

RESSONANCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA DO ION Gd^{3+} , EM MATRIZES METÁLICAS DE ESTRUTURA CRISTALINA HEXAGONAL, $LaNi_{5-x}M_x$, ONDE $M = Pd, Pt, Al$.

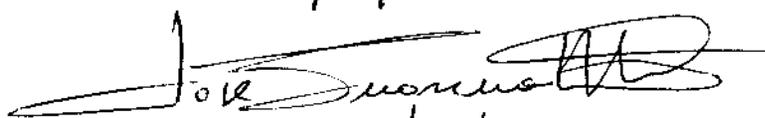
Laerson Duarte da Silva

Orientador: José Suassuna Filho.

Tese apresentada ao Instituto de Física "Gleb Watling" da Universidade Estadual de Campinas, como pré-requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

ESTA TESE FOI DEFENDIDA PELO ALUNO
LAERSON DUARTE DA SILVA SENDO
Março de 1988
APROVADA COM GRAU A (EXCELENTE). ESTA
É A REDACÇÃO FINAL

22/03/88


orientador

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

INDICE

	Página
AGRADECIMENTOS	04
DEDICATÓRIA	05
RESUMO	06
ABSTRACT	07

CAPÍTULO I

RESSONANCIA PARAMAGNÉTICA DO ION Gd^{3+} EM MATRIZES METÁLICAS.

I-1	INTRODUÇÃO	08
I-2	A INTERAÇÃO DE TROCA ENTRE MOMENTOS LOCALIZADOS E ELÉTRONS DE CONDUÇÃO	10
I-3	LARGURA DE LINHA DE RESSONANCIA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA - RAZÃO DE KORRINGA	13
I-4	O MODELO DE MULTIBANDAS APLICADO A RPE	16
I-5	RESULTADOS DE RPE EM COMPOSTOS METÁLICOS DE ESTRUTURA AB_n	21

CAPÍTULO II

RPE NOS COMPOSTOS METÁLICOS $\text{LaNi}_{5-x}\text{M}_x$, (M = Pd, Pt, Al)

II-1	INTRODUÇÃO	30
II-2	TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	33
II-2-1	PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS	33
II-2-2	O ESPECTRÔMETRO DE RPE	35
II-2-3	SISTEMA DE BAIXAS TEMPERATURAS	35
II-3	RESULTADOS EXPERIMENTAIS	37

CAPÍTULO III

	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS	43
--	--	----

CAPÍTULO IV

	CONCLUSÕES	51
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	53

AGRADECIMENTOS

Ao término deste trabalho, que me custou suor e lágrimas além de muito esforço, devido às condições adversas a que foi submetido o nosso "Grupo de Metais e Ligas" no IFGW - UNICAMP, quero externar meus sinceros agradecimentos, ao Prof. José Suassuna Filho, pelas discussões e empenho para que este trabalho fosse realizado, ao Prof. Flávio C. G. Gandra pelas discussões, ao companheiro Canté, pelas discussões diurnas e de fim de noite e a companheira Zezé, pelos trabalhos, provas e experiências, que fizemos juntos no decorrer desses três anos de atividades. A vocês todos minhas saudades.

Agradeço também, aos órgãos financiadores CAPES, CNPq e FAPESP.

Dedico este trabalho, a Hiani ("Pupitinha"), esposa e amiga, que por me acompanhar nesta labuta, adquiriu marcas que nem o tempo apagará, a meus filhos ("Tripé de armação"), Vângelis ("Gabisnangelis"), Haendel ("Gabisnendel") e Leônidas ("Leo gabisnel") que tanto me dão forças e sentido para a vida, a meu pai por me gerar, a minha mãe por me gerar e incentivar a atingir a plenitude da existência, a mim mesmo, por nunca me conformar que o só fazer perfeito, fosse desculpa para o não fazer.

RESUMO

Utilizando a técnica de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE), medimos os parâmetros, deslocamento do valor de g em metais (Δg) e o alargamento térmico da largura de linha de ressonância (Razão de Korringa) para o Gd^{3+} nos compostos metálicos de estrutura hexagonal $LaNi_{5-x}M_x$, onde $M = Pd, Pt, Al$.

Verificamos que para os compostos $LaNi_{5-x}Pd_x$, o Δg do Gd^{3+} varia drasticamente de negativo ($\Delta g = -0,126$ para $x = 0$) para positivo ($\Delta g = +0,025$ para $x = 5$). Para os compostos $LaPt_5$ e $LaNi_4Al$, os valores de Δg são positivos e maiores do que os do $LaPd_5$, respectivamente $\Delta g = +0,053$ e $\Delta g = +0,063$.

