

"RPE DE ÍONS DE TERRAS RARAS NOS
COMPOSTOS INTERMETÁLICOS TIPO AB_2 "

José Pedro Donoso Gonzales

Orientador: Prof. Dr. Gaston Eduardo Barberis

Tese apresentada ao Instituto de Física
"Gleb Wataghin" da Universidade Estada
dual de Campinas para obtenção do ti
tulo de Doutor em Ciências.

Campinas, fevereiro de 1982

Errata

	<u>Está</u>	<u>Deve se dizer</u>
1) Pag.07, linha 24	modulada	demodulada
2) Pag.18, linha 15	$Ce (Os(x) Ir(1-x))_2$	$Ce (Os_x Ir_{1-x})_2$
3) Pag.25, linha 10	Rudernon	Ruderman
4) Pag.30, linha 13	(1 - x)	(1 - α)
5) Pag.30, linha 14	Naratah	Narath
6) Pag.55, linha 14	(figura 6-b)	(figura 8)
7) Pag.60, linha 17	"Light binding"	"Tight binding"
8) Pag.69, linha 21	intensidades	densidades.
9) Pag.78, linha 12	Hc_z	Hc_2
10) Pag.90, linha 25	3.5	3.5K
11) Pag.95, linha 09	Interpretação	Interação
12) Pag.86, linha 20	(3.3)	(IV.3)
13) Pag.96, linha 14	(3-1)	(IV.1)
14) Pag.100, linha 12	(3.7) (3.8)	(IV.7) (IV.8)
15) Pag.103, linha 1 e 4	(3.11)	(IV.11)
16) Pag. 117, linha 27	$Ce 1-x Mx Pd_3$	$Ce_{1-x} Mx Pd_3$
17) Pag.120, linha 13	figura 17)	figura 16)
18) Pag.122, linha 24	quadrupletto	dupletto
19) Pag.21, eq (I - 5)	$f(\theta) = \frac{1}{2} \frac{(\cos^2 \theta + \cos^2 \theta)}{\sin \theta \quad \theta}$	
20) Pag.99, linha 21 e 23	$T_S^{(n)} \quad T_S^{(s)}$	$T_1^{(n)} \quad T_1^{(s)}$
21) Pag.100, eq (IV-8)	$T_1 = \frac{N_s + N_n}{N_n} T_1^{(n)} + \alpha_D$	
22) Pag.103, linha 2 e 5	$H_{eff}(R)$	$H_{eff} (R)$

À

Toyita

.....
n

AGRADECIMENTOS

Na elaboração desta tese, muitas pessoas foram envolvidas, as quais eu gostaria de agradecer, com a certeza de que sem suas colaborações este trabalho não poderia ter sido completado.

Agradeço a Carlos Rettori pelas longas horas de acompanhamento "ao pé do espectrômetro", durante a realização das experiências e pelas profundas discussões dos resultados após as mesmas.

A Dan Davidov, pelas valiosas sugestões feitas no desenvolvimento do trabalho e também pelo fornecimento dos metais puros para a elaboração das amostras durante a primeira etapa desta tese.

Ao Prof. Nei de Oliveira da USP, pela sua decisiva ajuda no fornecimento de hélio líquido sem o qual este trabalho não poderia chegar a um bom termo.

À Iris Torriani, pela sua incansável disponibilidade, pelo apoio dispensado na parte dos raios-x e também pela facilidade encontrada na utilização do laboratório do grupo de cristalografia, assim como a ajuda oferecida pela Sra. Lele Ribeiro Gil.

Aos meus colegas José Suassuna e Flávio Gandra, do Grupo da Ressonância Magnética, pela amizade e companheirismo demonstrado, guiando meus primeiros passos no laboratório. Pelas discussões cotidianas, pelo apoio e incentivo em todo o decorrer do trabalho.

Aos meus "paleteados" amigos Guilherme e Lucy pelo apoio aos primeiros tempos de adaptação no Brasil.

Aos amigos do Grupo de Ressonância que direta ou indiretamente, contribuíram para este trabalho, principalmente aos técnicos F.C. Gonçalo e A.A. Campineiro, pela assistência prestada na manutenção dos equipamentos.

À Seção de Desenho nas pessoas de Martha e Vasco, pelos serviços prestados e a Ana e Loritilde pelo trabalho esmerado ao datilografar o manuscrito.

Ao CNPq e FINEP pela ajuda econômica brindada durante a realização deste trabalho.

Finalmente, gostaria de deixar aqui meu sincero agradecimento ao meu orientador, Prof. Gaston E. Barberis, a quem eu devo parte dos fundamentos da minha formação científica. Pela franqueza com que sempre soube emitir suas opiniões, pelo contínuo interesse e confiança demonstrada; sempre acessível e disposto a discutir com muita paciência as diferentes fases desta tese; me deixou uma lição de generosidade e ajuda desinteressada.

Resumo

Temos realizado um estudo sistemático de R.P.E. de ions de terras raras Nd^{3+} , Gd^{3+} , Er^{3+} e Yb^{3+} em amostras de pó de vários compostos intermetálicos de estrutura cúbica AB_2 , onde B é um metal de transição do grupo VIII da Tabela Periódica, e A é um ion não magnético. Mostramos a correlação entre os deslocamentos de g observados e a posição do ion B na Tabela Periódica. Esta variação é explicada qualitativamente usando um modelo simples de várias bandas e argumentos de estrutura de bandas. As constantes hiperfinas dos isótopos ^{143}Nd e ^{145}Nd se encontraram menores em grandeza com respeito ao valor em isolantes; este efeito foi atribuído a polarização dos elétrons s devido ao acoplamento de troca entre os momentos localizados e elétrons s.

As mudanças nas propriedades de ressonância do estado fundamental Nd^{3+} nos supercondutores do tipo II $CeRu_2$, $ThRu_2$ e $LaRu_2$ ao passar do estado normal ao supercondutor, são discutidos em termo dos mecanismos de pareamento de elétrons de condução e distribuição inhomogênea de campo no estado supercondutor.

O estudo de parâmetro de rede das misturas cúbicas $Ce (Ir x Os 1 - x)_2$ e $Ce (Pt x Ir 1 - x)_2$ revela anomalias no comportamento do parâmetro de rede versus X. Também o alargamento térmico da linha de RPE e o deslocamento de g do Nd^{3+} nestes compostos é anômalo, mais podem-se correlacionar com o parâmetro de rede. Isto é considerado como uma evidência de estado de valência em algumas misturas.

Abstract

We have performed a systematic ESR study of the rare-earth ions Nd^{3+} , Gd^{3+} , Er^{3+} and Yb^{3+} on powdered samples of various intermetallic compounds of AB_2 cubic structure, where B is a transition-metal ion belonging to the group VIII of the Periodic Table, and A is a nonmagnetic ion. We were able to show a correlation between the observed g shifts and the position of the B ion in the Periodic Table. This variation is explained qualitatively using a simple multiband model, as well as band-structure arguments. The hyperfine constants for the ^{143}Nd isotopes were found smaller in magnitude with respect to the value in insulators; this effect is attributed to s-electron self-polarization due to the Nd localized-moment - s-electron exchange coupling.

The change of the resonance properties of the ground state of Nd^{3+} in the type II superconductors CeRu_2 , ThRu_2 and LaRu_2 upon going from the normal state to the superconducting state are reported, and the data is discussed in terms of conduction electron's pairing mechanism and inhomogeneous field distribution mechanism in the superconducting state.

A lattice-constant study of the cubic $\text{Ce}(\text{Ir}_x \text{Os}_{1-x})_2$ and $\text{Ce}(\text{Pt}_x \text{Ir}_{1-x})_2$ mixtures reveals anomalous lattice constant versus x behavior. Also the ESR thermal broadening and g-shift of Nd^{3+} in these compounds are anomalous but could be correlated with the lattice parameters. This is taken as evidence for intermediate-valence state in some of the mixtures.

ÍNDICE

INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO I : Técnicas Experimentais	
1) O Espectrômetro de RPE	4
2) Sistemas de Baixas Temperaturas	10
3) Preparação das Amostras	14
4) Difração de Raios X	18
CAPÍTULO II : Aspectos Gerais da Teoria da Ressonância Magnética em Metais	
Introdução	23
1) Largura de Linha e Δg	24
2) Efeitos de Campo Cristalino	32
3) Estado "S"	36
4) Interação Hiperfina	38
5) Formas de Linha	39
CAPÍTULO III : RPE de Nd^{3+} e Gd^{3+} nos Compostos Intermetálicos de Banda d tipo AB_2	
Introdução	44
Resultados Experimentais	47
Discussão: 1) Parâmetro de Interação de Troca	56
2) Deslocamentos de g e Estabilidade da Liga	62
3) Interação Hiperfina	65
4) Deslocamento de g Anômalos	68
5) Efeitos de Campo Cristalino	71
Conclusões	75

CAPÍTULO IV : RPE de Nd^{3+} em Compostos Intermetálicos Supercondutores do Tipo II	
Introdução	78
Resultados Experimentais	82
Discussão: 1) Deslocamento de g	95
2) Largura de Linha para $T_c(H) \gg T$	97
3) Interação Hiperfina	98
4) Relaxação no Estado Misto	99
Conclusões	104
CAPÍTULO V : RPE e Parâmetro de Rede nos Compostos Cúbicos de Cerio. Evidência de Valência Intermediária	
V-1 : Introdução	106
V-2 : Parâmetro de Rede	117
V-3 : RPE de Nd^{3+} em $Ce(Os_{1-x}Ir_x)_2$ e $Ce(Ir_xPt_{1-x})_2$	122
V-4 : Conclusões	126
CAPÍTULO VI : Conclusões e Perspectivas	129
APÊNDICE : Tabela de Dados	133
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	140

Introdução

Durante as últimas décadas têm sido feitas numerosos estudos de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) de impurezas magnéticas diluídas em matrizes metálicas.

As principais características das ressonâncias em metais que as distinguem dos estudos feitos em isolantes, são consequência da presença dos elétrons de condução; primeiro, um espectro com uma forma de linha tipicamente assimétrica; segundo, o campo de ressonância da impureza magnética aparece significativamente deslocado com respeito ao valor encontrado para a mesma impureza numa matriz isolante; terceiro, a largura de linha de ressonância aumenta linearmente com a temperatura, bem mais que em isolantes.

Nesta tese são apresentados e discutidos os resultados das medidas de R.P.E. (ou E.S.R., "electron spin resonance"), dos ions Nd^{3+} , Gd^{3+} , Er^{3+} e Yb^{3+} dissolvidos numa ampla série de compostos intermetálicos cúbicos do tipo AB_2 , onde B é um átomo de metal de transição pertencente ao grupo VIII B da tabela periódica e A é um átomo não magnético.

Estes compostos, de estrutura C 15, fcc, são conhecidos como fases de Laves, sendo este último o autor dos trabalhos originais nesta estrutura (Laves et al (1935)). Na figura 1 aparece a distribuição dos átomos A e B na cela do composto tipo dos AB_2 cúbicos: $Mg Cu_2$. (Schultze, (1939). Tem sido observado um grande número destas fases (Dwight, 1960). Suas propriedades magnéticas, variam drasti

camente, de acordo com os átomos constituintes, por exemplo, a série de compostos de Cerio apresenta desde supercondutividade (Ce Co_2 e Ce Ru_2) até ordenamento magnético forte (Ce Pt_2).

Foram estudadas da ordem de 36 sistemas diferentes e nos foi possível estabelecer um quadro quase completo das propriedades de ressonância destes AB_2 . O deslocamento do campo da ressonância geralmente expressado como deslocamento do valor de g , e o alargamento térmico da largura de linha permitem determinar a intensidade da interação de troca entre os momentos magnéticos localizados e os elétrons de condução. O sinal deste acoplamento é um problema que tem despertado um considerável interesse nos últimos anos. Os resultados experimentais de RPE de íons em metais e compostos intermetálicos de banda d (esta tese) mostraram que o acoplamento de troca muda o sinal de acordo com preenchimento da banda d através das séries de metais de transição.

Também neste trabalho de tese focalizamos nossa atenção ao estudo da contribuição dos elétrons de condução ao campo hiperfino, e os efeitos de campo cristalino. No caso particular dos compostos supercondutores nossa atenção principal foi as mudanças observadas nas propriedades de RPE ao passar do estado normal ao supercondutor ($T < T_c$).

O roteiro geral desta tese é o seguinte: no capítulo 1 são apresentados as técnicas experimentais utilizadas neste estudo, assim como a técnica de preparação das amostras. A revisão dos conceitos básicos no campo de RPE em metais é apresentada no capítulo 2. No capítulo 3, são

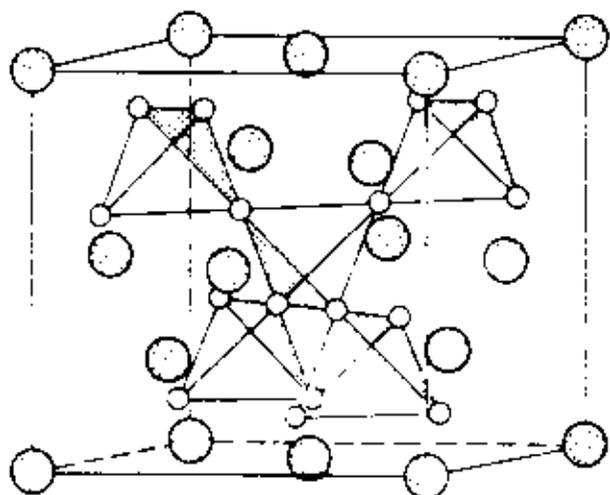
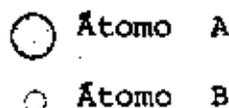


Figura 1



discutidos os resultados das propriedades de RPE dos íons de terras raras dissolvidas nos compostos intermetálicos AB_2 . Com isto, conseguimos uma informação essencial das interações de troca entre os elétrons d ou s e os magnéticos localizados.

Também é discutido o interessante problema associado com a contribuição dos elétrons de condução ao campo hiperfino.

No capítulo 4 são discutidos os resultados de RPE do íon Nd^{3+} dissolvidos em compostos AB_2 supercondutores. Em particular são discutidas as mudanças observadas na posição e forma da linha de RPE, na taxa de relaxação ($T > T_c$). No quinto capítulo são apresentados e discutidos os resultados de RPE e parâmetro de rede em alguns compostos intermetálicos de Cerio. Este estudo é de grande interesse e atualidade nas pesquisas de estados de valência intermediária. Finalmente o capítulo 6 são resumidas as principais conclusões desta tese.

CAPÍTULO I

"TÉCNICAS EXPERIMENTAIS"

"Deus não buscará em nós diplomas
nem condecorações, mas cicatrizes."

Neste capítulo é discutido, em primeiro lugar, os princípios fundamentais da ressonância paramagnética eletrônica e aparelhagem usada na sua detecção.

A seguir serão apresentados alguns aspectos relativos as técnicas de baixas temperaturas, de preparação das amostras e de difração de raios X.

I.1 - A Condição de Ressonância e sua Detecção

A ressonância paramagnética eletrônica é um fenômeno de espectroscopia que estuda basicamente sistemas que possuem um momento magnético localizado. Os exemplos mais conhecidos são os íons de alguns grupos de transição onde os elétrons não pareados estão em camadas parcialmente cheias, como o grupo Ferro (3d), grupo Paládio (4d), grupo das terras raras (4f) e de actinidos (5f).

Quando um destes íons magnéticos está rodeado de cargas eletrostáticas, a degenerescência de seu estado quântico é levantada, como resultado das interações eletrostáticas. No caso de um íon magnético dissolvido numa matriz sólida, a soma das interações eletrostáticas entre o íon e seus vizinhos (chamado potencial de campo cristalino) determina os diferentes níveis de energia do íon. Colocado num campo magnético H_0 , estes níveis se separam, possibilitando transições entre eles. Estas transições são obtidas aplicando um campo de alta frequência, $H = H_1 \text{ sen } 2\pi\nu't$, perpendicular ao campo estático H_0 . (Wertz - Bolton 1972).

Estas transições magnéticas induzidas por um quantum de frequência ν , definem a condição de ressonância:

$$h\nu = g\beta H_0 \quad (I.1)$$

onde β é o magnetôn de Bohr e g representa o fator de separação espectroscópica. A excitação de alta frequência leva a considerar, num plano perpendicular a H_0 , um momento magnético oscilante com fase retardada em respeito à excitação e conduz a examinar uma susceptibilidade dinâmica definida por:

$$\chi(\nu) = \chi'(\nu) - i\chi''(\nu)$$

A parte real $\chi'(\nu)$ define a componente do momento em fase com o campo oscilante, e a parte imaginária caracteriza a componente retardada. A potência média absorvida pelo sistema de momentos magnéticos é (Poole, 1967).

$$P = \chi'' \pi \nu H_1^2$$

O princípio da RPE consiste em detectar a potência absorvida pela amostra como função do campo magnético H_0 (ou da frequência ν).

A detecção da absorção de RPE num sistema que contém elétrons não pareados requer um espectrômetro muito sensível que inclua um campo magnético estático. Os espectrometros usados nas nossas experiências são comerciais, "Varian", modelos E 112 e E 115. Na figura 2 está representado um diagrama de blocos de um espectrômetro. Podemos notar que as duas principais diferenças entre este espectrômetro de RPE e um ótico são: Primeiro, a fonte de microonda, a válvula eletrônica chamada "Klystron", emite radiação monocromática e portanto não precisa de um elemento dispersivo como um prisma (o um monocroma-

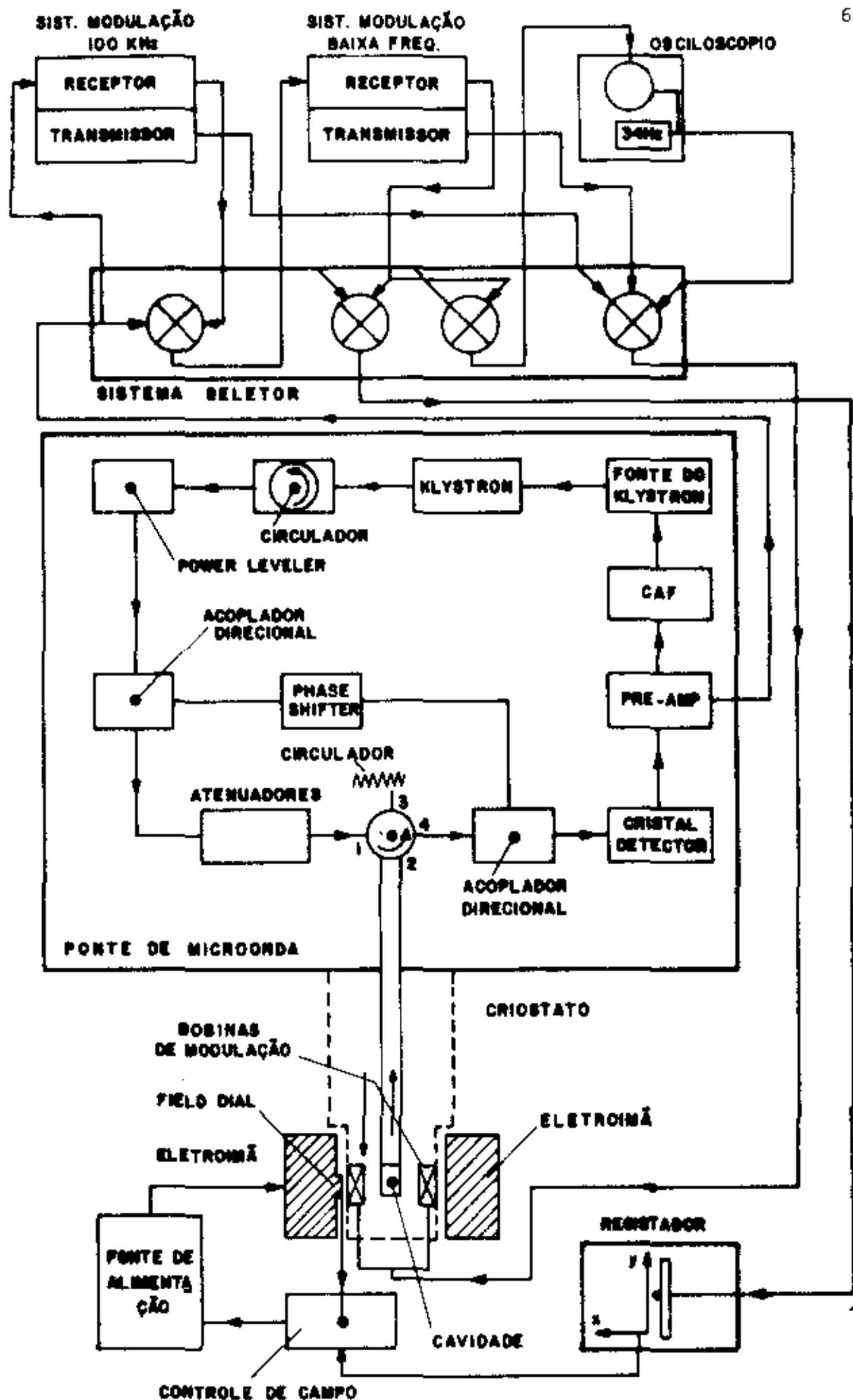


Figura 2 - Diagrama de Bloco de um Espectrômetro de RPE

dor). Segundo, o espectrômetro de RPE opera a uma frequência fixa de microondas, e registra o espectro de ressonância pela variação linear do campo magnético estático. Esta operação é possível porque a separação dos níveis de energia é alterada com a variação do campo magnético. Afortunadamente isto é verdadeiro, e é uma grande vantagem, porque geralmente é muito difícil alcançar uma alta sensibilidade se variarmos a frequência de microonda, porque é difícil modular o Klystron para um intervalo grande de frequência.

A seguir é descrito o funcionamento do espectrometro de RPE, mostrado na figura 2.

A radiação de microondas é gerada pelo "Klystron", que como já foi dito, é uma válvula eletrônica que produz oscilações na faixa de microondas centrado num pequeno intervalo de frequências. A saída passa através de um circulador e um nivelador de potência que tem o objetivo de atenuar qualquer reflexão (impedir retornos) e eliminar excessos de potências. A potência de microondas é então atenuada antes de ser aplicada num circulador de 4 partes, que dirige o sinal até a cavidade. A microonda refletida está modulada pela frequência do campo de modulação que é conseguido com duas pequenas bobinas de Helmholtz colocadas em ambos os lados da cavidade, no eixo do campo estático. A microonda refletida é então dirigida pelo circulador ao cristal detetor onde é modulada. Usa-se o método de detecção coerente (Poole, 1976) que utiliza o campo de modulação para limitar a contribuição de "ruído" produzido no cristal detetor a potência fixa, o qual é inversamente proporcional à frequência do sinal detetada. O uso em nossas experiências da modulação em 100 KHz escolhida pelo fato que altas frequências minimi-

zam a componente de "ruído" no detetor ($N - 1/v$). Por outra parte, para manter o detetor com o mínimo "ruído" em qualquer que seja a potência utilizada, os espectrometros modelo "E" da Varian utilizam um método muito interessante que consiste num canal que acopla diretamente a potência de microondas com o cristal detetor e faz a corrente no mesmo independente da potência refletida pela amostra.

O sinal de RPE é então amplificado no circuito de pré-amplificação, e passa para a unidade de modulação através do sistema seletor. Um segundo canal passa para a importante unidade de controle automático de frequência (CAF) que tem o objetivo de acompanhar a cavidade, deslocando-se com ela e mantendo-a na sua frequência de ressonância (por causa da componente χ' , dispersiva). A seção de recepção da unidade de modulação processa a sinal de RPE e a converte em voltagem DC para sua transmissão ao eixo "Y" do registrador. Uma segunda parte deste módulo consiste num transmissor da frequência que é enviada às bobinas de modulação.

O campo magnético é produzido por um eletro-ímã de 12 ou 15 polegadas de diâmetro nas peças polares e 3 polegadas de gap, controlado por um circuito especial que utiliza como sensor para detetar qualquer variação no campo magnético, uma ponta de efeito Hall. Uma alta estabilidade no campo é alcançada usando fontes de potências reguladas conectada a uma rede estabilizada.

Os valores de campo central e varredura são ajustados no painel de controle do espectrômetro, e estão ligados ao eixo "x" do registrador, possibilitando atingir a condição de ressonância ($I \sim 1$), que aparece no registrador como uma de

flexão no eixo "y". Para conseguir, então, uma boa determinação da posição de ressonância, o que se traduz no fator g, precisamos conhecer com maior precisão o campo magnético e a frequência. Para medir esta última foi usado um contador digital Hewlett Packard, modelo 8500 C, e para a calibração do campo magnético foi usado um kit de ressonância magnética nuclear, modelo WL-210 RF que tem um módulo de frequência variável que opera entre 3.0 e 35.0 MHz. Periodicamente é levantada a curva de calibração do eletroímã, desde 1 G até 18 kG que é o limite máximo. A peça mais importante do espectrômetro é a cavidade ressonante. No decorrer do trabalho foram usadas 3 tipos delas, de acordo com as conveniências ditadas por cada experimento.

- 1) A cavidade retangular E - 231 (VARIAN) para uso geral, tem modo de operação TE 102, e ressoa a uma frequência $\nu \approx 9.5$ GHz quando vazia. A introdução de uma amostra e dos tubos de quartzo do sistema de baixas temperaturas altera o fator Q e provoca um escorregamento na frequência de ressonância para $\nu \approx 9$ GHz.
- 2) A cavidade cilíndrica E 236 foi usada para as experiências de altas temperaturas já que pelo seu tamanho permite introduzir os tubos de quartzo de várias paredes do dedo frio, desse sistema. Esta cavidade mostrava menos sensibilidade que a cavidade retangular para a mesma quantidade de amostras devido ao fator de preenchimento, ("filling factor"), que é uma relação entre o volume da amostra e o volume da cavidade. Este fator poderia ser melhorado aumentando a quantidade da amostra.
- 3) A cavidade de banda Q forma parte do sistema E-256 da VARIAN e consiste num cilindro circular que ressoa no modo TE 011.

Esta cavidade fica imersa no banho de hélio líquido o que não permite a troca de amostras com o sistema frio.

Resumindo, a ressonância paramagnética eletrônica é basicamente uma técnica para medir a susceptibilidade dinâmica de um sistema de íons paramagnéticos, os quais respondem a um campo aplicado oscilante na faixa de frequências de microondas na presença de um campo magnético externo. Mais pormenores referentes a seus princípios físicos e técnicos podem ser encontrados nos livros de Slichter (1963), Poole (1967), Alger (1968), Wertz - Bolton (1972) e nos próprios manuais da Varian (E 112 e E 115).

I.2 - Sistema de Baixas Temperaturas

Como falamos na introdução, este estudo foi desenvolvido em ampla faixa de temperatura, desde 0.5 K até 60.0 K e, portanto, exigiu um sistema versátil de variação e controle de temperatura. O nosso grupo, contando com a colaboração do grupo de Baixas Temperaturas da Universidade Estadual de São Paulo, especificamente do Prof. Nei F. de Oliveira Jr., projetou e construiu uma série de criostatos para as medidas na região de hélio líquido, sendo que um deles foi convenientemente desenvolvido, de modo a permitir a realização de medidas num amplo intervalo de temperatura (de 0.5 K a 300 K) usando He^3 líquido.

Como podemos ver na figura 3 o criostato é constituído de uma parede externa de aço inox, seguida de um reservatório de N_2 líquido e depois o reservatório de He^4 líquido. Para fazer o isolamento entre as diversas partes existe um espaço livre onde é feito o vácuo que é comum aos reservatórios.

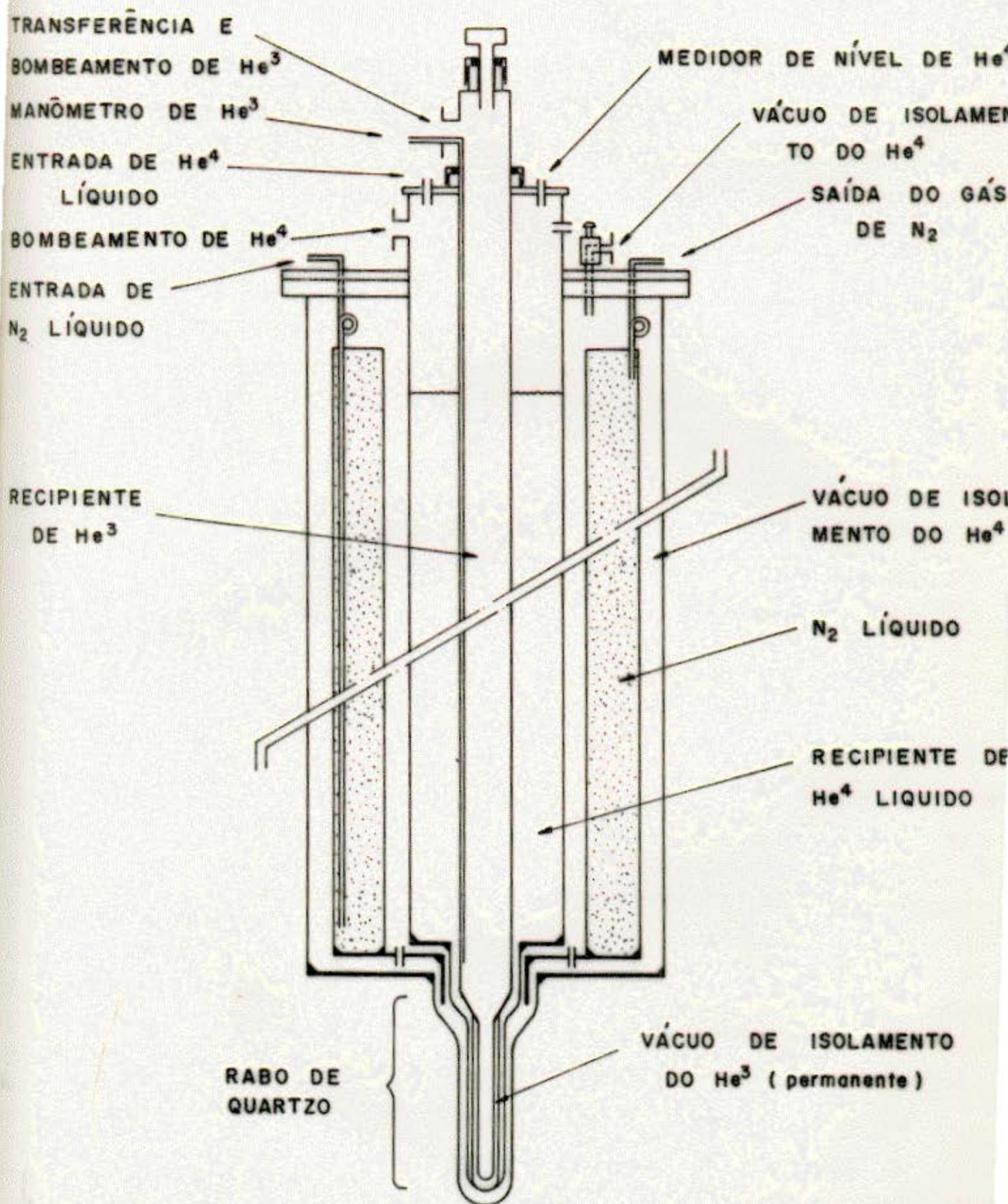


Figura 3 - Criostato para medidas de RPE, com possi
 bilidades de trabalhos em He^3 e He^4 lí
 quidos (o desenho não se acha em escala)

A extremidade inferior do criostato, chamada dedo frio, é constituída de duas paredes de quartzo, conectada à parte superior através de flanges de latão (externa) e aço inoxidável (interna) e com o'rings de isolamento. Este dedo frio possui dimensões de acordo com o imã e a cavidade, que fica a temperatura ambiente, o que para experimentos de RPE em metais é especialmente útil. O motivo, entre outros, é que o metal da cavidade pode ter impurezas magnéticas que apresentariam linhas de ressonâncias a baixas temperaturas.

Ao longo do eixo do sistema, um tubo de aço inox com cerca de uma polegada de diâmetro esta conectado à extremidade inferior de quartzo e recebe um pequeno criostato para He^3 confeccionado também de quartzo e continuado acima com um tubo de cobre. Este criostato tem um vácuo de isolamento permanente entre as paredes de quartzo. A amostra é colocada num tubo de quartzo de 5 cm de comprimento por 4 mm de diâmetro preenchido com parafina fundida, e presa à uma vareta porta-amostra que se introduz pela parte superior do criostato de He^3 .

Para descer a temperatura colocamos em primeiro lugar o nitrogênio líquido utilizado para o resfriamento preliminar do sistema. Ao cabo de um tempo apropriado transferimos He^4 líquido até encher o reservatório, transferindo então o gás de He^3 que entrará em contato térmico com o He^4 líquido através da parede de cobre acima mencionada. Então bombeamos o He^4 até que atinja a temperatura de liquefação do He^3 , que se condensará e ficará contido no reservatório de quartzo isolado descrito acima. Bombeando agora o He^3 líquido atingimos as temperaturas desejadas, que neste sistema chega a ser de ~ 0.6 K.

Para obtermos temperaturas superiores a do He^4

líquido, utilizamos um aquecedor na forma de uma resistência de manganina da ordem de 120 ohms colocada justo acima da amostra. Ao aumentarmos a corrente evaporamos o He^3 e o calor dissipado irá aquecer a amostra que está presa na ponta (de cobre) do porta amostra. A temperatura atingida é lida com um termopar de Au : Fe - Chromel.

Para armazenar, transferir e recuperar o He^3 foi construído um sistema fechado que trabalha acoplado ao criostato, e que permite purificar além de recuperar o He^3 com um mínimo de perdas. Consta de uma bomba mecânica de vácuo que permite controlar a pressão dentro do criostato com He^3 líquido a fim de conseguir as temperaturas abaixo de 1.5 K, e recuperar o gás e enviá-lo para os cilindros. Na saída da bomba existe um filtro cujo objetivo é impedir que o vapor de óleo expelido pela bomba atinja os cilindros de armazenamento. Na recuperação do gás de He^3 age outro filtro resfriado com nitrogênio líquido cuja função é limpar o He^3 de outros gases com temperaturas de condensação acima da do N_2 líquido, ou de vapores de água que possam haver. Outra função é a de purificar novamente o gás quando é feita a transferência de modo a impedir que possíveis impurezas contidas no cilindro de armazenamento alcancem o criostato. Essa purificação é especialmente crítica quando trabalhamos com medidas de EPR, pois qualquer sujeira pode dar ressonância em $g \approx 2$ e estragar nossa medida.

Para as medidas no intervalo de temperaturas de 4.2 a 1.5 K foi utilizado um outro criostato (F.Gandra, 1978) onde a amostra fica imersa num banho de hélio líquido. A vantagem deste sistema é que permite trocar de amostra, mesmo estando frio, resultando num melhor aproveitamento do hélio líquido.

O reservatório de hélio tem uma capacidade aproximada de 5 l, e fazendo medidas variando a temperatura no intervalo citado apresenta um rendimento em torno de 2 l/hora, o que permitirá medir até 3 amostras com uma só transferência. A variação de temperatura é feita bombeando o hélio com uma bomba Stokes de capacidade de 4.500 l/min. A pressão de vapor de hélio é medida com uma série de manômetros Wallace & Tiernam, com diferentes escalas calibradas em temperaturas (ref. 160).

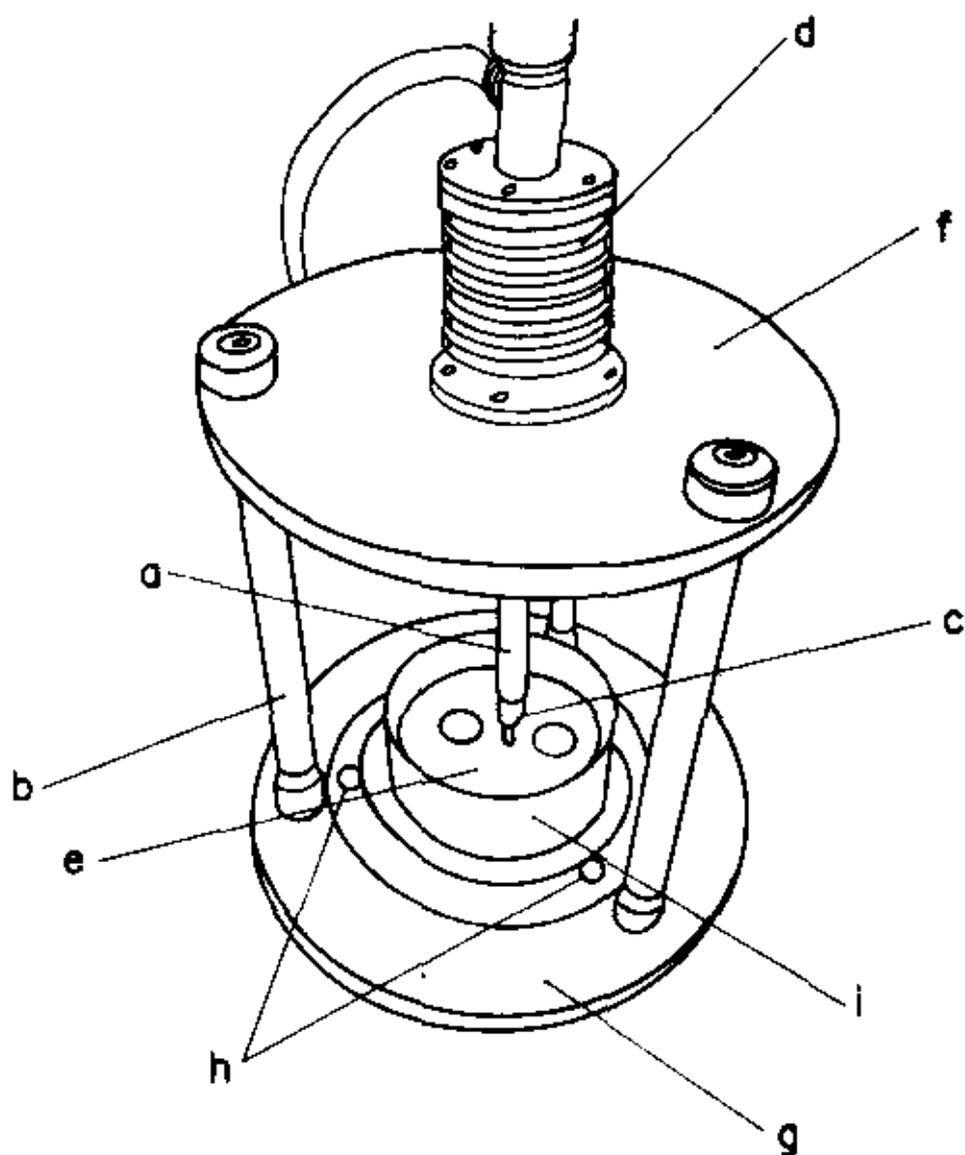
Para as medidas em banda Q foi utilizado o sistema E-265 da VARIAN que consiste em um criostato de dois reservatórios concêntricos de vidro, uma guia de onda em cuja extremidade inferior está presa a cavidade. O primeiro reservatório é para o nitrogênio líquido e o segundo é para o hélio líquido e tem capacidade de 1 litro. A variação da temperatura é feita através do bombeamento do hélio líquido.

1.3 - Preparação de Amostras

Todas as amostras deste estudo foram fundidas num forno de arco (Huber et al, 1978), a partir das quantidades estequiométricas dos elementos.

Na figura 4 aparece o forno de arco com suas diferentes partes: Os metais componentes da amostra previamente pesados são introduzidos num cadinho consistindo em uma ranhura numa placa circular de cobre livre de oxigênio, e elas podem ser atingidas pelo arco voltaico proveniente do eletrodo móvel. A fundição da amostra ocorre se o fluxo de arco for suficientemente intenso. A fonte de potência é uma unidade de solda convencional de corrente contínua (S.A.W.M. modelo R-375) de ten-

Figura 4



Forno de
Arco

- a) Haste móvel
- b) Suporte não condutor
- c) Ponta de Tungstênio
- d) Fole de aço inoxidável
- e) Placa de cobre
- f) Tampa de alumínio
- g) Base de aço inoxidável
- h) Entrada e saída de gás
- i) Escudo de radiação

são elétrica ajustável, e pode fundir amostras com massas de até 20 gr. e temperaturas superiores a 3000°C. Acoplado ao forno temos uma bomba mecânica para baixo vácuo ou para "limpeza", bem como uma bomba difusora que nos permite garantir um baixo nível de oxigênio de forma a não oxidar os metais durante a fundição.

A movimentação do eletrodo na câmara e a integridade do vácuo é providenciada por um fole de aço inoxidável. A ponta (haste soldada de tungstênio), embutida no eletrodo pode, desta maneira, dirigir o arco voltaico para uma amostra que esteja em qualquer ponto sobre o bloco. Atua também como um dedo, quando o arco está desligado, para movimentar as amostras, que devem ser refundidas várias vezes para assegurar a homogeneidade. O disco base de aço inoxidável e o disco superior de alumínio estão isolados um do outro por um cilindro de vidro pyrex de paredes grossas, que permite uma clara visibilidade dentro da câmara do forno. Tanto o eletrodo móvel como a placa de cobre são refrigerados a água para minimizar a contaminação da amostra pela evaporação metálica das partes de um ou outro eletrodo e eliminar a possibilidade da fusão de um dos o'rings ou, o que é pior, a aderência da amostra a placa. Outra precaução muito importante é ligar o eletrodo móvel à terra (para ser manejado a mão) e negativo (assim coleta qualquer ion de metal).

Circundando o forno há uma pequena seção de tubo de cobre que serve de escudo de radiação, que pode super aquecer o vidro de pyrex dessa área.

Uma vez retirado o ar com a bomba mecânica e conseguido um vácuo razoável, a câmara é reabastecida com um gás inerte (argônio em nosso caso). Repete-se a operação várias ve

zes antes de qualquer fusão. A limpeza dos gases ativos é conseguida pela fusão inicial de um pedaço de zircônio, e controlado com o mesmo, pois a mudança da cor do metal indica uma atmosfera contaminada, e conseqüente absorção de oxigênio.

Para preparar as amostras foram utilizados os metais de alta pureza fornecidos, na maioria dos casos, pelos laboratórios Leico Inc. e Alfa Products (Referências 6 e 96).

A pureza dos metais varia de 99.999 (Ru), 99.98 (Rh, Pd) até 99.90 (Y, La, Ce, Os, Ir). Os metais de transição e as terras raras são as impurezas naturais mais comuns (figura 6).

As amostras AB_2 com impureza controlada de terras raras, foram preparadas em três etapas: Primeiro introduzimos a terra rara no metal A. A terra rara é Gd, Nd, Er ou Yb, e a concentração inicial é 1 %, sendo depois diluída, de acordo com a necessidade até 100 ppm. As componentes são pesadas cuidadosamente com a precisão de 0.1 miligrama, antes e depois de fundir, para detectar evaporações dos constituintes. Isto é crítico em metais como o Yb que tem uma temperatura de fusão de 824°C . Na segunda etapa funde-se o composto $(A : \text{T.R})B_2$. Foram feitas as análises de raios X de todas as séries deste estudo para nos certificarmos de que apresenta uma só fase.

Finalmente, quando necessário foram feitos tratamentos térmicos (annealing). Estes tratamentos têm como objetivo corrigir defeitos (deslocações e deformações cristalinas), relaxar tensões, e assegurar uma maior homogeneidade na amostra, favorecendo o crescimento dos grãos no policristal. Este é o caso dos compostos intermetálicos $A Ru_2$ ($A = \text{Ce, La e Th}$) analisados no capítulo 4. A amostra já fundida é coberta por uma fo

lha delgada de zircônio, para absorver gases (especialmente oxigênio), e por uma folha de Tântalo para proteger a amostra nos tratamentos de altas temperaturas. Coloca-se tudo num tubo de quartzo evacuado e selado, e deixa-se na temperatura do tratamento, (da ordem de 1000°C nos A Ru_2) por vários dias. A seguir é retirado e esfriado rapidamente com água.

O método de resfriamento rápido foi escolhido após várias tentativas, utilizando o método de resfriamento lento, o qual favorecia a formação de novas fases.

I.4 - Difração de Raios X

A técnica de raios X foi usada para nos certificarmos da qualidade das amostras e garantirmos a obtenção de uma só fase cristalográfica no campo intermetálico desejado. Também foi usado para calcular os parâmetros de rede nos compostos $\text{Ce}(\text{Os} \times \text{Ir} \ 1 - x)_2$ e $\text{Ce}(\text{Ir} \times \text{Pt} \ 1 - x)_2$ estudados no capítulo V. Para esse estudo foi adotado o método de pó de Debye-Scherrer (1917) como o difractor de raios X.

a) Na técnica de Debye-Scherrer, a amostra em pó é colocada no caminho de um intenso feixe de raios X de comprimento de onda λ . Uma placa fotográfica é colocada normal ao feixe. Quando o feixe passa através da amostra encontra centenas de grãos de pó, sendo cada um deles um pequeno cristal numa orientação diferente. Muitos desses grãos estão orientados de tal forma que um conjunto particular de planos (h k l) faz um ângulo θ com o feixe. Tais grãos estão em posição de refletir raios X numa direção fazendo um ângulo 2θ com o feixe direto de raios X. O lugar geométrico das direções que cumprem a lei

de Bragg para λ e d determinados e a superfície de um cone (figura 5.a).

$$\theta = \text{Sen}^{-1} \left(\frac{\lambda}{2} \frac{n}{d_{hkl}} \right) \quad (\text{I.2})$$

Na prática a placa fotográfica é colocada numa forma cilíndrica como aparece na figura 5.b. A interpretação da fotografia requer a identificação de todas as reflexões medindo os ângulos dos arcos. Assim podemos determinar a distância interplanar do cristal. Este processo está explicado em detalhes no texto de Azaroff-Buerger (1958).

A relação entre a distância interplanas d e os índices hkl para um cristal isométrico é:

$$d_{hkl} = \frac{a}{(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}} \quad (\text{I.3})$$

onde a é a dimensão da célula unitária, chamada parâmetro de rede. Como h, k, l são inteiros, a soma deles é também inteira. Pode-se mostrar que estes inteiros não podem tomar os valores $4^p(8n + 7)$ onde $p, n = 0, 1, 2, 3, \dots$

Utilizando-nos das expressões I.2 e I.2

$$a^2(\theta) = \left(\frac{\lambda}{2 \text{sen} \theta} \right) \left(\frac{a^2}{d^2} \right) \quad (\text{I.4})$$

obtemos uma equação transcendental, que pode ser resolvida por métodos numéricos. O fato de obtermos o parâmetro de rede em função do ângulo de espalhamento é devido a erros concernentes ao método de medida, como afirma Azaroff, sendo a absorção da radiação pela amostra um dos fatores importantes, principal

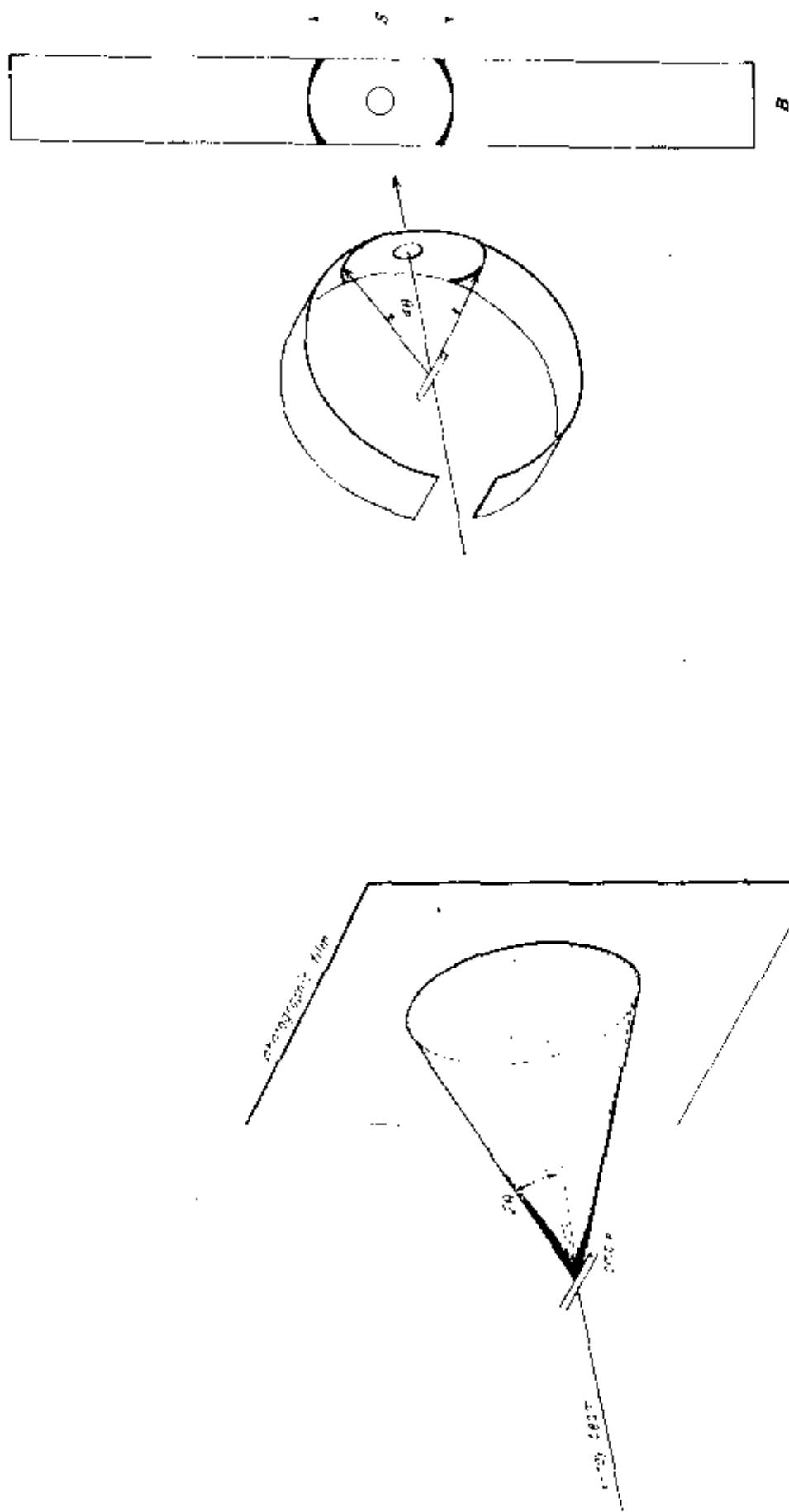


Figura 5 - Superfície de um cone composto das reflexões de raios X que cumprem com a lei de Bragg na técnica de Debye - Scherrer, e a forma como é colocada a placa fotográfica

mente a baixos ângulos. Esses erros diminuem com o aumento do ângulo de espalhamento chegando a ser mínimo a $\theta = 90^\circ$. Usamos, então, um valor extrapolado a esse limite. Taylor e Sinclair (1945) e Nelson-Riley (1945) mostraram que a melhor extrapolação se consegue com a função:

$$f(\theta) = \frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right) \quad (I.5)$$

e fazendo uso desta função e do método dos mínimos quadrados, realizamos uma extrapolação segura do valor do parâmetro de rede para grandes ângulos. Usando os valores de $a(\theta_i)$ da equação (I.4), para cada linha da fotografia correspondente a θ_i , e dos valores da função extrapolação definimos:

$$X_i = f(\theta_i)$$

$$Y_i = a(\theta_i)$$

e calculamos finalmente o parâmetro de rede.

$$a = \frac{(\sum Y_i)(\sum X_i) - (\sum X_i)(\sum X_i Y_i)}{n \sum (X_i)^2 - (\sum X_i)^2} \quad (I.6)$$

onde n é o número de linhas.

b) O difractômetro usado foi um aparelho convencional, da firma RIGAKU constituído pelas seguintes unidades:

- gerador de raios X
- goniômetro horizontal
- sistema de contagem e registro

Foi usado como fonte de raios X um tubo de cobre com comprimento de onda $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ que é o valor mé

das radiações $K\alpha_1$ ($\lambda = 1.5405$) e $K\alpha_2$ ($\lambda = 1.5443$). Para ângulos grandes se consegue resolver as reflexões deste duplo.

O goniômetro horizontal, de 185 mm permite fazer varreduras angulares entre -6° até 164° , com velocidade variável desde $100^\circ/\text{min.}$ até $1/32^\circ/\text{min.}$ com precisão de $2/100^\circ$.

O sistema de detecção consiste de um contador de cintilação acoplado a um analisador de altura de pulsos. Os resultados são coletados em um registrador.

Para analisarmos o diagrama obtido segue-se o mesmo roteiro da seção (a). Determina-se a posição angular de cada linha do diagrama e calcula-se a distância interplanar com a equação (I.2). Logo, partindo de um valor aproximado para a e utilizando-se do fato de a^2/d^2 ser um número inteiro podemos obter $a(\theta)$ equação (I.4). Por último realizamos uma extrapolação do valor do parâmetro de rede para grandes ângulos usando desta vez a função de extrapolação que resulta de considerar as aberrações na geometria do difratômetro:

$$f(\theta) = \cotg(\theta) \cos(\theta) \quad (\text{I.7})$$

e a equação (I.6).

Ambos os métodos, de Debye-Scherrer e do difratômetro, dão os mesmos resultados dentro do erro experimental, e o valores obtidos coincidem também com os tabelados (Elliott-1965) para os compostos AB_2 puros.

CAPÍTULO II

"ASPECTOS GERAIS DA TEORIA DA RESSONÂNCIA MAGNÉTICA EM METAIS"

*"Thou com'st in such
a questionable shape"
(Hamlet)*

Introdução

Apresentamos neste capítulo uma curta revisão dos conceitos básicos de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) de íons magnéticos em metais. Este tipo de estudos teve seu início com o trabalho de Owen et al (1956), considerado o ponto de partida da discussão dos conceitos envolvidos neste campo. Seus resultados experimentais contraditórios com as teorias existentes nesses anos levaram a novas perguntas que até hoje continuam estimulando estudos teóricos e experimentais. Nos dez anos que se seguiram, os conceitos evoluíram lentamente, permitindo reconciliar as diferenças radicais entre o comportamento esperado e o observado. Foi o trabalho de Hasegawa (1959) que apresentou o primeiro tratamento compreensivo do problema de ressonância de impurezas magnéticas em metais, o que será discutido na primeira seção.

Nas seções seguintes são discutidos os conceitos teóricos de importância para a interpretação de nossos dados. Na primeira seção são dadas as expressões para a largura de linha de ressonância e deslocamento do valor de g , e discute-se o papel da interação de troca entre o spin do íon da impureza e os elétrons de condução. Na segunda seção discutem-se os efeitos de campo cristalino sobre os níveis de energia do íon magnético numa matriz cúbica. Na terceira seção é apresentado o fenômeno de estrutura fina, e na quarta seção discute-se o efeito da interação hiperfina. Finalmente, na quinta seção são discutidas as formas de linhas de

RPE.

II - 1 Largura de Linha de RPE e Deslocamento de g

Geralmente, as propriedades dos ions magnéticos dissolvidos em algum material, são fortemente afetadas pelas propriedades da matriz. Em matrizes metálicas estão fortemente dominadas pela propriedade mais importante de um metal: a presença dos elétrons de condução. Já em 1950 Knight observou que a frequência de ressonância do Cu^{63} no cobre metálico era mais alta que no composto magnético CuAl . Este fenômeno conhecido como deslocamento de Knight (Knight shift) é comum a todos os metais. Foi observado também que a largura de linha de NMR crescia linearmente com a temperatura e com uma razão de relaxação muito maior que nos isolantes. Korringa mostrou que a relaxação de NMR em metais, linearmente proporcional à temperatura, podia ser interpretado considerando uma interação de contacto hiperfino entre o momento magnético e os elétrons de condução, e demonstrou a existência de uma relaxação entre o deslocamento de Knight ($\Delta H/H$) e o tempo de relaxação Spin-rede (T_1):

$$T_1 (\Delta H/H)^2 = \left(\frac{h}{\pi K_B T} \right) \left(\frac{1}{g} \right) \quad (\text{II-1})$$

conhecida em NMR como a relação de Korringa (1950). O sucesso do modelo de interação de contato local levou a Zener (1951) e Kazuya (1956) a proporem uma teoria de interação de troca entre o spin do íon da impureza e os elétrons de condução

da matriz para o caso de ligas diluídas. Eles argumentaram que tal interação deveria resultar numa polarização dos elétrons de condução e, como resultado, era de se esperar um deslocamento da posição da linha de RPE (deslocamento de g). Além disso, devido ao acoplamento de troca, o spin do íon da impureza relaxaria mediante o espalhamento com os elétrons de condução, então, era de se esperar também uma largura de linha de RPE linearmente dependente de temperatura, resultado similar aquele de Korringa para NMR em metais. Em 1957 Yosida estendeu a teoria de Rudernon e Kittel (1954) sobre o efeito de blindagem dos elétrons de condução para a RPE, modificando as funções de onda destes elétrons e considerando a interação de troca entre eles e os íons de impureza. O resultado é um deslocamento de g independente da temperatura embora maior do que aqueles obtidos experimentalmente por Owen et al.

Coube a Hasegawa (1959) desenvolver aquele que seria mais tarde considerado como o primeiro tratamento compreensivo do problema de RPE de impurezas magnéticas em metais. Seu modelo consiste de dois sistemas de spin, a impureza magnética e os elétrons de condução, capazes de relaxar um no outro, e só os elétrons de condução podem transferir energia até a rede. Os respectivos processos são caracterizados pelos tempos de relaxação T_{ie} , T_{ei} , T_{el} e T_{il} onde os índices i , e e l referem-se a impureza, elétrons de condução e a rede respectivamente. A relaxação direta da impureza na rede ($S_{il} = T_{il}^{-1}$), é da ordem de seis ordens de grandeza menor que a relaxação dos elétrons de condução (Orbach - 1975). A dependência temporal da magnetização dos

dois sistemas é descrito por um par de equações, fenomenológicas acopladas, tipo Bloch. Resolvendo estas equações Hasegawa demonstrou que quando a razão da relaxação elétron de condução - momento local (δ_{ei}) for muito mais rápida que a razão de relaxação elétron de condução-rede (δ_{el}) então se ria obtido o efeito de engarrafamento (Globottleneck effect), no qual, um momento local com $g_s = 2$ deveria relaxar para a rede via os elétrons de condução a uma razão:

$$\delta w = \frac{\delta_{el}}{\delta_{ei} + \delta_{el}} \quad \delta w_{\text{Korringa}} \quad (\text{II-2})$$

$$\text{onde } \delta_{el} = 1/T_{el} \quad \text{e} \quad \delta_{ei} = 1/T_{ei} \quad (\text{II-3})$$

são, respectivamente, a razão de relaxação elétrons de condução-rede e elétron de condução-momento localizado e,

$$\delta w_{\text{Korringa}} = \frac{\pi}{h} |J \eta(E_F)|^2 K_B T \quad (\text{II-4})$$

é a razão de Korringa derivada em analogia com NMR, com o acoplamento de troca, J , substituindo o acoplamento hiperfino e com a Hamiltoniana de troca escrita na forma:

$$H = -J \vec{S} \cdot \vec{s}$$

Esta simples expressão para o acoplamento de troca escrita acima define unicamente uma interação entre spins (Kasuya 1956), onde \vec{S} é o spin da impureza e \vec{s} designa um operador de spin agindo sob os elétrons de condução, ou a densidade local de spin no caso de uma interação de troca de contato. $\eta(E_F)$ é a densidade de estados por átomo no nível de Fermi. Uma hamiltoniana da forma $-J \vec{S} \cdot \vec{s}$ somente existe se

aceitarmos uma distribuição isotrópica das funções de onda dos elétrons de condução. As aproximações que conduzem a forma (II-5) foram definidas por Liu (1961) e são essencialmente as seguintes:

- a) os elétrons de condução são elétrons de S, ou seja, as funções de onda tem simetria esférica;
- b) o comprimento de onda dos elétrons de condução é grande em relação à camada $4f$, para assim desenvolver o fator de fase $e^{ik.r}$

No modelo de elétrons livres, o número de onda no nível de Fermi é da ordem de $K_F = 1.5 \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$; e o que justifica a aproximação (b).

A equação (II-3) mostra que, no caso de engarrafamento, ou seja, $\delta_{ei} \gg \delta_{el}$, a largura de linha, a parece reduzida em relação à verdadeira largura de linha de Korrynga, expressa pela equação (II-4). Fisicamente, a largura de linha de Korrynga reflete uma medida da razão de transferência de energia do íon da impureza para os elétrons de condução. Se a velocidade de relaxação destes para a rede (δ_{el}) for muito lenta, a energia pode ser transferida de volta para a impureza magnética, via a interação de troca. Neste caso o mecanismo de Korrynga torna-se inefetivo, ocorrendo a redução da largura de linha, de acordo com a equação (2-3).

O trabalho de Hasegawa foi seguido por muitos estudos teóricos na dinâmica de momentos localizados em metais (Peter et al (1967), Cotlet (1968)). Uma revisão destas teorias pode ser encontrada no artigo de Ber Kowitz e

Zevin (1978), que usa o formalismo da matriz densidade para descrever a dinâmica dos sistemas de spins acoplados, aplicado ao modelo de troca s-d em metais.

Como já foi mencionado, a polarização dos elétrons de condução de um metal pelos momentos localizados, foi estudado por Yosida (1957). Entendemos um momento magnético localizado como sendo aquele momento associado ao átomo de impureza e que apresenta um grau de liberdade de spin produzindo uma dependência com a temperatura do tipo Curie-Weiss na susceptibilidade magnética, a altas temperaturas.

Yosida obteve uma expressão simples para o deslocamento de g (Δg) resultante da interação s-d (ou para a interação S-f no caso de terras raras). O desvio do valor de g do íon livre, em termos da densidade de estados, $\eta(E_F)$, na superfície de Fermi, pode ser escrito na forma seguinte:

$$\Delta g = N^{-1} \eta(E_F) J(0) \quad (\text{II-6})$$

onde o termo $J(0)$ tem a seguinte ordem:

Se as funções de onda dos elétrons de condução são representadas por ondas planas, e o potencial de interação é Coulombiano, (V_c) , então a integral de Troca pode ser escrita:

$$J(K, K') = \iint \psi^*(\vec{r}_1) \text{Exp}(i\vec{K} \cdot \vec{r}_2) V_c \psi(\vec{r}_2) \text{Exp}(-i\vec{K}' \cdot \vec{r}_1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

onde ψ representam os momentos localizados. Supondo que a interação Coulombiana é reduzida por efeitos de blindagem, o potencial é representado por uma função delta. Nesta aproximação $J(K, K')$ depende só da grandeza $g = \vec{K} - \vec{K}'$. O ter-

mo $J(0)$ ($\vec{K} = \vec{K}'$) implica uma densidade de spino constante a través do composto. A integral de troca escrita acima tem sempre sinal positivo; mas o coeficiente de troca efetivo medido experimentalmente contém outras contribuições que podem levar a um acoplamento negativo. Isto será cuidadosamente discutido no Capítulo 3 com base nos dados experimentais.

A interação entre momentos localizados e os elétrons de condução, além de produzir o deslocamento de g em relação ao seu valor em isolantes, reflete-se em outras propriedades de ligas diluídas e compostos intermetálicos. Particularmente, a largura de linha de RPE pode ser estimada em termos da constante de acoplamento.

A origem da largura de linha está associada às flutuações dos campos locais no íon de impureza que se manifestam através da interação com os elétrons de condução. Tais flutuações ocorrem em virtude do processo de Korrिंगa (1950). Frequentemente encontramos a largura de linha expressa na forma $\Delta H = a + bT$, onde a é a largura residual em $T = 0$. Neste caso a razão de Korrिंगa é dada por:

$$b = \frac{d(\Delta H)}{dT} = \frac{\pi}{2\beta} |J_{sf} \eta(E_F)|^2 K_B \quad (\text{II-7})$$

Notamos que a razão de Korrिंगa depende apenas da magnitude de $J_{sf} \eta(E_F)$, e independe da concentração de impurezas magnéticas. Este fato se constitui num teste importante para sabermos se o sistema está ou não num regime de engarrafamento pois, experimentalmente, podemos medir a razão de variação da largura de linha com a temperatura para um sistema a diferentes concentrações. Se for observado que es

ta razão independe da concentração de impurezas magnéticas, então podemos concluir que o sistema se encontra no regime desengarrafado, como foi comprovado nos compostos AB_2 medidos nesta tese (Capítulo 3 e apêndice 1).

Até aqui não levamos em conta a interação de troca entre os elétrons de condução da matriz. Esta interação produz um aumento na susceptibilidade dos elétrons de condução e, conseqüentemente um aumento na razão de relaxação da impureza magnética para estes elétrons. Burr e Orbach (1967) mostraram que este efeito pode ser incluído na expressão (II-6) do deslocamento de g mediante o fator $1/1-\alpha$, e na largura de linha (II-7) através do fator $K(\alpha)/(1-\alpha)^2$ onde $(1-x)$ é o fator de Stener e $K(\alpha)$ uma função definida por Naratah e Weaver (1968) e tabelada por Moriya (1963).

Quando considerarmos íon com estado fundamental não -S, as relações anteriores para o deslocamento de g e largura de linha de RPE deverão ser reescritas no espaço de spin efetivo. Isto pode ser feito de maneira simples em termos de aproximação de campo molecular na qual a Hamiltoniana de interação de troca pode ser escrita na forma:

$$H = - 2 J_{sf} \vec{S} \cdot \vec{\sigma} \quad (\text{II-8})$$

onde J_{sf} é a constante de acoplamento de troca, \vec{S} é o spin real do íon da impureza e $\vec{\sigma}$ é a densidade de elétrons de condução.

A interação Zeeman devido a presença de um campo magnético externo pode ser escrita na forma seguinte:

$$H_Z = \mu_B (\vec{L} + 2 \vec{S}) \cdot \vec{H} = \mu_B G_{ef} \vec{S}_{ef} \cdot \vec{H} \quad (\text{II-9})$$

onde μ_B é o magneton de Bohr, g_J é o fator de Landé, e, S_{ef} , g_{ef} é o spin e valor de g efetivos respectivamente. Para um íon com estado fundamental não S, considerando que o esquema de acoplamento spin - órbita forte continua válido, então $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$, onde \vec{J} é o momento angular total, \vec{L} é o momento orbital e \vec{S} o momento angular de spin do íon de impureza. Substituindo na equação (II-9) obtemos:

$$\begin{aligned} H_z &= \mu_B (\vec{J} + \vec{S}) \cdot \vec{H} = \mu_B g_{ef} \vec{S}_{ef} \cdot \vec{H} \\ &= \mu_B g_J \vec{J} \cdot \vec{H} \end{aligned}$$

concluimos da primeira e segunda igualdade que:

$$\vec{S} = g_{ef} (g_J - 1) / g_J \cdot \vec{S}_{ef} \quad (II-10)$$

Podemos, então, reescrever a Hamiltoniana de interação de troca na forma:

$$H = -2J_{ef} \vec{S}_{ef} \cdot \vec{S} \quad (II-11)$$

com

$$J_{ef} = g_{ef} (g_J - 1) / g_J \cdot J_{sf}$$

e podemos reescrever as relações para o deslocamento de g e para a largura de linha para íons com estado fundamental não -S:

$$\Delta_g = N^{-1} g_{ef} \frac{(g_J - 1)}{g_J} J_{sf} n(E_F) / (1 - \alpha) \quad (II-12)$$

$$\Delta H = \left(\frac{\pi g_{ef}^2}{2\mu_B} \right) \left| \left(\frac{g_J - 1}{g_J} \right) J_{sf} n(E_F) \right|^2 \frac{K(\alpha)}{(1 - \alpha)^2} K_B T$$

II - 2 Efeitos de Campo Elétrico Cristalino

Quando um íon magnético com momento angular \vec{J} está rodeado por cargas eletrostáticas, a degenerescência dos $(2J + 1)$ níveis pode ser levantada por causa das interações eletrostáticas. No caso de um íon magnético dissolvido num composto sólido, a soma das interações eletrostáticas entre o íon e seus vizinhos é chamada potencial de campo cristalino.

A RPE de momentos localizados em ligas diluídas e compostos intermetálicos, contribui com dois tipos de informação concernentes ao campo cristalino.

- a) O valor de g exibe informações acerca do estado fundamental de campo cristalino.
- b) O alargamento térmico da linha de ressonância pode fornecer informações a respeito da posição do primeiro estado excitado, ou até da posição dos demais níveis, relativa ao estado fundamental. Isto porque a proximidade dos estados excitados causa desvios da linearidade da largura de linha em função da temperatura, esperada para o caso de um dublete fundamental isolado (mecanismo de Korringa).

Esta tese trata de íons exclusivamente da série de terras raras num campo cristalino de matrizes metálicas. Estes íons possuem uma camada $(4f^n)$ incompleta e são caracterizados por um acoplamento spin-órbita intenso em relação ao campo cristalino. Então este último é tratado como uma perturbação sobre o primeiro.

Para resolver o problema dos auto valores segue-se o formalismo desenvolvido.

Stevens (1952) que consiste em transformar a energia potencial eletrostática de um ponto perto de um íon magnético expressado em coordenadas espaciais, em uma expressão que contém os operadores de momento angular. No artigo de Hutchings (1964) estão tabulados as expressões para os potenciais de campo cristalino cúbico em termos das coordenadas Cartesianas, dos harmônicos esféricos e dos "operadores equivalentes" de Stevens. Ele mostra que o Hamiltoniano de um íon com momento angular \vec{J} num campo cristalino cúbico é dado por:

$$H_C = A_4 \langle r^4 \rangle \beta O_4 + A_6 \langle r^6 \rangle \gamma O_6 \quad (\text{II-13})$$

Onde A_4 e A_6 são os coeficientes de quarta e sexta ordem na expansão da energia potencial, e $\langle r^n \rangle$ são a média da quarta e sexta potência do raio do íon 4_f . Como eles são difíceis de calcular, geralmente se determinam dos experimentos os produtos $A_4 \langle r^4 \rangle$ e $A_6 \langle r^6 \rangle$ definindo estes como os parâmetros intrínsecos de campo cristalino. Os fatores multiplicativos β e γ dependem do número de elétrons $4f$ e do valor de J . Os símbolos O_4 e O_6 são abreviações dos operadores equivalentes de Stevens: $O_4^0 + 5O_4^4$ e $O_6^0 + 21O_6^4$. Então, podemos reescrever o Hamiltoniano na forma:

$$H = B_4 O_4 + B_6 O_6 \quad (\text{II - 14})$$

Só aparecem termos de quarta e sexta ordem. Os outros termos se cancelam por razões de simetria, e porque um teorema geral estabelece que todos os termos de ordem $n > 2l$ (l = número quântico orbital) se cancelam. Podemos escrever (II-14) na forma:

$$H_C = B_4 F_4 \left[O_4(J) / F(4) \right] + B_6 F(6) \left[O_6(J) / F(6) \right] \quad (\text{II-15})$$

onde $F(4)$ e $F(6)$ são fatores numéricos comuns a todos os elementos de matriz de $O_4(J)$ e $O_6(J)$, respectivamente. Em seguida, para cobrir todos os valores possíveis da razão entre os termos de quarto e sexto grau do campo cristalino, podemos escrever:

$$B_4 F(4) = WX \quad (\text{II-16})$$

$$B_6 F(6) = W(1 - |x|)$$

com $(-1 < x < +1)$, e segue-se daí que:

$$\frac{B_4}{B_6} = \frac{x}{1 - |x|} \frac{F(6)}{F(4)}$$

tal que $B_4/B_6 = 0$ para $x = 0$, enquanto que $B_4/B_6 = \pm \infty$ para $x = \pm 1$. Obtemos assim, a Hamiltoniana expressa na forma de Lea, Leask e Wolf (1962)

$$H_C = W \left[x \frac{O_4}{F(4)} + (1 - |x|) \frac{O_6}{F(6)} \right] \quad (\text{II-17})$$

O termo entre colchetes representa uma matriz cujos autovetores correspondem à mais geral combinação de termos de quarta a sexta ordem do campo cristalino, e cujos autovalores estão relacionados com a energia do campo cristalino pelo fator de escala W

Pela teoria de grupos sabe-se que o potencial de campo cristalino levanta a degenerescência dos $(2J+1)$ níveis de energia de um íon numa matriz cúbica, em numerosos níveis de degenerescência menor. Íons com J inteiro (íons

não - Kramer) se decompõe em singletes (Γ_1 e Γ_2 na notação de Bethe) doubletes (Γ_3) e/ou tripletes (Γ_4 , Γ_5). Por outra parte os íons com J semi-inteiro se decompõe em doubletes Kramers (Γ_6 ou Γ_7) e quadrupletos (Γ_8).

Lea, Leask e Wolf (LLW - 1962) diagonalizaram a Hamiltoniana de campo cristalino (II-17) e tabelaram os auto valores e autovetores de H_C/W para todos os valores inteiros e semi-inteiros de $J < 8$ em função dos valores de $-1 < x < 1$ ($x = 0, \pm 0.2, \dots, \pm 1$), bem como o sinal de B_4 e B_6 esperado para diversos tipos de coordenação. Com a ajuda dos diagramas dos auto valores, podemos estimar a possibilidade de observar a RPE de um íon de terra rara num composto cúbico. O seguinte exemplo ilustra isto.

No capítulo 3 encontra-se o estado fundamental medido do Er^{3+} ($J = 15/2$) dissolvido em CePt_2 (cúbico) como um Γ_7 ($g = 6.78 \pm 0.05$), e não observamos a ressonância do Dy^{3+} , possivelmente porque o estado fundamental é um Γ_8 que se decompõe anisotropicamente num campo magnético. Usando os sinais de β e γ tabulados no artigo de Lea - Leask - Wolf, assim como as equações (II - 16) obtemos que $A_4 < 0$ e $A_6 > 0$.

Para o Nd^{3+} ($J = 9/2$), com a informação anterior e considerando $\beta < 0$ $\gamma < 0$, deduzimos: $W > 0$ e $x < 0$. Consultamos o diagrama de LLW e observamos que o estado fundamental esperado é um Γ_8 , e efetivamente tampouco foi observada a ressonância.

Por último, para o Yb^{3+} ($J = 7/2$), temos

$\beta < 0$ $\gamma > 0$, e usando o mesmo caminho anterior, deduzimos que $W < 0$ e $x > 0$. Consultando o diagrama correspondente na página 1392 do artigo L-LW observamos que o estado fundamental esperado é um Γ_6 ou um Γ_7 . Experimentalmente foi medido um $g = 3.420 \pm 0.0005$ que corresponde a um estado fundamental Γ_7 , consistente com o cálculo exposto.

II - 3 Estado "S"

O efeito do campo cristalino dá origem a uma estrutura fina no espectro de ressonância paramagnética eletrônica de um íon com estado fundamental S em sistemas metálicos. Especificamente para o íon Gd^{3+} , o campo cristalino levanta a degenerescência dos $2J + 1$ níveis correspondentes ao termo fundamental $^8S_{7/2}$ através de um mecanismo de terceira ordem, decompondo estes níveis em dois dubletos Γ_6 e Γ_7 e um quarteto Γ_8 . A degenerescência restante pode ser levantada pela aplicação de um campo magnético externo, o qual também mistura as configurações de energias mais altas com o estado fundamental. Então o espectro de RPE consiste, geralmente, de diversas linhas de ressonância total ou parcialmente esperadas (Taylor, 1975).

Os níveis de estrutura fina podem ser calculadas usando um hamiltoniano de spin (Abragam - Bleaney-1970), Orbach e Blume - 1962).

Em 1971 as experiências feitas no sistema $M_g:Gd$ mostraram uma forte dependência angular nas posições da ressonância, mas não uma estrutura fina dissolvida (Tao et

al, 1971).

Esta aparente ausência do efeito de estrutura fina na ressonância de um íon de estado S, foi explicada em termo de uma teoria chamada "line - hopping theory" desenvolvida por Plefka (1972) e por Barnes (1972). Esta teoria descreve o fenômeno das transições entre níveis adjacentes de estrutura fina, que podem ser correlacionados devido a interação de troca íon-elétrons de condução. Isto significa que alguns termos da expressão de alargamento térmico da linha de ressonância, da transição $S_z \leftrightarrow S_z + 1$ podem ser cancelados pelos termos que aparecem das transições $S_z + 1 \leftrightarrow S_z + 2$ ou $S_z + 1 \leftrightarrow S_z$. O efeito final é um "afinamento" de todo o espectro de estrutura fina numa só linha, levando a uma nova expressão do alargamento térmico independente de S_z (Zimmermann et al, 1972).

Esta teoria de afinamento ("narrowing") foi aplicada com sucesso a muitos sistemas, como Mg: Gd, La Nis : Gd (Levin et al 1979), LaSb:Gd (Davidov et al, 1975), e compostos de Van Vleck (Suassuna et al, 1979).

Nesta tese foram medidas as propriedades de ressonância dos ions Nd^{3+} (não S) e Gd^{3+} (estado S), entre outros, dissolvidos numa série de compostos intermetálicos do tipo AB_2 . As amostras uma vez fundidas eram quebradas; e a medida era feita com a amostra em pó (policristal). Nestas condições o espectro de qualquer íon que seja anisotrópico perde seus detalhes e a informação que se pode extrair se reduz drasticamente, já que a amostra consistirá em muitos mini-cristais orientados ao azar. No caso contrário, se o espectro de ressonância é completamente isotrópico, pode ser

examinado sem perda de resolução.

II - 4 Interação Hiperfina

Consideremos um íon de momento angular \vec{J} com seu núcleo que tem spin nuclear \vec{I} . Na presença de um campo magnético externo a Hamiltoniana da interação é:

$$H = g_j \mu_B \vec{H} \cdot \vec{J} + A_j \vec{I} \cdot \vec{J} + g_N \mu_N \vec{H} \cdot \vec{I} \quad (\text{II-18})$$

onde g_j é o fator de Landé e μ_B é o magneton de Bohr, e foram omitidos efeitos quadrupolares. O primeiro termo (II-18) é a interação Zeeman eletrônica; o segundo termo dá a interação hiperfina, expressa pela constante hiperfina A_j ; e o terceiro termo dá conta da interação Zeeman nuclear, a qual é algumas ordens de grandeza menor que os termos precedentes, e portanto pode desprezar-se.

A interação hiperfina, pode ser interpretada como a energia do momento nuclear no campo magnético gerado pelos componentes orbital e de spin dos elétrons; ou no caso inverso, como a energia do momento angular J no campo magnético gerado pelo núcleo. De acordo com isto, podemos observar que o campo para a ressonância de uma transição eletrônica pode tomar $(2I + 1)$ valores possíveis, todos distribuídos com respeito a H_0 , o campo de ressonância no caso de um núcleo com spin $\vec{I} = 0$. Estes espectros hiperfinos tem sido observados em muitas experiências de RPE em isolantes e em metais e naturalmente em nossos compostos intermetálicos AB_2 . Estas observações de estrutura hiperfina em sistemas metálicos não-engarrafados tem o mesmo caráter que em isolantes. A

primeira observação de estrutura hiperfina num metal foi devida a Chui et al (1971) em Ag: Er³⁺.

A análise do espectro hiperfino realiza-se usando a fórmula de Breit - Rabi (1931), originalmente derivada para deduzir os valores de spin nuclear para experiências com feixes atômicos. Para o caso de um spin iônico efetivo $\vec{S} = \frac{1}{2}$, e um spin nuclear I , obtemos a fórmula de Breit-Rabi, diagonalizando o Hamiltoniano (II-18), e desprezando o termo de interação Zeeman Nuclear. Então o campo de ressonância de uma linha hiperfina em particular é:

$$H = H_0 - m_I A - \frac{A^2}{2H_0} (I(I+1) - m_I^2) \quad (II-19)$$

onde m_I é a projeção de \vec{I} na direção do campo magnético.

A figura 6 mostra o espectro de RPE do íon Nd³⁺ a T = 1.5K do Ce Os₂: Nd. Este consiste numa linha central correspondente ao isótopo com $\vec{I} = 0$ do Nd, rodeada pelos (2I + 1) satélites hiperfinos correspondentes aos isótopos ¹⁴³Nd (I = 7/2) e ¹⁴⁵Nd (I = 7/2). Os valores das constantes hiperfinas ¹⁴³A e ¹⁴⁵A foram extraídas das posições dos satélites no espectro de RPE usando a fórmula (II-19).

II 5 Forma de Linha

A forma de linha assimétrica do espectro de ressonância em metais, foi considerada primeiramente por Bloembergen (1952), quem, solucionando as equações de Maxwell para folhas ou esferas condutoras de espessuras ou raio grande comparado com a profundidade de penetração, mostrou que a absorção de ressonância magnética é proporcional a

$1 + 2\pi (X' + X''$, onde X' e X'' são a parte real e a parte imaginária da susceptibilidade completa, respectivamente. A teoria para as formas de linha para a RPE de elétrons de condução, foi desenvolvida por Dyson (1955), e foi aplicada para os resultados de metais alcalinos por Feher e Kip (1955). A teoria dá as soluções das equações de Maxwell considerando a difusão da magnetização através dos elétrons de condução.

Peter et al (1962) realizaram um tratamento mais empírico para as formas de linhas metálicas, calculando as correções à largura de linha e ao campo de ressonância, para curvas de derivadas da absorção compostas por misturas arbitrárias de X' e X'' , para formas de linha Lorentzianas e Gaussianas.

Finalmente, um método analítico geral para linhas de absorção de ressonância paramagnética eletrônica foi desenvolvido por Al'tshuler et al (1973), que extrai a componente (lorentziana) de X'' usando os coeficientes de Kramers-Kronig, adaptados para levar em conta a dependência de campo da susceptibilidade dinâmica.

Os resultados apresentados nesta tese foram analisados usando os diagramas para linhas Lorentzianas obtidas por Peter et al (1962). Como foi mencionado no capítulo anterior, o espectrômetro de RPE grafica a primeira derivada do sinal de ressonância, como resultado do campo magnético externo de modulação usado para aumentar a sensibilidade do espectrômetro. Dalí são obtidas as amplitudes do sinal, para baixo e para alto campo (A e B), e os parâmetros ω e δH de acordo com a notação de Peter et al (1962). Antes de extrair estas amplitudes e parâmetros, tem se o costume de de-

finir uma linha de base, geralmente horizontal, a qual é obtida graficando a ressonância uma segunda vez usando uma varredura de campo magnético muito maior que a largura de linha. Então, uma vez extraída esta informação dos espectros de ressonância, ela é entrada no computador onde aplicamos o método da referência mencionada acima, que consiste em aplicar as equações paramétricas dos fatores de correção para a largura de linha. Estas equações são:

$$F_1(Z) = 0.94088 - 2.9762 Z + 9.7196.Z^2 - 10.21.Z^3 + 3.4749Z^4$$

$$F_2(Z) = 1.1783 - 1.6168.Z + 2.7556 Z^2 - 4.3509.Z^3 + 2.0344 Z^4$$

onde $Z \equiv A / (A + B)$

O cálculo que realiza o computador para entregar a largura de linha corrigida ΔH , o campo da ressonância H_r e o valor de g , é:

$$\Delta H = F_1(Z) \cdot \omega \cdot F.E.$$

$$H_r = H_0 + \delta H.FE + F_2(Z) \cdot \omega \cdot F.E.$$

$$g = \frac{6.626 \cdot 10^{-18} \cdot \nu}{9.270 \cdot 10^{-21} \cdot H_r}$$

onde F.E. é um fator de escala que depende da varredura de campo magnético usado e da escala do papel de graficador; ν é a frequência de microondas ($G H_2$) e H_0 é o campo magnético central, fixado no painel de controle.

Finalmente, devemos lembrar que temos sempre um erro da ordem de 10% na medida da largura de linha, e que o erro na determinação do valor de g é significativo quando as larguras de linhas são muito grandes. (aproximadamen-

to $\Delta g/g = \Delta H/Hr$.

CAPÍTULO III

"RPE DE Nd³⁺ e Gd³⁺ NOS COMPOSTOS
INTERMETÁLICOS DE BANDA d TIPO AB₂"

*"Though this be madness, yet
there is method in't"
[Polonius]*

INTRODUÇÃO

O propósito deste capítulo é apresentar os resultados de medidas de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) dos íons Nd^{3+} , Gd^{3+} , Er^{3+} e Yb^{3+} numa série de compostos intermetálicos cúbicos do tipo AB_2 (fases de Laves), onde B é um átomo de metal de transição pertencente ao grupo VIII-B da tabela periódica; e A é um átomo não magnético. Foram estudados 36 sistemas diferentes e, com isto, nos foi possível estabelecer um quadro quase completo das propriedades de ressonância na série destes AB_2 .

O deslocamento de g , (Δg), e o alargamento térmico das linhas de RPE variam de uma matriz para outra e nós encontramos que dependem fortemente da posição do elemento de transição (B) na tabela periódica. Este comportamento sistemático é explicado em termos qualitativos, usando um modelo simples de várias bandas e alguns argumentos de estruturas de bandas, devidos a Orbach et al (1971) e Troper et al (1978).

Estudos de RPE nestes compostos permitem obter informações essencialmente ao respeito das interações de troca entre os íons de terra rara da impureza e os elétrons de condução. O sinal deste acoplamento é um problema que tem despertado nos últimos anos um considerável interesse, (Taylor (1975), Troper et al (1978). Por exemplo, a interação de troca do íon Gd^{3+} nos metais de transição Pd e Pt é negativa, mas é positiva no La (Devine et al (1972) Davidov et al (1972), Koopman et al (1975). Também se tem observado uma interação de troca negativa do Gd^{3+} nos compostos intermetálicos La Ru_2 ,

Ce Ru₂, e Th Ru₂, em contraste ao sinal positivo observado no La Pt₂. Pode-se encontrar mais informações do sinal de interação de troca em vários metais banda-d no artigo de revisão de Taylor (1975).

A origem dos sinais negativos do acoplamento de troca efetivo, que descreve a interação entre os momentos localizados e os elétrons itinerantes, tem sido fonte de muita controvérsia.

Recordemos brevemente os principais modelos que aparecem na literatura nos últimos anos. Antes de tudo, do ponto de vista atômico, mostra-se que a interação de troca "intrasítio" entre elétrons localizados f e funções atômicas d é sempre positiva (Dinmock e Freeman, 1964). Por sua vez, um acoplamento direto de troca tipo Heisenberg, que envolve funções atômicas d centradas em sítios dos próximos vizinhos do estado localizado f , pode ser negativo, no entanto seu valor é algumas ordens de grandeza menor que a contribuição intratômica (Martin, 1967). Daí ser usual desprezar-se a contribuição intersítios à integral de troca, na ausência de um mecanismo que tende a fazer decrescer a contribuição principal que advém do acoplamento de troca intrasítio. No que diz respeito aos elétrons s , a interação de troca direta calculada usando-se ondas planas ortogonalizadas (OPW) para descrever os estados s , é sempre positiva (Watson-Freeman 1966, 1969).

Os dados experimentais mostram que na sua maioria, os valores de Δg negativos são observados em impurezas de terras raras diluídas em metais de transição com forte densidade de estados de caráter d perto do nível de Fermi como Pd e Rh, e mesmo que o acoplamento entre os elétrons $4f$ da terra ra

ra e os elétrons s, $J^{(s)}$, adquira através de algum mecanismo o valor efetivo negativo, não é possível descartar a grande contribuição que advém do termo, supostamente positivo, $J^{(d)}$ (acoplamento de troca entre os elétrons 4f e os elétrons d dos vizinhos). Coles et al (1970) sugeriram um mecanismo para as terras raras estáveis o qual produz um origem de Δg negativo, mesmo considerando-se que o acoplamento efetivo $J^{(d)}$ é positivo. Gomes et al (1972, 1975) formularam matematicamente esta sugestão, a qual produz um acoplamento efetivo $J^{(s)}$ negativo.

Uma teoria que implica em acoplamento efetivo $J^{(d)}$ negativo é devido a Davidov et al (1971, 1972) e, invoca a falta de ortogonalidade entre os orbitais 4f da impureza de terra rara e os orbitais d associados à presença de estados de condução d nos sítios vizinhos.

Uma outra teoria conectando a posição da matriz metálica na tabela periódica com o sinal do acoplamento de troca é devida a Campbell (1972). Esta teoria é extensivamente comentada na Tese de A. Troper (1978), quem sugere um mecanismo alternativo simples que consegue explicar qualitativamente algumas tendências dos resultados experimentais dos deslocamentos de g, em função da posição do metal de transição na tabela periódica. Mostraram que o acoplamento efetivos de troca entre os elétrons 4f das impurezas de terras raras e os elétrons de condução, muda o sinal de acordo com o preenchimento da banda d através das séries de metais de transição.

Neste capítulo apresentaremos os resultados experimentais de RPE das impurezas de terras raras nos compostos intermetálicos com estrutura AB_2 , e faremos uma correlação entre nossos dados e de outros, com os modelos existentes para

o acoplamento de troca e conceitos de estrutura de banda. Seguindo essa linha de raciocínio vamos a discutir também o interessante problema associado com a contribuição dos elétrons de condução ao campo hiperfino. Mostraremos que essa contribuição está provavelmente associada com os elétrons 6s.

Resultados Experimentais

As amostras foram preparadas no forno de arco voltaico segundo o método descrito no primeiro capítulo. As análises de raios X mostraram a presença de uma fase em todas as séries estudadas. As medidas foram realizadas em banda X de frequências, e o intervalo de temperaturas estudado foi de 1.5 a 4.2 K na maioria dos casos, podendo chegar até 50 K em alguns casos de interesse e quando a intensidade do sinal o permitiu. A seguir apresentamos os resultados das medidas realizadas nas amostras com impurezas de Nd, Gd e Er, Yb.

1) AB_2 : Nd

A figura 6 mostra o espectro de absorção de RPE do Nd^{3+} a $T = 1.5$ K do $CeOs_2$: Nd. Este consiste numa linha central correspondente ao isótopo com $I = 0$ do Nd, (onde I é o spin nuclear do íon) rodeada pelos satélites hiperfinos correspondentes aos isótopos ^{143}Nd , ($I = 7/2$, abundância 12.3 %), e ^{145}Nd ($I = 7/2$, abundância 8.3%). Também aparece a ressonância do Gd^{3+} ($g \approx 2.0$) que está presente como impureza natural em nosso metal Cerio. Este espectro apresenta a estrutura hiperfina melhor resolvida conseguida em metais até agora. Os valores das constantes hiperfinas ^{143}A e ^{145}A foram extraídas das posições dos satélites no espectro de ressonância,

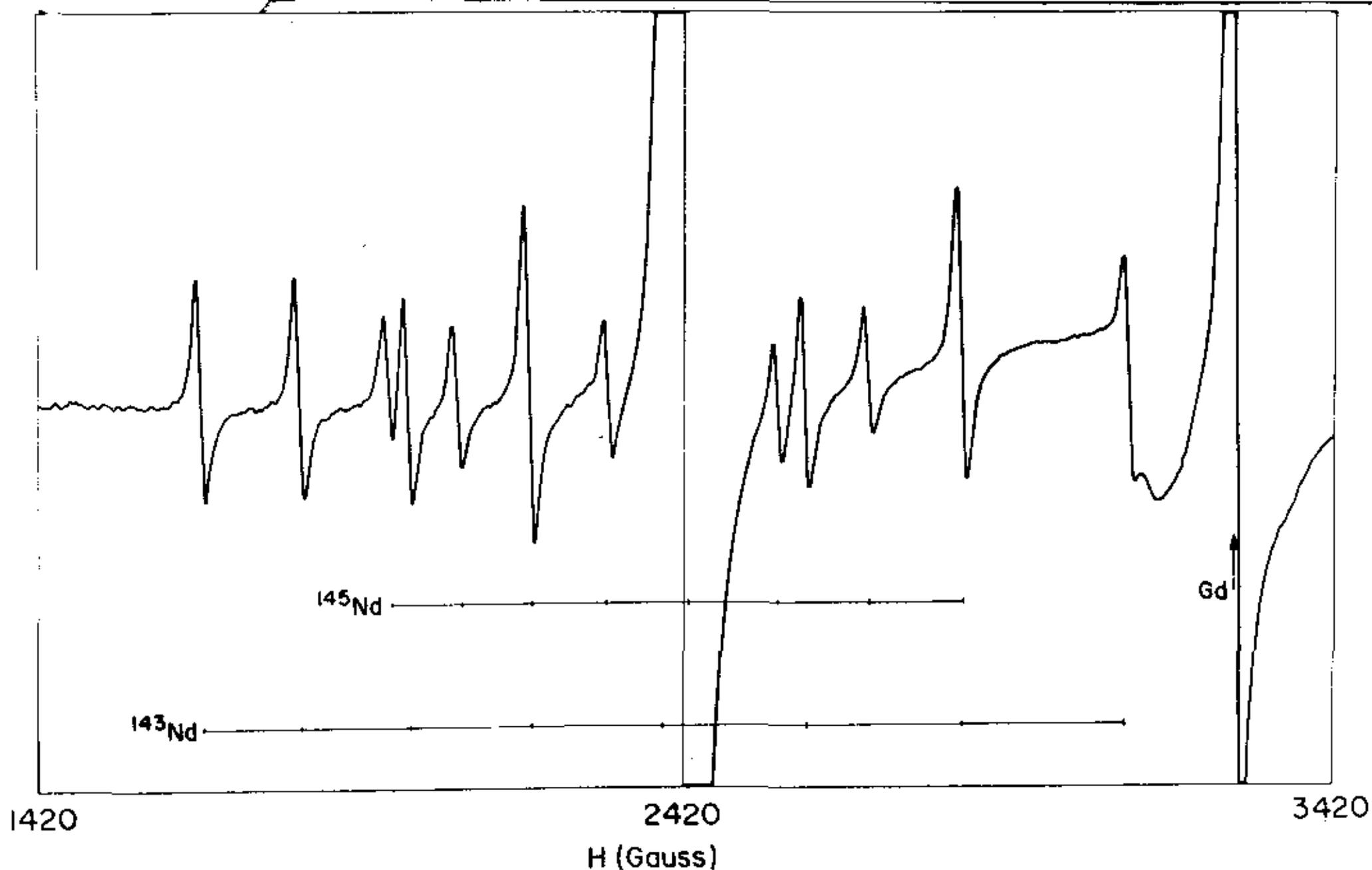


Figura 6 - Espectro de absorção de RPE do Nd^{3+} a $T = 1.5 \text{ K}$ do $\text{Ce Os}_2 : \text{Nd}$. As linhas verticais indicam as posições dos satélites hiperfinas dos isótopos ^{143}Nd e ^{145}Nd . O Gd aparece como impureza natural em nosso Cério metálico.

usando a fórmula de Breit-Rabi até segunda ordem como foi discutida no capítulo II. Os resultados mostrados na tabela 3 indicam que as constantes hiperfinas são de grandeza menor respectivamente aos valores medidos no isolante cúbico CeO_2 .

As propriedades da linha central foi analisada usando o método de Peter et al (1962), de acordo como foi explicado no capítulo anterior. Os resultados obtidos, para os compostos AB_2 medidas nesta Tese, são mostrados nas tabelas do Apêndice 1. Encontramos em geral o valor de g isotrópico, da linha central do Nd^{3+} perto de $g = 2.667$ correspondente ao estado fundamental Γ_6 de campo cristalino, o qual é calculado usando as funções de onda tabeladas por Lea-Leask-Wolf (1962), é assumido um acoplamento Russell-Saunders ideal. Isto pode não ser exato, mas adaptamos esse valor para calcular os deslocamentos do valor de g nos diferentes compostos, na ausência de informação do valor de g do Γ_6 do Nd^{3+} em isolantes, e devido a que o valor de g (Γ_6) pode ser diferente daquele calculado com o método mencionado acima

Na tabela 2 são mostrados os deslocamentos do valor do g do Nd , Δg_{Nd} , para os compostos AB_2 com simetria cúbica. Lembremos que nos compostos com simetria hexagonal ($A Ru_2$ e $A Os_2$ com $A = Lu, Y, Zr$ e Sc), não é observada a ressonância do Nd^{3+} , já que medimos em amostras policristalinas, como já foi mencionado.

Os deslocamentos de g aparecem com sinal positivo nos compostos $Lu Ni_2$, $Y Ni_2$ e $A Ru_2$; e negativo nos outros. De acordo com a equação II.12 os deslocamentos negativos correspondem a uma interação efetiva de troca positiva; e os deslocamentos de g positivos observados correspondem a uma in

teração de troca negativa.

Na discussão será comentada a relação entre o valor do deslocamento do g nos distintos AB_2 , com a posição do elemento B na tabela periódica.

Observando a tabela 2 pode notar-se que os deslocamentos positivos medidos nas amostras no começo do grupo VIII vão diminuindo com o aumento da ocupação d.

As baixas temperaturas ($1.4 < T < 4.2$ K) a largura de linha de RPE da linha central do Nd^{3+} é interpolada com a fórmula:

$$\Delta H (T) = a + bT \quad (III.1)$$

onde

ΔH é a largura de linha em Gauss

T a temperatura em graus Kelvin

Nas tabelas do apêndice aparecem os valores de a e b para o Nd^{3+} nos diferentes compostos, e pode apreciar-se que o alargamento térmico b varia significativamente de um composto para outro, mas no mesmo composto, b independe da concentração do Nd (para baixas concentrações).

As altas temperaturas ($T > 10$ K) foi observado um grande desvio do comportamento linear (equação III.1) da largura de linha nos compostos $La Ir_2 : Nd$, $La Rh_2 : Nd$ e $Ce Os_2 : Nd$ (figura 6-b). Este efeito é atribuído a presença de um nível excitado Γ_8 e será analisado na discussão.

2) $AB_2 : Gd$

Os espectros de Gd^{3+} nos compostos AB_2 mostram uma linha isotrópica, que foi analisada pelo método de

Peter et al (1962) indicando um deslocamento de g positivo com respeito ao valor em isolante $g = 1.993$, na maior parte das amostras. O alargamento térmico da largura da linha de RPE também foi interpolado com a equação III.1. Os valores de g , de a e b para Gd nos diferentes compostos aparecem nas tabelas do apêndice. Pode apreciar-se que os valores de b e de g são independentes da concentração (a baixas concentrações) indicando a ausência de "bottleneck" no mecanismo de relaxação.

Na tabela 1 aparecem os deslocamentos de g do Gd nos diferentes compostos AB_2 , de acordo com a posição do átomo B na tabela periódica, igual que na tabela 2. Pode observar-se que a grandeza do deslocamento negativo do g observado no começo da série 3d diminui com o aumento do número de ocupação d, ou com o aumento de n ($n = 3, 4, 5$). Este comportamento é similar ao observado para os deslocamentos de g do Nd da tabela 2, só que o sinal do deslocamento de g está invertido pelo fator $(g_j - 1)$ na equação II.12.

3) AB_2 : Er, Yb

Observamos a ressonância originada do estado fundamental Γ_7 para o Er^{3+} em $CePt_2$. As propriedades da ressonância foram analisadas como nos AB_2 : Nd, encontrando-se um valor de g de 6.78 ± 0.05 , uma largura de linha residual ($T = 0K$) de 80 G., e um alargamento térmico menor que 0.5 G/K medido no intervalo de temperatura de 1.5 a 40 K. Não conseguimos ver a ressonância do Nd^{3+} no $CePt_2$, o que pode ser devido a uma inversão no campo cristalino (capítulo V)

Observamos também as ressonâncias do Yb^{3+} em

TABELA 1

Gd	VIII (i)	VIII (ii)	VIII (iii)
	Fe	Co	Ni
3d		- 0.17 ± 0.04 (CeCO ₂)	+ 0.019 ± 0.005 (CeNi ₂)
		- 0.25 ± 0.05 (YCO ₂)	- 0.004 ± 0.005 (YNi ₂)
		- 0.44 ± 0.10 (LuCO ₂)	+ 0.009 ± 0.005 (LuNi ₂)
		- 0.26 ± 0.10 (ScCO ₂)	+ 0.012 ± 0.010 (ScNi ₂)
	Ru	Rh	Pd
4d	- 0.172 ± 0.005 (LaRu ₂)	0.001 ± 0.005 (LaRh ₂)	+ 0.05 (LaPd ₃)
	- 0.050 ± 0.005 (CeRu ₂)	0.003 ± 0.004 (CeRh ₂)	+ 0.03 (CePd ₃)
	- 0.06 (YRu ₂)	0.004 ± 0.005 (YRh ₂)	+ 0.028 ± 0.003 (YPd ₃)
	- 0.01 ± 0.01 (ZrRu ₂)	0.001 ± 0.005 (LuRh ₂)	
	+ 0.01 ± 0.08 (ScRu ₂)		
	- 0.035 ± 0.004 (ThRu ₂)		
	Os	Ir	Pt
5d	- 0.06 (LaOs ₂)	- 0.013 ± 0.005 (LaIr ₂)	0.047 ± 0.015 (LaPt ₂)
	- 0.015 ± 0.002 (CeOs ₂)	0.008 ± 0.005 (CeIr ₂)	0.00 ± 0.06 (CePt ₂)
	+ 0.03 ± 0.04 (YOs ₂)	0.001 ± 0.010 (YIr ₂)	0.027 ± 0.010 (YPt ₂)
	- 0.01 ± 0.05 (LuOs ₂)	- 0.003 ± 0.005 (LuIr ₂)	
		0.05 ± 0.05 (ZrIr ₂)	
		- 0.02 ± 0.04 (ScIr ₂)	

TABELA 2

Nd	VIII (i)	VIII (ii)	VIII (iii)
	Fe	Co	Ni
3d			- 0.13 ± 0.03 (CeNi ₂)
			0.68 ± 0.03 (YNi ₂)
			0.64 ± 0.05 (LuNi ₂)
			- 0.07 ± 0.03 (ScNi ₂)
	Ru	Rh	Pd
4d	+ 0.18 ± 0.10 (LaRu ₂)	- 0.031 ± 0.005 (LaRh ₂)	
	+ 0.033 ± 0.010 (CeRu ₂)	- 0.067 ± 0.020 (CeRh ₂)	
	+ 0.023 ± 0.010 (ThRu ₂)	- 0.027 ± 0.005 (YRh ₂)	
		- 0.012 ± 0.010 (LuRh ₂)	
	Os	Ir	Pt
5d	- 0.04 ± 0.05 (LaOs ₂)	- 0.034 ± 0.005 (LaIr ₂)	- 0.038 ± 0.015 (LaPt ₂)
	0.003 ± 0.003 (CeOs ₂)	- 0.097 ± 0.030 (CeIr ₂)	- 0.047 ± 0.020 (YPt ₂)
		- 0.034 ± 0.005 (YIr ₂)	
		- 0.05 ± 0.01 (LuIr ₂)	
		- 0.01 ± 0.10 (ZnIr ₂)	
		- 0.03 ± 0.02 (ScIr ₂)	

TABELA 3

Constantes hiperfinas (em GAUSS) e deslocamentos da constante hiperfina ($\Delta A = A - A_0$). Para a comparação são dadas as constantes hiperfinas (A_0) no isolante cúbico $CeO_2 : Nd$.

Sistema	$A(^{143}Nd)$	$A(^{145}Nd)$	$\Delta A(^{143}Nd)$	$\Delta A(^{145}Nd)$
La $Ir_2:Nd$	209 ± 3	131 ± 2	$- 12 \pm 3$	$- 7 \pm 2$
La $Rh_2:Nd$	209 ± 2	131 ± 2	$- 12 \pm 2$	$- 7 \pm 2$
Y $Ir_2:Nd$	208 ± 2	131 ± 4	$- 13 \pm 4$	$- 7 \pm 4$
Y $Rh_2:Nd$	209 ± 2	132 ± 2	$- 12 \pm 2$	$- 6 \pm 2$
Ce $Os_2:Nd$	204.4 ± 0.2	126.3 ± 0.3	$- 17$	$- 12$
Ce $Ni_2:Nd$	209 ± 3	-----	$- 12 \pm 3$	-----
Y $Ni_2:Nd$	217 ± 5	-----	$- 3 \pm 5$	-----
Ce $O_2:Nd$	221	138	0	0

em La Rh_2 e Ce Pt_2 , identificadas pelas linhas hiperfinas ($I = 1/2$) com uma separação de 570 G e 560 ± 10 G respectivamente.

Discussão

Os principais resultados obtidos do nosso estudo de RPE de íons de terra rara em compostos intermetálicos tipo AB_2 podem ser resumidos da seguinte maneira:

- 1) Há uma variação sistemática no sinal do deslocamento de g com a posição do elemento B na tabela periódica de acordo ao mostrado nas tabelas 1 e 2.
- 2) As constantes hiperfinas $A(^{143}\text{Nd})$ e $A(^{145}\text{Nd})$ correspondentes aos isótopos ^{143}Nd e ^{145}Nd são muito menores nos compostos intermetálicos que no isolante cúbico $\text{Ce O}_2 : \text{Nd}$ (tabela 3)
- 3) A largura de linha de RPE do $\text{La Ir}_2 : \text{Nd}$, $\text{La Rh}_2 : \text{Nd}$ e $\text{Ce Os}_2 : \text{Nd}$ mostra um comportamento exponencial com a temperatura (para $T > 10$ K) (figura 6-b).

Vamos discutir estes três aspectos de nossos resultados, focalizando primeiro nossa atenção na mudança do sinal do deslocamento de g com a posição do elemento B na tabela periódica. Nosso interesse neste comportamento se refere ao sinal do acoplamento de troca entre os spins localizados e elétrons de condução, que podem ser daí inferidos.

III.1 - Parâmetros de Interação de Troca

Os compostos intermetálicos estudados são sistemas que possuem banda de condução com forte caráter d. A principal contribuição à integral de troca em metais e ligas diluídas contendo impurezas de terra rara, advém da interação entre o nível localizado 4f da terra rara e os estados de condução de caráter n-d (n = 3, 4, 5) da matriz metálica. Especificamente nos compostos AB₂, consideramos ambas as contribuições que advém das interações entre os elétrons 4f da terra rara e os elétrons d do sítio A, e dos sítios vizinhos B, além da contribuição da interação de troca: 4f - elétrons de condução. Desta maneira, explicamos a contribuição negativa no acoplamento de troca: 4f - elétrons d, invocando a falta de ortogonalidade entre os orbitais 4f da impureza de terra rara e os orbitais d associados à presença de estados de condução d nos sítios vizinhos (Davidov et al 1971).

A introdução de um modelo de várias bandas para descrever nossos resultados, é reforçados pelos valores do parâmetro R definido por Seipler e Elschner (1975):

$$R = \frac{g \mu_B}{\pi K_B} \frac{b}{(\Delta g)^2} \quad (\text{III.2})$$

onde μ_B é o magneton de Bohr e K_B é a constante de Boltzman. Na ausência da dependência do \vec{q} na interação de troca, R é o quociente do parâmetro de troca obtido da largura de linha e do deslocamento de g, e deve valer R = 1. Na presença da dependência de \vec{q} , considerando o modelo de uma banda, espera-se um valor muito menor de R (R < 1). Valores experimentais de R

em muitos metais d e compostos intermetálicos indicaram $R < 1$ (Seipler - Elshner, 1975), embora nossos resultados indiquem valores de R maiores de 10 em muitos compostos. Isto indicaria que nossos resultados não podem descrever-se com um modelo de uma banda, e que precisamos um modelo de várias bandas que considere a concorrência dos diferentes mecanismos.

Vamos introduzir um modelo simples de várias bandas seguindo as linhas de Troper e Gomes (1978) e Davidov et al (1971). Mostraremos que este modelo pode explicar qualitativamente as tendências observadas nos deslocamentos de g nos compostos intermetálicos AB_2 .

Presumimos que as contribuições mais importantes à integral de troca proveniente dos elétrons $4f$, dos elétrons d e dos elétrons s advêm de três termos: a contribuição intrasítio dada por $J_A^{(d)}$, a contribuição intersítio $J_B^{(d)}$, e a contribuição $J^{(s)}$, onde:

$J_A^{(d)}$: é o acoplamento de troca entre os elétrons $4f$ do Gd (que entra substitutivo no sítio do átomo A) e os elétrons d no mesmo sítio A. É o parâmetro de troca intrasítio de Troper (1978), e é sempre positivo.

$J_B^{(d)}$: é o acoplamento de troca entre os elétrons $4f$ do Gd, e os elétrons d dos vizinhos sítios B dos compostos AB_2 . É idêntico ao parâmetro de troca intersítio de Troper et al (1978), e pode ser negativo por motivo da ortogonalidade das funções de onda originadas nos diferentes sítios. Davidov et al (1971).

$J^{(s)}$: é o acoplamento entre os elétrons $4f$ e a média de elétrons s em ambos os sítios A e B (elétrons de condu-

ção) e é sempre positivo.

Estimações numéricas (Tropper et al 1978) mostram que $J_A^{(d)}$ é da mesma ordem de grandeza que $J^{(s)}$, e são bem maiores que $J_B^{(d)}$. Os elétrons d originários do sítio B podem formar numa estreita banda d no nível de Fermi do composto AB_2 onde B é pertencente ao grupo VIII-B. A densidade de estado correspondente no nível de Fermi é $\eta_B^{(d)}$. A banda d associada com o sítio A e a banda s são, provavelmente, bem mais largas. As correspondentes densidades de estados no nível de Fermi as chamaremos $\eta_A^{(d)}$ e $\eta^{(s)}$. Então, os deslocamentos de g nos podemos expressar neste modelo como segue:

$$\begin{aligned} \Delta g &= \Delta g_A^{(d)} + \Delta g_B^{(d)} + \Delta g^{(s)} \\ &= g \left(\frac{g_J^{-1}}{g_J} \right) (J_A^{(d)} \eta_A^{(d)} + J_B^{(d)} \eta_B^{(d)} + J^{(s)} \eta^{(s)}) \end{aligned} \quad (\text{III.3})$$

onde, por simplicidade, temos desprezado a dependência de \vec{q} na interação de troca, e a interação Coulombiana.

No que segue discutiremos só os deslocamentos de g do Gd tabelados na tabela 1, porque nela temos mais dados, lembrando que a tendência dos Δg do Nd é a mesma.

De acordo com a equação III.3, a variação no Δg pode entender-se como uma concorrência entre os mecanismos de troca inter e intrasítio. Ambos os mecanismos são fortemente dependentes da densidade local de estados, que varia significativamente através dos compostos AB_2 , o pode mostrar-se usando argumentos de estrutura de bandas e fatos experimentais observados por outros autores.

Consideremos as energias "atômicas" dos nd elétrons, ($n = 3, 4, 5$), no sítio B: ϵ_B^{nd} ; e a energia "atômica" dos elétrons $5d$ no sítio da terra rara (sítio A) : ϵ_A^{5d} . A quantidade $|\epsilon_B^{nd} - \epsilon_A^{5d}|$ diminui com o aumento do n , ou seja:

$$|\epsilon_B^{3d} - \epsilon_A^{5d}| > |\epsilon_B^{4d} - \epsilon_A^{5d}| > |\epsilon_B^{5d} - \epsilon_A^{5d}|$$

Entretanto espera-se uma amplitude maior dos estados d originais do sítio B no sítio da terra rara (sítio A), com o aumento de n , ou equivalente, uma menor "localização" dos elétrons d com o aumento de n nos compostos intermetálicos com estrutura AB_2 .

Isto significa que os níveis d serão mais largos, e portanto a densidade de estados $\eta_B^{(d)}$ (e $\Delta g_B^{(d)}$) também diminui com o incremento de n .

Devemos notar que a transferência de um elétron d de um sítio B a um sítio A, deve acompanhar-se de uma transferência inversa de carga (provavelmente um elétron s) para manter a neutralidade da carga no metal, de acordo com a regra de soma de Friedel (1958) aplicável a metais e ligas com impurezas. Isto contribui para reduzir a amplitude dos elétrons s no sítio A, embora não esperemos uma mudança apreciável em $\eta_A^{(s)}$ porque a banda s no nível de Fermi é muito larga.

Então, com o incremento de n ($n = 3, 4, 5$) na tabela 1 esperemos uma diminuição do $\Delta g_B^{(d)}$; nenhuma mudança significativa no $\Delta g_A^{(s)}$, e um possível aumento em $\Delta g_A^{(d)}$. Isto está de acordo com o observado experimentalmente. A tabela 1 mostra claramente como o deslocamento de g diminui com o incre

mento de n ($n = 3, 4, 5$) para compostos que tem o mesmo elemento A (observe por exemplo na tabela 1 o deslocamento negativo muito menor no $\text{La Os}_2 : \text{Gd}$ com respecto ao $\text{La Ru}_2 : \text{Gd}$ ou o deslocamento muito menor observado para $\text{Y Rh}_2 : \text{Gd}$ e $\text{Ce Rh}_2 : \text{Gd}$ respeito aos do $\text{Y Co}_2 : \text{Gd}$ e $\text{Ce Co}_2 : \text{Gd}$).

Outro destaque de nossos resultados na tabela 1, é o valor sempre negativo do deslocamento de g para as ligas na primeira coluna VIII (i); quase zero para as ligas da coluna VIII (ii), (exceto as ligas A Co_2), e definitivamente positivo nas ligas da coluna VIII (iii). Podemos observar um comportamento semelhante (com o sinal oposto) na tabela 2. Esta diminuição do deslocamento negativo do g através da série d foi interpretada (Taylor 1975) pelo preenchimento da banda d associada com o sitio B. Baseado nas observações experimentais dos sistemas R Fe_2 , R Co_2 e R Ni_2 ($\text{R} = \text{Y, Gd}$); (Burzo e Baican 1976) e nos cálculos de densidade de estados feitos nestes sistemas (com $\text{R} = \text{Y}$) Cyrot e Lavagna (1979), usando o método de "light binding", achamos que este efeito é consequência do significativo alargamento da banda d nos compostos intermetálicos com um grande número de ocupação d , ou seja, a "deslocalização" dos elétrons d ao passar do Y Fe_2 ao Y Ni_2 .

Usando estes argumentos, a deslocalização (ou alargamento da banda d) leva na diminuição de $|\Delta g_B^{(d)}|$ e por conseqüente, na diminuição no deslocamento negativo da equação III.3 com o incremento do número de ocupação d . Este resultado é consistente com o comportamento das densidades de estado no nível de Fermi nos sistemas Y Fe_2 , Y Co_2 e Y Ni_2 . Então o grande deslocamento negativo de g no $\text{La Ru}_2 : \text{Gd}$, por exemplo, está associado provavelmente com uma estreita ban

da 4d no nível de Fermi; e o deslocamento quase zero no La Rh₂ : Gd é devido a concorrência entre os deslocamentos positivos $\Delta g_A^{(d)}$ e $\Delta g^{(s)}$, com o deslocamento negativo $\Delta g_B^{(d)}$. Observamos que no La Rh₂ a banda 4d é bem mais larga (e provavelmente parcialmente cheia) tal que $\Delta g_B^{(d)}$ tenha uma grandeza menor que no La Ru₂.

No caso do Y Pt₂, a banda 5d do Pt é muito larga (e deve estar cheia) e não podemos distinguirmos entre os elétrons 5d da liga e aqueles da impureza. Espera-se neste caso, uma interação de troca positiva devido aos elétrons 6s e 5d no sítio da impureza. Esta tendência é observada na tabela 1 e 2.

Nossos dados também indicam que a grandeza do Δg (Nd) é maior que no Δg (Gd). Usando a equação III.3 podemos mostrar que isto implica que o termo $(J_A^{(d)} \eta_A^{(d)} + J_B^{(d)} \eta_B^{(d)} + J^{(s)} \eta^{(s)})$ é mais positivo para o íon Nd³⁺ que para o Gd³⁺ na mesma liga. De acordo com nosso modelo, isto pode ser explicado pelo grande valor de $J_A^{(d)}$ (positivo) para o Nd³⁺, observando que o radio de sua camada 4f é também muito maior que a de Gd³⁺. É difícil estimar o efeito de uma camada de 4f grande no $J_B^{(d)}$, mas acha-se que no $J_B^{(d)}$ é também mais positivo no Nd³⁺ respeito a Gd³⁺.

Com respeito aos do Gd³⁺ são provavelmente responsáveis também pelos grandes alargamentos térmicos da largura de linha do íon Nd³⁺ nos diferentes compostos. Desafortunadamente a ausência de conhecimento das propriedades eletrônicas nas ligas, como densidade de estado, fator "enhancement" e degenerescência no nível de Fermi, não permite a separação nos diferentes mecanismos de troca.

Resumindo, nossos dados indicam a existência de uma correlação entre o deslocamento do valor de g do Gd (e Nd) nestes compostos AB_2 , e a posição do átomo B, no grupo VIII-B da tabela periódica. Esta correlação é mostrada para os metais de transição das séries 3d, 4d e 5d, e de acordo com elas os deslocamentos negativos do Gd diminuem significativamente com o preenchimento da banda d através das séries de metais de transição.

III.2 - Deslocamento de g e estabilidade da Liga

A possibilidade de relacionar o deslocamento do valor de g com a transferência de carga de elétrons com caráter d é um resultado muito importante de nosso trabalho. Isto foi usado para estudar a estabilidade da liga nos compostos AB_2 (Barberis et al 1980).

quando dois metais A e B são fundidos juntos podem acontecer três coisas: Primeiro, que os dois metais não se misturem no estado sólido. Segundo, que os dois metais formem uma solução sólida não muito diferente de uma mistura líquida; e terceiro, que a fundição dos dois metais leve a formação de compostos intermetálicos caracterizados por uma composição estequiométrica bem definida como A_3B , AB , AB_2 , AB_5 etc. A exigência para a existência de um ou mais compostos intermetálicos num sistema binário, é que o calor de formação, ΔH , seja negativo. Para os compostos AB_2 , calculamos o calor de formação usando o modelo de Miedema (1975):

$$\Delta H = f(c) \left[- e P (\Delta\phi)^2 + Q(\Delta N)^{2/3} \right] \quad (\text{III.4})$$

onde e é a carga elementar e as constantes P , Q e $f(c)$ estão dada na referência anteriormente citada. O primeiro termo desta equação vem da diferença nas eletronegatividades $\Delta\phi$, dos átomos A e B , porque a quantidade de ϕ é um parâmetro não muito diferente da função trabalho (aproximadamente proporcional a eletronegatividade dos metais puros). Esta diferença conduz a uma transferência de carga entre as duas celdas atômicas vizinhas, resultando uma contribuição negativa ao calor de formação. O segundo termo expressa a descontinuidade da densidade de elétrons, ΔN , na beira entre celdas atômicas não semelhantes; Este termo é positivo. Basicamente este é um modelo fenomenológico e foi "justificado" depois com um modelo teórico "puro" (Cheilkowsky-Phillips, 1978).

A incerteza nos valores de ΔH é da ordem de 25% (2 Kcal/gr-at) no pior dos casos (Miedema et al, 1975).

Na figura 7 estão graficados os deslocamentos de g versus ΔH para uma série de compostos AB_2 , mostrando que os pontos acumulam-se em duas curvas de comportamento semelhante.

O deslocamento negativo de g diminui com o aumento da grandeza (negativa) do calor de formação. Se usamos a equação III.3 podemos expressar o deslocamento de g do Gd como:

$$\Delta g = \Delta g_A + \Delta g_B^{(d)} = J_A \eta_A + J_B^{(d)} \eta_B^{(d)} \quad (\text{III.5})$$

onde Δg_A é o deslocamento de g devido aos elétrons s e d no sitio A (sitio do Gd), e tem valor positivo porque o acoplamento de troca interatômico J_A é positivo. De acor

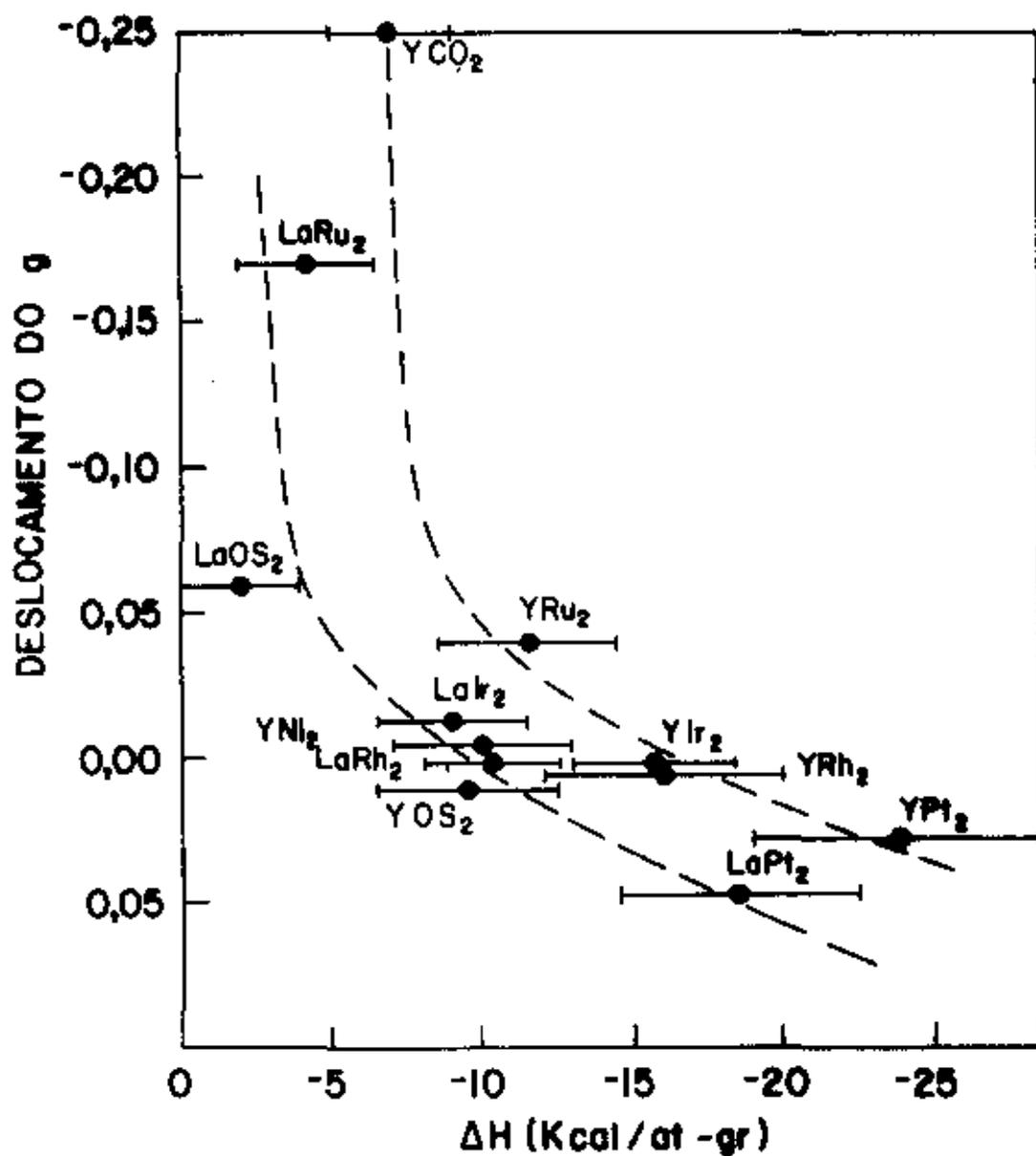


Figura 7 - Deslocamento de g do Gd^{3+} versus o calor de formação, para uma série de compostos AB_2

do com nossa análise anterior $J_B^{(d)}$ é negativo, o que leva a um deslocamento $\Delta g_B^{(d)}$ negativo. Então, uma transferência de carga do sítio B nos orbitais originados no sítio A, provoca uma diminuição na grandeza de $\Delta g_B^{(d)}$, levando a um deslocamento de g negativo menor. Para compostos muito estáveis (Y Pt₂, La Pt₂) ou seja com uma grande transferência de carga, $\Delta g_B^{(d)}$ é muito pequeno e dominado completamente pelo Δg_A positivo. Nestes casos esperam-se deslocamentos positivos de g no Gd, consistente com os dados experimentais. Mostramos assim a existência de uma correlação entre o Δg do Gd e os calores de formação calculados nos compostos AB₂. A chamamos que ambos estão associados com a transferência de carga de elétrons d do sítio B ao orbital da beira do sítio A.

III.3 - Interação Hiperfina

As constantes hiperfinas ^{143}A e ^{145}A correspondentes aos isótopos ^{143}Nd e ^{145}Nd , foram extraídas dos espectros resolvidos obtidos a baixas temperaturas, (geralmente $T = 1.5K$).

Os resultados mostrados na tabela 3 indicam que as constantes hiperfinas são de grandeza menor com respeito ao valor no isolante cúbico Ce O₂. Isto está em contraste com a situação na segunda metade da série de terras raras, onde a grandeza das constantes hiperfinas do Er³⁺, Dy³⁺ e Yb³⁺ é sempre maior que em aquelas nos isolantes (Tao et al, 1971), Dokter et al, 1978).

Em princípio, as medidas hiperfinas são sensi-

veis aos detalhes da estrutura eletrônica de sistemas metálicos. Devido a impossibilidade atual de se interpretar basicamente os dados de medidas hiperfinas, já que não se pode calcular de maneira rigorosa as grandezas tais como campos hiperfinas, o processo habitual tem sido fornecer explicações plausíveis às diversas sistemáticas hiperfinas observadas.

Como já mencionamos no primeiro capítulo, o momento magnético da impureza de terra rara produz um campo magnético local que polariza os elétrons de condução, os quais interagem com o spin nuclear (I) da terra rara através da interação hiperfina: $A(\vec{I} \cdot \vec{S})$ produzindo uma contribuição hiperfina adicional, que em nosso caso é negativa.

Segundo a análise dos deslocamentos de g da seção III.1, distinguimos três contribuições diferentes:

a) Elétrons de condução de caráter d no sítio da terra rara (sítio A). Estes elétrons interagem com o núcleo da terra rara pelo mecanismo de "polarização do caroço", ou seja, interagem com os elétrons do caroço via interação de troca, que a sua vez, interagem com o núcleo da terra rara via interação hiperfina. Então é uma interação indireta, e a constante hiperfina correspondente é $A_{cp}^{(d)}$ (cp = "core polarization"), e tem valor negativo.

Lembremos que o termo de contato direto não contribui ao campo hiperfino porque a probabilidade dos elétrons d é zero no núcleo.

b) Elétrons de condução de caráter d no sítio B. Estes elétrons podem produzir um campo hiperfino por ambos os efeitos: contato direto, $A_{com}^{(d)}$ (ou seja, superposição das

funções de onda de spin, dos elétrons d e do núcleo), positiva, ou pela polarização dos elétrons do caroço da terra rara, $A_{cp}^{(d)}$ (negativa).

- c) Elétrons de condução de caráter s no sítio A. Estes elétrons interagem diretamente com o núcleo via o termo de contato Fermi, $A_{con.}^{(s)}$, o qual é positivo.

Considerando basicamente estas contribuições podemos escrever a mudança na constante hiperfina, ΔA , como:

$$\begin{aligned} \Delta A &= g \left(\frac{g_J - 1}{g_J} \right) \left(\frac{g_{I\mu I}}{g_{e\mu e}} \right) \left(\frac{A_{cp}^{(d)}}{g_{I\mu I}} J_A^{(d)} \eta_A^{(d)} + \frac{A_{cp}^{(d)} + A_{con.}^{(d)}}{g_{I\mu I}} J_B^{(d)} \eta_B^{(d)} + \frac{A_{con.}^{(s)}}{g_{I\mu I}} J^{(s)} \eta^{(s)} \right) \\ &= \frac{g_{I\mu I}}{g_{e\mu e}} \left(\frac{A_{cp}^{(d)}}{g_{I\mu I}} \Delta g_A^{(d)} + \frac{A_{cp}^{(d)} + A_{con.}^{(d)}}{g_{I\mu I}} \Delta g_B^{(d)} + \frac{A_{con.}^{(s)}}{g_{I\mu I}} \Delta g^{(s)} \right) \end{aligned} \quad (III.6)$$

onde $g_{I\mu I}$ é o momento magnético nuclear e $g_{e\mu e}$ é o eletrônico. Como $(g_J - 1)$ é negativo, esperamos que o primeiro termo da equação III.6 seja positivo. ($A_{cp}^{(d)} < 0$, $J_A^{(d)} > 0$ e $(g_J - 1) < 0$); o segundo termo pode ser positivo ou negativo dependendo do mecanismo dominante para a interação hiperfina, e o terceiro termo é negativo ($A_{con.}^{(s)} > 0$, $J^{(s)} > 0$, $(g_J - 1) < 0$). Estimativas numéricas (Tao et al, 1971) mostraram que o campo hiperfino deste último termo é maior que os outros, para elétrons 6s:

$$\frac{A_{con.}^{(s)}}{g_{I\mu I}} \approx 10^6 - 10^7 G.$$

$$\frac{A_{cp}^{(d)}}{g_{I\mu I}} \approx 10^4 - 10^5 G.$$

Por outra parte, mostramos anteriormente que para o Nd^{3+} nos diferentes compostos AB_2 temos:

$$| \Delta g^{(s)} + \Delta g_A^{(d)} | > | \Delta g_B^{(d)} |$$

Então, o segundo termo na equação III.6 é desprezível. O primeiro termo é provavelmente pouco importante porque leva a uma contribuição hiperfina positiva, o que não está de acordo com nossos resultados experimentais que indicam uma contribuição negativa. Concluimos que o terceiro termo é dominante (pelo grande valor de $A_{\text{con}}^{(s)}/g_I \mu_I$, muito maior que $A_{\text{cp}}^{(d)}/g_I \mu_I$, para sobrepassar o pequeno valor de $\eta^{(s)}$).

Os elétrons 6s são responsáveis, então, da contribuição negativa observada.

III.4 - Deslocamento de g Anômalos

Outro resultado supreendente de nossos dados experimentais é o grande deslocamento negativo de g da ressonância de Gd observado nos compostos R Co_2 ($\text{R} = \text{Y, Lu, Sc, Zr, Ce}$), (tabela 1). Eles vão de $\Delta g = -0.17 \pm .04$ no Ce Co_2 ; Gd até $\Delta g = -0.44 \pm 0.1$ no Lu Co_2 ; entretanto que o deslocamento de g do Gd nos compostos de Ni (R Ni_2) é positivo e significativamente menor que nas ligas com Co. Por outra parte a ressonância do Nd nos compostos R Ni_2 e R Co_2 apresenta um valor de g perto de $g(\Gamma_6) = 2.667$, exáeto no Y Ni_2 e Lu Ni_2 onde observam-se os valores anômalos $g = 3.34$ e 3.32 respectivamente. Foi verificado que estes valores de g estão associados com a ressonância do Nd, substituindo Nd^{143} em

Por outra parte, mostramos anteriormente que para o Nd^{3+} nos diferentes compostos AB_2 temos:

$$|\Delta g^{(s)} + \Delta g_A^{(d)}| > |\Delta g_B^{(d)}|$$

Então, o segundo termo na equação III.6 é desprezível. O primeiro termo é provavelmente pouco importante porque leva a uma contribuição hiperfina positiva, o que não está de acordo com nossos resultados experimentais que indicam uma contribuição negativa. Concluimos que o terceiro termo é dominante (pelo grande valor de $A_{\text{con}}^{(s)}/g_I \mu_I$, muito maior que $A_{\text{cp}}^{(d)}/g_I \mu_I$, para sobrepassar o pequeno valor de $\eta^{(s)}$).

Os elétrons 6s são responsáveis, então, da contribuição negativa observada.

III.4 - Deslocamento de g Anômalos

Outro resultado surpreendente de nossos dados experimentais é o grande deslocamento negativo de g da ressonância de Gd observado nos compostos R Co_2 ($\text{R} = \text{Y, Lu, Sc, Zr, Ce}$), (tabela 1). Eles vão de $\Delta g = -0.17 \pm .04$ no Ce Co_2 ; Gd até $\Delta g = -0.44 \pm 0.1$ no Lu Co_2 ; entretanto que o deslocamento de g do Gd nos compostos de Ni (R Ni_2) é positivo e significativamente menor que nas ligas com Co. Por outra parte a ressonância do Nd nos compostos R Ni_2 e R Co_2 apresenta um valor de g perto de $g(l'6) = 2.667$, exceto no Y Ni_2 e Lu Ni_2 onde observam-se os valores anômalos $g = 3.34$ e 3.32 respectivamente. Foi verificado que estes valores de g estão associados com a ressonância do Nd, substituindo Nd^{143} em

- a) Podemos argumentar que o grande deslocamento de g no $Y Ni_2$:
 Nd e $Lu Ni_2$: Nd é devido a um parâmetro de troca anormalmente grande. Estimamos o acoplamento de troca Nd - elétrons de condução para o $Y Ni_2$: $Nd = J(0) = -140$ meV (Donoso et al, 1981). O sinal negativo indicaria o domínio do mecanismo de covalência e a instabilidade da configuração do Nd , o qual é surpreendente. Se esta interpretação fosse correta então pode-se esperar também uma grande mudança na constante hiperfina, (aproximadamente $\frac{\Delta g}{g} - \frac{\Delta A}{A}$) a qual não foi observado experimentalmente. Pode-se argumentar, naturalmente, que o deslocamento de g está associado em elétrons d enquanto que ΔA está associado com elétrons s , e a proporcionalidade sugerida acima entre Δg e ΔA não se cumpriria. Mas os cálculos de estrutura de banda Cyrot e Lavagna (1979) indicam que a banda d está cheia, e este argumento não explicaria nossos dados.
- b) Outra possibilidade é que o campo externo misture um estado Γ_8 como estado fundamental Γ_6 , o que produziria uma mudança significativa no valor de g . Desafortunadamente não conhecemos os parâmetros de campo cristalino de Nd em $Y Ni_2$ e $Lu Ni_2$, e seu cálculo é impossível no momento. Estimções seguindo o método de Davidov et al (1973) dão uma separação de energia Δ , menor que $2 K$ para o Nd em ambos os compostos. Isto pode explicar a mudança grande no g sem mudança no A^{143} porque este último, medindo em unidade de campo magnético é o mesmo para o estado fundamental Γ_6 ou Γ_8 .
- c) Uma outra possibilidade é que a ressonância do Γ_8 não seja muito anisotrópica, e estivessemos observando uma

forte linha Γ_8 . Mas este caso não seria muito esquisito. Certamente que medidas em outras frequências diferentes poderiam esclarecer este problema. Isto foi tentado sem sucesso por limitações na intensidade do sinal. Também o uso de monocristais poderia esclarecer o problema com o parâmetro de campo cristalino, mas, até agora não são conhecidas as técnicas para crescer estes monocristais.

III.5 - Efeitos de Campo Cristalino

Discutiremos agora os resultados de alta temperatura de $\text{La Rh}_2 : \text{Nd}$, $\text{La Ir}_2 : \text{Nd}$ e $\text{Ce Os}_2 : \text{Nd}$. Na figura 8 se observa um grande desvio do comportamento linear, na largura de linha destes compostos. Isto é atribuído a presença de um nível excitado Γ_8 (quarteto).

De acordo com o método de Hirst (1969) a presença de outros níveis produz um desvio significativo da razão linear de Korrington, obtida considerando somente transições diretas do dubleto de spin efetivo $1/2$. O mecanismo de Hirst leva em conta a relaxação da impureza magnética via os níveis excitados de campo cristalino, induzida pelo acoplamento de troca com os elétrons de condução, de tal modo que o alargamento térmico da transição correspondente ao dubleto é modificada pela presença de outros níveis.

Outro mecanismo que contribui ao desvio do comportamento linear da largura de linha, é conhecido como "processo de Orbach", mecanismo frequente em isolantes. Neste caso os efeitos de estado excitados de campo cristalino sobre a razão de relaxação do estado fundamental em metais ocorre via transições induzidas por fonons de rede. A baixas temperaturas,

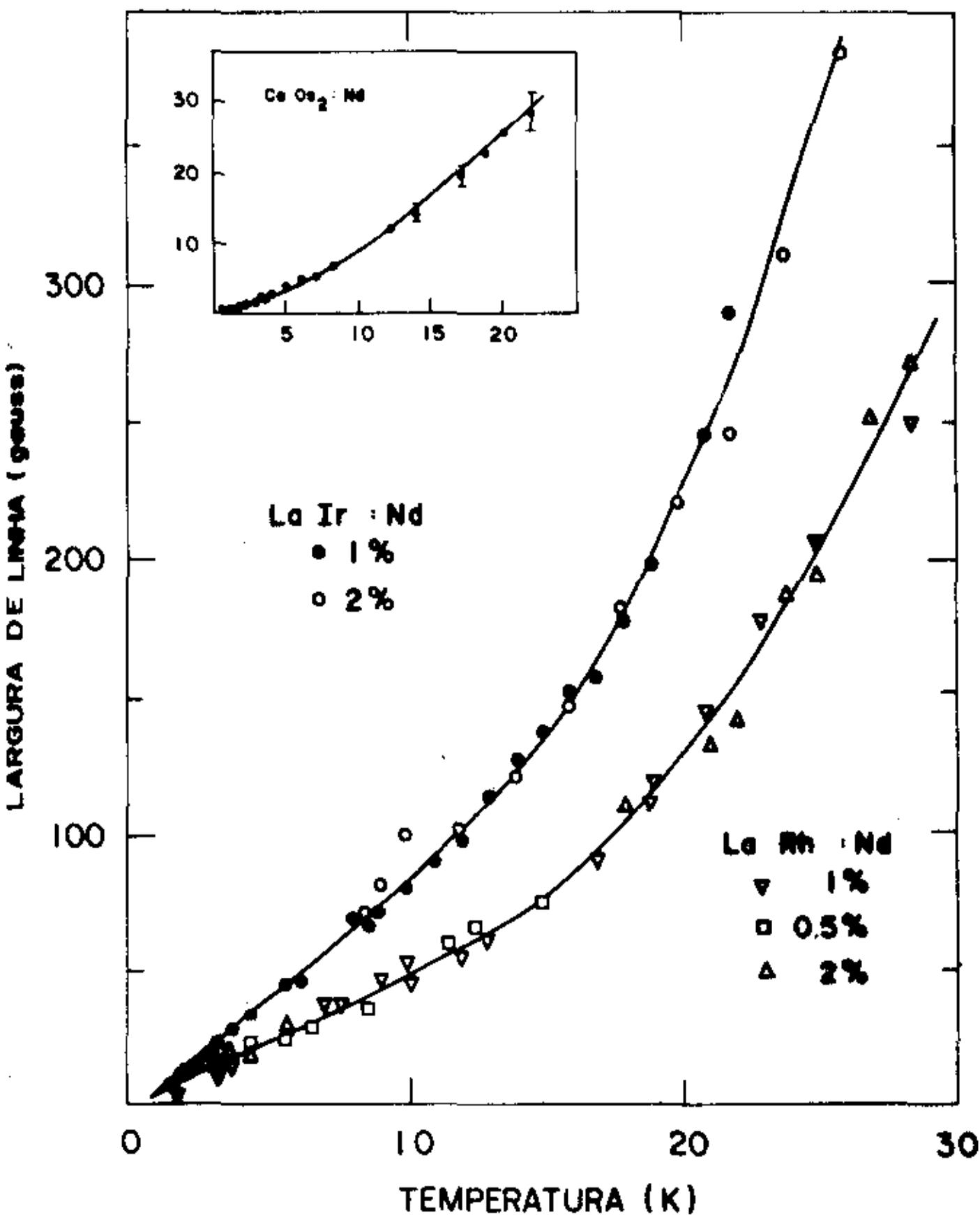


Figura 8 - Largura de linha do Nd em Ce Os₂, La Ir₂ e La Rh₂ versus a temperatura. As linhas sólidas são os melhores ajustes da equação III.8 com os dados experimentais

a magnitude das interações envolvidas neste processo é muito menor que as interações típicas de troca, e por isto que não se encontra na literatura evidências de observação direta do efeito de fonons no RPE de compostos metálicos. O único exemplo da evidência de observação do processo de Orbach em compostos metálicos são o trabalho de Dodds (1978) e o nosso (Barberis et al, 1979).

Considerando, então, o mecanismo de Hirst e o processo de Orbach, podemos escrever a expressão geral para a largura de linha de RPE na forma:

$$\Delta H = bT + \frac{C'\Delta}{\text{Exp}(\Delta/T) - 1} + \frac{C''\Delta^3}{\text{Exp}(\Delta/T) - 1} \quad (\text{III.7})$$

O primeiro termo na equação (III.7) representa a taxa de relaxação de Korringa (depende linearmente da temperatura), associada com as transições no nível fundamental Γ_6 da Nd^{3+} . O segundo termo é o mecanismo de Hirst, e o último termo é o processo de Orbach. Nesta equação só consideramos o primeiro nível excitado Γ_8 com uma separação de energia Δ , onde $\Delta = \Gamma_8 - \Gamma_6$. Os parâmetros C' e C'' podem ser escritos como.

$$C' = \frac{1}{2} b M_H^2 \quad C'' = \frac{3K_B^2}{2\pi\hbar^4 \rho v^5} M_O^2$$

onde ρ é a densidade da matriz, v é a velocidade do som da matriz, M_H e M_O representam a soma sobre os elementos da matriz do momento angular total do Nd^{3+} e do potencial dinâmico de campo cristalino respectivamente. As expressões explícitas se encontram nos trabalhos de Davidov et al (1973)

e Bierig e Weber (1964), respectivamente.

Como as contribuições relativas do mecanismo de Hirst e o processo de fonons de Orbach (1961), são desconhecidas para as taxas de relaxação do Nd^{3+} , preferimos expressar a equação (III.7) como segue:

$$\Delta H = bT + \frac{C}{\text{Exp}(\Delta/T) - 1} \quad (\text{III.8})$$

onde

$$C = C'\Delta + C''\Delta^3 \quad (\text{III.8.b})$$

Com esta expressão, temos que determinar só dois parâmetros : C e Δ , a partir dos ajustes aos dados experimentais. Os valores obtidos foram:

	$\frac{C}{\text{(Gauss)}}$	$\frac{\Delta}{\text{(}^\circ\text{K)}}$
La Rh ₂	3310	93
La Ir ₂	6530	94
Ce Os ₂	7.8	112

O erro na determinação de Δ é ± 20 K. Estes valores de Δ são independentes da importância relativa dos mecanismos de relaxação que intervêm. Separar estas contribuições é impossível sem conhecer o parâmetro X de Lea-Leask e Wolf (1962); mas nos calculamos os valores de C' para vários valores de X e estimamos C'' usando a equação (III.8.b) e nossos dados experimentais para C. Encontramos que o valor de $C''\Delta^3$ (contribuição de fonons) está entre $1.1 \times 10^{11} \text{ seg}^{-1}$ e $1.5 \times 10^{11} \text{ seg}^{-1}$ (para La Ir₂ : Nd). Estes valores são um fator 2 maior que o encontrado por Bierig et al (1964) para Ca F₂ : Nd.

Outra evidência para o grande efeito de fonons encontrados são os valores da temperatura de Debye, θ_D , relativamente pequenos, (mas que satisfazem $\theta_D > \Delta$), estimados para nossos compostos seguindo o método de Joseph et al (1972). Estes autores observaram valores de θ_D muito baixos nos compostos La Pt₂, La Ru₂ e Ce Rh₂.

Resumindo, o ajuste da largura de linha de RPE a altas temperaturas de Nd em La Ir₂, La Rh₂ e Ce Os₂, com os processos combinados de Hirst e Orbach nos permitem extrair a energia do primeiro estado excitado Δ .

IV - Conclusões

Neste capítulo temos apresentado e discutido as propriedades de RPE dos íons Gd³⁺ e Nd³⁺ nos compostos AB₂, onde B é um metal de transição 3d, 4d ou 5d do grupo VIII-B da tabela periódica. Estudando 36 sistemas diferentes estabelecemos um quadro completo das propriedades de ressonância na série dos AB₂. Nossos resultados indicam que os deslocamentos de g do Gd e Nd variam em forma sistemática e dependem da posição do elemento B na tabela periódica. Especificamente mostramos que para estas duas impurezas diferentes, a interação de troca muda seu sinal indo da coluna VIII(i) até a VIII(iii). A sistemática observada foi explicada qualitativamente com argumentos de estrutura de bandas e transferência de carga. Desafortunadamente a ausência de informações,

entre outras, no tocante à densidade de estados nestes compostos no nível de Fermi não nos permite separar os intermetálicos de caráter s com a banda d quase totalmente cheia, dos compostos exibindo forte caráter d . Além disso precisamos para estes compostos tipo metal de transição, de uma estimativa das amplitudes dos estados d nos sítios das terras raras e nos sítios dos elementos de transição. Ressaltamos aqui novamente a filosofia de nossa análise: partindo dos resultados medidos para o deslocamento do fator g , sugerimos que as contribuições mais importantes ao acoplamento de trocas provenientes dos elétrons $4f$, dos elétrons d e dos elétrons s advêm de três termos: a contribuição intrasítio, a contribuição intersítio e a contribuição dos elétrons s . Então as variações sistemáticas observadas em Δg podem entender-se como uma concorrência entre os distintos mecanismos de troca.

Finalmente, devemos enfatizar que este modelo simples utilizado, sofre de partida as limitações comuns a todas as teorias envolvendo o deslocamento do fator g , como tomar a definição mais simples para Δg , e não considerar as dependências em K e K' da integral de troca, que é extritamente verdadeiro no caso de superfícies de Fermi esféricas, etc.

Mostramos também a existência de uma correlação entre o deslocamento de g no Gd com os calores de formação calculado para algumas ligas AB_2 . Não foi possível mostrar esta correlação para todas as ligas AB_2 devido a presença de valores de g anômalos em várias séries. Possíveis explicações para estes valores anômalos foram discutidas na seção III-4.

Por outra parte, encontramos que as constantes

hiperfinas são sempre menores com respeito ao valor em isolantes. Isto contrasta com a situação na segunda metade da série de terras raras, onde a grandeza da constante hiperfina para Er^{3+} , Dy^{3+} e Yb^{3+} é sempre maior para aquelas nos isolantes. Mostramos também que os elétrons 6s são os responsáveis pela contribuição negativa ao campo hiperfino observada, e que a inversão do sinal de ΔA reflete a inversão do sinal de $(g_j - 1)$ na segunda metade da série das terras raras com respeito a primeira metade.

Discutimos especificamente as propriedades de ressonância do Gd e Nd nos compostos R Co_2 e R Ni_2 ($\text{R} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Zr}, \text{Lu}$ e Ce). Mostramos que a variação do deslocamento do g do Gd nestes compostos é consistente com os cálculos de densidade de estados feitos recentemente, e também com o comportamento sistemático dos compostos AB_2 em geral.

Finalmente, conseguimos extrair a energia do primeiro nível excitado Γ_8 de Nd^{3+} em La Ir_2 , La Rh_2 e Ce Os_2 , fazendo um ajuste dos dados de largura de linha a altas temperaturas e considerando os processos combinados de Orbach e Hirst.

CAPÍTULO IV

"RPE DE Nd^{3+} EM COMPOSTOS INTERMETÁ-
LICOS SUPERCONDUTORES DO TIPO II"

*"If you know a thing, it is simple.
If it is not simple, you do not
know it."*

Introdução

O propósito deste capítulo é apresentar e discutir os resultados de RPE do íon Nd^{3+} nos compostos intermetálicos cúbicos supercondutores AB_2 , do tipo II: Ce Ru_2 , Th Ru_2 e La Ru_2 . Foi observada a ressonância do Nd^{3+} correspondente ao estado fundamental Γ_6 de campo cristalino nos três compostos, no estado normal, ou seja para temperaturas maiores que a temperatura crítica de supercondutividade, ($T > T_c$), e no estado supercondutor ($T < T_c$). Para detectar o sinal de RPE nesta última fase são necessários supercondutores do tipo II. Quando este tipo de supercondutores são colocados sob a ação de um campo magnético externo H_0 , com $H_{c1} < H_0 < H_{c2}$, o campo magnético penetra o material através de um arranjo periódico de fluxóides de vértices. H_{c1} e H_{c2} são os campos críticos inferior e superior respectivamente que definem o estado misto. De acordo com a teoria de Ginzburg - Landau - Abrikosov, o estado misto consiste de um arranjo regular de filamentos de espessura desprezível os quais estão orientados paralelos ao campo externo e rodeados do material supercondutor. O campo magnético tem um valor máximo nestes filamentos ou linhas de vértices, que geralmente se aproximam a um cilindro de raio ξ , onde ξ é o comprimento de coerência. Esta aproximação é boa para materiais com parâmetros de Ginzburg - Landau grandes, que é o caso de nossos compostos. E esta penetração de campo magnético a que permite o estudo por ressonância magnética nos supercondutores do tipo II. Estes são os compostos C15 (estrutura AB_2) e A15 (estrutura A_3B). Estes últimos não acei

tam impurezas magnéticas mas tem sido muito estudados com NMR (Gevers, 1979).

A primeira observação de RPE de um momento localizado no estado supercondutor, foi feita por Al'tschuler et al (1972) que observaram a $T = 4.2$ K, a ressonância do íon Gd^{3+} diluído na matriz supercondutora $LaIn_3$ ($T_c = 8K$); mas a primeira experiência na qual foi medida a largura de linha e o valor de g em função da temperatura foi de Rettori et al (1973) em $LaRu_2 : Gd$, e Engel et al (1973) em $CeRu_2$ e $LaRu_2$. Estas experiências foram realizadas independentemente e foram observadas em cada um destes sistemas, uma redução no deslocamento de g , (Δg), e um acréscimo no alargamento térmico da linha de ressonância do Gd quando da passagem do estado normal para o supercondutor.

A mudança no Δg entre os estados normal e supercondutor é explicada pelo mecanismo de pareamento associado com a redução da susceptibilidade de spin. No estado supercondutor a susceptibilidade estática (e então, o valor de g) reduz-se de seu valor no estado normal de acordo com o modelo de Anderson (1959). Ele mostrou que na presença de acoplamento spin-órbita a susceptibilidade no estado supercondutor não é nula a $T = 0$ K, e no limite em que o comprimento de coerência de supercondutividade ξ_0 é maior que o comprimento de coerência de spin-órbita ℓ_{so} , é expressa na forma:

$$\frac{X_n - X_s(0)}{X_n} = \frac{\eta_n - \eta_s(0)}{\eta_n} = \frac{2\ell_{so}}{\pi \xi_0} \quad (IV.1)$$

onde X é a susceptibilidade dos elétrons de condução, e η é a densidade de estado no nível de Fermi (os índices n e s se

referem aos estados normal e supercondutor respectivamente). Os trabalhos de Rettori et al (1974) e Baberschke (1976) deram suficiente evidência que este mecanismo causa o deslocamento de g ao passar do estado normal ao supercondutor. Existe também evidência em trabalho de NMR, que o tempo de relaxação T_s é afetado no estado supercondutor (Weger (1964), - Rettori et al (1973), mas não existia nenhuma evidência, até nossos trabalhos, da mudança na constante hiperfina A , porque não tinham detectado nenhum espectro hiperfino resolvido de um momento localizado no estado supercondutor.

Outro mecanismo que também pode mudar as propriedades de ressonância magnética de um momento localizado em supercondutores do tipo II é a distribuição inhomogênea de campo magnético no estado misto (Orbach (1974), Redfield (1967). Ali existem três campos característicos:

- H_v o campo máximo no centro do vértice
- H_m o campo mínimo no centro de gravidade dos triângulos, e
- H_s o campo mais provável nos "saddle points". Baberschke (1976) usando a teoria de Abrikosov (1957) calculou a distribuição de campo:

$$H_v - H_{min} \approx \frac{H_{c2}(T) - H_0}{2K^2 - 1} < H_{c1} \quad (IV.2)$$

onde K é o parâmetro de Ginzburg-Landau, e

$$H_s \approx H_v - 0.9 (H_v - H_{min})$$

Para o caso do $CeRu_2$, ($K = 30$), a diferença entre o campo externo H_0 e o campo no "saddle point" H_s , o qual é o campo mais provável na função distribuição es

tatística para uma rede de vértices triangulares é:

$$H_o - H_g = 30 \text{ Gauss}$$

Espera-se que este mecanismo alargue a linha de ressonância, modifique sua forma e desloque o valor de g em relação ao estado normal. De fato estes efeitos foram observados nas experiências de Rettori et al (1973) e Engel et al (1973). Estes últimos mostraram de maneira clara que o deslocamento extra do valor de g no estado supercondutor depende da forma como se distribui o campo interno.

Também a forma da linha de ressonância é completamente diferente no estado normal e supercondutor (Rettori et al (1974). No estado normal a forma da linha é "Dysoniana" (Peter et al, (1962), com a razão de amplitudes de alto e baixo campo (razão A/B) na notação de Feher e Kip (1955) de aproximadamente 2.5. No estado supercondutor a razão A/B diminui com a temperatura, e para $T \ll T_c$ é igual a 1. Uma primeira tentativa para explicar isto foi apresentada por Maki (citado por Davidov et al, 1974). Ele generalizou o cálculo de Dyson (1955) para o caso de um supercondutor do tipo II no estado misto, e mostrou, para o caso de um filme, que se o campo elétrico oscilante associado com a microonda ($E\omega$), é paralelo ao campo magnético externo, a equação de London-Pippard leva a uma razão A/B = 1. Mas isto não acontece se $E\omega$ é perpendicular a H_o , quando dá A/B = 2.5. Lembremos que em nossas experiências, feito em cavidades cilíndricas com amostras policristalinas, ambas as geometrias estão presentes simultaneamente. Um cálculo recente feito por Raizman et al (1981) mostrou que no caso de duas camadas metálicas em contato (com diferentes condutividades e penetrações de microonda), a razão A/B as-

sociada com a impureza em um dos metais muda significativamente em função da espessura do metal. Mas no caso limite em que uma das condutividades é infinita (estado superconductor), o cálculo leva assintoticamente a um resultado $A/B = 2.5$.

Por outro lado, a forma de linha de RPE de Gd em $Ce Ru_2$ no estado superconductor não pode ser ajustado com uma "Dysoniana" nem com uma Lorentziana (Barberis et al, 1978). O alargamento observado na ressonância de Gd no estado superconductor (Baberscke, 1976), é muito maior que o alargamento do estado misto esperado teoricamente de acordo com Abrikosov. Este alargamento foi interpretado como estrutura fina não resolvida e a linha de ressonância observada consistiria de 7 linhas finas associadas com as várias transições entre níveis do esquema $S = 7/2$ (Gd^{3+}). É claro então que precisa-se de um spin $S = 1/2$ para estudar o estado superconductor. Neste caso, o alargamento mencionado acima não existiria, e esta é a vantagem de trabalhar com a ressonância do Γ_6 do Nd^{3+} para estudar o estado superconductor.

Resultados Experimentais

As amostras foram preparadas no forno de arco, seguido de tratamento térmico descritos no primeiro capítulo. A análise de raios X mostrou a presença de uma fase nas amostras de $Ce Ru_2: Nd$ e $Th Ru_2: Nd$, o que foi comprovado pela relativamente suave transição normal-superconductor observada nesses compostos. No caso do $La Ru_2: Nd$, a forte e larga transição observada e os espectros de raios X, indicaram a baixa qualidade das amostras. Neste composto podemos dar somente o valor de

g do Nd^{3+} no estado normal.

A temperatura de transição supercondutora T_c (H) foi determinada pela mudança no Q da cavidade, já que ao descer a temperatura sob T_c a grande mudança na resistividade da amostra muda as condições de acoplamento da cavidade e as relações de energia absorvida pela amostra, o que se traduz na mudança do fator Q da cavidade.

A temperatura de transição supercondutora do Ce Ru_2 "puro" é $T_c = 6.3$ K e geralmente não é afetada pelo campo externo aplicado no intervalo de trabalho, devido ao seu muito alto campo crítico superior ($H_{c_2}(0) = 70$ KG). No Th Ru_2 ; Nd só conseguimos medir em frequências de banda X porque o relativamente pequeno campo crítico superior deste composto ($H_{c_2}(0) = 8$ KG), leva a destruição da supercondutividade para os campos externos correspondentes as ressonâncias da banda Q ($H_0 \sim 9$ KG para o duplete Γ_6 do Nd^{3+} ; $H_0 \sim 13$ KG para o Gd^{3+}).

Nossos resultados (Barberis et al (1978) (1981), são de um modo geral aqueles obtidos previamente nos sistemas análogos com Gd: foi observada uma variação significativa do valor de g e na razão A/B quando passamos do estado normal para o supercondutor. Infelizmente o grande alargamento térmico das linhas de ressonâncias não nos permitiu medir com precisão a relaxação de RPE e a constante de interação hiperfina no estado normal. As linhas muito largas a temperaturas elevadas ($T > T_c$), com $T_c = 6.3$ K no Ce Ru_2) fazem a extração de dados praticamente impossível.

Isto não permitiu fazer a comparação entre as propriedades no estado normal e supercondutor com precisão.

Esta comparação é muito importante para nossa análise pois, de acordo com a teoria de NMR (Gevers 1980, Mc Laughlin (1976), se esperaria uma variação significativa da relaxação ao pas sar de um ao outro estado.

Para resolver a dificuldade mencionada decidimos suprimir completa ou parcialmente a temperatura de transição supercondutor pela substituição de Fe ou Mn no Ru do Ce Ru₂ (Barberis et al, 1981). Wilhem e Hillenbrand (1971) mostraram que os ion de Fe e Mn são "quebradores de pares" muito efetivos e que só uma fração de porcentagem atômica é suficiente para suprimir Tc completamente. Esta substitui - ção dosificada nos permite então, um controle de Tc, e pode mos escolher convenientemente o intervalo de temperatura pa ra medir em ambos os regimes, normal e supercondutor. A con centração de Nd não reduz Tc até concentração de 25% de Nd em Ce Ru₂ ou Th Ru₂ (Stern et al 1981). A lista amostras medidas e suas temperaturas de transição, bem como os inter valos de temperaturas estudados se encontram na tabela 4.

Os resultados experimentais podem-se resu- mir como segue:

- a) O espectro de RPE de Nd mostra uma linha lorentziana em ambos os estados (Barberis et al, 1978), com uma razão A/B da linha de ressonância no estado supercondutor, per to de 1, resultado semelhante aos previamente observado em Ce Ru₂: Gd (Rettori et al, 1974).

Os valores de g do Ce Ru₂: Nd (concentração nominal de 3.000 ppm) nos estados supercondutor (índice s) e nor- mal (n) são:

TABELA 4

Lista de Amostras Medidas neste Capítulo, suas Temperaturas de Transição, T_c , e Intervalo de Temperatura Estudado.

Número da Amostra	Composto	Concentração	T_c (°K)	Intervalo de Temperatura
1	Ce (Ru:Fe 1%) ₂ : ¹⁴³ Nd	0.5%	< 0.7	0.7-4.2
2	Ce (Ru:Fe 0.8%) ₂ : Nd	0.1%	< 1.5	1.5-4.2
3	Ce (Ru:Fe 0.8%) ₂ : Nd	0.5%	< 1.5	1.5-4.2
4	Ce (Ru:Mn 0.4%) ₂ : Nd	0.5%	2.8	1.6-4.2
5	Ce (Ru:Mn 0.4%) ₂ : Nd	0.15%	3.0	1.6-4.2
6	Ce (Ru:Mn 0.4%) ₂ : Nd	0.5%	3.0	1.6-4.2
7	Ce (Ru:Fe 0.5%) ₂ : Nd	0.5%	2.7	1.5-4.2
8	Ce (Ru:Fe 0.5%) ₂ : Nd	0.12%	2.5	1.5-4.2
9	Ce Ru ₂ : Nd	0.3%	6.3	1.5-10.0
10	Ce Ru ₂ : Nd	0.5%	6.3	1.5-4.2
11	Ce Ru ₂ : Nd	1%	6.3	1.5-10.5
12	Ce Ru ₂ : Nd	0.5%	6.3	1.5-4.2
13	Th Ru ₂ : Nd	1%	3.4	1.5-4.2
14	Th Ru ₂ : ¹⁴³ Nd	1%	3.4	1.5-4.2
15	La Ru ₂ : Nd	1%	4.5	1.5-4.2

gs	=	2.642	±	0.005	em banda X
gs	=	2.683	±	0.005	em banda Q
gn	=	2.70	±	0.01	em banda X

Também a linha do Nd^{+3} em Th Ru_2 no estado supercondutor pode ser fitada com uma Dysoniana (Barberis et al 1978). O valor de g medido é muito perto a $g = 2.667$ que é o calculado para o estado fundamental Γ_6 usando as funções de onda de Lea - Leask - Wolf (1962). A intensidade da linha ESR não mudou significativamente ao passar do estado normal ao supercondutor.

- b) As propriedades no estado normal foram estudadas nas amostras (2), (3) e (11) (Tabela 4). As formas de linha são Dysonianas ($A/B \sim 2.5$) e os dados foram analisados usando o método de Peter et al (1962). Nas amostras (2) e (3) a substituição de Fe por Ru deslocou T_c abaixo de 1.5 K. O alargamento térmico dessas duas amostras (no estado normal!) é mostrado na figura 9. A largura da linha de RPE em função da temperatura pode ser interpolada com a fórmula:

$$\Delta H = A_n + b_n T \quad (3.3)$$

(o índice n indica, estado normal)

Nós encontramos $b_n = 35 \pm 10$ G/K para ambas as amostras. O valor de g foi encontrado: $g = 2.70 \pm 0.01$ tanto no estado normal de Ce Ru_2 : Nd (amostra 11 a $T = 7\text{K}$) como nas amostras (2) e (3). Estes valores de g indicam que a substituição do Fe não afeta consideravelmente as propriedades do Ce Ru_2 no estado normal.

O deslocamento do valor de g com respeito ao valor

2.667 calculado usando as autofunções de Lea - Lesk - Wolf (1962) é $\Delta g = 0.033$. Deslocamento de g positivos foram também encontrados para Nd^{3+} em outros compostos. Isto indica que a interação de Troca entre o Nd e os elétrons de condução é negativa, de acordo com a Equação II-6. Isto é consistente com as medidas anteriores de ESR em $Ce Ru_2$ que indicaram uma interação de troca negativa entre o Gd e os elétrons de condução.

c) Na figura 9 podemos ver o alargamento da linha da ressonância com a temperatura para o $Ce Ru_2$: Nd (concentração nominal de Nd: 0.3% e 1%), no estado normal e supercondutor ($T_c = 6.3K$). A largura de linha no estado supercondutor em função da temperatura é interpolada com a fórmula análoga a equação 3.3 para o estado supercondutor:

Encontramos $b_s = 35 \pm 10$ G/K que é idêntico ao valor do alargamento térmico no estado normal da mesma amostra e nas amostras (2) e (3).

d) Em muitas de nossas amostras nós encontramos um significativo aumento na largura da linha de RPE bem abaixo da temperatura de transição T_c (H). A figura 10 mostra esse comportamento para a amostra $Ce Ru : Mn$ 0.4%: Nd 0.5% (Amostra e na tabela 4). Um aumento semelhante bem abaixo de T_c (H) foi observado em muitas medidas de ESR em $Ce Ru_2$: Gd (Davidov - Rettori e Kim - 1974). Embora em nosso caso esse aumento se encontra dependente da amostra.

e) A constante hiperfina do ^{143}Nd foi medida em ambos os estados, normal e supercondutor usando isótopo Nd-143 puro. O es

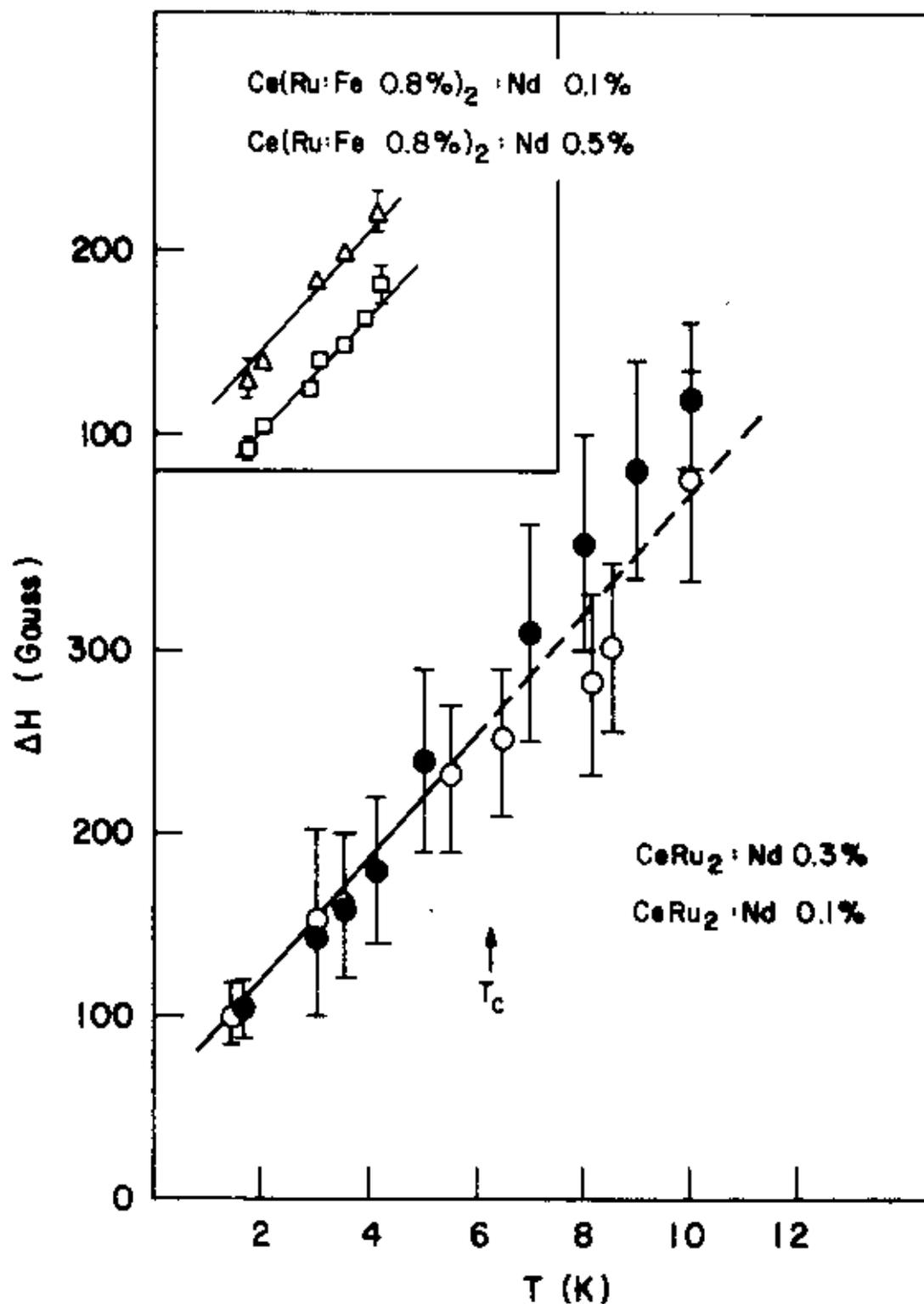


Figura 9 - Largura de linha versus temperatura de CeRu_2 : Nd em ambos os estados: normal e supercondutor. No quadro aparecem a largura da linha versus a temperatura de duas amostras depois de substituir parcialmente Fe por Ru para deslocar T_c sob 1 K

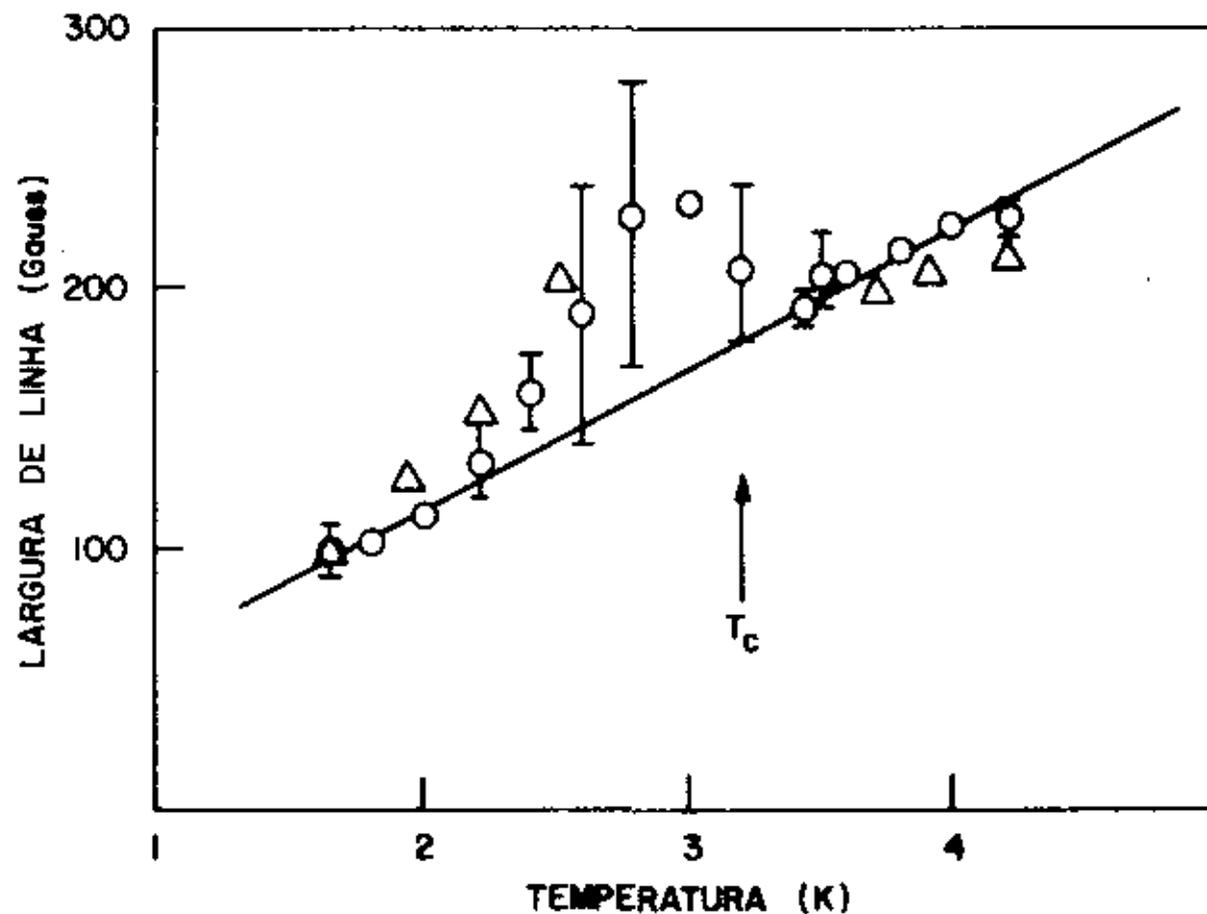


Figura 10 - Largura de linha versus temperatura do $Ce (Ru : Mn 0.4\%)_2 : Nd 0.5\%$, mostrando o aumento da largura de linha justo sob T_c . Os círculos e os triângulos na figura 10 representam medidas repetidas na mesma amostra.

tudo no estado normal foi realizado usando a amostra Ce (Ru : Fe 1%)₂: Nd¹⁴³ 0.5% e no estado supercondutor, na amostra de Ce Ru₂: Nd¹⁴³ (0.5%).

Ambos os espectros são mostrados na figura 11, indicando que a separação total é quase a mesma, embora os satélites hiperfinos aparecem significativamente alargados na figura 11(b) devido a presença do Fe. Nota-se também que o espectro (b) está levemente deslocado em relação a (a), correspondente ao deslocamento do valor de g ao passar do estado normal ao supercondutor.

Uma análise detalhada nos permite extrair as constantes hiperfinas para o Nd¹⁴³: $A_n = 204 \pm 4$ G. e $A_s = 204 \pm 2$ G. Então, dentro do erro experimental não temos nenhuma mudança na constante hiperfina ao passar do estado normal ao supercondutor.

f) Medimos também as propriedades de RPE do Th Ru₂: Nd (T_c = 3.5K). A largura de linha de RPE em função da temperatura é mostrado na figura 12 indicando o mesmo alargamento térmico nos estados normal e supercondutor.

$$b_n = b_s = 45 \pm 10 \text{ G/oK}$$

Obtivemos também a constante hiperfina associada com Nd¹⁴³. No estado supercondutor ($T = 1.5 < T_c$) observamos $A_s = 204 \pm 3$ G. Este valor é igual, dentro do erro experimental, ao observado no estado normal do Th Ru₂ em banda x de frequência a 3.5 (T > T_c) e em banda Q a 1.3 K ($H_c > H_{c2}$).

Um resumo de nossos dados experimentais aparece na tabela 5.

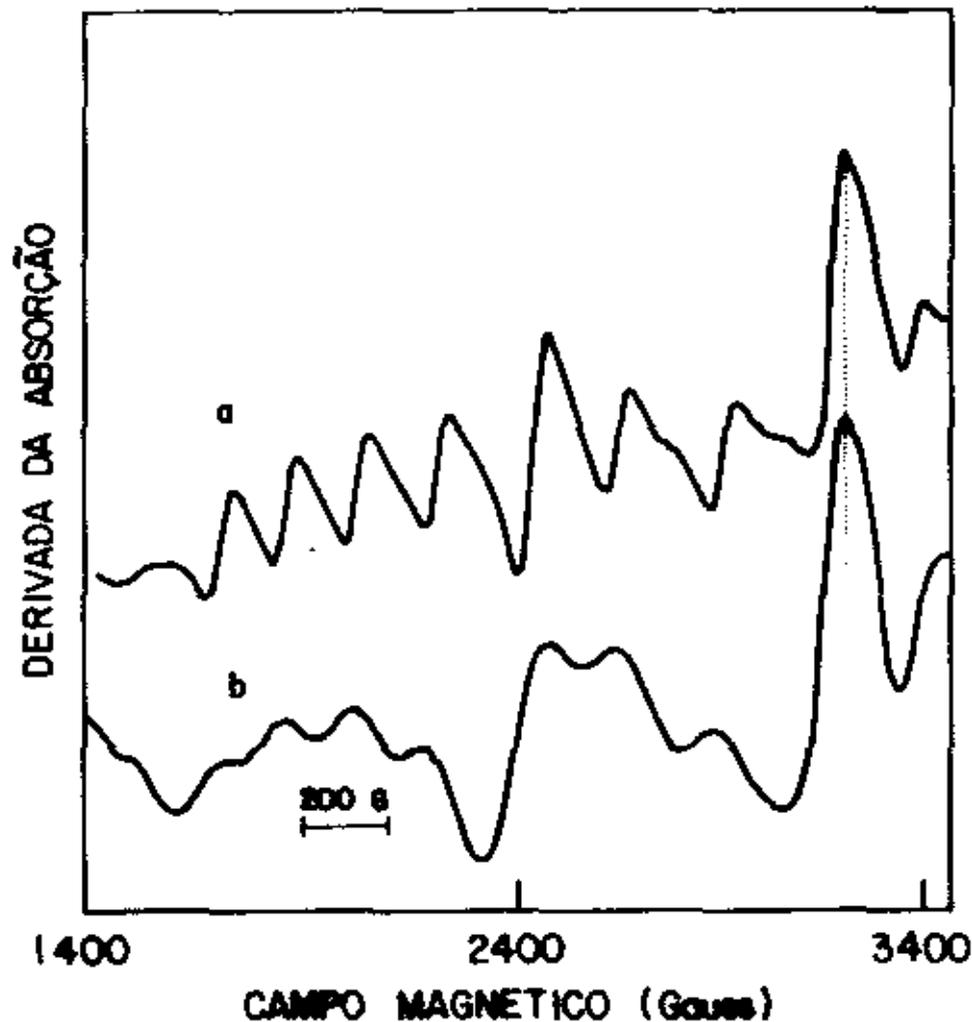


Figura 11 - Espectro de RPE do isótopo ^{143}Nd em (a) $\text{Ce Ru}_2^{143} : \text{Nd}$ ($T = 1.5 \text{ K}$)
 (b) $\text{Ce} (\text{Ru} : \text{Fe } 1\%)_2^{143} : \text{Nd}$ ($T = 1.5 \text{ K}$). Este último mostra o espectro do ^{143}Nd no estado normal. A linha pontilhada indica a ressonância de $g = 2$ (sujeira).

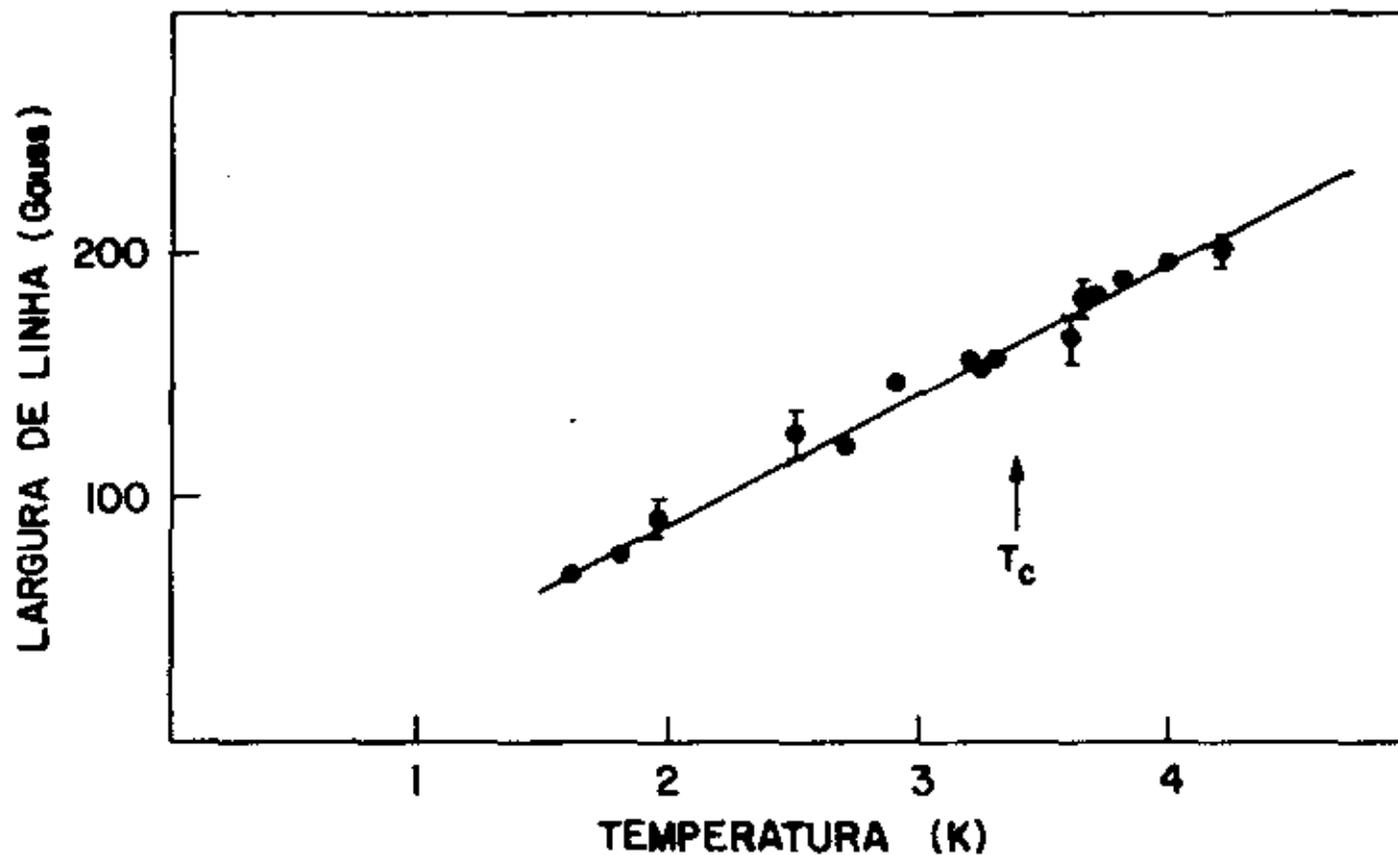


Figura 12 - Largura de linha versus temperatura para $\text{Th Ru}_2 : \text{Nd } 0.5\%$ em ambos os estados, norma e supercondutor.

Amostra	ESTADO NORMAL			ESTADO SUPERCONDUTOR					
	BANDA X			BANDA X			BANDA Q		
	g_n	Alargamen térnico	143 A	g_s	Alargamen térnico	143 A	g_s	largura de linha	143 A
Ce Ru ₂ : Nd	2.70 ± 0.01	35 ± 10	204 ⁺⁴	2.642 ± 0.005 (T = 1.7 K)	35 ± 10	204 ⁺²	2.683 ± 0.005 (T=1.5K)	105 ± 8 (T=1.5)	204 ± 5 (T=1.5)
Th Ru ₂ : Nd	2.684 ± 0.010	45 ± 10	204 ⁺⁴ (3.5K)	2.664 ± 0.008	45 ± 10	204 ⁺³	-	-	-
La Ru ₂ : Nd	2.80 ± 0.08	-	-	-	-	-	-	-	-

TABELA 5 - RESUMO DOS DADOS
EXPERIMENTAIS

Discussão

Nos supercondutores do tipo II é a penetração de campo magnético na forma de vortices que permite a condição para ressonância. A contribuição principal ao sinal de RPE está associado com os spins da impureza magnética nos vortices, mas a supercondutividade se anula só nos centros dos vortices.

As propriedades de ressonância são afetadas pela supercondutividade no estado misto devido ao grande comprimento de coerência supercondutora e a mobilidade dos elétrons de condução. Se detectarmos somente o sinal de RPE proveniente dos spins das impurezas magnéticas que estão nos centros dos vórtices, então a intensidade de linha de RPE no estado supercondutor seria aproximadamente 10% da intensidade o estado normal. Isto porque se considerarmos uma superfície, a área dos vórtices comparada com a área total supercondutora para nosso campo de ressonância H_0 é:

$$\frac{S_{\text{vortice}}}{S_{\text{superc}}} = \frac{H_0}{H_{c2}} \quad (\text{IV.5})$$

que para o $\text{Ce Ru}_2 : \text{Nd}$ é aproximadamente 4%.

Então, a razão das intensidades de linha nos estados supercondutor e normal seria:

$$\frac{I_S}{I_N} = 4\% \left(e^{-T/T_c} \right) \quad (\text{IV.6})$$

(T < T_c)

Observamos experimentalmente que para $T \ll T_c$ as intensidades de linha são praticamente iguais, ou seja, o que vemos realmente é a ressonância dos íons no estado supercondutor detectado por meio de um processo de difusão que será explicado mais adiante.

A seguir discutiremos os resultados na seguinte ordem:

- Deslocamento de g
- Largura de linha para $T_c > T$
- Interpretação hiperfina
- Relaxação no estado misto

Deslocamento de g

A posição da ressonância é drasticamente afetada ao passar do estado normal ao supercondutor. Isto foi explicado pela ação dos mecanismos de distribuição de campo no estado misto, e pareamento dos elétrons de condução. O mecanismo de pareamento leva a uma redução da susceptibilidade dos elétrons de condução (Anderson 1952). Ambos os mecanismos dependem fortemente do campo magnético externo (Baberschke - 1976) e, portanto, geralmente observamos no estado misto um deslocamento de g dependente do campo.

Infelizmente não conseguimos medir o valor de g no estado normal do $Ce Ru_2: Nd$ em banda Q ($T > T_c = 6k$) porque não temos controlador de temperaturas acima de 4.2 k nessa frequência. Supondo que o valor de g no estado normal é independente do campo, o que é consistente com observações anteriores em muitos outros sistemas (Baberschke 1976), encontramos para $Ce Ru_2: Nd$

$$g_s - g_n = - 0.017 \pm 0.015 \text{ em banda Q}$$

$$g_s - g_n = - 0.058 \pm 0.015 \text{ em banda X}$$

A grandeza destes deslocamentos é muito semelhante aos observados previamente para $\text{Ce Ru}_2 : \text{Gd}$ (Rettori et al 1974, Baberschke 1976).

De acordo com o trabalho de Redfield acredita-se que o mecanismo de distribuição de campo é desperzível em frequências de banda Q ($\nu \sim 34 \text{ GHz}$) (Redfield 1967). Então, podemos atribuir o valor de $g_s - g_n = 0.017$ de banda Q ao mecanismo de pareamento dos elétrons de condução no estado supercondutor. Usando este valor junto com o deslocamento de g no estado normal $\Delta g_n = 0.033$ estimamos a razão entre os comprimentos de coerência de spin-órbita e de supercondutividade (ℓ_{so}/ξ_0) usando a equação (3-1)

$$\frac{\ell_{so}}{\xi_0} = \frac{\pi}{2} \left(\frac{\Delta g_n - |g_s - g_n|}{\Delta g_n} \right) = 0.8 \pm 0.5$$

Supondo $\xi_0 \sim 100 \text{ \AA}$ (Baberschke 1976) obtemos para o comprimento de coerência de spin-órbita $\ell_{so} = 80 \pm 50 \text{ \AA}$ que está de acordo com outras estimativas do autor acima citado.

O valor de banda X de frequência $g_s - g_n = - 0.058$ é o resultado de ambos mecanismos: pareamento e distribuição de campo interno. Como conhecemos a contribuição do primeiro mecanismo, podemos estimar o deslocamento do valor de g criado pela distribuição de campo interno. O valor encontrado para este deslocamento é 0.04 ± 0.01 .

A observação de um deslocamento grande e uma linha de ESR não muito larga (nota-se que conseguimos interpolar a forma de linha com uma Lorentziana), é surpreendente. Isto não é consistente com o modelo teórico para distribuição de campo no estado misto de Orbach (1974) onde os deslocamentos na posição da linha estão acompanhados de grandes alargamentos da linha. Nosso resultado tampouco é consistente com as medidas de NMR em supercondutores do tipo II, onde foi observado um grande alargamento comparado com o deslocamento (Noer et al (1964); Gossard et al (1964)).

Se a distribuição de campo é responsável pelas nossas observações experimentais, então nossos resultados sugerem um tipo diferente de distribuição de campo como discutiremos mais adiante.

Largura de Linha para $T_c(H) > T$

Algumas amostras mostraram um aumento na largura de linha justamente abaixo $T_c(H)$ ao diminuir a temperatura. (Figura 10). Isto é consistente, com as observações experimentais em várias experiências de NMR (Mc Laughlin 1976, Gevers 1978) e também com um estudo recente de Mössbauer em $Th : Dy$ que indica um aumento da taxa de relaxação justamente sob T_c (Wagner 1980). Os estudos de ESR de Gd nos supercondutores $Ce Ru_2$ e $Th Ru_2$ mostraram o mesmo efeito. A explicação teórica para este fenômeno pode ser encontrado no artigo de revisão de Mc Laughlin (1976) e nos trabalhos de Cyrot (1965) e Eppel (1966).

Cyrot desenvolveu a expressão teórica para a

taxa de relaxação nuclear no limite $\lambda \ll \xi_0$ ("dirty superconductors"). De acordo com o seu resultado, o comportamento da taxa de relaxação justo abaixo $T_c(H_0)$ depende fortemente do valor de H_0 e quando $T_c(H_0) > 0$ a relaxação aumenta justo abaixo $T_c(H_0)$. Eppel (1966), por outra parte, tratou teoricamente o caso $\xi_0 \gg \lambda$ ("clean superconductors").

De acordo com estas teorias, o efeito é fortemente dependente do percurso livre médio dos elétrons de condução. Isto pode explicar porque o aumento da largura de linha (taxa de relaxação) justo abaixo de T_c depende da amostra.

Interação Hiperfina

O valor medido da constante hiperfina associada com o isótopo ^{143}Nd é significativamente menor que o valor medido no isolante CeO_2 (Abdulsabirov 1970), $A(^{143}\text{Nd}) = 221$ Gauss. Isto indica uma contribuição dos elétrons de condução ao campo hiperfino, $\Delta A(^{143}\text{Nd}) = -17$ G. Foi sugerido um mecanismo (Tao (1971), G. Barberis et al (1979) para o campo hiperfino associado com os elétrons de condução. De acordo com este mecanismo o valor de ΔA é proporcional ao deslocamento de g , Δg associado com os elétrons de condução; supondo que é o mesmo tipo de elétrons que contribuem a ΔA e Δg .

Nossos valores de g mudam drasticamente ao passar do estado normal ao supercondutor ($g_n = 2.70 \pm 0.01$ e $g_s = 2.65 \pm 0.01$ em banda x de frequências). Se esta mudança está associada com o mecanismo de pareamento então se esperará também uma mudança em ΔA ao passar do estado normal ao su

percondutor. Mas os resultados experimentais não indicam nenhuma mudança em ΔA dentro do "erro experimental", indicando que a mudança no valor de g é devida parcialmente à distribuição de campo no estado de vortice, e parcialmente ao mecanismo de pareamento, mas esse mecanismo de pareamento, pode estar associado com elétrons d nos sítios do Ru, embora a contribuição hiperfina, ΔA , seja devida a elétrons $6s$ como se demonstrou no Capítulo 3 (Barberis et al 1979). Em tal caso o mecanismo de pareamento não afetará a contribuição hiperfina, ΔA , como se observa experimentalmente.

Relaxação no Estado Misto

Continuando na mesma linha de raciocínio esperamos que a relaxação das impurezas magnéticas no estado misto variem significativamente do estado normal. Gevers (1973) seguindo os trabalhos de Carolli e Matrican (1965) e Golberg - Weger (1968), desenvolveu um modelo simples para a relaxação de NMR no estado misto ($T \ll T_c$) na presença de difusão de spin. Gevers supõe que a magnetização M_n no centro dos vértices, representados por cilindros de raios ξ (T), relaxa na rede com um tempo característico de relaxação spin-rede: $T_S^{(n)}$, dado pelo mecanismo de Korringa. A magnetização fora dos vértices relaxa na rede com outro tempo característico de relaxação spin-rede: $T_S^{(s)}$ dado pelo mecanismo BCS (Mc Laughlin, 1976): $1/T_S^{(s)} \sim \text{EXP}(-\Delta/KBT)$, onde Δ é o gap supercondutor. Supondo que a magnetização difunde para dentro e para fora dos vértices, com um tempo característico de difusão τ_D , Gevers escreveu duas equações de movimento para a magnetização M_n dentro dos vértices e M_s fora deles:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\bar{M}_s - M_0) = \left(\frac{1}{\tau_D} + \frac{1}{\tau_1(s)} \right) (\bar{M}_s - M_0) + \frac{1}{\tau_D} (\bar{M}_n - M_0)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\bar{M}_n - M_0) = \frac{N_s}{N_n} \frac{1}{\tau_D} (\bar{M}_s - M_0) - \left(\frac{N_s}{N_n} \frac{1}{\tau_D} + \frac{1}{\tau_1(n)} \right) (\bar{M}_n - M_0) \quad (\text{IV.7})$$

onde N_n e N_s indicam o número de spins dentro e fora dos vértices respectivamente, M_0 é a magnetização no equilíbrio e as barras indicam valores meios espaciais. Resolvendo estas equações Gevers mostrou que um curto tempo depois da perturbação, o sistema de spin relaxará exponencialmente com um tempo de relaxação de spin efetivo:

$$\tau_1 = \frac{N_s + N_n}{N_n} \tau_s^{(n)} + \tau_D \quad (\text{IV.8})$$

Supondo que os spins não perturbem a rede de vértices, pode-se estimar a razão $N_n/(N_s + N_n)$ (para $T \ll T_c(H)$) que é a fração de spins nos vértices, que é igual a fração de volume dos vértices. Num arranjo triangular:

$$\frac{N_n}{N_s + N_n} = \frac{\tau \xi^2}{\frac{1}{2} \sqrt{3} d^2} = \frac{H_0}{2 H_{c2}} \quad (\text{IV.9})$$

onde d é a distância entre os vértices (Gevers 1979).

É claro das equações (3.7) e (3.8) que $N_n/(N_s + N_n)$ diminui significativamente a baixas temperaturas (como aumenta $H_{c2}(T)$ e espera-se então um desvio do mecanismo de Korrynga no estado misto. Os resultados teórico de (3.8)

(3.9) estão de acordo com os resultados experimentais das experiências de NMR no estado misto, onde a relaxação é medida diretamente. No caso de ESR a medida é indireta, através da largura de linha, o que não muda a conclusão experimental que mostra o mesmo alargamento térmico no estado normal e supercondutor. Isto poderia indicar que também no estado supercondutor um mecanismo tipo Korringa determina a relaxação o que é um resultado surpreendente em vista das previsões teóricas das equações acima e os resultados de NMR. (Mc Laughlin 1976; Gevers 1978). Dados de ESR de Gd^{3+} em $Ce Ru_2$ e $Th Ru_2$ (Rettori 1974) também mostraram o mesmo alargamento térmico nos estados normal e supercondutor, embora a análise dessas ressonâncias deve tomar-se com cautela devido ao desvio da forma da linha de uma Lorentziana "pura".

No presente momento não podemos oferecer uma explicação satisfatória deste fenômeno observado. O fato de que a intensidade de linha da ressonância não diminui ao passar do estado normal ao supercondutor poderia indicar que a maioria das impurezas magnéticas estão nos vórtices. Isto é muito difícil, de acordo com a equação (3.9), embora é possível que as impurezas magnéticas perturbem significativamente a rede de vórtices. Isto pode acontecer pelo "pinning" dos filamentos de vórtices nas impurezas magnéticas, ou seja, que os filamentos de vórtices sejam atrapalhados ali; ou pelo enfraquecimento e/ou destruição da supercondutividade na vizinhança das impurezas por virtude do campo produzido pela interação de troca ion-elétron de condução. Estudaremos estes pontos com muito mais detalhe.

Usando os argumentos termodinâmicos pode-se

mostrar que a presença das impurezas magnéticas pode levar a deformações na rede de vértices. A energia livre total no estado misto está determinada, entre outros fatores, pela energia magnética nos centros de vórtices e a energia de superfície associada com a interfase entre as regiões normal e supercondutora, ou seja, com a superfície de contato. Uma extensa revisão desta matéria pode ser encontrada nos livros, por exemplo: Rose Innes-Rhoderick (1969). Com a substituição das impurezas magnéticas aparece um termo de energia adicional:

$$U = -g \mu_B \sum \vec{H}, \vec{S}_i \quad (\text{IV.10})$$

devido a interação entre os spins \vec{S}_i das impurezas e o campo magnético. A grandeza negativa deste termo de energia aumenta com o aumento da grandeza de H , ou seja, as linhas de fluxo tentam passar através das impurezas magnéticas. Este efeito de "pinning" deformará a rede de vértices aumentará o comprimento dos filamentos de vórtices (aumenta a razão superfície/volume), e a energia magnética nos centros dos vértices. Para saber se a deformação da rede de vórtices pela presença das impurezas magnéticas é favorável ou não, precisa-se calcular a mudança na energia livre total considerando as mudanças na energia superfície e energia magnética. Estimativas preliminares indicaram que, certamente as impurezas magnéticas podem levar a deformação, mas se precisaria fazer um cálculo teórico completo.

Um outro fator que pode modificar a rede de vértices é o campo produzido pela interação de troca entre os momentos localizados e os elétrons de condução. Pode-se es-

timar-se como:

$$H \text{ eff } (R) = \frac{\langle s \rangle}{g \mu_B} J_0 \frac{\cos (K_F R) - K_F R \text{ sen } (K_F R)}{(K_F R)^3}$$

(Davidov 1973) onde $\langle s \rangle$ é o valor médio do spin da impureza, J_0 é a onda s do acoplamento de troca e K_F é o vetor de onda de Fermi. De acordo com a equação (3.11) $H \text{ eff } (R)$ é oscilante e diminui com o aumento de R . Como $J_0 = 0.1 \text{ eV}$, pode-se mostrar que $H \text{ eff}$ é suficientemente grande para exceder H_{c2} para valores pequenos de R , ou seja, a supercondutividade pode ser afetada significativamente na vizinhança do momento localizado.

Estimativas baseadas no modelo de elétron livre indicam que R é de ordem de alguns Anstrong, muito menos que o comprimento de coerência supercondutora.

Embora as impurezas magnéticas possam destruir parcialmente a rede de vértice, e como resultado aumente significativamente o número N_n , para $H_{c2} \gg H_0$, até agora não compreendemos a relaxação no estado supercondutor de acordo com os resultados teórico contidos nas equações (3-8) e (3-9). Uma outra alternativa para explicar o fenômeno de relaxação é que o núcleo central do material fique supercondutor e a superfície fique na fase normal, contribuindo para o fenômeno de ressonância. Esta possibilidade é muito difícil porque a sinal de ressonância reflete o aparecimento da supercondutividade sob T_c 'mudança do deslocamento de g , aumento da largura de linha justo abaixo de T_c , como acontece em NMR, e a

mudança da forma de linha: razão A/B.

Conclusões

O estudo de RPE de impurezas magnéticas em supercondutor é ainda um problema não resolvido totalmente. A observação da mesma taxa de relaxação em ambos os estados, normal e supercondutor, sem uma diminuição significativa da intensidade do sinal de RPE ao passar de um ao outro estados não pode ser explicado com as teorias desenvolvidas para o caso de NMR (Mc Laughlin, 1976). Esperamos que nossos experimentos provoquem uma motivação para trabalhos teóricos nesta área.

Por outra parte, o deslocamento do valor de g observado ao passar do estado normal ao supercondutor foi atribuído à ação dos mecanismos de distribuição do campo interno no estado misto, e, pareamento dos elétrons de condução. Conseguimos também separar ambas as contribuições supondo que o valor de g no estado normal independe do campo magnético.

Por último, nenhuma mudança observada na constante hiperfina ao passar de um ao outro estado foi explicada com o argumento de que o mecanismo de pareamento estaria associado com elétrons d , nos sítios de Ru, e, portanto, não afetaria a contribuição hiperfina (devido fundamentalmente a elétrons S).

A variação da forma de linha da ressonância ao passar do estado normal (razão A/B = 2.5), ao supercondutor (A/B = 1), permanece também um problema não resolvido satisfatoriamente. Está claro que a distribuição de campo interno

nestes supercondutores do tipo II altera substancialmente o valor de g , e para estimar a contribuição deste mecanismo na variação da forma de linha (Orbach, 1974), vamos tentar futuramente observar a mudança dela em função da orientação angular do campo estático H_0 , numa amostra de $Ce Ru_2: Nd 0.3\%$ cortada em forma de lâmina. A variação angular dela com respeito ao campo magnético equivale a variar a concentração de vértices, ou seja, muda a distribuição de campo interno no estado misto. Esperamos que os resultados desta e de outras experiências com outros supercondutores do tipo II, ajudem a esclarecer este assunto.

CAPÍTULO V

"RPE E O PARÂMETRO DE REDE NOS COMPOSTOS INTERME
TÁLICOS DE CERIO. EVIDÊNCIAS DE VALÊNCIA INTER-
MEDIÁRIA."

*"Since 'tis Nature's law to change,
Constancy alone is strange".
{Earl of Rochester}*

INTRODUÇÃO

O objetivo deste capítulo é apresentar e discutir os resultados de RPE e de parâmetros de rede em alguns compostos intermetálicos de Cerio. Temos separado o estudo destes compostos devido a seu grande interesse e atualidade na pesquisa de estados de valência intermediária (V.I): o Cerio e muitos de seus compostos intermetálicos ($CePd_3$, $CeAl_3$, $CeAl_2$, $CeBe_{13}$) apresentam valência não inteira. Uma completa descrição das anomalias observadas neste tipo de ligas pode ser encontrada nos artigos de revisão de Robinson (1979) e Hewson (1979).

A valência ou ocupação de nível 4f pode mudar, continuar ou descontinuamente pela variação da composição dos materiais, pela pressão externa ou temperatura. A instabilidade da valência ocorre nos materiais compostos de Cerio quando o nível 4f (E_f) está naturalmente perto do nível de Fermi (E_F) ou aproxima-se dele pela aplicação de pressão externa ou química (misturas). Quando E_f está suficientemente abaixo de E_F , o metal será trivalente e o estado fundamental apresentará uma ordenação magnética. Quando E_f não está suficientemente baixo de E_F , as flutuações de spin (flutuações de valência virtual) concorrem com as interações magnéticas, diminuindo o momento. Quando $(E_F - E_f)$ é comparável à largura do nível hibridizado, a valência não será inteira. Finalmente, quando o nível E_f está suficientemente acima de E_F , o metal será tetravalente (Parks, 1977).

Para descrever o fenômeno de valência intermediária

ria, consideramos o caso de Cerio metal. A figura 13A mostra o diagrama de fase (King 1970, Jayaraman, 1965). Perto da temperatura ambiente o Cerio apresenta a fase γ (Fcc), magnética, com valência 3^+ ($4f^1$) (Gschneider, 1962). Uma surpreendente transição de fase acontece quando é aplicada uma pressão externa até 7 K bar - atoms, onde o parâmetro da rede colapsa sem mudar a simetria cristalina. A nova fase é chamada α . Também a resistividade elétrica diminui de um fator a dois na transição $\gamma - \alpha$ indicando que um elétron adicional passa para a banda de condução. Na figura 13 B aparecem as anomalias no parâmetro de rede, resistividade elétrica e susceptibilidade na transição $\gamma - \alpha$ (Oscese, 1969), Wittig (1968) e Maple (1971)). Este fascinante comportamento tem atraído desde cedo a atenção dos teóricos. Já em 1949 e 1950 Zachariasen e Pauling atribuíam a transição $\gamma - \alpha$ à mudança na configuração eletrônica de $4f^1$ a $4f^0$. A elaboração do modelo foi feita por Ramirez e Falicov (1971) que explicam a transição como resultante da repulsão Coulombiana entre os elétrons $4f$ localizados e a banda de elétrons.

O desenvolvimento e a diversidade dos resultados experimentais no campo de VI foram acompanhados de um número importante de interpretações teóricas, mas não existe uma teoria global que explique todas as propriedades observadas. As idéias fundamentais dos modelos existentes podem ser classificados em duas categorias:

- 1) aquela que explica os fenômenos observados considerando a transferência de um elétron da banda f na de condução e vice-versa; chamados modelos promocionais.
- 2) aquela que considera uma banda f itinerante e que corresponde, então, ao modelo não localizado.

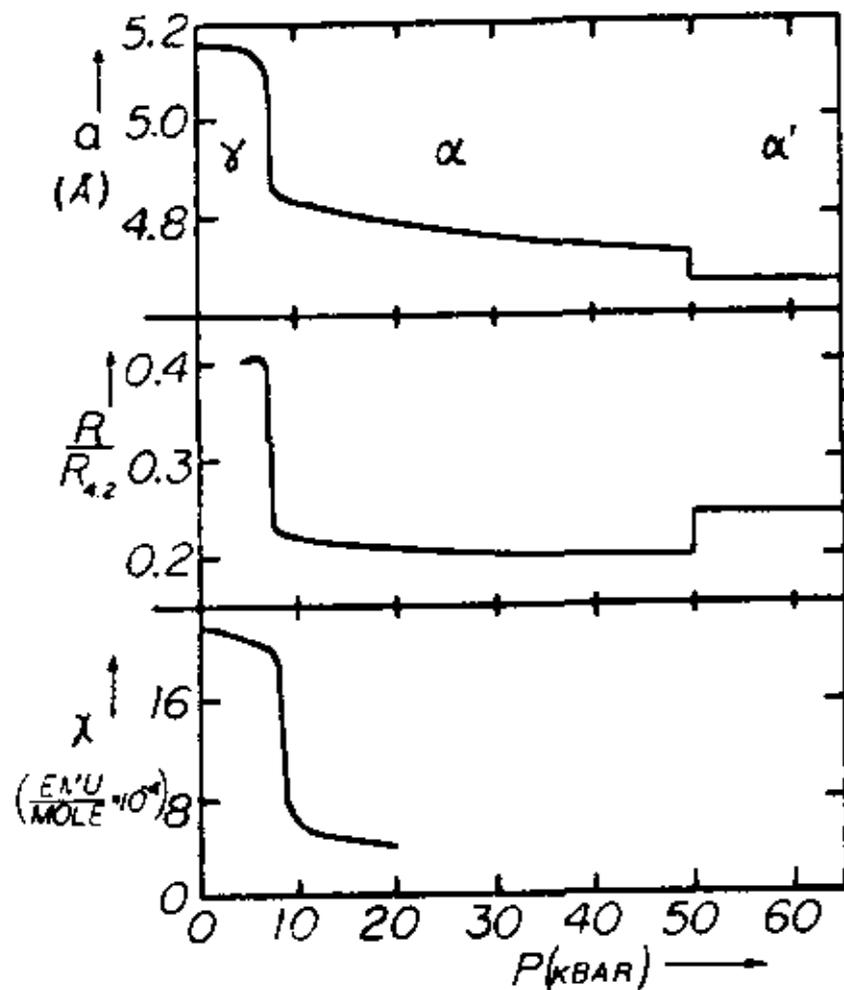
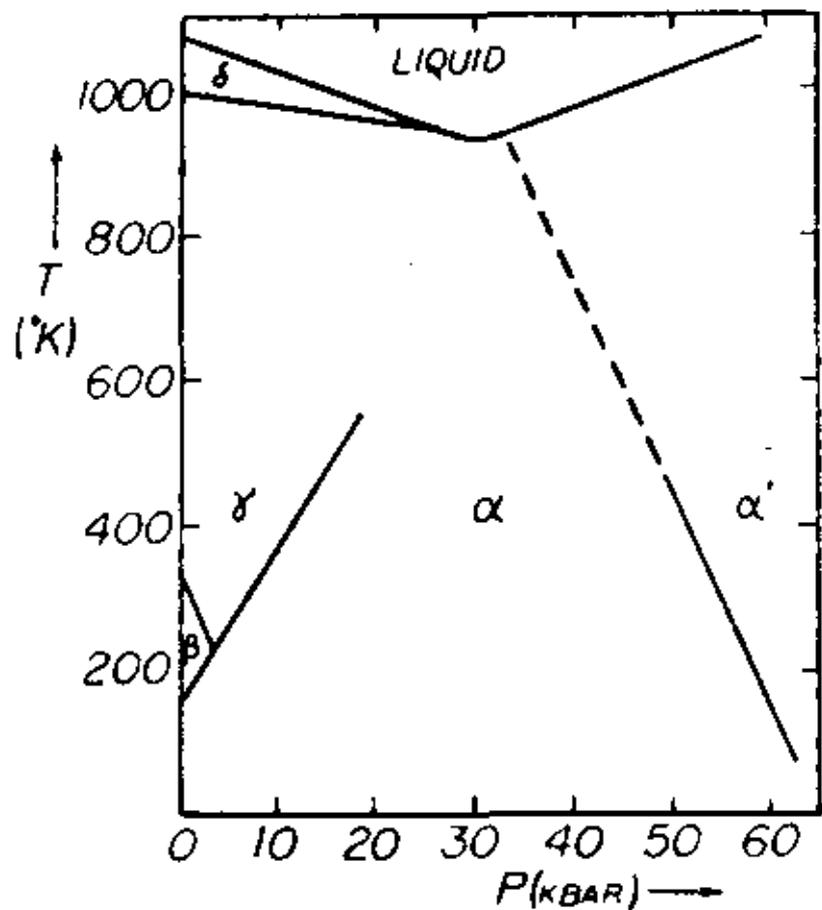


Figura 13 - Diagrama da fase de Cerio metal em função da pressão aplicada P e da temperatura T . Parâmetro de rede (a), resistividade elétrica (R) relativa ao valor a 4.2 K, e susceptibilidade magnética (χ) do Cerio em função da pressão aplicada (P) e temperatura ambiente.

Este último modelo foi analisado principalmente por Johanson (1974) que desenvolveu o modelo do elétron f não localizado a fim de comparar com a série $3d$ dos actinidos. Ele é aplicado particularmente ao Cerio metálico, onde considerando a interação intra-atômica encontra-se uma boa evidência para a interpretação da transição $\alpha - \gamma$ no Cerio como uma transição de Mott (1961). De acordo com isto, a transição é considerada como a passagem do estado localizado $4f$ a uma banda f itinerante. Platau e Karson (1978) interpretaram seus resultados de UPS e XPS ("ultravioleta and x-ray photo emission spectroscopy") como uma transição de Mott dos resultados $4f$ seguido de uma hibridação com os elétrons $s-d$. O valor encontrado por eles para a posição de nível $4f$ do Ce - γ a 1.9 ± 0.2 eV sob o nível de Fermi não favorece a idéia de um modelo promocional como o de Hirst, no qual o nível $4f$ deve estar muito perto de nível de Fermi. Por último, Johanson e outros (1981), considerando seus resultados em efeito Haas - van Alphen em Ce Sn₃, efeito que é sensível só as propriedades dos elétrons de condução e que dá informação detalhada, entre outros, da geometria da superfície de Fermi, mostraram conclusivamente que o elétron f em Ce Sn₃ deve ser tratado por um modelo de elétrons itinerante em vez de um modelo localizado.

Os modelos "promocionais" parecem-nos os mais importantes pois têm tido um desenvolvimento teórico considerável, que explicam um grande número de resultados experimentais. Os modelos mais conhecidos são os de estado virtual e o de Hirst.

O modelo de estado virtual foi introduzido por Friedel (1956, 1958) para os elementos de transição, e por

Rocher (1962) para as terras raras, e foi desenvolvido por por Coqblin e Blandin (1968, 1971). O ponto de partida é o hamiltoniano de Anderson (1961) que considera um íon de impureza com um elétron no nível d (ou f) e uma banda de condução de caráter tipo s. O tratamento feito na aproximação de Hartree - Fock na presença da interação entre os elétrons da impureza e os elétrons de condução (representada por V_{dk}^*), leva à mistura das funções de onda dos elétrons de condução da matriz e aquela dos elétrons da impureza e, conseqüentemente, os estados acessíveis a elétrons de impureza tornam-se acessíveis também a elétrons da matriz e vice-versa. Outro efeito desta mistura covalente é transformar os níveis locais, inicialmente bem definidos, numa banda de estados, desde que a mistura aumenta o número de estados acessíveis da ambos os tipos de elétrons de condução e da impureza. Este alargamento, do nível 4f por exemplo, provocado pela mistura covalente mencionada, define o "estado virtual 4f", caracterizada pela densidade de estado:

$$\eta_f(E) = \frac{\Delta}{\pi \left[(E - \epsilon_F)^2 + \Delta^2 \right]} \quad (V.1)$$

onde Δ é o "parâmetro de largura" do "estado virtual", definido por

$$\Delta = \pi \langle V_{dk}^2 \rangle \eta(\epsilon) \quad (V.2)$$

onde $\eta(\epsilon)$ é a densidade de estados dos elétrons de condução. O valor de Δ é ~ 0.02 eV no Ce - γ para $|V_{dk}| \sim 0.1$ eV. Schrieffer e Wolff (1966) mostraram a equivalência entre o hamiltoniano clássico do tipo Heisenberg e aquele de Anderson

na condição que a hibridação entre os elétrons localizados e a banda de condução seja fraca. Cornut e Coqblin (1972) seguindo a teoria de Coqblin e Schrieffer (1969), desenvolveram uma hamiltoniana efectiva que leva, em conta o acoplamento spin-órbita e o efeito de campo cristalino, usando a transformação de Schrieffer - Wolf. A teoria de perturbações até a terceira ordem na resistividade calculada com esta hamiltoniana explica com sucesso as resistividades experimentais de $Ce Al_2$ e $Ce Al_3$, e os máximos na susceptibilidade magnética que correspondem aproximadamente ao alargamento do campo cristalino.

O modelo de estado virtual permite então, não somente explicar as propriedades do Cerio metálico, especificamente as transições de fase sob efeito da pressão, como também descrever algumas das características dos compostos de Cerio e outras terras raras anormais.

A variação da resistividade em função da temperatura (efeito Kondo) e os fenômenos de relaxação então também em bom acordo com este modelo (Cornut - Coqblin 1973, Gonzalez et al 1975)

Por outra parte, no modelo de Hirst (1970, 1974, 1975) as interações de misturas entre os elétrons 4f e os elétrons de condução são suficientemente fracas nos compostos de terras raras e pode-se considerar uma configuração 4f como bem definida. O modelo de Hirst conduz à coexistência de dois estados: $4f^n$ e $4f^{n-1}$, no mesmo composto. Wohlleben e Coles (1973) concluíram que o estado de valência intermediária é espacialmente homogêneo, correspondendo a flutuações temporais equivalentes na média para todos os íons. Estas flutuações espontâneas (ICF) entre as duas configurações dos íons indivi

duais, por emissão ou absorção de elétrons de condução é provocado pelo termo de interação entre elétrons localizados e de condução, se a energia de separação entre os níveis $E(ni)$ e $E(ni + 1)$ é suficientemente pequena. A passagem desta energia de um valor positivo e um valor positivo a um valor negativo equivale a substituir o nível fundamental $4f^n$ por $4f^{n-1}$ obtido elevando-se um elétron $4f$ e colocando-o na banda de condução no nível de Fermi ϵ_F . Isto corresponde, na teoria de estado virtual, a passagem desse nível para o nível de Fermi. A taxa de flutuações espontânea (ICF) é da ordem de:

$$1/\tau \sim \frac{\Delta}{\hbar} \quad (V.3)$$

$$\Delta = \pi |V_{kf}|^2 \rho(\epsilon_F) \quad (V.4)$$

Do ponto de vista experimental, as medidas de efeito Mössbauer e de XPS representam uma boa ilustração do modelo de Hirst e da idéia de flutuação. No efeito Mössbauer coloca-se em evidência um deslocamento isomérico intermediário entre as duas configurações indicando que a flutuação efetua-se com um tempo característico inferior a 10^{-10} s, porque a vida média de um estado iônico em particular é menor que a escala de tempo da experiência. Por outra parte os tempos de flutuações devem ser superiores à duração característica em XPS (10^{-17} s).

Na interpretação dos resultados destas técnicas deve-se considerar que o deslocamento isomérico observado (e também nas medidas de parâmetro de rede) o resultado é intermediário entre as duas valências, ou seja, uma média entre os valores que correspondem as configurações puras $4f^n$ e $4f^{n+1}$. Em XPS pelo contrário, o resultado não é uma média, mas sim uma

superposição dos resultados obtidos para cada configuração pu-
 ra de $Ce Sn_3$ e $Yb Al_3$ (Heinrich e Meyer, (1981)). Estes com-
 portamentos diferentes podem levar a confusão na interpretação
 dos dados e na compreensão da natureza do estado fundamen-
 tal. Gonçalves da Silva e Falicov (1976) mostraram que não é
 indispensável usar a idéia de flutuações para interpretar os
 espectros Mössbauer e XPS. De Châtel et al. (1977), segundo
 esta idéia e considerando um sistema de três estados (um sin-
 glete e dois dupletos) consegue uma boa representação da va-
 riação da susceptibilidade. Uma interpretação deste mesmo mode-
 lo foi realizada por Buschow et al (1979) para explicar o
 comportamento da susceptibilidade magnética e o deslocamento de
 Knight de $Ce Sn_3$ e $Yb Al_3$.

Como já foi dito, não existe uma teoria global
 que explique todas as propriedades observadas em compostos de
 valência intermediária. O grande número de artigos citados no
 artigo de Robinson (1979) mostra a importância e a dedicação
 dada a estes estudos, especialmente no último decênio. Entre
 outros, nos citaremos ainda, os artigos de Varma (1976), Jeffer-
 son e Stevem (1978), Bowen (1978), e de Foglio - Falicov (1979),
 e os Proceedings das Conferências de Magnetismo (Munich 1979) e
 Santa Barbara (Falicov ed., 1981).

A possibilidade que o fenômeno de valência in-
 termediária possa ser testado com a técnica de RPE tem sido ex-
 plorada por vários autores embora que com conclusões conflitá-
 vas. Gambke et al (1978, 1981), baseado nos resultados de EPR
 de Gd^{3+} nos compostos ICF $Ce_{1-x} M_x Pd_3$ ($M = Sc, Y, La$) e
 $Ce (Pd_{1-x} Ny)_3$ ($N = Rh, Ag$), sugeriram que o estado ICF atua
 de jeito de reduzir a taxa de relaxação do Gd com referencia

aos sistemas não ICF. Por outra parte, Heinrich e Meyer (1977, 1981) observaram que na taxa de relaxação no composto de valência intermediária $Ce Be_{13}$ é maior que o valor esperado ao considerar um simples efeito spin-órbita como nos outros compostos isoestruturais não magnéticas, e que o tempo máximo de flutuação é da ordem de 10^{-14} s, em bom acordo com o valor obtido por difração de neutrons.

Parece existir, então, uma discrepância entre estes resultados e, por isto, nos achamos que seria interessante estudar um sistema no qual a valência possa ser mudada em forma contínua. Como não se pode observar a ressonância do Ce mesmo, temos que dopar o sistema com uma impureza magnética e estudar suas propriedades de ressonância, ou seja, a largura de linha e sua posição (valor de g), sob a influência da mudança da valência. Motivados por isto, fizemos um estudo do parâmetro de rede e propriedades de RPE do Nd^{3+} nos compostos intermetálicos cúbicos tipo C-15: $Ce (Ir x Os 1-x)_2$ e $Ce (Pt x Ir 1-x)_2$; ($0 < x < 1$).

Os elementos Os, Ir e Pt são metais 5d vizinhos no grupo VIII-B da tabela periódica. O $Ce Pt_2$ é um composto magnético ($T_c = 2K$) e a valência do Ce é perto de +3. O $CeOs_2$ não é magnético e sua valência está perto de +4 (Sereni, 1979). No $Ce Ir_2$ a situação é confusa: é um composto não magnético com paramagnetismo de Pauli um pouco maior que do $Ce Os_2$ (Barberis, a ser publicado).

Estudos recentes usando a técnica de "X-ray edge" indicaram que o espectro de $Ce Ir_2$ é muito similar ao do composto VI: $Ce Pd_3$, e diferente daqueles do $Ce O_2$ e $Ce Ni_2$ (Launois, 1981).

Ainda mais, os estudos de RPE de Nd^{3+} e Gd^{3+} no Ce Ir_2 discutidos no capítulo III mostraram um alargamento térmico da linha de ressonância muito grande que não pode ser explicado por argumentos de estrutura de bandas, e poderia ser atribuído ao estado VI do Ce Ir_2 . Outra evidência aparece ao considerarmos os raios iônicos do Cerio nos compostos cúbicos de Cerio, (Sereni, 1979), que são obtidos considerando-se o comportamento do parâmetro de rede dos compostos A B_2 com $\text{A} = \text{Pr}^{3+}$, La^{3+} e Gd^{3+} . Na figura 14 mostra-se como variam os raios iônicos, desde o Ce Pt_2 (magnético) até o Ce Ru_2 e Ce Co_2 (supercondutores). Nestes últimos, a valência do Ce deve estar perto de 4+ (White e Geballe (1979)). Espera-se então que misturando Ce Pt_2 com Ce Ir_2 ou Ce Ir_2 com Ce Os_2 a valência possa mudar de maneira controlada. Estas mudanças de valência induzidas por mistura química tem sido observadas também nos sistemas $\text{Ce Rh}_{3-x} \text{Pd}_3$ e $\text{U Ni}_{5-x} \text{Cu}_x$ (Peterson (1978), Feibelman (1975)).

Usando conceitos de blindagem de carga eletrônica e transferência de carga entre a terra rara e o elemento de transição, Troper, Menezes e Gomes (1981) discutiram os dados experimentais de parâmetro de rede nos compostos intermetálicos de Cerio. De acordo com eles, o aumento observado no parâmetro de rede dos compostos RM_2 , (onde $\text{R} = \text{Ce}$ ou Gd), ao passar dos metais de transição, M , 3d até 5d, pode entender-se em termo da estrutura eletrônica dos sistemas. Estes são os mesmos argumentos usados para explicar os comportamentos sistemáticos observados nos compostos intermetálicos AB_2 , como foi discutido no capítulo III.

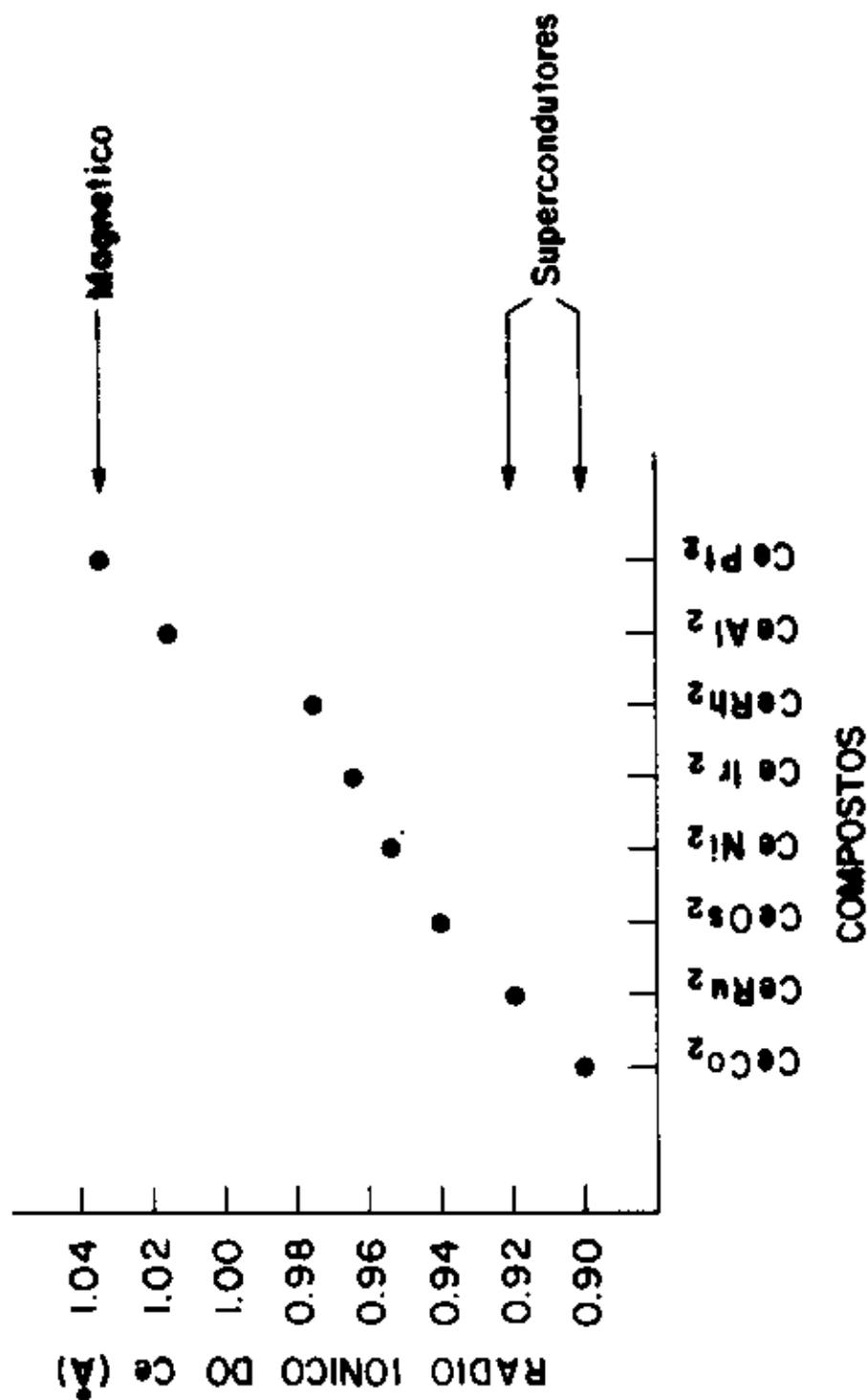


Figura 14 - Radios iônicos do Cerio nos compostos AB₂ cúbicos de Cerio

V.2 - Parâmetro de Rede

As medidas de parâmetro de rede nos compostos foram feitas usando os métodos de difractometria de raio X e de Debye - Scherrer. Ambos os métodos foram explicados na seção 4 do primeiro capítulo. Todas as medidas foram realizadas a temperatura ambiente nos compostos intermetálicos puros, ou seja, sem impureza magnética, cuja presença alarga as linhas de reflexões nos diagramas de raios X. Como o $Ce Os_2$, $Ce Ir_2$ e $Ce Pt_2$ são isoestruturais, os diagramas de raios X são idênticos, e só mudam levemente as posições das linhas, de acordo com a mudança no parâmetro de rede.

Os resultados obtidos estão graficados na figura 15. O parâmetro de rede muda continuamente, diminuindo suavemente com X para $Ce (Ir_x Os_{1-x})_2$, ($0 < x < 1$); permanece quase constante para $Ce (Pt_x Ir_{1-x})_2$ no intervalo $0 < x < 0.15$; e aumenta linearmente até $Ce Pt_2$ no intervalo $0.15 < x < 1$. Os valores obtidos para $Ce Os_2$, $Ce Ir_2$ e $Ce Pt_2$ são consistentes com as medidas feitas por Compton e Matthias (1959) e outros autores (Elliott, 1965).

Para estimar a variação do parâmetro de rede devido a mudança na valência de Cerio, fazemos uma comparação com os parâmetros de rede dos compostos análogos de La e Pr, ambos trivalentes. Na figura 16 graficamos os parâmetros de rede dos compostos $La Os_2$, $La Ir_2$, $La Pt_2$, $Pr Os_2$, $Pr Ir_2$ e $Pr Pt_2$, usando os dados publicados por Compton e Matthias (1959) e a lei de Vegard. Pode-se apreciar na figura que o parâmetro de rede do $Ce Pt_2$ cai exatamente entre os do $La Pt_2$ e $Pr Pt_2$, indicando assim que o átomo de Cerio em $Ce Pt_2$ está presente como um íon

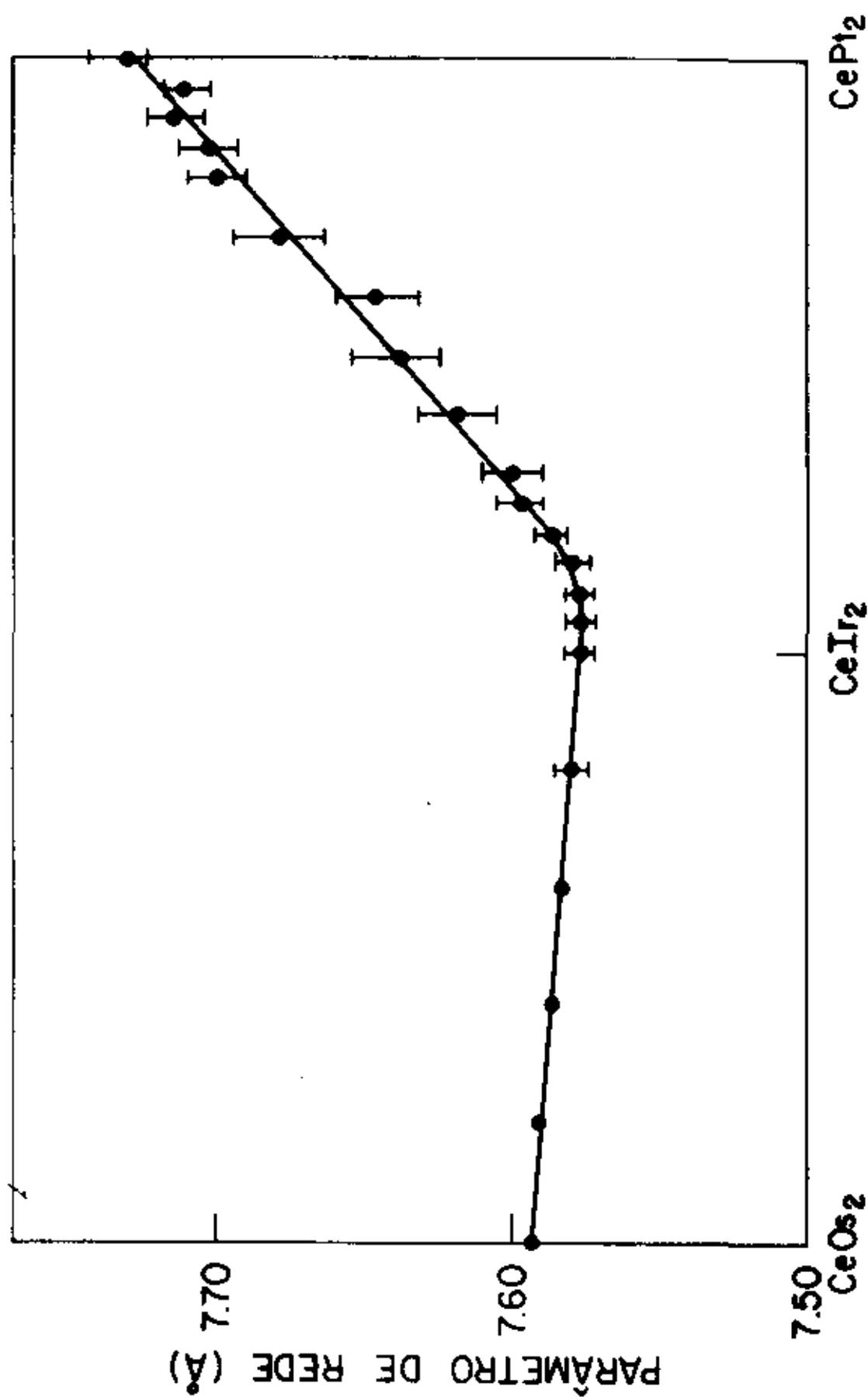


Figura 15 - Parâmetro de rede dos compostos $\text{Ce}(\text{Os} \times \text{Ir}_{1-x})_2$ e $\text{Ce}(\text{Ir} \times \text{Pt}_{1-x})_2$, $0 < x < 1$.

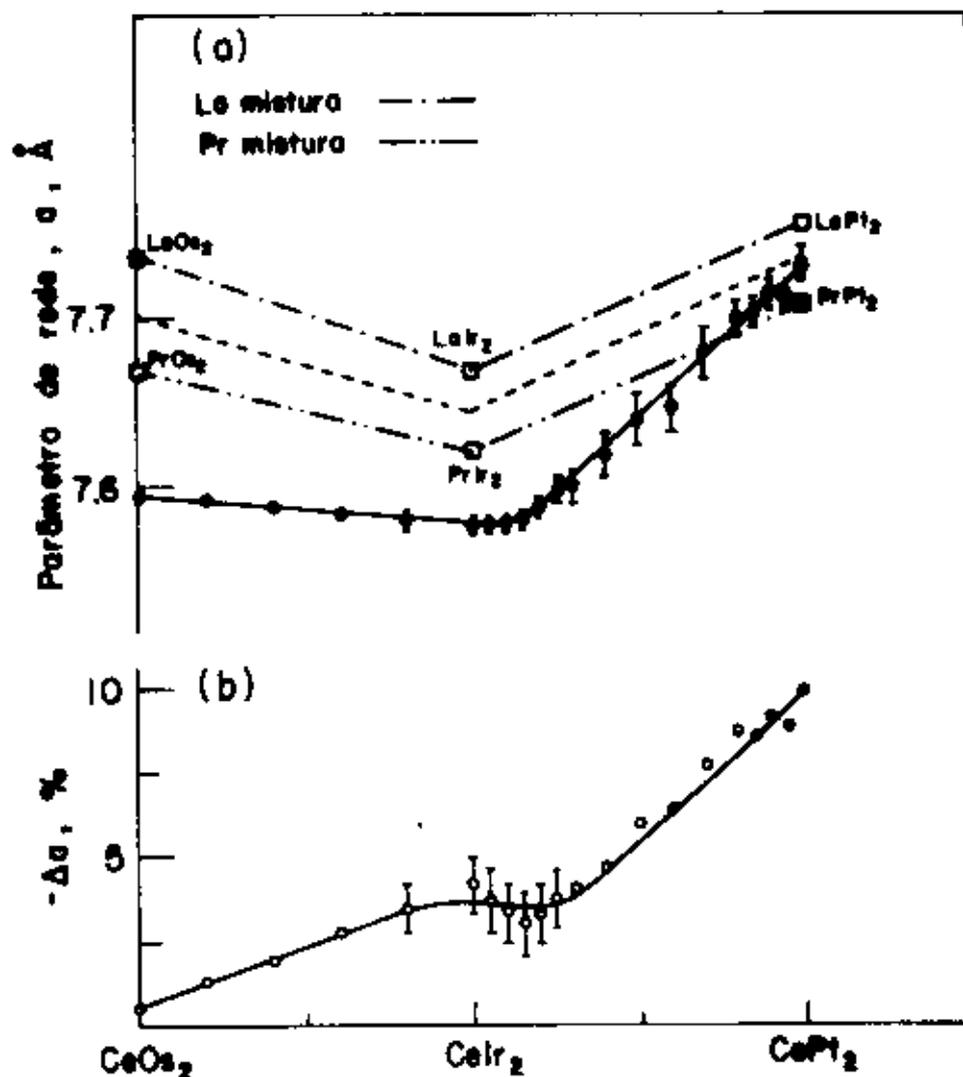


Figura 16 - Parâmetro de rede dos compostos $\text{Ce}(\text{Ir} \times \text{Os}_{1-x})_2$ e $(\text{Pt} \times \text{Ir}_{1-x})_2$. Para comparação aparecem os parâmetros de rede dos compostos análogos de $(\text{La} \times \text{Ce})_2$ e $(\text{Pr} \times \text{Ce})_2$, ($\chi = \text{Os}, \text{Ir}, \text{Pt}$). Também é mostrada a porcentagem da variação do parâmetro de rede associado com a variação do radio iônico do Cerio.

tripositivo. Uma outra evidência que dá apoio a esta conclusão é a do cálculo do parâmetro de rede usando o modelo de esferas duras ("close packed model"), para o Ce Pt_2 . Para isto, consideramos a estrutura tipo mostrado na figura 1 e fazemos um corte no plano (110), resultando a disposição de átomos mostrados na figura 17. Usando o raio atômico do Ce^{3+} da tabela da Sargent - Welch (1969), obtemos o valor de parâmetro de rede para o Ce Pt_2 : $a_0 = 7.71 \text{ \AA}$, muito próximo do valor medido.

O resto das misturas das fases de Lave de Cerio mostram um parâmetro de rede significativamente menor que esperado teoricamente, supondo que o Cerio tem valência 3+ em todas as misturas (linha de pontos na figura 17).

Descontando a dependência da concentração no parâmetro de rede das misturas de Pr e La de nossos dados experimentais das misturas de Cerio, podemos encontrar a mudança no parâmetro de rede, Δa , associada com a mudança no raio iônico do Cerio. Este valor de Δa é mostrado na figura 16. Pode-se ver claramente que Δa aumenta, de Ce Os_2 até Ce Pt_2 , em aproximadamente 10%. Lembremos que tem sido observado uma mudança no parâmetro de rede da mesma ordem de grandeza (11%) no Cerio metálico, correspondendo a mudança de valência de fase magnética (fase γ) da não magnética (fase d') (Falicon e Ramirez, 1971, Shapiro et al, 1977). Supondo que este 11% na mudança do parâmetro de rede corresponde a mudança do raio atômico de Cerio, podemos estimar a valência do Cerio no Ce Os_2 como 3.9 usando um método de interpretação linear. Este aumento de Δa de Ce Os_2 até Ce Ir_2 apoia fortemente a existência de um estado de valência intermediária neste último composto.

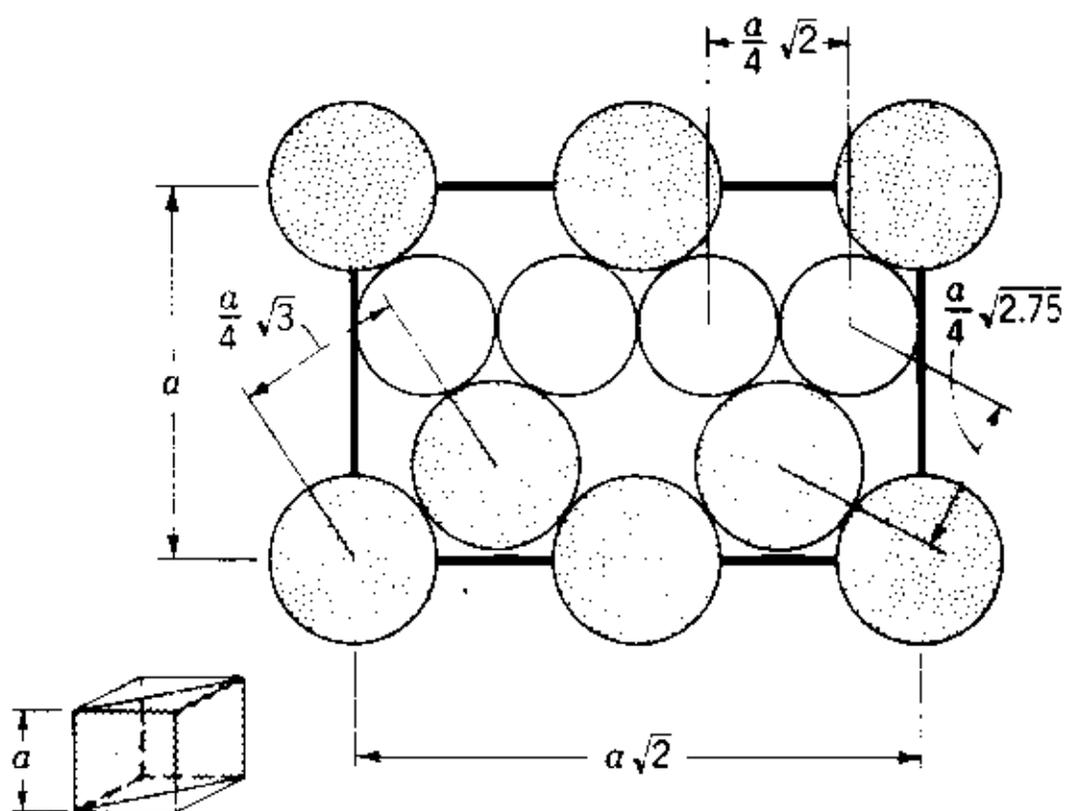


Figura 17 - Disposição dos átomos ao fazer um corte no plano (110) da estrutura tipo, mostrado na figura 1.

A anomalia mostrado pelo comportamento do parâmetro de rede em $\text{Ce}(\text{Ir}_{0.87}, \text{Pt}_{0.13})_2$ foi explicada por Pauling (1934, 1981) aplicando os princípios estruturais. De acordo com eles, para 14 at % Ce Pt_2 em Ce Ir_2 , os átomos de platino tem transferido um elétron ao Cerio e formado nove ligações covalentes em ressonância em pivô sem apresentar orbital metálico. Estas ligações estão associadas com os seguintes orbitais: cinco orbitais 3d, um 4s e três 4p. É um fato conhecido que alguns átomos em ligas podem ter uma estrutura com máxima covalência, deixando o orbital metálico, que serve como uma função especial em conferir propriedades metálicas em metais (P. ex. Fe_3C). Por outra parte La Pt_2 e Ce Pt_2 têm orbital metálico 0.72, covalência 7.28 e um par de elétrons não compartilhados.

V.3 - RPE de Nd^{3+} em $\text{Ce}(\text{Os}_{1-x}\text{Ir}_x)_2$ e $\text{Ce}(\text{Ir}_x\text{Pt}_{1-x})_2$

As propriedades de RPE foram medidas nas mesmas amostras do estudo de parâmetro de rede, com a impureza magnética Nd^{3+} numa concentração nominal de 0.5%.

Temos usado ambos íons Nd^{3+} e Gd^{3+} em nossos estudos (Capítulo III), mas devido a grande largura residual da ressonância do Gd^{3+} que faz a análise dos dados mais difíceis, achamos que o Nd^{3+} é a "ponta de prova" apropriada para este estudo. Como já foi dito ele se desdobra num campo cristalino cúbico num duplete (Γ_6) e dois quadrupletos (Γ_8). Nossas medidas indicaram que o quadrupletos Γ_6 é o estado fundamental em todas as séries de compostos, exceto para $\text{Ce}(\text{Pt}_x\text{Ir}_{1-x})_2$ no intervalo $0.85 < x < 1$, onde a ressonân-

cia do Nd^{3+} associada com o estado fundamental Γ_6 não foi detectada.

Na figura 18 está graficado o alargamento térmico da série de compostos, junto ao deslocamento do valor de g , $\Delta g \equiv g - g_0$ com $g_0 \equiv 2.667$. Pode-se observar uma variação dramática no alargamento térmico e no deslocamento de g , pelo menos em duas ordens de grandeza (notar que $b \approx 100$ G/K no $\text{Ce Ir}_2 : \text{Nd}$, mas só é 0.7 G/K no $\text{Ce Os}_2 : \text{Nd}$). Este resultado não pode ser explicado por efeito de estrutura de bandas ou por variação da susceptibilidade na liga. Os resultados para Gd e Nd nos compostos não ICF de La e Y , discutidos no capítulo III, mostram só uma suave variação no alargamento térmico através das séries. Observar por exemplo, os valores de b e Δg para Nd^{3+} em La Ir_2 , Y Ir_2 , La Pt_2 e Y Pt_2 . Por outra parte o deslocamento de g do Gd^{3+} através dos compostos a nálogos de La e Y , muda de um valor negativo em La Os_2 a um valor positivo em La Pt_2 , sendo muito pequeno em La Ir_2 ; comportamento que foi aplicado por efeito de estrutura de bandas.

A situação nas séries de Cerio é muito diferente, o que nos leva a considerar um outro mecanismo: a possível existência de valência intermediária em alguns dos nossos compostos, que providencia em mecanismo realista para explicar as propriedades de RPE observadas.

Considerando o modelo de estado virtual explicada na seção V.1, observamos que o nível $4f$ apresenta-se alargado pela mistura covalente com os elétrons de condução, formando o estado "virtual" com uma densidade de estado dada pela equação V.1.

Como as propriedades de RPE (b e Δg) dependem da

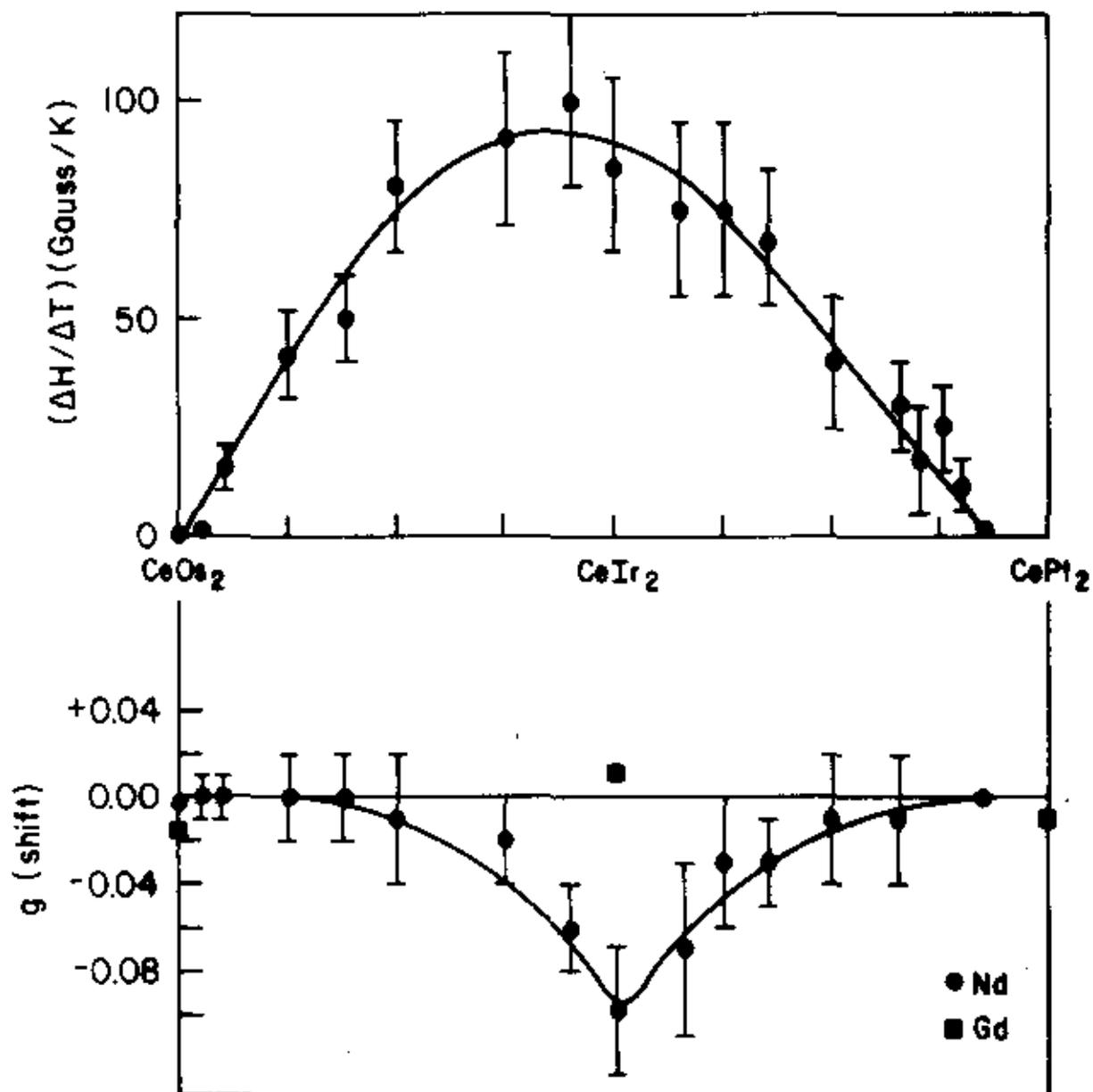


Figura 18 - Alargamento térmico e deslocamento de g para as misturas $\text{Ce}(\text{Ir} \times \text{Os}_{1-x})_2$: Nd e $\text{Ce}(\text{Pt} \times \text{Ir}_{1-x})_2$: Nd.

densidade dos elétrons 4f do Cerio no nível de Fermi: $n_f(\epsilon_F)$, e também das densidades dos elétrons s e d; então para o Cerio magnético (valência 3+ como no CePt₂), o nível 4f¹ está colocado sob o nível de Fermi com um pequeno nível de Fermi com um pequeno overlap $n_f(\epsilon_F)$ com o nível de Fermi. Neste caso não esperamos nenhuma contribuição as propriedades de RPE associadas com os elétrons 4f do Cerio.

A diminuição do parâmetro de rede desloca o nível de Fermi, e é acompanhado de uma diminuição de $(E_{4f} - \epsilon_F)$.

No limite : $\Delta \gg (E_{4f} - \epsilon_F)$:

$$n_f(E_F) = \frac{1}{\pi \Delta}$$

e o estado virtual overlap com o nível de Fermi. Neste caso esperamos uma contribuição adicional as propriedades de RPE, pela grande densidade de estados 4f do Cerio no nível de Fermi.

Podemos estimar esta contribuição adicional com ajuda das equações para alargamento térmico e deslocamento de g (capítulo I).

$$\frac{\Delta H}{\Delta T} \sim (J n_f(\epsilon_F))^2 \sim \left(\frac{J}{\Delta}\right)^2$$

$$\Delta g \sim J n_f(\epsilon_F) \sim J/\Delta$$

Estas contribuições podem ser maiores que

o mecanismo de Korringa usual devido a os elétrons s, d. Este pode ser o caso apropriado nas vizinhanças de Ce Ir₂.

Por último, uma diminuição ainda maior no parâmetro de rede, desloca o nível 4f acima do nível de Fermi resultando numa redução significativa de $n_f(E_F)$. Este pode ser o caso de Ce Os₂ : Nd.

Devemos mencionar também que apesar da susceptibilidade do sistema de Ce (Pt_x Ir_{1-x})₂ aumentar com x, as propriedades de PPE diminuem com x. Isto indicaria que as propriedades de RPE não refletem a susceptibilidade total da liga, mas são a densidade dos elétrons f (e s, d) no nível de Fermi. Por outra parte a susceptibilidade do sistema Ce (Ir_x Os_{1-x})₂ é relativamente pequena, o qual não é um comportamento "típico" dos sistemas ICF.

V.4 - Conclusões

A física apresentada pelo fenômeno de valência intermediária é muito rica.

No caso dos compostos de Cerio, o estado de oxidação é geralmente tripositivo, Ce³⁺, sendo Ce⁴⁺ menos comum. Na Bibliografia química "standard" estão tabulados trinta compostos de Ce³⁺ e dez compostos com Ce⁴⁺. (Pauling 1981).

Nossos resultados de parâmetro de rede indicam que as misturas na vizinhança de Ce Ir_2 mostram um estado de valência intermediária de Cerio e, supondo que o estado 4f dele pode ser descrito pelo modelo de estado virtual, as propriedades de RPE apoiariam esta idéia do estado de valência intermediária.

Estudos preliminares de susceptibilidade magnética não são completamente consistentes com esta interpretação, e sugerimos novas experiências feitas a altas temperaturas em Ce Ir_2 e Ce Os_2 com equipamento sensível, procurando um máximo na susceptibilidade.

Neste estudo nos estimamos a ocupação do nível 4f, ou seja a valência mesmo, da extrapolação do parâmetro de rede. Isto é feito geralmente nos estudos de materiais que apresentam flutuações de valência. Na verdade estamos supondo que a valência e o parâmetro de rede estão linearmente relacionados. Gostaríamos de poder determinar a valência mais diretamente, mas qualquer outro método cai também numa forma de relação linear entre a valência e um parâmetro físico medido experimentalmente. Devemos concluir que sem uma teoria bem estabelecida de valência mista, todas as técnicas são igualmente suspeitas. Com tudo achamos que a determinação da valência a partir das anomalias no parâmetro de rede é razoável, em vista da sensibilidade alcançada nestas medidas, bem maior que com outros métodos (Lawrence 1979).

Nossos resultados de RPE admitem um nível razoável de argumentação apesar do conhecimento insuficiente da densidades de bandas eletrônicas nestes compostos. É necessário notar as limitações do método, tanto do ponto de vista experimental como de interpretação. Em particular, na RPE de compostos de valência intermediária não é possível observar a ressonância do íon flutuante mesmo, mais de uma impureza magnética que atua como ponta de prova.

De maneira geral, o problema do alargamento térmico (ou da taxa de relaxação) num composto de valência intermediária, fica aberto: ou temos um aumento significativo com referência ao caso normal, como no Ce Ir_2 em comparação com La Ir_2 , ou uma diminuição no Ce Pd_3 ou no $(\text{Sc Ce})\text{Al}_2$; ou temos também que ambos os casos são possíveis e não observamos mudança, como no Ce Be_{13} . Estudos experimentais sistemáticas em sistemas diferentes permitirá conhecer mais profundamente o estado dinâmico do íon flutuante.

CAPÍTULO VI

"CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS"

"O ligeiro desconforto que sente o artista ao terminar uma obra é a semente de uma nova".

Nesta tese temos abordado o problema da ressonância paramagnética eletrônica (RPE) dos íons de terras raras dissolvidas nos compostos intermetálicos tipo AB_2 , onde B é um metal de transição do grupo VIII B da tabela periódica. Fizemos um estudo sistemáticos das propriedades de RPE nestes compostos, mais de 500 amostras, e em particular estudamos certas propriedades em alguns deles como supercondutividade e valência intermediária.

Em relação as propriedades sistemáticas nestes compostos deve-se notar o seguinte:

1. Os resultados indicam que a interação de troca entre os momentos magnéticos e os elétrons de condução muda seu sinal em forma sistemática dependendo da posição do elemento B na tabela periódica.

Estes resultados foram explicados qualitativamente com argumentos de estrutura de bandas e transferência de carga.

2. A estrutura hiperfina resolvida do Nd nestes compostos nos permitiu determinar a contribuição dos elétrons de condução ao campo hiperfino. Estes são responsáveis pela contribuição negativa observada.

3. Considerando os processos combinados de Orbach e Hirst, e os dados de largura de linha de RPE a altas temperaturas conseguimos extrair a energia do primeiro nível excitado de Nd em $LaIr_2$, $LaRh_2$ e $CeOs_2$.

Este estudo tem aberto grandes perspectivas para futuros trabalhos. Em primeiro lugar o estudo de RPE nos compostos AB_2 hidrogenados. Resultados preliminares (Dokter,

1980) mostraram grandes mudanças na forma de linha com o aumento da concentração de hidrogênio. Este problema será abordado por Suassuna, do laboratório de RPE da UNICAMP. Uma tentativa que provavelmente dará uma grande informação das propriedades de RPE será conseguir crescer filmes finos destes compostos, sejam policristais ou monocristais. Por último pode-se completar o estudo de campo cristalino nestes compostos utilizando o novo e sensível susceptômetro do Laboratório de RPE da UNICAMP.

Por outra parte, o estudo específico das propriedades de RPE e Nd^{3+} nos supercondutores do tipo II forneceu resultados muito interessante sendo que alguns aspectos não tem uma explicação teórica satisfatória.

Foi observado uma mudança na posição da linha (valor de g) ao passar do estado normal ao estado supercondutor. Este deslocamento foi explicado pela ação dos mecanismos de distribuição de campo no estado misto, e pareamento dos elétrons de condução. Foi concluído também que este mecanismo de pareamento não afeta a contribuição hiperfina, ΔA , devido fundamentalmente, a elétrons $6s$.

Basicamente, os pontos não resolvidos são:

- a) A observação da mesma taxa de relaxação em ambos os estados, normal e supercondutor, sem uma diminuição significativa do sinal de RPE ao passar de um ao outro estado. Isto não pode ser explicado com as teorias desenvolvidas para NMR.
- b) A mudança na forma de linha (razão A/B) observada ao passar de um ao outro estado. Atualmente, está sendo levado

adiante experiências para determinar a contribuição da inhomogeneidade do campo no estado misto nesta mudança da forma de linha.

Sem dúvida, que experiências de difração de neutrons neste tipo de amostras supercondutoras darão informações sobre a deformação dos vértices provocados pela presença de impurezas magnéticas.

Em relação ao fenômeno de Valência intermediária, foram analisadas as propriedades de RPE e as medidas de parâmetro de rede nos compostos cúbicos de cério:

$Ce (Os_x Ir_{1-x})_2$ e $Ce (Ir_x Pt_{1-x})_2$. A forte evidência de que os resultados obtidos por RPE são devidos ao efeito de valências mistas, foi obtida das medidas de parâmetro de rede em toda a série de misturas ($0 < x < 1$). Seria desejável medir a susceptibilidade a altas temperaturas para obter informações adicionais.

Neste momento não existe um modelo que permita explicar os resultados diferentes do comportamento da taxa de relaxação nos sistemas V.I. Um desenvolvimento teórico específico na ressonância nos compostos de V.I. permitirá provavelmente uma resposta às perguntas levantadas. Por outra parte, os estudos experimentais sistemáticos em sistemas diferentes permitirão conhecer mais profundamente o estado dinâmico do íon flutuante.

APÊNDICES

.

TABELA 1

	Concentração (%)	a (G) T = OK	b (G/K)	g (T = 1.5 K)
Y Co ₂ : Gd	3	100 ± 30	6 ± 3	1.74 ± 0.05
	1.7	100 ± 30	10 ± 5	1.73 ± 0.05
Y Ni ₂ : Gd	0.1	63 ± 6	1.3 ± 0.3	1.992 ± 0.004
	0.05	65 ± 5	1.2 ± 0.3	1.989 ± 0.004
Y Ni ₂ : Nd	0.5	93 ± 10	3 ± 1	3.34 ± 0.05
	0.1	33 ± 5	4 ± 1	3.35 ± 0.03
Y Ni ₂ : Nd ¹⁴³	1	-	-	3.35 ± 0.1 ^(d)
Y Ru ₂ : Gd	0.5	900 ± 100	60 ± 30	1.87 ± 0.10
Y Rh ₂ : Nd	1	277 ± 20	5.2 ± 1	2.655 ± 0.010
	0.1	35 ± 4	6.1 ± 0.7 ^(a)	2.640 ± 0.005
	0.05	30 ± 3	6.4 ± 0.8	2.640 ± 0.005
	0.02	35 ± 4	6.1 ± 0.7	2.640 ± 0.005
Y Rh ₂ : Gd	0.2	110 ± 10	2 ± 0.2 ^(b)	1.993 ± 0.007
	0.05	46 ± 5	1.9 ± 0.2	1.999 ± 0.005
	0.01	40 ± 4	2.1 ± 0.2	1.999 ± 0.005
Y Os ₂ : Gd	0.25	80 ± 40	30 ± 20	2.02 ± 0.04
	0.1	90 ± 30	25 ± 10	2.02 ± 0.04
Y Ir ₂ : Nd	1	270 ± 20	16 ± 6 ^(a)	2.646 ± 0.010
	0.3	68 ± 7	14 ± 4	2.640 ± 0.006
	0.1	60 ± 5	17 ± 7	2.645 ± 0.008
	0.05	46 ± 4	13 ± 3	2.630 ± 0.010
	0.01	50 ± 5	15 ± 5	2.630 ± 0.010

... segue

(... Tabela 1)

	Concentração (%)	a (G) T = OK	b (G/K)	g (T = 1.5 K)
Y Ir ₂ : Gd	0.35	127 ± 15	2.2 ± 0.5	1.994 ± 0.010
	0.08	155 ± 15	1.8 ± 0.5 ^(b)	1.990 ± 0.010
	0.05	153 ± 15	2.0 ± 0.5	1.995 ± 0.010
	0.4	130 ± 20	2.5 ± 0.5	1.998 ± 0.010
	0.2	120 ± 20	2.6 ± 0.5	1.993 ± 0.010
Y Pt ₂ : Nd	1	250 ± 30	17 ± 5 ^(a)	2.61 ± 0.02
	0.5	300 ± 30	13 ± 5	2.62 ± 0.02
	0.1	230 ± 30	16 ± 5	2.62 ± 0.03
Y Pt ₂ : Gd	1	290 ± 30	3.5 ± 0.5 ^(c)	2.022 ± 0.010
	0.5	275 ± 30	4.0 ± 0.5 ^(c)	2.019 ± 0.010
	0.1	260 ± 30	3.5 ± 0.5 ^(b)	2.025 ± 0.010

a) Medido no intervalo de temperatura 1.4 < T < 15 K

b) Medido no intervalo de temperatura 1.5 < T < 20 K

c) Medido no intervalo de temperatura 1.5 < T < 40 K

d) Medido a T = 0.7 K

TABELA 2

	Concentração (%)	a (G) T = 0	b (G/K)	g (T = 1.5 K)
La Rh ₂ : Nd	2	115 ± 10	4 ± 1 ^b	2.639 ± 0.010
	1	64 ± 5	4.3 ± 0.7 ^c	2.646 ± 0.008
	0.5	46 ± 3	4.4 ± 0.5 ^b	2.636 ± 0.005
	0.3	50 ± 4	4.7 ± 1.0	2.643 ± 0.008
	0.1	25 ± 3	4.5 ± 0.5	2.636 ± 0.005
	0.01	27 ± 3	5.0 ± 0.6	2.639 ± 0.005
La Rh ₂ : Gd	0.3 ^a	49 ± 5	1.1 ± 0.2	1.994 ± 0.005
	0.1	18 ± 2	0.8 ± 0.3	1.003 ± 0.005
	0.02	17 ± 2	0.7 ± 0.3	1.993 ± 0.005
	0.01	18 ± 2	0.8 ± 0.3	1.994 ± 0.005
La Os ₂ : Nd	1	-	-	2.63 ± 0.05
La Ir ₂ : Nd	2	120 ± 25	10 ± 2 ^a	2.643 ± 0.010
	1	52 ± 5	9 ± 2 ^b	2.638 ± 0.005
	0.1	31 ± 10	10 ± 2	2.637 ± 0.005
	0.05	22 ± 5	10 ± 2	2.633 ± 0.005
	0.01	17 ± 8	10 ± 2	2.633 ± 0.005
La Ir ₂ : Gd	0.5	37 ± 8	2.6 ± 4 ^a	1.983 ± 0.005
	0.05	16 ± 2	2.2 ± 0.2	1.979 ± 0.004
	0.005	12 ± 1	2.4 ± 0.2	1.979 ± 0.003
	0.0025	11 ± 1	2.5 ± 0.2	1.979 ± 0.003
La Pt ₂ : Nd	1	350 ± 50	8 ± 3	2.630 ± 0.015
La Pt ₂ : Gd	1	500 ± 60	< 2	2.040 ± 0.015
La Rh ₂ : Yb	1	100 ± 5	3.6 ± 5	4.45 ± 0.06

a) Medido no intervalo de temperatura 1.5 < T < 50 K

b) Medido no intervalo de temperatura 1.5 < T < 20 K

c) Medido no intervalo de temperatura 1.5 < T < 30 K

TABELA 3

	Concentração %	a (G) T = OK	b (G/K)	ϑ (T = 1.5K)
Ce Co ₂ :Gd	1	200 ± 40	38 ± 10	1.82 ± 0.04
	0.5	115 ± 35	40 ± 10	1.84 ± 0.04
	0.15	66 ± 20	37 ± 10	1.87 ± 0.04
Ce Ni ₂	1	330 ± 50	4 ± 2	2.01 ± 0.010
	0.02	70 ± 10	33 ± 10	2.022 ± 0.015
	0.01	86 ± 20	37 ± 10	2.018 ± 0.015
	0.005	130 ± 20	23 ± 10	2.017 ± 0.02
	0.0025	35 ± 8	6 ± 2	2.012 ± 0.05
Ce Ni ₂ :Nd	1	140 ± 50	20 ± 10	2.54 ± 0.04
	0.5	140 ± 20	20 ± 5	2.50 ± 0.03
	0.2	140 ± 40	22 ± 8	2.53 ± 0.04
	Imp.natural	80 ± 20	25 ± 5	2.54 ± 0.03
Ce Ni ₂ :Nd ¹⁴³	2	-	-	2.54 ± 0.02
Ce Rh ₂ :Nd	1.1	152 ± 20	110 ± 30	2.61 ± 0.02
	0.6	130 ± 20	95 ± 20	2.59 ± 0.02
	0.4	120 ± 20	110 ± 30	2.60 ± 0.02
	0.2	100 ± 20	90 ± 20	2.60 ± 0.02
Ce Rh ₂ :Gd	1	50 ± 5	19 ± 2 ^(a)	1.996 ± 0.004
	0.3	75 ± 10	17 ± 2 ^(b)	1.993 ± 0.004
	0.1	55 ± 5	18 ± 2	1.998 ± 0.004
	0.04	46 ± 5	20 ± 2	1.998 ± 0.004
Ce Os ₂ :Gd	Imp.natural	19 ± 2	0.5 ± 0.2	1.981 ± 0.002

... segue

Concentração		a	b	g
Ce Os ₂ :Nd	Imp.natural	15 ± 2	0.7 ± 0.3	1.978 ± 0.002
	1	40 ± 6	2 ± 1	2.669 ± 0.005
	0.4	24 ± 4	0.6 ± 0.3	2.668 ± 0.005
	0.2	11 ± 2	0.8 ± 0.3	2.670 ± 0.003
	Imp.natural	11 ± 2	0.8 ± 0.3 ^(d)	2.670 ± 0.003
Concentração		a	b	g
Ce Ir ₂ :Nd	0.06	195 ± 30	85 ± 20	2.57 ± 0.03
Ce Ir ₂ :Gd	1	180 ± 10	18 ± 2 ^(a)	1.998 ± 0.005
	0.3	145 ± 10	22 ± 4 ^(b)	1.996 ± 0.006
	0.1	130 ± 10	23 ± 4	2.006 ± 0.006
	0.04	90 ± 10	28 ± 8	2.005 ± 0.008
Ce Pt ₂ :Gd	0.7	50 ± 20	< 4	1.99 ± 0.06
Ce Pt ₂ :Yb	0.6	35 ± 8	< 2	3.420 ± 0.005
	0.2	25 ± 5	< 2	3.420 ± 0.005
Ce Pt ₂ :Er	0.6	80 ± 10	5 ^(c)	6.780 ± 0.05

a) Medido no intervalo de temperatura 1.4 < T < 30 K

b) Medido no intervalo de temperatura 1.4 < T < 12 K

c) Medido no intervalo de temperatura 1.4 < T < 40 K

d) Medido no intervalo de temperatura 0.6 < T < 25 K

TABELA 4

Concentração		a (G) (T = OK)	b (G/K)	$g_T = 1.5 K$
Sc Co ₂ :Gd	1	400 ± 80	-	± 0.1
	0.5	320 ± 60	25 ± 10	1.73 ± 0.1
Sc Ni ₂ :Gd	1	110 ± 20	1,0 ± 0.5	2.00 S ± 0.010
	0.1	110 ± 20	2,0 ± 1.0	2.00 ± 0.010
Sc Ni ₂ :Nd	0.7	300 ± 50	4 ± 2	2.61 ± 0.03
	0.3	200 ± 40	3 ± 1	2.60 ± 0.03
Sc Ru ₂ :Gd	1	600 ± 100	-	1.92 ± 0.08
	0.2	560 ± 100	-	2.00 ± 0.08
Sc In ₂	0.5	400 ± 100	-	1.97 ± 0.06
	0.1	320 ± 50	4,0 ± 2	1.98 ± 0.04
	0.04	280 ± 30	4 ± 3	1.97 ± 0.04
Sc Ir ₂ :Nd	0.7	165 ± 20	20 ± 3	2.66 ± 0.03
	0.4	175 ± 20	18 ± 2	2.64 ± 0.02
	0.1	130 ± 20	18 ± 2	2.64 ± 0.02
	0.05	135 ± 20	16 ± 3	2.64 ± 0.02

TABELA 5

	Concentração	a (G) T = OK	b (G/K)	θ (T= 1.5 K)
Lu Co ₂ :Gd	2	400 \pm 200	-	1.56 \pm 0.05
	1	200 \pm 100	-	1.55 \pm 0.05
Lu Ni ₂ :Gd	0.045	60 \pm 6	4.5 \pm 1	2.001 \pm 0.005
	0.022	50 \pm 5	5 \pm 1.0	2.002 \pm 0.005
Lu Ni ₂ :Nd	0.4	145 \pm 20	15 \pm 5	3.32 \pm 0.03
	0.2	105 \pm 20	20 \pm 8	3.31 \pm 0.05
Lu Ru ₂ :Gd	0.2	470 \pm 50	20 \pm 10	1.95 \pm 0.04
	0.1	500 \pm 50	25 \pm 10	1.94 \pm 0.04
Lu Os ₂ :Gd	2	950 \pm 100	60 \pm 50	1.97 \pm 0.06
	1	500 \pm 100	100 \pm 50	1.98 \pm 0.05
Zr Co ₂ :Gd	1	570 \pm	40 \pm 20	1.7 \pm 0.1
	0.5	150 \pm 50	30 \pm 10	1.7 \pm 0.1
Zr Ru ₂ :GD	1	200 \pm 20	3 \pm 1	1.98 \pm 0.02
	0.2	90 \pm 40	3 \pm 1	1.98 \pm 0.01
Zr Ir ₂ :Gd	1	780 \pm 200	40 \pm 30	1.99 \pm 0.04
	0.5	840 \pm 200	50 \pm 30	2.04 \pm 0.05
Zr Ir ₂	2	380 \pm 100	70 \pm 40	2.53 \pm 0.10
	0.9	420 \pm 100	70 \pm 40	2.49 \pm 0.10
	0.45	200 \pm 50	80 \pm 50	2.66 \pm 0.10

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Al'tshuler T.S., Garofullin I.A., Kharakhash' Yan E.G.
Soviet Phys Solid St 14 (1972), 213.
2. Anderson P.W.
Phys Rev. Lett 3, 325 (1959)
Phys Rev. 124, 41, (1961)
3. Abrikosov A.A.
Z. Eksper. Theor. Fiz. 32 (1957), 1442
4. Abdulsabirov R.Y., Zoon Z.N., Katyshev A.A.
Phys Crypt 14, (1970), 793
5. Al'tshuler T.S., Garifullin I.A.,
Kharakhash yan E.G., Shatrukov L.F.
Sov. Phys Sol. State 14, (1973) 2213
6. Alfa Products - Ventron Corporation
Beverly Mass USA
7. Alger R.S.
"EPR: Techniques and Applications"
Interscience Publisher, N.Y. (1968)
8. Azaroff L.V., Burger M.J.
"the Powder Method", Mc. Graw Hill Book (1958)
9. Abragam A, Bleaney B
"Electron Paramagnétic Resonance of Transition Ions"
Claredon Press, Oxford (1970)
10. Baberschke K.
Z. Physik B 24, 53 (1976)
11. Barberis G.E., Davidov D. Donoso J.P., Gandra F.G., Rettori
C., Suassuna J.F.
Solid State Comm. 28 (1978), 427
12. Barberis G.E., Davidov D., Donoso J.P. Gandra F., Rettori C.
J. Phys F. 11, (1981), 1249
13. Barberis G.E., Davidov D., Donoso J.P., Rettori C., Suassu -
na J.F. - Phys Rev. B.19, 5495 (1979)

14. Bloembergen N.
J. Appl. Phys 23, 1383 (1952)
15. Barberis G. Davidov D., Rettori C., Donoso J.P., Torriani I, Gandra F.
Phys Rev Lett 45 nº 24 (1980), 1966
16. Barberis G.E., Davidov D.
(para ser publicado)
17. Burr C.R., Orbach R.
Phys Rev. Lett 19, (1967), 1133
18. Barnes S.E.
Phys Rev. B.9, 4789 (1974)
19. Breit Rabi
Phys Rev. 38, 2082 (1931)
20. Buschov K. H.J.
Reports on Progress in Phys 40, 1179 (1977)
21. Bloch D., Camphansen D.L., Voiron J.,
Ayasse J.B., Berton A, Choussy J.,
Acad Paris 275, B-601 (1972)
22. Bloch D, Lemaire R.
Phys Rev. B.2, 2648 (1970)
23. Bierig R.W., Weber M.J., Warshaw S.I.
Phys Rev. 134, A. 1504, (1964)
24. Burzo E., Baican R.
Solid State Comm. 18, (1976), 1475
25. Bowen S.P., Phys Rev. B18, 3400 (1978)
26. Barberis G.E., Davidov D., Donoso J.P., Rettori C., J.Less
Comm Metals 70 (1980) P69.
27. Berkowitz D., Zevin V.
Physica 94 A, 115 (1978)
28. Buschow K H J., Goebel V. Dormann E.
Phys Stat.Sol (b) 93, 607 (1979)
29. Caroli C., Matricon J.
J. Phys. Kond Mater 3, 380 (1965)

30. Cyrot M. - J. Phys (Paris) 27 (1966), 283
31. Compton V.B. Matthias B.T.
Acta Cryst. 12, 651 (1959)
32. Cottet H. Donzé P., Dupraz J., Giovannini B. Peter M.,
Z. Angew. Phys 24 (1968), 249
33. Chui R., Orbach R. Gehman B.L.
Phys Rev. B.2, 2298 (1970)
34. Collings E.W., Smith R.D., Lecander RG Jour. Less Comm.
Metals 18, 251 (1969)
35. Coles B.R., Griffiths D., Lowin R.J., Taylor R.H.
J. Phys C. (Solid State) 3, L 121 (1970)
36. Campbell I.A.
J. Phys F. (Metals), 2, L 47 (1972)
37. Cyrot M., Lavagna M.
Journal de Physique 40, 763 (1979)
38. Cheilkowsky, J.R., Phillips J.C.
Phys Rev. Lett. 39, 1687, (1977)
Phys Rev. B.17, 2453 (1978)
39. Coqblin B., J. de Phys. (Paris) 32, C.1-599 (1971)
Coqblin B., Blandin A.
Adv. in Phys. 17, 281 (1968)
41. Coqblin B., Schrieffer J.R.
Phys Rev. 185, 847 (1969)
42. Cornut B., Coqblin B.
Phys Rev. B5, 4541 (1972)
Solid Stat. Comm. 13, 1171 (1973)
42. Dokter H.D., Davidov D., Shaltie D
Phys. Lett. 62A, 371 (1977)
44. Dyson F.J., Phys Rev. 98, 349 (1955)
45. Davidov D., Maki K, Orbach R, Rettori C.
Chock E.P., Solid Stat Comm. 12, 621 (1973)
46. Debye P., Sherrer P.
Z. Physik 27, 277; 28, 290 (1917)

47. Davidov D., Urban P., Elschner B
Plefka T., Sperlich G.;
Phys rev. B.12, 72 (1975)
48. Dwight; Trans A S M 53, 477 (1960)
49. Donoso J.P. Rettori C., Barberis G.E., Davidov D. Solid
State Comm 39, 203 (1981)
50. Dokter H.D., Davidov D., Shaltiel D
J. Magn and Mag. Mater 7, 82 (1978)
51. Davidov D., Shaltiel D; Phys Rev. 169, 329 (1968)
52. Davidov, Orbach R, Rettori C. , Shaltiel D. Tao L J.,
Ricks B. - Phys Lett 37A, 361 (1971)
Solid State Comm 10, 451, (1972)
53. Dodds A, Sanny J, Orbach R.
Phys Rev. B.18, 1016 (1978)
54. Davidov D., Rettori C., Dixon A, Babersckek, Chock E.P.,
Orbach R.
Phys Rev. B8, 3563 (1973)
55. Devine RAB., Shaltiel D., Moret J N, Zing W., Peter M.
Solid St.Comm. 11, 525 (1972)
56. Dinmack J.O., Freeman A.J.
Phys Rev. Lett 13, 750, (1964)
57. De Chalte P.F., Aarts J, Klaasse J.CP Comm. Phys 2, 151
(1977)
58. Engel U, Babersckke K., Koopmann G, Hüfnur S., Wilhelm M.
Solid St. Comm. 12, 977 (1973)
59. Eppel D., Pesch W., Tewardt L
Z. Phys. 197, 46 (1966)
60. Elliot R.P.
"Constitution of binary alloys" 1st suplement Mc.
Graw Hill (1965)
61. Feher G., Kip AF; Phys Rev. 98, 337 (1955)
62. Falicov L.M., Ramirez R; Phys Rev. B3, 2425 (1971)
63. Feibelman P.J; Phys Rev.Lett 34, 1092 (1975)

64. Friedel J. Phil. Mag. Supp. 3, 446 (1954)
 Nuovo Cimento Suppl. 7, 287 (1958), Rev.Lett 34, 1092 (1975)
 Can. J. Phys 34, 1190 (1956)
65. Foglio M.E., Falicov L; Phys.Rev. B20, 4554 (1979)
66. Falicov L, Hanke W, Mapli MB. (editores)
 "Valence Fluctuation in Solids" (Santa Barbara Conf.)
 North Holland Publ. Co N.Y. (1981)
67. Gossard AC, Clogston AM, Jaccarino V. Yafet Y; Rev. Mod.
 Phys. 36, 170 (1964)
68. Gevers A. Tese de Doutorado (1979)
 Rijks - Universituit Leiden (Holanda)
69. Golberg I.B., Weger M
 Jour. Phys. Soc. Japan 24, 1279 (1968)
70. Gambke T., Elschner B, Hirst ll
 Phys. Rev. Lett 40 (1978), 1290
71. Gambke T, Elschner B, Schaafhauser J
 Phys. Lett. 78A, nº 4 (1980), 413
 e "Valence Fluctuation in Solid" - North Holland (1981)
72. Gschneidner K.A. Elliott R.O., Mc Donald R.
 J. Phys. Chem Solids 23, (1962), 555
73. Gomes A.A., Guimarães A.P., Iannarella L.
 J. Phys C5, L99 (1972)
74. Gomes A.A., Troper A, da Silva Xa,
 Guimarães A.P.; J. Phys F. (metals) 5, 160 (1975)
75. Gonzalez - Jimenez F, Gornut B. Coqblin B
 Phys Rev. B11 4674 (1975)
76. Gonçalves da Silva C., Falicov L.
 Phys. Rev. B13, 3948 (1976)
77. Huber J.G., Luengo C.A., Holt B.J., Diaz J.
 Revista Brasileira de Física, 8, nº 1 (1978)
78. Hewson A.C; J. of Mag and Mag Mat. 12, 83 (1979)
79. Harris I.R., Norman M, Gardner We
 J. Less Common Metals 21, 277 (1972)

80. Heinrich G., Meyer A.
Solid State Comm. 24, (1977), 1
81. Hasegawa H., Progr. Theor. Phys 21, 483 (1959)
82. Hutchings M.T.; Sol.St. Phys 16, 277 (1964)
83. Hirst L.L. Phys Rev 181, 597 (1969)
Phys. Kondens Materie 11, 255 (1970)
J. Phys Chem. Solid 35, 1285 (1974)
A.I.P. Conf. Proc. 24, 11 (1975)
84. Heinrich G.; Tese de Doutorado
Université Louis Pasteur de Strasbourg e Meyer A e
outros, J. Phys F, 11, 1713 (1981)
85. Joseph R.R., Gschneidner KA, Koskimaki DC
Phys. Rev. B6, 3286 (1972)
86. Jayaraman A
Phys. Rev. 137, A. 179 (1965)
87. Johanson B; Philos. Mag. 30, 469 (1974)
88. Johanson WR, Grabtru GW, Edelstein AS Mc Masters O.D.;
Phys. Rev. Lett 46, 504 (1981)
89. Jefferson J.H., Stevens KWH
J. Phys. C : Solid St.Phys. 11, 3919 (1978)
90. King E, Lee JA, Harris IR, Smith TF
Phys Rev. B1, 1380 (1970)
91. Korrynga J; Phys 16, 601 (1950)
92. Kasuga T; Prog. Theor. Phys. 16, 45 (1956)
93. Koopman G, Baberschke K, Hufner S
Phys Lett A50, 407 (1975)
94. Lybton E.A. em "superconductivity"
Chapman and Hall Ltd. e Science Paperback (London)
3a. ed. (1969)
95. Lea KR, Leask MJM, Wolf W.P.
J. Phys Chem Solids 23, 1381 (1962)
96. Leico Industries, Inc.
250 W. 57th., NY 10019, USA.

97. Launais H., Rawiso M Pott R, Holland-Morith E, Sereni J, Boksh. R, Wohleben D. (para ser publicado)
98. Lawrence J.; Phys Rev. B20, 3770 (1979)
99. Liu S.H., Phys Rev. 121, 451 (1961)
100. Levin R., Grayevskey, A. Shaltiel D., Zevin V Davidov D; Phys Rev. B20, 2624 (1979)
101. Lave, Witte e outros
Metall wirtschaft 14, 645 (1935)
15, 840 (1936)
102. Mc Laughlin D.E.
Solid State Physics 31 (1976), 62
103. Maple B. "Magnetism" Vol. V. Ed. Rodo Suhl; Academic Press (1973) pag. 318.
104. Maple M.B., Wohleber D., Everett GE, Mc Pherson MR, Phys Rev. Lett 26 (1971), 20
105. Moriya T. J. Phys Soc. Japan 18, 516 (1963)
106. Martin D.H. Magnetism in Solids"
Tliffe books(1967)
107. Miedema A.R., Boom R., de Baer FR
Jour. Phys F: Metals Phys 4, 120 (1974)
Jour Less Common Metal, 41, 283 (1975)
108. Mott; Philos Mag 6, 287 (1961)
109. Noer R.J. , Kinght WD.
Rev. of Mod. Phys 36, 177 (1964)
110. Nelson J B, Riby DP
Proc. Phys Soc.(london) 57, 160 (1945)
111. Narath A, Weaver HR
Phys Rev. 175, 373 (1968)
112. Orbach R, Phys Lett 47A, 281 (1974) e suas referências
113. Oscese G., Franceschi E
Phys Rev. Lett. 22, (1969), 1299
114. Orbach R. Peter M., Shaltiel D
Proc. of the Haute-Nendaz Conference on EPR of Magnetic ions in Metals (1973)

115. Orbach R. J. Mag. and Mag. Mater
Proc. of the 14th Int. Conference on
Low Temperatura Physics, LT 14, 5, 375 (1975)
116. Owen J, Browne M., Knight WD, Kettel C.
Phys Rev. 102, 1501 (1956)
117. Overhauser A W; J. Appl. Phys 34, 10195 (1963)
118. Orbach R., Proc. Roy Soc. (London)
A264, 458 (1961)
119. Orbach R., Davidov D, Rettori C., Shaltiel D Tao L.J.
Ricks B; Phys Lett. A37, 361 (1971)
120. Peter M, Shaltiel D., Wernick J H, Williams H.J. Mock
J.B., Sherwood RC.
Phys Rev. 126, 1395 (1962)
121. Poole CP, "ESR. a Comprehensive treatise on experimental
techniques" - Interscience Publisher, N.Y. (1967)
122. Petersen H. et al
Phys. Rev. Lett 41, 1314 (1978)
Z Phys B31, 171 (1978)
123. Parks RD, (Editor) "Valence instabilities and related
narrow-band phenomena" - Plenum Pres (1976)
124. Peter M., Dupraz J, Cottet H.
Helv. Phys Acta 40, 301 (1967)
125. Plefka T.
Phys Stat. Solidi B 51, K 113 (1972) - B55, 129 (1973)
126. Pauling L
J. Chem Phys 18, 145 (1950)
Phys Rev. 54, 899 (1934)
Phys Rev. Lett 47, 277 (1981)
127. Platau A, Karlson SE
Phys Rev. B18, 3820 (1978)
128. Rettori C, Davidov D, Chaikin P, Orbach R
Phys Rev. Lett. 30, n° 10 (1973)
129. Rettori C, Davidov D, Kim H M
Phys Rev. B9, 147 (1974)

130. Redfield A.G., Phys Rev. 162, 367 (1967)
131. Roth S; Appl. Phys 15, 1 (1978)
132. Rose-Innes A.C., Rhoderick E.H.
"Introduction to superconductivity"
Solid State Physics vol. 6, Pergamon Press (1969)
133. Robinson JM; Phys Reports 51, 1 (1979)
134. Ruderman M.A., Kittell C
Phys Rev. 96, 99 (1954)
135. Ramirez R, Falicov L
Phys Rev. B3, 1225 (1971)
136. Rocher Y.A.; Adv in Phys 11, 233 (1962)
137. Stern A, Davidov D, Barberis G., Shaltiel D. (para ser publicado).
138. Slichter C.P., "Principles of magnetic resonance", Harper-Row, New York (1963)
139. Sereni J.G., Olcese G.L., Rizzute C.
Journal de Physique, C5, Tome 40, 337 (1979)
140. Shapiro S.M., Axe J.D., Birgeneau RJ Lawrence J.M., Parks R.D.
Phys Rev. B16, 2225 (1977)
141. Sargent-Welch, Periodic Tables of the atoms. Shokie, Illinois (1969)
142. Stevens KWH
Proc. Phys Soc. A65, 209 (1952)
143. Suassuna J. F., Davidov D., Barberis G.E., Rettori C., Levin R
Solid State Comm. 31, 867 (1979)
144. Schultz E.R. - Z. Elektrochem. 45, 849 (1939)
145. Seipler D, Elschner B
Phys Letters 55A, nº 2, 115 (1975)
146. Schrieffer e Wolf
Phys Rev. 149, 491 (1966)
147. Suss. J.T., Raizman A, Seidman DN, Shaltiel D, Zevin V ; Phys Rev. Lett 46, 141 (1981)

148. Troper A. Tese de Doutorado
CBPF, Rio de Janeiro (1978)
Troper A, Gomes AA, Menezes OLT.
J. Phys F9, 2457 (1979)
Solid State Comm. 38, 831 (1981)
149. Taylor RH.
Adv. Phys 24, 681 (1975)
150. Tao L.J., Davidov D, Orbach R, Chock EP
Phys Rev. B4, 5, (1971)
151. Tao L.J., Davidov D, Orbach R, Shaltiel D.,
Burr CR; Phys Rev. Lett. 26, 1438 (1971)
152. Taylor A, Sinclair H
Proc. Phys Soc. (London), 57 (1945), 126
153. Van-Daal H.J., Buschow KHJ, Von Aken PB Von Maaren MH
Phys Rev. Lett 34, 1457 (1975)
154. Varma CM. - Rev. Mod. Phys 48, 219 (1976)
155. White R M, Geballe T. H.
Solid State Physics, Supplement 15
Academic Press (1979)
156. Weger M; Rev. of Mod. Phys 36 (1964) 175
157. Wilhelm M., Hillenbrond
J. Phys Chem. Solids 31, 559 (1970)
Z. Naturforsch. Teil A. 26, 141 (1971)
Physica (Utrecht) 55, 608, (1971)
158. Wagner W, Kalvins GM, Garobchenko VD
Jour. de Physique 41 Cl, 243 (1980)
- ✓ 159. Wertz J.E., Bolton JR
"Electron Spin Resonance" Mc Grow-Hill (1972)
160. Wallace - Tiernan Division; Pennwalt, Belleville
New Jersey (USA)
161. Wohlleben D.K., Coles BR
Magnetism, Volume V, Ed. Rodo-Suhl
Academic Press (1973) p.45

162. Wittig J
Phys Rev. Lett 21, 1250 (1968)
163. Watson R E, Freeman A.J.
Phys Rev. 152, 566 (1966)
Phys Rev. 178, 725 (1969)
164. Yosida K. Phys Rev. 106, 893 (1957)
Phys Rev. 107, 396 (1957)
165. Zachariasen (1949) citado por Lawson-Tang
J. Inorg. Nucl. Chem. 35, 3487 (1973)
166. Zener C; Phys Rev. 81, 440 (1951)
167. Zimmermann P.H., Davidov D., Orbach R Tao L J., Zitkova J
Phys Rev. B6, nº 7, 2783 (1972)