outros sistemas metálicos mostra que a Ressonância Paramagnética Eletrônica em sistemas metálicos engarrados permite que se observe a abertura destes sistemas, tanto pela redução da concentração das impurezas magnéticas (Schäfer *et al.* — 1972; Weimann *et al.* — 1973; Taylor — 1973; Rettori *et al.* — 1974), como também pela introdução de uma impureza adicional (Koopmann *et al.* — 1972; Davidov

RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

et al. — 1973; Thàn-Trong *et al.* — 1976 ; Beuermann *et al.* — 1976).

É interessante notar que as larguras de linha dos espectros de R.P.E. do sistema $Gd(A_{1-x}Co_x)_2$ sãõ podem ser compreendidas qualitativamente, visto que, até o presente momento, não existe, na literatura, uma teoria adequada que descreva a suscetibilidade dinâmica para sistemas concentrados.

REFERÊNCIAS

- (1) Bersohn, M., An Introduction to Electron Paramagnetic Resonance, 2a. edição, Benjamin Inc. (1966), capítulo 1.
- (2) Poole, C.P., Electron Spin Resonance a Comprehensive Treatise on Experimental Techniques, 1a. edição, John Wiley & Sons Inc. (1967), 31.
- (3) Slichter, C.P., Principles of Magnetic Resonance, 2a. edição, Harper & Row Publishers Incorporated, (1965), 18.
- (4) Messiah, A., Quantum Mechanics, 5a. edição, John Wiley & Sons Inc. (1969), 725.
- (5) Purcell, E.M., Torrey, H.C. and Pound, R.V., Resonance Absorption by Nuclear Magnetic Moments, Phys. Rev., 69 (1946), 37.
- (6) Bloch, F., Nuclear Induction, Phys. Rev. 70 (1946), 460.
- (7) Pake, G.E., Fundamentals of Nuclear Magnetic Resonance Absorption, Am. J. Phys., 18 (1950), 438.
- (8) Dwight, H. B., Tables of Integrals and Other Mathematical Data, 3a. edição, The Macmillan Company, (1957), 145.
- (9) Pake, G.E. and Estle, T.L., The Physical Principles of Electron Paramagnetic Resonance, 2a. edição, W.A. Benjamin Inc. (1973), 40.
- (10) Pake, G.E., Paramagnetic Resonance, 1a. edição, W.A. Benjamin Inc. (1962), 23.

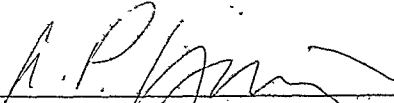
- (11) Cottet, H., Donze, P., Dupraz, J., Giovannini, B. and Peter M., Magnetic Susceptibility and EPR Study of Rare-Earth Diluted in La Ru₂, Z. Angew. Phys., 24 (1968), 249.
- (12) Wangsness, R.K., Effective Parameters in Ferrimagnetic Resonance, Phys. Rev., 111 (1958), 813.
- (13) Hasegawa, H., Dynamical Properties of s-d Interaction, Progr. Teor. Phys. (Kyoto), 21 (1959), 483.
- (14) Heinrich, G. and Meyer, A., Electron Spin Resonance and Exchange Interaction in Gd_xLa_{1-x}Be₁₃ Intermetallic Compounds, Solid St. Commun. 21 (1977), 21.
- (15) Schmidt, H.K., Electron-Spin Resonance of Eu²⁺ in Ca and Yb-Metal, Z. Naturforsch A, 27 (1972), 191.
- (16) Salamon, M.B., Anisotropic Behavior of Dilute Scandium-Gadolinium Alloys, Phys. Rev. Lett., 26 (1971), 704.
- (17) Poole, C.P., Electron Spin Resonance in a Comprehensive Treatise on Experimental Techniques, 1a. edição, John Wiley & Sons Inc. (1967), 213.
- (18) Österreicher, H. and Wallace, W.E., Studies of Pseudo-Binary Laves-Phase Systems Containing Lanthanides, J. Less Common Metals, 13 (1967), 91.
- (19) Jacarino, V., Mathias, B.T., Peter, M., Shuhl, H. and Wernick, J.H., Magnitude and Sign of the Conduction in Rare-Earth Metals, Phys. Rev. Lett., 5 (1960), 251.
- (20) Westbrook, J.H., Intermetallic Compounds, 1a. edição, John Wiley & Sons Inc. (1967), 101.
- (21) Larica, C., Tese de Mestrado, C.B.P.F. (1976).

- (22) Dyson, F.J., Electron Spin Resonance Absorption in Metals. II. Theory of Electron Diffusion and the Skin Effect, Phys. Rev., 98 (1955), 349.
- (23) Feher, G. and Kip, A.F., Electron Spin Resonance Absorption in Metals. I. Experimental., Phys. Rev., 98 (1955), 377.
- (24) Morrish, A.H., The Physical Principles of Magnetism, 1a. edição, John Wiley & Sons Inc. (1965), 8.
- (25) Kittel, C., Introduction to Solid State Physics, 4a. edição, John Wiley & Sons Inc. (1971), 453.
- (26) Davidov, D. and Shaltiel, D., Relation Between the g Shift and Hyperfine Field in Intermetallic Compounds, Phys. Rev. 169 (1968), 329.
- (27) Hacker, H., Gupta, R. and Shepard, M.L., Magnetization and EPR of $GdAl_2$, Phys. Stat. Sol., 9(1972), 601.
- (28) Taylor, R.H. and Coles, B.R., Electron Spin Resonance Studies of the Onset of Magnetic Order in Intermetallic Compounds, J. Phys. F: Metal Phys., 5 (1975), 121.
- (29) Burzo, E., Paramagnetic Behavior of Some Rare-Earth Cobalt Compounds, Phys. Rev. B, 6 (1971), 2882.
- (30) Guimarães, A.P., Larica, C. and Vanoni, W., The EPR of Europium Metal, J. Magnetic Resonance, 25 (1977), 507.
- (31) Davidov, D., Chelkowski, A., Rettori, C. and Orbach, R., Electron Spin Resonance and Superconductivity in $Gd_xLa_{1-x}Al_2$, Phys. Rev. B, 7 (1973), 1029.
- (32) Peter, M., Shaltiel, D., Wernick, J.H., Williams, H.J.,


- Mock, J.B. and Sherwood, R.C., Paramagnetic Resonance of S-state Ions in Metals, Phys. Rev. 126 (1962), 1395.
- (33) Nguyễn, T.T., Chiu, L.B., Steward, A.M. and Taylor, K.N. R., Electron Spin Resonance of $Gd_{1-x}Dy_xAl_2$, J. Phys. F: Metal Phys. 6 (1976), 1399.
- (34) Taylor, R.H., Paramagnetic Resonance of Gd^{3+} in the Intermetallic Compounds $LaAl_2$, J. Phys. F: Metal Phys. 3 (1973), L 110.
- (35) Schäfer, W., Schmidt, H.K., Elschner, B. and Buschow, K.H.J., Paramagnetic Resonance of Gd^{3+} in Intermetallic Compounds YAl_2 , Physics Lett. 33A (1970), 23.
- (36) Rettori, C., Kim, H.M. and Chock, E.P., Dynamic Behavior of Paramagnetic Ions and Conduction Electrons in Intermetallic Compounds $Gd_xLu_{1-x}Al_2$, Phys. Rev. B 10 (1974), 1826.
- (37) Schäfer, W., Schmidt, H.K. and Elschner, B., Paramagnetic Resonance of Gadolinium in Intermetallic Compounds YAl_2 and $Y_{1-w}Th_wAl_2$, Z. Phys., 254 (1972), 1.
- (38) Koopmann, G., Engel U., Baberschke and Hüfner S., ESR in $Eu_xLa_{1-x}Al_2$ and $Gd_xLa_{1-x}Al_2$, Solid St. Commun. 11 (1972), 1197.
- (39) Weimann, G., Bopp, Ph., Elschner, B. and Buschow, K.H.J., Electron Spin Resonance of Gd in the Intermetallic Compounds YAg and $GdAg$, Int. J. Magnetism 5 (1973), 1.
- (40) Beuermann, G., Fischer, B., Elektronen-Spin-Resonanz an $(La_{1-y-x}Gd_yCe_x)Al_2$, Z. Physik B, 24 (1976), 251.

- (41) Az̄aroff, L.V. and Buerger, M.J., The Powder in X-Ray Cris-
tallography, 1a. ediçãõ, McGraw-Hill Book Com-
pany, Inc. (1958), 242.
- (42) Gourdoṽ, J.C., Vigouroux, B. and Pescia, J., Relaxation
of Localized Moments in Gd Pure Metal, Above
the Curie Temperature Determination of T_{fl} ,
 T_{fs} and T_{sf} , Archives des Sciences 27 (1974),
249.
- (43) Gr̄össinger, R.W., Steiner, W. and Krec, K., Magnetic In-
vestigations of Pseudo-Binary Systems, Jour-
nal of Magnetism and Magnetic Materials 2
(1976), 196.
- (44) Orbach, M., Peter, M. and Shaltiel, D., The Magnetic Re-
sonance of Dilute Magnetic Alloys, Archives
des Sciences 27 (1974), 141.

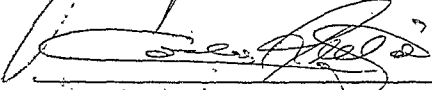
Tese apresentada ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, fazendo parte da Banca Examinadora os seguintes professores:



Alberto Passos Guimarães Filho - Presidente



Jacques A. Panon



Carlos Rettori

Rio de Janeiro, 21 de julho de 1978