Apresentamos a discussão dos nossos resultados experimentais em termos do "Modelo de Multibandas" em metais, propostos por Troper e outros (1979)⁸, que sugere, que a variação do sinal e magnitude do Δg efetivo do Gd^{3+} em metais, está associado às interações de troca entre os momentos localizados do Gd^{3+} e os elétrons de condução da matriz metálica hospedeira.

ABSTRACT

Using the ESR technique we measured the g-shift and the linewidth thermal broadening (Korringa rate) for Gd^{3+} diluted in the hexagonal metallic compounds $LaNi_{5-x}M_x$, where $M = Pd, Pt, Al$.

It was found that for the compounds $LaNi_{5-x}Pd_x$ the Gd^{3+} g-shift change the sign going from $\Delta g = -0,126$ for $x = 0$ to $\Delta g = +0,025$ for $x = 5$. For $LaPt_5$ and $LaNi_4Al$, the positive g-shift are even bigger than for $LaPd_5$, respectively $\Delta g = +0,053$ and $\Delta g = +0,063$.

We discuss our experimental results in terms of the "Multiband Model" proposed by Troper et al (1979)⁸ that associate the sign and magnitude of the g-shift to the exchange interaction of the Gd^{3+} local moment and the conduction electrons.

CAPÍTULO I

RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA DO ÍON Gd^{3+} EM MATRIZES METÁLICAS.

I-1 INTRODUÇÃO.

O estudo de RPE (Ressonância Paramagnética Eletrônica) em metais dopados com íons paramagnéticos de terras raras, iniciou-se há cerca de 30 anos. As principais áreas de interesse nas quais essa técnica se aplica são, por exemplo, na determinação dos estados espectroscópicos de íons paramagnéticos, especificamente do estado fundamental de campo cristalino, na resolução das estruturas finas de íons de estado S, como o Gd^{3+} , no estudo de estruturas hiperfinas em diversas matrizes metálicas hospedeiras, no estudo de tempos de relaxação e da interação de troca entre os momentos magnéticos localizados dos íons de terra rara e os elétrons de condução da matriz metálica.

Os principais parâmetros determinados diretamente, a partir de experiências de RPE, são o valor de g dos íons paramagnéticos e a largura de linha de ressonância (ΔH). Ambos podem ser estudados em função da temperatura e da concentração do íon paramagnético de prova na matriz metálica hospedeira.

Neste estudo, analisaremos experimentalmente, o deslocamento do valor de g e o comportamento da largura de linha em função da temperatura (Razão de Korringa) do íon de terra rara Gd^{3+} em

matrizes metálicas hospedeiras de simetria hexagonal tipo CaCu_5 , $\text{LaNi}_{5-x}\text{M}_x$, onde $M = \text{Pd, Al, Pt, Cr, Mn}$ e $0 \leq x \leq 5$, em relação ao valor de g desse íon em matrizes isolantes. Esse deslocamento do valor de g , é chamado de "g-shift" (Δg) e, como veremos adiante, está associado a interação de troca entre os momentos localizados do íon Gd^{3+} e os elétrons de condução da matriz metálica.

I-2 A INTERAÇÃO ENTRE MOMENTOS LOCALIZADOS E ELÉTRONS DE CONDUÇÃO.

Uma área de bastante interesse no estudo de RPE, é a determinação do sinal e da magnitude da interação de troca entre os momentos localizados 4f associados aos íons de terra rara, diluídos em matrizes metálicas, e os elétrons de condução.

Kasuya (1958)¹, considerando a polarização dos elétrons de condução através da interação de troca s-f e assumindo um alinhamento resultante dos íons de impureza do tipo ferromagnético, propôs a seguinte Hamiltoniana para descrever esta interação:

$$I-2-1 \quad H_{s-f} = -N^{-1} \sum_k \sum_{k'_n} \sum_n J(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \exp[i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{R}_n] \times \\ \times [(a_{k'_+}^* \cdot a_{k_+} - a_{k'_-}^* \cdot a_{k_-}) \cdot S_n^z + a_{k'_+}^* \cdot a_{k_-} \cdot S_n^- + a_{k'_-}^* \cdot a_{k_+} \cdot S_n^+]$$

onde N é o número total de impurezas, $J(\vec{k} - \vec{k}')$ é a integral de troca entre os momentos localizados dos íons de impureza e os elétrons de condução, \vec{k} e \vec{k}' são vetores de onda dos elétrons de condução, \vec{R}_n representa a posição do íon de impureza na matriz, S_n seu operador de spin e $a_{k_{\pm}}^*$, $a_{k_{\pm}}$ são os operadores criação e aniquilação para os elétrons com vetor de onda \vec{k} e spin + ou -, respectivamente. Este modelo descreve a situação física no limite onde a impureza é bem localizada e a interação direta entre essas

impurezas é pequena. Desse modo e considerando a polarização dos spins dos elétrons de condução pelos momentos localizados dos íons de impurezas, ocasionando um alinhamento de spins tipo ferromagnético, o autor explica os deslocamentos positivos do valor de g que estão relacionados com a interação de troca do tipo atômica [$J(0) > 0$].

Yosida (1957)², usando a Hamiltoniana de Kasuya, obteve uma expressão simples para o "g-shift" (Δg). Para isto, considerou os elétrons de condução representados por funções de onda plana e o potencial de interação Coulombiana (V_c) entre os momentos localizados dos íons de impureza e os elétrons de condução representado por uma função delta, devido ao efeito de blindagem dos elétrons de condução em torno dos momentos localizados. A partir destas considerações, o autor obteve a seguinte expressão para o deslocamento de g :

$$I-2-2 \quad \Delta g = N^{-1} \cdot N(E_F) \cdot J(0)$$

onde N é o número de células unitárias por unidade de volume, $N(E_F)$ é a densidade de estados no nível de Fermi e $J(0)$ é a integral de interação de troca para $q = \vec{k} - \vec{k}' = 0$, o que significa que $J(\vec{k} - \vec{k}')$ só é diferente de zero nas vizinhanças de $\vec{k} = \vec{k}'$.

Como a interação de troca entre os íons de impureza neste modelo é do tipo atômica [$J(0) > 0$], então o deslocamento do fator g ("g-shift") será sempre positivo. No entanto, existe na literatura resultados experimentais mostrando que o parâmetro de troca efetivo J_{ef} pode ser negativo. Por exemplo, Davidov e outros (1971)³, nos seus trabalhos em matrizes metálicas fortemente

tipo-d, dopadas com íons de terra rara, Gd^{3+} , sugeriram que a interação de troca indireta entre os elétrons 4f do íon de Gd e os elétrons de condução tipo-d da matriz metálica pode ser negativa. Isto, pode ocorrer se houver falta de ortogonalidade entre as funções de onda associadas aos elétrons interagentes. Desse modo, considerando que esta interação de troca indireta (negativa) poderia ser dominante sobre a interação de troca direta (positiva) entre os elétrons 4f do íon de Gd e os elétrons de condução tipo s ou d pertencentes aos mesmos sítios da matriz metálica, os autores previram a existência de um parâmetro de troca efetivo negativo.

A partir desta possibilidade e considerando o fato de que a interação de troca está diretamente associada ao deslocamento do valor de g, em metais, faremos posteriormente uma discussão mais detalhada sobre a variação do sinal e da magnitude deste deslocamento de g, "g-shift", considerando alguns resultados experimentais existentes na literatura, utilizando para isto, o "Modelo de Multibandas". Como veremos, esta discussão facilitará o entendimento de nossos resultados experimentais.

I-3 LARGURA DE LINHA DE RESSONÂNCIA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA - RAZÃO DE KORRINGA.

Além do parâmetro Δg ("g-shift"), outros parâmetros de RPE em matrizes metálicas dopadas com íons de terra rara podem ser influenciados pela interação de troca entre os momentos localizados destes íons e os elétrons de condução da matriz metálica. Por exemplo, a largura de linha de RPE geralmente apresenta uma dependência linear com a temperatura devido ao fato de os elétrons de condução da matriz, em geral, relaxarem rapidamente para a rede.

Korringa (1950)⁴, em seus estudos sobre tempo de relaxação nuclear em metais, obteve a seguinte expressão para o tempo de relaxação resultante da interação entre os spins nucleares e os elétrons de condução de matrizes metálicas:

$$I-3-1 \quad 1/T_1 = [\pi/h].(\Delta H/H)^2 . g_n^2 . k_B . T$$

onde $1/T_1$ é a razão de relaxação, $\Delta H/H$ é o deslocamento Knight de RMN (Ressonância Magnética Nuclear), g_n é o fator-g nuclear e T a temperatura. