ESTUDO DA FLUTUAÇÃO DE VALENCIA EM Compostos intermetalicos atraves da ressonancia paramagnetica eletr<u>o</u> Nica.

Tese de Mestrado

ESTUDO DA FLUTUAÇÃO DE VALÊNCIA EM COMPOSTOS INTERMETÁLICOS

ATRAVES DA RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

1

TESE DE MESTRADO

por

JOSÉ HEITOR CONCEIÇÃO DE SOUZA

Campinas -1979-

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Helion Vargas pelo incentivo ao meu ingresso na Espectroscopia Paramagnética Eletrônica.

Ao Professor Alberto Passos Guimarães Filho pela sugestão do tema e importante participação.

Ao Professor Carlos Retori por importantes sugestões.

Ao Professor Ximenes A. da Silva pelas valiosas discussões

Ao Professor Ramiro P.A. Muniz pelo apoio nos trabalhos de laboratório.

Aos Professores Pascale Neyret e W. Vanoni pelo apoio e incentivo.

Ao Professor João Carlos Fernandes pelas discussões e pelo apoio financeiro através do Núcleo de Estudos e Pesquisas Científicas (NEPEC).

Ao pessoal do departamento de análises cristalográficas do Centro de Pesquisas de Recursos Minerais (CPRM) e do Instituto de Engenharia Nuclear (IEN) pelo auxílio na análise das amostras.

Ao pessoal do centro de computação do Centro Brasileiro de Pesquisas Científicas (CBPF) e da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) pelo auxílio no processamento dos dados.

Ao CBPF pela disponibilidade de seus laboratórios.

E a todos meus colegas que direta ou indiretamente muito . me ajudaram.

<u>RESUMO</u>

Com o intuito de se estudar a flutuação de valência em compostos intermetálicos através da Ressonância Paramagnética Eletrôn<u>i</u> ca são preparadas e analisadas neste trabalho ligas de Eu($Rh_{1-x}Pt_x$)₂ e de Gd($Rh_{1-x}Pt_x$)₂ (x = 0, 1/2, 1, 3/4, 2).

Analisou-se a qualidade da cristalização das amostras através da espectroscopia de raios-X. Além disto, medidas dos parâmetros de rede evidenciaram a flutuação de valência do Eu ao longo de sua s<u>é</u> rie de compostos e mostraram que os compostos de Gd seguem a lei de Vegard.

Medidas de RPE, entre 100° K e 300° K, revelaram uma gram de diferença entre o comportamento da taxa dAH/dT (variação da lar gura de linha RPE com a temperatura) em função da composição das amostras para as duas séries de compostos. Dadas as presumíveis semelhanças na estrutura de banda destes compostos, acredita-se que e<u>s</u> ta diferença esteja associada à flutuação de valência do Eu. Desta forma sugere-se que a RPE seja uma técnica sensível à flutuação de valência e que possa, como tal, dar informações sobre a estrutura de bandas desses compostos assim como a interação dos elétrons de cond<u>u</u> ção com a rede cristalina e com os íons paramagnéticos Eu⁺² nestes compostos.

ÍNDICE

Pág.

		. ••
1.	INTRODUÇÃO	l
2.	FUNDAMENTOS TEÓRICOS	2
	2.1 - Paramagnetismo Eletrônico e Ressonância Magnética	2
	2.2 - Equação de Movimento de um Momento Magnético num campo Magnético Externo - Frequência de Larmor	5
	2.3 - Equação de Bloch	8
	2.4 - RPE em sistemas metálicos	11
	2.4.1 - Equações do movimento para íons paramagné- ticos em presença de elétrons de condução e	. 12
	2 k 0 Larger de Linke e g shift	16
		10
	2.4.2 - Campo de desmagnetização	17
	2.4.4 - Forma de linha RPE	19
	2.5 - Flutuação de Valência	21
3.	AMOSTRAS	26
	3.1 - Compostos intermetálicos $Gd(Rh_{1-x}Pt_x)_2$ e	•
	$Eu(Rh_{1-x}Pt_x)_2$	26
	3.2 - Preparação da série $Eu(Rh_{1-x}Pt_x)_2$	27
	3.3 - Preparação da série $Gd(Rh_{1-x}Pt_x)_2$	27
	3.4 - Caracterização das amostras por raios X	28
	3.5 - Tratamento térmico	31
	3.6 - Resultados	33

Pág.

4.	OBTENÇÃO DE DADOS RPE	36
	4.1 - Instrumentação RPE	36
	4.2 - Contróle de temperatura e montagem da amostra	39
	4.3 - Calibração do campo magnético	39
	4.4 - Resultados	41
5.	DISCUSSÃO CONCLUSÃO	46

1. <u>INTRODUÇÃO</u>

O fenômeno de flutuação de valência, que alguns eleme<u>n</u> tos da série de Terras Raras apresentam, tem sido largamente estudados numa série de trabalhos iniciada por Vaienshtein *et al.* (1), seguido por Cohen *et al.* (2). Dois trabalhos de revisão foram fe<u>i</u> tos, o primeiro por Wohlleben e Coles (3) e o segundo por Varma (4). No entanto, não se logrou êxito na formulação de uma teoria capaz de explicar todos os fenômenos observados experimentalmente.

-1-

Isto se deve ao fato deste estudo estar, ao que parece, nos seus primórdios e faltarem conseqüentemente dados experimentais para que se possa englobar o fenômeno numa forma única de proposta.

O intuito deste trabalho é observar a flutuação da valência sob o prisma da Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) e analisar quais informações esta técnica pode fornecer.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 - Paramagnetismo Eletrônico e Ressonância Magnética

O paramagnetismo surge do movimento de cargas numa escala microscópica.

-2-

O fato do elétron possuir momento angular \vec{J} e carga elétrica confere a ele um momento magnético $\vec{\mu}$ dado por

$$\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{J}$$
(2.1.1)

onde γ é um escalar, medido em radianos •s⁻¹•Gauss⁻¹ e chamado razão giromagnética. O fator γ pode ser expresso em termos de constante sem dimensão chamada fator g através da relação

$$\gamma = g \frac{\mu_{\rm B}}{h}$$
 (2.1.2)

onde μ_B é o magneton de Bohr.

Num breve comentário, pode-se adiantar que o fator g que aparece nesta expressão será o fator g de Landé se o acoplamento Russel-Sounders for uma boa aproximação (5). Mas no presente trabalho, devido à presença dos elétrons de condução de nossas ligas intermetálicas, o fator g de que trataremos não será o de Landé e sim um fator g com contribuições oriundas de magnetização dos elétrons não localizados e do mecanismo de relaxação (fat<u>o</u> res dinâmicos), que torná-lo-ão de fundamental importância na cara<u>c</u> terização do meio que envolve o nosso elétron paramagnético 4f do átomo de Eu. Isto será detalhado na seção (2.4.2). Estes níveis têm suas energias dadas por

$$E = -\mu_{j} H_{0} \mu_{j} = J, J-1, \dots, -J \qquad (2.1.3)$$

onde μ_j é a componente do momento magnético na direção de \vec{H}_0 . Ou ainda, usando as relações (2.1.1) e (2.1.2) podese escrever a energia dos níveis em termos do momento angular

$$E = g \mu_B m H_0 m = J, J-1, \dots, -J$$
 (2.1.4)

onde m é a componente do momento angular na direção de \ddot{H}_{O} .

As Regras de Seleção permitem, no entanto, somente transições entre níveis em que $\Delta m = \pm 1$. Então só existe uma ene<u>r</u> gia capaz de excitar esta amostra e esta energia é

$$\Delta E = g \mu_B H_o$$
 (2.1.5)

A ressonância paramagnética é uma forma de espectroscopia na qual um campo magnético oscilante, em r.f., aplicado pe<u>r</u> pendicularmente a \vec{H}_{o} pode induzir transições de um nível para o<u>u</u> tro, caso a energia de seus fotons hvo seja dada por

$$hv_o = \Delta E = g u_B H_o$$
 ou
 $v_o = \frac{g \mu_B H_o}{h}$ (2.1.6)

onde v é a frequência do campo magnético de radiofreqüência

aplicado para excitar a amostra.

Se por simplicidade, tomarmos um paramagneto com momen to angular total J = 1/2, dois níveis de energia surgirão quando este estiver na presença do campo magnético estático \vec{H}_0 .

-4-

Sendo N_A a população Maxwell-Boltzmann de um dos estados e N_B a população do outro, o número líquido de saltos, por unidade de tempo do estado mais populado (menor energia) para o m<u>e</u> nos populado é dado por:

$$\frac{\mathrm{dN}}{\mathrm{dt}} = (\mathrm{N}_{\mathrm{A}} - \mathrm{N}_{\mathrm{B}})\mathrm{P}$$
 (2.1.7)

Pois a Teoria de Perturbação diz que sendo P_{AB} a probabilidade de transição estimulada do estado A para o estado B e P_{BA} a probabilidade de transição estimulada do estado B para o estado A,

$$P_{AB} = P_{BA} = P$$
 (2.1.8)

Não fôsse um mecanismo de relaxação que permitisse a volta para o estado de menor energia sem a reemissão de um foton hv_0 , logo estabelecer-se-ia um regime em que sendo $N_A = N_B$ não haveria mais absorção líquida de energia do campo magnético oscilante. Ou seja, ao mesmo tempo em que um foton estivesse sendo absorvido para que um elétron passasse para o estado excitado, um el<u>é</u> tron no estado excitado estaria também estimulado pelo campo r.f., emitindo um foton para voltar ao estado de menor energia (emissão estimulada). O mecanismo de relaxação se processa transferindo-se energia do sistema de spins para os modos de vibração do rêde.

Desta forma, se o campo r.f. não fôr demasiado intenso, a amostra não ficará saturada, ou seja, haverá sempre uma diferença N_A - N_B não nula que permitirá a absorção de energia da fonte r.f. Esta energia drenada da fonte é que será detetada e analisada pela espectroscopia de RPE.

2.2 - Equação de Movimento de um Momento Magnético em um Campo Magnético Externo

Uma espécie com momento angular \vec{J} , razão giromagnética γ em um campo magnético $\vec{H} = H_Z$, tem sua energia dada pelo Hamiltoniano:

$$\mathbf{H} = -\mathbf{y}\mathbf{h} \, \mathbf{\vec{H}} \, \mathbf{\vec{J}}_{\mathbf{Z}} \tag{2.2.1}$$

A derivada de um operador no tempo é dada na notação de Heisenberg (6) por:

$$\frac{d\hat{A}}{dt} = \frac{\partial\hat{A}}{\partial t} + \frac{1}{in} [\hat{A}, \#] \qquad (2.2.2)$$

onde [Â, ¥] é o comutador usual de A com ¥ dado pela relação

$$[\hat{A}, H] = \hat{A}H - H\hat{A}$$
 (2.2.3)

Então, uma vez que o operador momento angular \hat{J} não depende explicitamente de t, vem:

$$\frac{d\hat{J}}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{J}, *] \qquad (2.2.4)$$

-5-

Fazendo uso das relações (2.2.1), (2.2.3) e (2.2.4) e lembrando que $\hat{J} = \hat{J}_x + \hat{J}_y + \hat{J}_z$ obtém-se:

$$\frac{d\bar{J}}{dt} = i\gamma \vec{H}([\hat{J}_{x}, \hat{J}_{z}] + [\hat{J}_{y}, \hat{J}_{z}])$$
(2.2.5)

As relações de comutação para as componentes do operador momento angular são dadas pelas permutações cíclicas de

$$[\hat{J}_{x}, \hat{J}_{y}] = i\hat{J}_{z}$$
 (2.2.6)

Substituindo as relações (2.2.6) em (2.2.5) vem:

$$\frac{d\hat{J}}{dt} = \gamma \vec{H} (\hat{J}_y - \hat{J}_x)$$
(2.2.7)

Esta relação pode ser escrita em termos dos autovalores dos operadores envolvidos como:

$$\frac{d\vec{J}}{dt} = -\gamma \vec{J} \times \vec{H}$$
 (2.2.8)

Macroscópicamente, a equação de movimento da magnetização M pode, então, ser escrita

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{H} \times \vec{M}$$
 (2.2.9)

Frequência de Larmor

Seja um sistema referencial inercial cartesiano x,y,z e um sistema girante x',y',z', com velocidade angular \vec{w} tal que z' = z fig. (2.2.1)





A derivada temporal de um vetor de x,y,z se relaciona (7) com a do x',y',z' da seguinte forma:

$$\frac{d\vec{A}}{dt} = \frac{d'\vec{A}}{dt} + \vec{w} \times \vec{A}$$
 (2.2.10)

No sistema girante a magnetização pode ser descrita

por:

$$\frac{d \cdot \vec{M}}{dt} = \frac{d \vec{M}}{dt} + \vec{M} \times \vec{\omega}$$
 (2.2.11)

Substituindo (2.2.9) em (2.2.11) vem:

$$\frac{d'\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \times (H + \frac{\vec{w}}{\gamma}) \qquad (2.2.12)$$

Se a condição

$$\omega = \omega_{0} = -\gamma H \qquad (2.2.13)$$

fôr satisfeita, então $\frac{d'\vec{M}}{dt}$ se anula tornando \vec{M} uma constante para o referencial x',y',z', ou em outras palavras, se \vec{M} está rígidamente localizada em x',y',z' e este gira com relação a x,y,z, então \vec{M} também gira com a mesma velocidade angular para o referencial x,y,z.

A magnetização \vec{M} precessiona então em torno do campo \vec{H} com a freqüência w_{n} que é a freqüência de Larmor.

2.3 - Equações de Bloch

Bloch propôs um conjunto de equações para descrever o comportamento da magnetização de um grande número de spins em presença de um campo magnético em que se introduz à equação de movime<u>n</u> to da magnetização macroscópica (2.2.9) um termo que trata da relaxação da magnetização.

A magnetização passa a ser então descrita pelas equações de Bloch como:

$$\frac{M_x}{dt} = -\gamma (\vec{M} \times \vec{H})_x - \frac{M_x}{T_2}$$
(2.3.1)

$$\frac{dM_{y}}{dt} = -\gamma (\vec{M} \times \vec{H})_{y} - \frac{M_{y}}{T_{2}}$$
(2.3.2)

$$\frac{dM_z}{dt} = -\gamma (\vec{M} \times \vec{H})_z - \frac{M_z - M_o}{T_1}$$
(2.3.3)

Uma interpretação para T_1 e T_2 poderia ser: supondo que os spins estejam em ressonância com o campo magnético r.f. e que então cesse a excitação r.f., devido à interação dos fons com a rede, estes começariam a sair de fase uns com relação aos outros acabando por anular M_x e M_v , o que se processaria em um tempo Simultáneamente, alguns spins perderiam energia decaindo pa-Т, . ra um estado de menor energia e a magnetização acabaria por atingir o valor M_o , devido ao campo estático \vec{H}_o , o que se processaria em um tempo T_1 .

As equações de Bloch sãó a descrição matemática mais simples possível da ressonância magnética quando se considera a relaxação.

Em regime estacionário o sistema absorve energia do cam po r.f. e relaxa para a rede sem alterar as populações de cada es tado.

O campo r.f., oscilante na direção x, pode ser descrito como a soma de dois campos polarizados circularmente e em sen tidos opostos.

$$H_{rf} = H^+ + H^-$$
 (2.3.4)

onde

e

e

 $H^+ = H_1 \exp(-i\omega t)$ (2.3.5)

$$H^{-} = H_{1} \exp(i\omega t)$$
 (2.3.6)

Definindo-se ainda

$$M^+ = M_x + iM_y$$
 (2.3.7)

$$x^+ = \frac{M^+}{H^+} = x' + ix''$$
 (2.3.8)

e através de (2.3.7) substituindo-se (2.3.4) em (2.3.1),

(2.3.2) e (2.3.3) encontra-se M^+ e M_{π} dados por

$$M^{+} = \frac{w_{0}(H_{1}/H_{0})M_{z} e^{iwt}}{w_{0}-w-iT_{2}}$$
(2.3.9)

$$M_{z} = \frac{M_{o}[(w_{o}-w)^{2} + 1/T_{2}^{2}]}{(w_{o}-w)^{2} + 1/T_{2}^{2} + \gamma H_{1}^{2}T_{1}T_{2}}$$
(2.3.10)

Usando (2.3.5), (2.3.9) e (2.3.8) obtém-se:

$$\chi'' = \frac{\gamma T_2 M_0}{1 + (\gamma H_0 - \omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_{rf}^2 T_1 T_2}$$
(2.3.11)

$$\chi' = (\gamma H_0 - \omega) T_2 \chi''$$
 (2.3.12)

X' está em fase com H_{rf} e é chamada dispersão porque é responsável pela energia perdida pelo sistema de spins (5).

X" está defasada de 90° com H_{rf} e é chamada abso<u>r</u> ção porque é responsável pela energia a ser absorvida do campo H_{rf} (5.9), segundo a relação:

$$P = w X'' H_{rf}^2$$
 (2.3.13)

As curvas X' e X" fig. 2.3.1 são Lorentzianas quando $\gamma^2 H_{rf}^2 T_1 T_2 \ll 1$



fig. 2.3.1 Curvas de Absorção e Dispersão

A metade da largura do pico de absorção à meia altura pode ser calculada de (2.3.7) obtendo-se

$$\Delta H = \frac{1}{\gamma T_2}$$
(2.3.14)

2.4 - <u>Ressonância Paramagnética Eletrônica em Sistemas Metáli</u>-<u>licos</u>.

Os sistemas metálicos apresentam além dos íons localizados, elétrons de condução. O campo visto pelos íons passa a ser diferente do campo aplicado, devido à polarização dos elétrons de condução e abre-se também um novo caminho para a relaxação dos íons que pode se processar agora, via elétrons de condução. O diagrama de fluxo de energia (10) (fig. 2.4.1) ilustra os mecanismos relevantes de relaxação



fig. 2.4.1 - Diagrama de fluxo de energia

onde 8 é a taxa de relaxação definida como:

$$\delta = \frac{1}{T}$$

2.4.1 - Equação de Movimento para Ions Paramagnéticos em pre sença de Elétrons de Condução e Campo Magnético Externo.

(2.4.1)

Uma descrição fenomenológica da RPE em sistemas met<u>á</u> licos (ll) requer portanto um sistema de duas equações (2.4.2a e 2.4.2b) de Bloch acopladas; uma para o ion e outra para oselétrons de condução.

$$\frac{d\vec{M}_{i}}{dt} = -\gamma_{i} (\vec{M}_{i} \times \vec{H}_{i}) + \vec{R}_{i} (\vec{H}, \vec{M}_{i}, \vec{M}_{e}, \delta_{ie}, \delta_{ei}, \delta_{ir}, \delta_{er}) \qquad (2.4.2a)$$

$$\frac{dM_e}{dt} = -\gamma_e (\vec{M}_e \times \vec{H}_e) + \vec{R}_e (\vec{H}, \vec{M}_i, \vec{M}_e, \delta_{ie}, \delta_{ei}, \delta_{ir} \delta_{er})$$
(2.4.2b)

onde $\vec{R_i}$ e $\vec{R_e}$ são as parcelas que retratam o modelo de relaxação, e $\vec{H_i}$ e $\vec{H_e}$ são os campos que agem nos ions e elétrons respect<u>i</u> vamente.

Na aproximação do campo molecular

$$\vec{H}_{i} = \vec{H} + \lambda_{ie} \vec{M}_{e} + \lambda_{ii} \vec{M}_{i}$$
 (2.4.3a)

$$\vec{H}_{e} = \vec{H} + \lambda_{ei} \vec{M}_{i} + \lambda_{ee} \vec{M}_{e}$$
(2.4.3b)

onde

[.]м_

M_i

= magnetização dos ions magnéticos

 $\lambda_{ie} \vec{M}_{e}$ = campo molecular visto pelo ion devido aos elétrons de condução

 $\lambda_{ii} \vec{M}_i = \text{campo molecular visto pelo ion devido aos outros ions.}$ $\lambda_{ei} \vec{M}_i = \text{campo molecular visto pelo elétron devido aos ions.}$ $\lambda_{ee} \vec{M}_e = \text{campo molecular visto pelo elétron devido aos outros elétrons.}$

Giovannini (12) sugeriu a seguinte expressão para o termo de relaxação:

$$R_{i} = -(\delta_{ie}^{\dagger} + \delta_{ir}^{\dagger}) \vec{M}_{i} \times [\vec{M}_{i} \times (\vec{H} + \lambda \vec{M}_{e})] + \delta_{ei}^{\dagger} \vec{M}_{e} \times [\vec{M}_{e} \times (\vec{H} + \lambda \vec{M}_{i})] \quad (2.4.4a)$$

-13-

 $\vec{R}_{e} = -(\delta_{ei}^{\dagger} + \delta_{er}^{\dagger})\vec{M}_{e} \times [\vec{M}_{e} \times (\vec{H} + \lambda \vec{M}_{i})] + \delta_{ie}^{\dagger}\vec{M}_{i} \times [\vec{M}_{i} \times (\vec{H} + \lambda \vec{M}_{e})] \quad (2.4.4b)$ onde:

$$' = \frac{\delta}{M_{i,z}(H_{z} + \lambda M_{e,z})}$$
 (2.4.5)

e M_{i,z} é a magnetização dos fons na direção z. Análogamente para M_a.

Cottet et al. (11) usando o modelo de Giovannini nas equações (2.4.2) encontraram para a suscetibilidade transversal:

$$x^{+} = \frac{M_{i}^{+} + M_{e}^{+}}{H^{+}} = \frac{\eta_{i}(\varepsilon_{e} + \omega) + \eta_{e}(\varepsilon_{i} + \omega) + \eta_{i}\xi_{e} + \eta_{e}\xi_{i}}{(\omega + \varepsilon_{i})(\omega + \varepsilon_{e}) - \xi_{i}\xi_{e}}$$
(2.4.6)

onde

$$H^{+} = H_{x} + iH_{y}$$

$$\varepsilon_{i} = g_{i}\mu_{B}(H_{z} + \lambda M_{e,z}) - i(\delta_{ie} + \delta_{ir}) - i\delta_{ei} \chi_{e}$$

$$\eta_{i} = g_{i}\mu_{B}M_{i,z} - i(\delta_{ie} + \delta_{ir})\chi_{i} + i\delta_{ei} \chi_{e}$$

$$\mathbf{g}_{i} = \mathbf{g}_{i} \boldsymbol{\mu}_{B} \boldsymbol{\lambda} \boldsymbol{M}_{i,z} - i(\boldsymbol{\delta}_{ie} + \boldsymbol{\delta}_{ir}) \boldsymbol{\lambda} \boldsymbol{\chi}_{i} + i \boldsymbol{\delta}_{ei}$$

 $\eta_e, \epsilon_e \in \xi_e$ obedecem as mesmas relações acima substituindo-se os índices <u>i</u> por <u>e</u> e vice-versa.

^{*} A expressão (2.4.6) difere da proposta na ref. (11) nos termos $\eta_i \xi_e + \eta_e \xi_i$. Esta correção foi feita por A.P. Guimarães em notas não publicadas.

Os dois polos da equação (2.4.6) dados por

$$(w + \epsilon_i)(w + \epsilon_e) - g^i g^e = 0$$
 (2.4.7)

dão a ressonância dos íons e a dos elétrons.

A parte real de w dá a freqüência de ressonância, enquanto a parte imaginária dá a largura da linha de ressonância atr<u>a</u> vés do amortecimento de M.

Fazendo-se (11) as aproximações:

I) $\delta_{er} \gg \delta_{ie} + \delta_{ir}$ II) $(X^2 + Y)^{1/2} \approx X + Y/2X$ III) $M_e \approx Hx_e$

IV) $M_i \approx Hx_i$

encontra-se, desprezando-se o termo de 2ª ordem,

$$R_{e} \omega_{i} = \frac{g_{i} \mu_{B} H_{Z}}{\hbar} (1 + \lambda X_{e})$$
 (2.4.8)

A frequência de ressonância encontrada para o íon difere daquela encontrada para o íon livre (2.2.13) pelo termo $g_{i}\mu_{B}H_{z} \ M_{e}$, que é devido à contribuição que os elétrons de condução dão ao campo sentido pelo íon.

Pode-se encarar esta contribuição de outra forma equiv<u>a</u> lente: supõe-se que o campo que o íon sente devido aos elétrons de condução não muda mas sim o seu fator giromagnético g. O deslocamento do fator g é conhecido como g-shift, do qual trataremos na seção 2.4.2.

2.4.2 - Largura da Linha e g-shift

O fator g observado em sistemas metálicos é diferente daquele observado para um ion em um meio isolante pois o campo visto pelo ion passa a sofrer uma contribuição do campo devido à polarização dos elétrons de condução.

Tomando-se a equação (2.4.8) como

$$\omega = \omega_{\Delta} + \Delta u$$

e substituindo aqui (2.2.13) e (2.1.2) obtém-se

$$\Delta g = g_i \lambda \chi_e \qquad (2.4.10)$$

Esta relação, por depender da hipótese, ^δer^{>>δ}ie^{+δ}ir não pode tratar de sistemas em que ^δer ≤ ^δie - sistemas engarrafados.

Os efeitos que surgem quando o fator g ou a largura de linha não podem ser escritos sem se considerar os termos de rel<u>a</u> xação são chamados fatores dinâmicos.

Retomando a equação (2.4.7), Davidov e Shaltiel (13) supondo

encontraram

$$\Delta g = \frac{\delta_{er}^2}{(\lambda \gamma \chi_i H_o)^2 + (\delta_{er}^{+} \delta_{ei}^{-})^2} \Delta g_o$$

(2.4.11)

(2.4.9)

onde Δg_0 é o mesmo que o encontrado por Cottet *et al.* na eq. (2.4.10).

Observe-se que se $\delta_{er} \gg \delta_{ei} e \delta_{er} \gg \lambda_g \chi_i H, \Delta g$ torna-se Δg_0 .

Hasegawa (14) encontrou para a largura de linha AH

$$\Delta H = \Delta H_{o} \frac{(1+\lambda\gamma\chi_{i}H_{o}/\delta_{ei})^{2}(\delta_{er}/\delta_{ei}) + (\delta_{er}/\delta_{ei})^{2}}{(1+\delta_{er}/\delta_{ei})^{2} + (\lambda\gamma\chi_{i}H_{o}/\delta_{ei})^{2}} \qquad (2.4.12)$$

onde AH, é a relação de Korringa (8) dada por:

$$\Delta H_{o} = \frac{\pi}{\mu_{B}} \left(\frac{\Delta g_{o,i}}{g_{i}}\right)^{2} g_{i} K_{B}^{T} \qquad (2.4.13)$$

onde g_i é o fator g do ion, T é a temperatura absoluta e K_B é a constante de Boltzmann.

2.4.3 - Campo de Desmagnetização

Em sistemas de íons paramagnéticos concentrados torna-se necessário considerar a presença do campo de desmagnetização da amostra (15), que como um acréscimo ao campo visto pelo íon, pode deslocar o fator g.

O campo de desmagnetização (eq. 2.4.14) surge quando os momentos magnéticos de uma amostra, colocada num campo magnético, alinham-se paralelamente a este, de tal forma que na superfície da amostra surge uma concentração de monopolos magnéticos formando no conjunto um dipolo, cujo campo \vec{H}_D se opõe ao campo externo.

-17-

onde \overrightarrow{D} é o tensor de desmagnetização que depende da forma da amos tra.

A magnetização, desprezando-se a contribuição dos mome<u>n</u> tos não localizados dos elétrons de condução, pode ser aproximadamente descrita pela lei de Curie-Weiss

$$M = \frac{C}{T - T_{p}} \vec{H}$$
 (2.4.15)

(2.4.14)

onde C é a constante de Curie para cada amostra e T_p é a temperatura paramagnética da amostra.

Então de (2.4.14) e (2.4.15) encontra-se para sistemas isotrópicos, como é o caso das ligas metálicas em discussão neste trabalho

$$\vec{H}_{D} = -\frac{DC}{T-T_{p}}\vec{H}$$
 (2.4.16)

Se o surgimento de H_D for tomado como uma modificação, Δg_D no fator g pode-se escrever

$$g\mu_{B}(\vec{H}+\vec{H}_{D}) = (g+\Delta g_{D})\mu_{B}\vec{H}$$
 (2.4.17)

Substituindo (2.4.16) na equação acima tem-se:

$$Ag_{\rm D} = -g \frac{\rm DC}{\rm T-T_{\rm p}}$$
 (2.4.18)

Portanto o fator g , devido à presença de campo da de<u>s</u> magnetização H_n , passa a ser escrito como:

$$g_{ap} = g(1 - \frac{DC}{T - T_p})$$
 (2.4.19)

-18-

 $\vec{H}_{\rm D} = - \vec{D} \vec{M}$

No estudo das interações dos elétrons de condução de uma amostra, a contribuição Δg_D é indesejável, por isto o valor observado g_{ap} é extrapolado para T $\rightarrow \infty$ o que revela um Δg devido às interações eletrônicas apenas. Este processo de extrapolação foi utilizado por Davidov e Shaltiel (26), anteriormente.

2.4.4 - Forma da linha RPE em sistemas metálicos

A expressão para a suscetibilidade transversal de sistemas metálicos (eq. 2.4.6) obtida por Cottet *et al.* (11), através da relação da potência absorvida pelo sistema de spins

$$P = w \chi'' H_{rf}^2$$
 (2.4.20)

onde X" é a parte real de X⁺ (eq. 2.4.6), dá uma descrição bem rigorosa, como visto na seção (2.4), da forma da linha de absorção de potência do campo de r.f. .

A utilização desta expressão, no entanto, torna-se na prática, inviável devido à sua complexidade.

Feher e Kip (16) estudaram a forma da linha da ressonância eletrônica de sistemas iônicos, segundo a teoria de difusão de elétrons de Dyson (17) e encontraram para a potência que os ions absorvem do campo oscilante a expressão:

$$P = \frac{\omega H_{rf}}{8} (\delta A) T_{z} \frac{1 + T_{2} (\omega - \omega_{o})}{\{1 + T_{2}^{2} (\omega - \omega_{o})^{2}\}^{2}}$$
(2.4.21)

onde 🛯 🗛 é o "skin depth" da amostra

A é a área da superfície

T₂ é o tempo de relaxação transversal.

A equação (2.4.21) é aproximadamente uma soma da curva de absorção X" com a de dispersão X' dadas pelas equações (2.3.11) e (2.3.12), onde se toma $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \ll 1$.

No presente trabalho toma-se uma combinação linear de X' e X" como forma de linha de RPE. A forma de linha de absorção para sistemas metálicos será dada então por:

$$f(x) = cX' + X''$$
 (2.4.22)

onde

 $\mathbf{x} = (\mathbf{\gamma}\mathbf{H} - \mathbf{w}_0)\mathbf{T}_2.$

c = fator de mistura entre as curvas de absorção e di<u>s</u> persão.

 w_{o} = a freqüência angular da microonda.

Como os espectrômetros de RPE trabalham, em geral, com as derivadas do sinal de entrada, a função de ajuste será então a derivada primeira de (2.4.22).

O ajuste das curvas é feito por computador pelo método de mínimos quadrados. O programa LO8 faz um ajuste inicial tomando os pontos de máximo e mínimo experimentais, segundo o método gráfico de Taylor (18) e a partir daí chega ao resultado de melhor ajuste pelo método de mínimos quadrados. Como principais dados de saída têm-se a largura da linha e o centro da linha.

2.5 - Flutuação de Valência

Alguns tipos de átomos podem apresentar-se num mesmo composto em dois ou mais estados de valência. Existem no entanto duas maneiras bem distintas de fazê-lo:

No primeiro caso, tem-se un composto em que distinguem-se sítios de diferentes configurações cristalinas. Em cada sítio diferente tem-se o átomo em questão num diferente estado de valência. Por estarem os átomos que se apresentam em mais de um e<u>s</u> tado de valência espacialmente agrupados de forma a ficarem juntos àqueles de mesma valência, dá-se a este caso o nome de valência mi<u>s</u> ta espacial. Por exemplo Fe_3O_4 que é uma associação de sítios FeO com sítios Fe_2O_3 .

No segundo caso o composto é cristalinamente uniforme, não existindo portanto um sítio de configuração cristalina difere<u>n</u> te dos outros. Neste composto existem, no entanto, átomos que se apresentam ora num estado de valência ora noutro. Diz-se então que estes átomos apresentam flutuação de valência. Analogamente ao pr<u>i</u> meiro caso, à este último é dado o nome de valência mista temporal. Por exemplo no composto EuRhPt que será estudado neste trabalho, o Eu apresenta as valências +2 e +3. Outras Terras Raras como Ce, Pr, Sm, Tb, Tm e Yb também podem apresentar flutuação de valência. A flutuação de valência tem sido estudada através de várias técnicas cujos resultados quando comparados revelam a presença deste fenômeno, estabelecendo limites para a frequência com que oco<u>r</u> re a flutuação.

Uma medida cujo tempo característico seja relativamente longo comparado à freqüência de flutuação, como é o caso da resistividade elétrica, calor específico, medida do parâmetro de rede, suscetibilidade magnética e efeito Mössbauer, revela um valor intermediário ao dos casos extremos, por exemplo para os casos em que a valência seja +2 ou +3.

Por outro lado, uma técnica como espectroscopia de fotoemissão por raios-x (XPS) ou espectroscopia eletrônica para análises químicas (ESCA) pode dar um quadro instantâneo das configurações iônicas onde se revelam os dois estados de valência.

Holland (28) propõe que a medida da seção de choque para espalhamento de neutrons revele diretamente a freqüência da flutuação de valência.

BAUMINGER *et al.* (20) através da espectroscopia Mössbauer em ligas de Eu Rh_{2-x} Pt_x (0.125 $\leq x \leq 1$) encontraram linhas cujo deslocamento isomérico não correspondia nem ao Eu⁺³ nem ao Eu⁺² mas que tinha valores intermediários. Isto foi interpretado em te<u>r</u> mos de uma flutuação rápida ($\mathbf{r} < 4 \times 10^{-11}$ s) entre as configurações 4f⁶(Eu⁺³) e 4f⁷(Eu⁺²). O Eu no composto Eu Pt₂ tem valência +2, no composto Eu Rh₂ tem valência +3 e em composto Eu(Rh_{1-x} Pt_x)₂ onde (0 < x < 1) pode flutuar entre valores de valência +2 e +3.

-22-

Modelo Fenomenológico

Menezes *et al.* (27) propuseram um modelo no qual a blindagem de carga é o elo que permite relacionar a estrutura de banda de compostos intermetálicos de Eu com a estabilidade das configurações Eu^{+2} e Eu^{+3} ou mesmo com um regime de flutuação.

Este modelo, apesar de considerar somente um átomo de Eu dissolvido num metal cuja estrutura de banda é do tipo s'ou d, têm-se mostrado válido na explicação qualitativa do comportamento da valência do Eu em muitos compostos concentrados.

Supondo que numa matriz metálica os átomos de Eu apresentam a configuração de valência $4f^7$, calcula-se sua energia \mathfrak{e}_7 para esta configuração, assim como as energias \mathfrak{e}_6 e $\tilde{\mathfrak{e}}_6$ para os casos em que o Eu é puramente iônico ($4f^6$) e o caso em que a configuração do Eu envolve sete elétrons sendo seis do tipo 4f e um de condução, respectivamente.

O fato de \tilde{e}_6 diminuir à medida em que aumenta o número de elétrons de blindagem no sítio do Európio surgem três situações distintas esquematizadas na figura 2.5.1 onde admite-se que os níveis apresentam uma largura natural.

0 Eu estabilizar-se-á na configuração:

4f⁷, se $\mathbf{e}_7 < \mathbf{\tilde{e}}_6$ sem que haja superposição dos níveis de energia (fig. 2.5.la).

4f⁶, se $\tilde{\epsilon}_6 < \epsilon_7$ sem que haja superposição dos níveis de energia (fig. 2.5.lc).

-24εZ TTTTTi []][]]]] eg | Е ϵ_{e} /////// 1771. €,⊭ È Posições relativas da energia do estado 4f⁶ Fig. 2.5.1 em função do empilhamento de carga no sítio do Eu+2.

onde 0 < x < 1, se houver superposição dos níveis de energia (fig. 2.5.1b), neste caso o Eu pode estar no estado 4f⁷ ou 4f⁶ sem que altere sua energia e então ele passa a apresentar-se ou como Eu⁺² ou como Eu⁺³ ou numa média temporal como Eu^{2+x}.

4f^{6+x}

3. AMOSTRAS

Na classificação periódica dos elementos, na série das Terras Raras, o Eu com número atômico 63 aparece seguido pelo Gd com número atômico 64.

-26-

É sabido que enquanto o Eu e algumas outras Terras Raras apresentam flutuação de valência, o Gd é extremamente estável na configuração $4f^7$, sendo portanto trivalente positivo.

Isto sugere que a estrutura de banda de uma liga intermetálica, onde o Eu se apresenta no estado Eu⁺⁺⁺, seja muito semelhante àquela da liga acima onde se substituem porém os átomos de Eu por átomos de Gd. Foram então preparadas para cada liga de Eu uma correspondente de Gd para que se pudesse na medida do po<u>s</u> sível estabelecer um paralelo Eu-Gd que fornecesse alguma informação sobre a flutuação de valência do Eu.

Neste trabalho são analisadas dez amostras, sendo metade pertencente à serie $Eu(Rh_{1-x}Pt_x)_2$ e a outra metade relativa à série $Gd(Rh_{1-x}Pt_x)_2$. Onde x = 0, 1/2, 1, 3/2 e 2.

Todas elas são portanto amostras concentradas a 33.33% de Eu ou Gd.

3.1 - Compostos intermetálicos $Eu(Rh_{1-x}Pt_x)_2 e Gd(Rh_{1-x}Pt_x)_2$

Os compostos $Eu(Rh_{1-x}Pt_x)_2$ e $Gd(Rh_{1-x}Pt_x)_2$ (19) são fases Laves cúbicos com estrutura C15 do grupo espacial O_h^7 -Fd3m com 8 fórmulas por célula unitária (fig. 3.1.1).



-27-

fig. 3.1.1 - Célula unitária dos compostos fase Laves cúbicos

3.2 - Preparação dos compostos $Eu(Rh_{1-x}Pt_x)_2$

As amostras de $Eu(Rh_{1-x}Pt_x)_2$ foram preparadas por "sinterização em fase líquida" (3) técnica que consiste em aquecer Rh e Pt em pó, cujos pontos de fusão são 1960^oC e 1769^oC respectivamente, em presença de Eu que tem uma temperatura de fusão de 830^oC. Os metais puros foram, para este fim, encapsulados em um tubo de tântalo selado em atmosfera de Argônio, e depois aquecidos a 1100^oC durante 50 horas. As amostras foram preparadas por A.P. Guimarães no laboratório de Teschnische Hochschule Darmstadt.

3.3 - Preparação dos compostos $Gd(Rh_{1-x}Pt_x)_2$

As cinco ligas da série Gd foram preparadas fundindo-se

porções estequiométricas de Gd, Rh e Pt em atmosfera neutra de Argônio (Ar) em forno de arco.

Uma sexta liga de GdRhPt foi preparada para comparar a qualidade das amostras GdPt₂, GdRh_{0.5}Pt_{1.5} e GdRhPt, com a das amostras GdRhPt, GdRh_{1.5}Pt_{0.5} e GdRh₂ que foram preparadas com Rh de diferentes procedências mas igual pureza (99,99%).

<u>Detalhes de Fabricação</u>

O Rh por estar inicialmente pulverizado foi fundido, nu ma etapa prévia, sozinho, formando pequenas esferas achatadas no to po e na base. Isto porque o arco através do Ar produz um vento que dispersa o pó resultando numa perda parcial de Rh em pó. Cada vez que o forno foi aberto, o ar foi removido por uma série de três evacuações seguidas de inserções de Ar. O Gd em lingote foi limado para eliminar a camada superficial de óxido. Uma prime<u>i</u> ra fusão de Gd, Rh e Pt foi feita em 20 segundos, dispondo-se os pedaços de cada elemento de forma a estarem o mais próximo possível um dos outros. Ainda para se obter boa homogenização de amostra, esta foi colocada com o topo para baixo, efetuando-se uma segunda fusão de 20 segundos. As amostras depois de preparadas apresentavam-se brilhantes e bem uniformes.

2.4 - Caracterização por raios-X

A espectrografia de raios x, teve neste trabalho um duplo papel na análise das amostras.

-28-

Diagramas de pó em difratômetro de raios-x puderam infor mar:

I) Qualidade de cristalização, através do formato dos picos

de difração, pois picos simétricos e bem definidos revelam uma boa cristalização.

II) Parâmetros de rede, através da posição dos picos.

A fig. 3.4.l representa a projeção de uma rede cristalina cúbica.



fig. 3.4.1 - Reflexão dos raios-x por uma rede cristalina

. Várias famílias de planos (h,k,l) podem ser tomadas ne<u>s</u> ta rede sendo que a distância interplanar de cada família é dada por:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + h^2 + \ell^2}}$$

(3.4.1)

onde a é o parâmetro da rede, ou seja, a maior distância inter-

planar.

Um feixe de raios-x sofrerá difração pelas famílias de planos e apresentará um pico de intensidade numa dada direção quando os feixes difratados pelos vários planos de uma família apresentarem uma interferência construtiva. Condição esta, dada pela lei de Bragg.

onde

n = 1, 2, ... $\lambda = comprimento de onda da radiação$

20 = angulo formado pelo raio incidente e o refratado.

(3.4.2)

х

Existem, no entanto, erros intrínsicos ao processo de medida que mudam o valor de a para cada direção de difração.



fig. 3.4.2 - Fonte de erros na medição do parâmetro a

A fig. 3.4.2 mostra um capilar contendo pó de amostra sendo irradiada. A região achuriada é a única a ser atingida pelo feixe. O resto da amostra é irradiado por feixes vindos da região achuriada dando portanto um ruído de fundo. Devido à absorção da amostra, o centro da linha aparece mais ou menos deslocado da pos<u>i</u> ção 20, dependendo de 20 ser menor ou maior respectivamente. P<u>a</u> ra 20 = π não há erro devido à absorção.

Os parâmetros de rede <u>a</u> calculadas para cada linha, quando graficados contra a função de Taylor, Nelson, Sinclair e Riley (22) dada por

$$f(\theta) = \frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right)$$
(3.4.3)

resultam numa reta cujo prolongamento pode revelar o valor de <u>a</u> para $\theta = \pi/2$.

Foi feito um programa FORTRAN em que os dados de entrada: (h,k,4) e 20 através das relações (3.4.1) e (3.4.2) fornecem valores de <u>a</u> que graficados contra a função f(0) da eq. (3.4.3) permitem encontrar uma reta pelo método dos mínimos quadrados, cuja extrapolação para 20 = π resulta no melhor valor de <u>a</u>.

3.5 - Tratamento térmico

A análise das amostras, pela técnica de difração de raios-x, revelou uma boa cristalização para a série $Gd(Rh_{1-x}Pt_x)_2$ enquanto a série Eu(Rh_{1-x}Pt_x)₂ apresentou má cristalização nas amostras: EuPt₂, EuRh_{0.5}Pt_{1.5} e EuRhPt. Isto ocorreu provàvel-

-31-

mente, devido à diferença de temperaturas em que se prepararam as séries Gd e Eu.

As amostras que apresentavam má cristalização foram envo<u>l</u> vidas por uma cápsula de tântalo (Ta) e colocadas na atmosfera inerte de Ar em um tubo de quartzo para serem então aquecidas à 800⁰C durante 24 hs.

Novos espectros de raios-x revelaram uma sensível melhora na cristalização. Por exemplo fig. 3.5.1.



EuPt₂ antes do recozimento



EuPt, após o recozimento

3.6 - Resultados

Na tabela 3.6.1, relacionam-se os valores^{*} encontrados para os parâmetros de rede

	Pt ₂	Rh _{0.5} Pt _{1.5}	Rh Pt	Rh _{0.5} Pt _{0.5}	Rh2
Eu	7.70	7.71	7.72	7.57	7.53
Ey (20)	7,73				7:53
Gd	7.63	7,61	757	7.54	7.51
Gd (19)	7.637		·		7.54

Tab. 3.6.1 - Parâmetros de rede

Os parâmetros de rede de algumas ligas envolvidas neste trabalho já haviam sido medidas e seus resultados aparecem abaixo dos resultados encontrados neste trabalho na tabela 3.6.1 acompanhadas da respectiva referência.

Fazendo-se o gráfico do parâmetro <u>a</u> contra a composição (fig. 3.6.1) observa-se que a série Gd obedece a lei de Vegard(21),

* A incerteza das medidas dos parâmetros de rede é de ± 0,01Å
 ** As duas amostras de GdRhPt apresentaram o mesmo parâmetro de rede.



pois aí o parâmetro <u>a</u> muda em função das mudanças dos raios atôm<u>i</u> cos, o que ocorre quando se substitui um tipo de átomo por outro.

Os parâmetros de rede da série $Eu(Rh_{1-x}Pt_x)_2$ diferentemente dos da série $Gd(Rh_{1-x}Pt_x)_2$ não se distribuem linearmente. Se o Eu apresentasse ao longo de sua série uma valência constante, d<u>e</u> ver-se-ia esperar, a exemplo da série Gd, que os parâmetros de rede das ligas de Eu se dispusessem linearmente seguindo a lei de Vegard. No caso da valência do Eu ser sempre +2, a distribuição linear esperada seria uma reta paralela à descrita pela série Gd que contivesse o ponto relativo à amostra $EuPt_2$, onde o Eu tem valência +2. Esta reta aparece tracejada na fig. 3.6.1.

Os resultados representados na fig. 3.6.1 estão em razo<u>á</u> vel acordo com os obtidos por Bauminger *et al.* (24) através de cálculos que envolvem as probabilidades do Eu estar nos estados Eu⁺² e Eu⁺³ onde a energia de excitação de um elétron 4f do Eu é t<u>o</u> mada como função de x. Desta forma o comportamento dos parâmetros de rede da série Eu(Rh_{1-x}Pt_x)₂ evidencia a flutuação de valência do Eu.

4. OBTENÇÃO DE DADOS

Colocando-se uma amostra entre os polos de um eletroimã cujo campo varia lentamente de um dado valor inicial até um valor final pré-estipulado, muda-se também lentamente a frequência de precessão dos momentos magnéticos da amostra (eq. 2.2.13). Um cam po de microondas de frequência constante colocado perpendicularmente ao campo do eletroimã fornecerá energia de uma forma ressonante quando a frequência de Larmor da amostra coincidir com a frequência do campo de microondas.

Medindo-se a energia absorvida do campo de microondas para cada valor do campo do eletroimã têm-se um espectro RPE.

4.1 - Instrumentação da Ressonância Paramagnética Eletrônica

As medidas RPE foram feitas através de um espectrômetro Varian E-9, onde uma fonte estabilizada de corrente alimenta um eletroimã com nove polegadas de polo.

Uma "ponta" Hall fixada em um dos polos do eletroimã informa o valor do campo magnético para o registrador gráfico, para a fonte de corrente e para um computador Varian 6201 com 8K de memória também acoplado ao sistema.

O gerador de microondas usado foi um klystron modelo E-101 capaz de oscilar na banda X entre 8.5 GH_z e 9.8 GH_z . As microondas são conduzidas do gerador até o T híbrido através de um guia de ondas de dimensões apropriadas. O T híbrido des-



Diagrama de Bloco do Espectrômetro de RPE

via as ondas para a cavidade. A cavidade tendo seus modos de ressonância na região da banda X pode então acumular energia eletromagnética proveniente do klystron, até um limite dado pelo seu fator de qualidade Q (23).

Junto aos polos do eletroímã é montado também um sistema de bobinas moduladoras do campo, cuja finalidade é melhorar a rel<u>a</u> ção sinal-ruído através de sintonização do sinal que chega ao detetor com a frequência de modulação.

Acumulando-se os espectros na memória do computador VARIAN 6201 pode-se também eliminar o ruído tomando-se a soma de várias medições. Além disto, o computador converteu os espectros em pares de ordenadas e abcissas perfurados em fita de papel que f<u>o</u> ram posteriormente convertidas em fitas magnéticas para serem fina<u>l</u> mente processadas pelo programa LO8 em um computador de maior cap<u>a</u> cidade de memória.

4.2 - Contrôle de Temperatura e Montagem de Amostras

-39-

O contrôle de temperatura das amostras foi feito através de um criostato projetado e construído (fig. 4.2.1) no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - RJ. Dele um termopar cobre-constantan situado próximo a amostra e em bom contato térmico com esta, fornece para uma fonte controladora de tensão MTC-3 Elscint, a le<u>i</u> tura da temperatura. O controlador de tensão admite um ajuste da ordem de μV o que possibilita um contrôle de temperatura com déc<u>i</u> mos de grau de precisão. Quando se atinge a temperatura desejada, o controlador fornece a uma resistência de NiCr situada no dedo fino do criostato uma potência que compensa aquela retirada em forma de calor pelo N₂ líquido.

A referência para o termopar foi o N₂ líquido e a conversão foi feita segundo a referência (31).

Montagem da amostra

A amostra foi pulverizada sob graxa de silicone com um duplo propósito:

I) evitar o contacto da amostra pulverizada com o ar.
II) possibilitar a adesão da amostra com o dedo frio de cobre.

4.3 - Calibração do Campo Magnético

O campo magnético foi calibrado com auxílio de um Gaussímetro NMR SYSTRON DONNER modelo 3193 determinando-se o valor do campo no centro do intervalo de varredura e o tamanho deste in-



fig. 4.2.1 Criostato

tervalo.

O DPPH por apresentar uma linha intensa e estreita e ainda um fator g bem conhecido ($g_{\rm DPPH} = 2.00365$), introduzido rente à parede externa do tubo de quartzo da fig. 4.2.1., deu uma boa referência para a freqüência.

4.4 - Resultados

Tomando-se as larguras de linha dos espectros RPE para as séries Eu e Gd em diversas temperaturas foram obtidas as fig. 4.4.1 e 4.4.2, respectivamente. Como estes resultados serão interpretados em termos de $\frac{d\Delta H}{dt}$ as curvas de cada série foram deslocadas na direção de ΔH para evitar a superposição de várias delas.

En ambas as séries observam-se regiões de temperatura onde $\frac{d\Delta H}{dT}$ é constante. Nestas regiões é válida a relação de Korringa.

Na Tabela 4.4.1 estão relacionados os coeficientes angulares das regiões lineares de cada amostra.

•	Pt ₂	Rh _{0.5} Pt _{1.5}	Rh Pt	Rh ₁₅ Pt _{0.5}	Rh ₂
Eu	19.8	16,1	3.4	0.6	
Gď	4,4	9,1	9,5	5.2	2.7

tab. 4.4.1 Inclinação dAH/dT para as séries $Eu(Rh_{1-x}Pt_x)_2 e$ $Gd(Rh_{1-x}Pt_x)_2$. No gráfico da fig. 4.4.3 estão representados os resultados da tabela 4.4.1.

Tomando-se os centros de linhas, fornecidos pelos programas LO8 e com a referência do DPPH determinou-se g para cada temperatura de cada amostra.

Extrapolando-se o valor de g para $T \rightarrow \infty$ a fim de se eliminar os efeitos do campo de desmagnetização conforme descrito na seção 2.4.5, obteve-se através do programa GEXTRA, que ajusta os d<u>a</u> dos experimentais segundo a função $g = g_0(1 + \frac{A}{T-T_p})$ pelo método dos mínimos quadrados

 $g_{\rm EuPt_2} = 1.987 \pm 0.01$

 $g_{\rm EuRhPt} = 1.981 \pm 0.01$

 $g_{\text{EuRh}_{1.5}\text{Pt}_{0.5}} = 1.999 \pm 0.01$

Para as demais amostras o programa de ajuste não convergiu. Isto pode ter ocorrido devido ao fato da função de ajuste que é baseada na lei de Curie-Weiss não ter sido uma boa descrição para o campo de desmagnetização dos compostos intermetálicos em questão. Medidas de suscetibilidade magnética à várias temperaturas poderiam evidenciar o comportamento do campo de desmagnetização com a variação da temperatura, sugerindo desta forma uma função de ajuste mais adequada.







5. DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

Dada a semelhança da configuração eletrônica do átomo de Gd com a do átomo de Eu, é de se esperar que a estrutura eletrônica dos compostos de um e outro elemento sejam muito parecidas. No entanto, a fig. 4.3.3 mostra um comportamento bem diferente das taxas dAHdT das duas séries de compostos em questão.

-46-

A diferença fundamental que existe entre os compostos de Gd e os de Eu está no fato que nestes últimos está presente a fl<u>u</u> tuação de valência. Acredita-se então que a explicação do contraste entre as curvas da fig. 4.3.3 está íntimamente ligada ao fenômeno de flutuação de valência.

Observa-se na fig. 4.3.3 que a série dos compostos de Gd apresenta um aumento seguido de uma diminuição da taxa dAH/dT. Isto foi interpretado como um aumento seguido de uma diminuição da taxa de relaxação elétron-rede δ_{er} , onde o fenômeno responsável por e<u>s</u> ta variação de taxa de relaxação é o gradual aumento na concentração de centros espalhadores numa rede inicialmente homogênea. Um máximo desengarrafamento deve ocorrer na situação de máxima desordem na rede. Continuando a série, depois que se passa do ponto em que se tem um átomo de Rh para cada átomo de Pt, a desordem da rede passa a diminuir e também a taxa de relaxação elétron-rede que ati<u>n</u> ge um mínimo quando se chega ao fim da série.

Apesar da expressão de 4H (eq. 2.4.12) ter sido calculada para sistemas diluidos, uma tentativa de descrição do fator de desordem da rede como o responsável pela mudança em dAH/dT em siste mas concentrados, pode ser feita tomando-se a derivada em T da equação 2.4.12, dada pela equação 5.1

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \frac{\pi}{\mu_{B}} \left(\frac{\Delta g_{i}}{g_{i}}\right)^{2} g_{i} K_{B} \frac{\left(1 + \lambda \gamma \chi_{i} H_{o} / \delta_{ei}\right) \left(\delta_{er} / \delta_{ei}\right) + \left(\delta_{er} / \delta_{ei}\right)^{2}}{\left(1 + \delta_{er} / \delta_{ei}\right)^{2} + \left(\lambda \gamma \chi_{i} H_{o} / \delta_{ei}\right)^{2}}$$
(5.1)

Para se analisar o comportamento de $\frac{d^2 \Delta H}{dTd(\delta_{er}/\delta_{ei})}$ em casos

em que $(\Delta g_i)^2$ varia muito pouco no intervalo de variação de x, toma-se $\lambda \gamma \chi_i H_o / \delta ei << 1$ que também é uma aproximação válida para sistemas diluidos mas que suporemos válida ainda em nossos sistemas. Então a equação 5.1 pode ser escrita como

$$f(y) = K \frac{y}{y+1}$$
 (5.2)

onde

$$y = \delta_{er} / \delta_{ei}$$
$$K = \frac{\pi}{\mu_{B}} \left(\frac{\Delta g_{i}}{g_{i}}\right)^{2} g_{i} K_{B}$$

Tomando-se a derivada da equação 5.2 com relação a y vem:

$$\frac{df(y)}{dy} = \frac{K}{(y+1)^2} , \qquad (5.3)$$

que é sempre positiva. Portanto, respeitadas as condições acima, um aumento de δ_{er}/δ_{ei} faz com que d Δ H/dT aumente também, ou equ<u>i</u> valentemente, diminuindo-se o grau de engarrafamento de um sistema aumenta-se a taxa d Δ H/dT.

Supondo que nos extremos da série Gd, por estarem os elétrons em redes regulares sem impurezas, o grau de engarrafamento é o mesmo, ou seja, a relação $\delta_{\rm er}/\delta_{\rm ei}$ não se altera, o fato dos extremos da série apresentarem valores de $d\Delta H/dt$ bem próximos, s<u>u</u> gere que

$$(\Delta g_{\text{GdPt}_2})^2 \cong (\Delta g_{\text{GdRh}_2})^2$$

Isto está em completo acordo com os resultados encontrados por Davidov e Shaltel (26).

O comportamento da série dos compostos de Eu quando comparado ao da série dos compostos de Gd sugere que devem haver no primeiro caso, outros mecanismos que se sobrepõem e dominam o efeito da desordem da rede cristalina. Desta forma a flutuação de valência poderia estar se refletindo indiretamente através de mudanças na estrutura eletrônica que acompanha este fenômeno e/ou diretamente nos mecanismos de relaxação (ô_{er} e/ou ô_{ei}). Assim sendo poder-se-ia pensar em termos de uma queda da suscetibilidade magnética eletrôni-X, ao longo da série, ou em termos de um sistema que contrariaca mente ao caso do Gd estaria desengarrafado. Uma queda de X_ implica numa queda de Ag, que por sua vez implica numa queda de dAH/dT, assim como uma queda da suscetibilidade magnética do ion X, , o que foi experimentalmente observado por Bauminger et a/. $(20)^{\circ}$ poderia em sistemas desengarrafados implicar também num decréscimo de caso a equação (5.1) e a aproximação $\lambda\gamma\chi_{iH_0}/\delta_{ei} \ll 1$ posd∆H/dT sam, dentro de uma certa tolerância, descrever ainda o sistema de compostos de Eu, pois retomando-se a equação (5.1) em termos de polinômios em X, poder-se-ia escrever

$$\frac{d\Delta H}{dT} = K \frac{Ax_{i}^{2} + Bx_{i} + C}{A'x_{i}^{2} + C'}$$
(5.4)

onde

$$A = (\lambda \gamma H/\delta_{ei})^2 \delta_{er}/\delta_{ei}; \quad B = 2\lambda \gamma H_0 \delta_{er}/\delta_{ei})^2; \quad (\delta_{er}/\delta_{ei})^2; \quad$$

Tomando-se os termos dominantes do numerador e do denominador da equação (5.4), para que a taxa $d\Delta H/dT$ diminua quando x_i . diminui tem-se a condição

$$A > A'$$
 ou

$$\delta_{er} > \delta_{ei}$$

Isto quer dizer que respeitando-se as condições acima, se o sistema for desengarrafado, um decréscimo de x_i implica num decréscimo da taxa d Δ H/dT.

A queda da suscetibilidade eletrônica X_e poderia ser por sua vez entendida de três formas diferentes; ou tem-se ao longo da série uma deformação da estrutura de banda acompanhada de um deslocamento do nível de Fermi que resulte numa diminuição da densidade de estados no nível de Fermi, ou tem-se uma deformação da estrutura de banda que ao longo da série aumenta o carater <u>s</u> dos elétrons no nível de Fermi que passariam então a blindar os caroços paramagnéticos Eu⁺² de uma distância maior, ou tem-se ainda um mecanismo de blindagem dos caroços Eu⁺³ que resulte numa queda da densidade eletrônica no sítio do Eu⁺².

Os resultados encontrados para alguns fatores g neste tr<u>a</u> balho, ainda que vinculados a uma grande barra de erro dentro da qual poder-se-iam até mesmo inverter as conclusões abaixo, sugerem um g-shift negativo para o composto $EuPt_2$ e um g-shift positivo para o composto $EuRh_{1.5}Pt_{0.5}$. Isto (29) vem reforçar a hipótese de que esteja havendo ao longo da série uma diminuição da suscetib<u>i</u> lidade eletrônica X_e através de um gradual aumento do carater <u>s</u> dos elétrons responsáveis pela relaxação dos íons paramagnéticos.

-50-

REFERÊNCIAS

-51-

- (1) Vainshtein E.E., Bloklin S.M. and Paderno Yu B., X-Ray Spectral Investigation of Samarium Hexaboride, Sov.Phys.Sol. State <u>6</u> (1965) 2318.
- (2) Cohen R.L., Eibschütz M. and West K.W., Electronic and Magnetic Structure of SmB₆, Phys.Rev.Lett. <u>24</u> (1970) 382.
- (3) Wohlleben D.K. and Coles B.R., Formation of Local Magnetic Moments in Metals: Experimental Results and Phenomenology, Magnetic Properties of Metallic Alloys, editor Harry Suhl, Academic Press (1973) p.3.
- (4) Varma C.M., Mixed-Valence Compounds, Rev.Mod.Phys. <u>48</u> (1976)
 219.
- (5) Pake O.E. e Estle T.L., The Physical Principles of Electron Paramagnetic Resonances, 2a. edição, W.A. Benjamin Inc. (1973) 6, 37.
- (6) Davidov S., Quantum Mechanics, Pergamon Press (1968), 49.
- (7) H. Goldstein, Classical Mechanics, Addison-Wesley-Reading Mass. 1951, p. 168.
- (8) Korringa J., Physica <u>26</u>, 601 (1950).
- (9) Slichter C.P., Principles of Magnetic Resonance Harper & Row Publishers, N.Y. (1963) 32.

- (10) Orbach M., Peter M. and Shaltiel D., The Magnetic Resonance of Dilute Magnetic Alloys, Archives des Sciences <u>27</u>(1974), 141.
- (11) Cottet H., Donze P., Dupraz J., Giovannini B. and Peter M., Magnetic Susceptibility and EPR Study of Rare-Earth Diluted in LaRu₂, Z. Angew, Phys., <u>24</u> (1968), 249.
- (12) Giovannini B., Phys. Rev.Lett. <u>26A</u> (1967), 80.
- (13) Davidov D., and Shaltiel D., Phys.Rev.Lett. <u>21</u> (1968) 1752.
- (14) Hasegawa H., Progr. Theoret. Phys., <u>21</u> 483 (1959).
- (15) Kittel C., Introduction to Solid State Physics, 4a. edição. John Wiley & Sons, Inc.
- (16) Feher G., and Kip A.F., Phys.Rev., <u>98</u>, 337 (1954)
- (17) Dyson F.J., Phys.Rev. <u>98</u> (1955) 2, 349.
- (18) Taylor, R.H., PhD Thesis (1968).
- (19) Compton V.B. and Matthias B.T., Laves Phase Compounds of Rare Earth and of Hafnium with Noble Metals, Acta Cryst. <u>12</u> (1959) 625.
- (20) Bauminger G.R., Felner I., Froinolich D., Levron D., Nowik I., Ofer S. and Yanovsky R., Mössbauer Effects Studies of Inter configuration fluctuation in Metallic Rare Earth Compounds, J. Physique C6-61 (1974).

- (21) Westrook J.H., Intermetallic Compounds, la. edição John Wiley & Sons Inc. (1967), 101.
- (22) Azároff L.V. and Buerger M.J., The Powder method in X-Ray Crystallography, McGraw-Hill (1958), 238.
- (23) Jackson J. David, Classical Electrodynamics, John Wiley Sons,
 4a. edição, 256 (1965).
- (24) Bauminger E.R., Felner I., Levron D., Nowik I. and Ofer S., Dependence of Interconfiguration Excitation Energies on Local Environment, Composition and Temperature in Eu A_{2-x} B_x compounds, Solid State Communications, <u>18</u>, 1073 (1976).
- (25) Taylor R.H., Coles B.R., Electron Spin Resonance Studies of the On set of Magnetic Order in Intermetallic Compounds, J. Phys. F: Metal Phys. <u>5</u> (1975), 121.
- (26) Davidov D. and Shaltiel D., Relation between the g shift and Hyperfine Fields in Intermetallic Compounds, Phys.Rev. <u>169</u>, 2 (1968), 329.
- (27) Menezes O.L.T., Troper A., Lederer P. and Gomes A.A., Valence Fluctuation in Eu Compounds: Role of Charge Screening, Phys.Rev. <u>B17</u>, 4 (1978), 1997.
- (28) Holland-Moritz E., Magnetische Neutronenstreuexperiment zum Relaxationsverhalten von Zwischenvalenten Seltenen-Erd-Verbindungen Spezielle Berichtz Der Kernforschungsanlage Jülich, Nr <u>14</u> (1978).

(29) Peter M., Dupraz J. and Cottet H., Electron Paramagnetic Resonance Studies of Ions in Metals, Hev. Physica Acta <u>40</u> (1967) 301.

(30) Elliott, Rare Earth Research III.

(31) Cryogenics, March (1961).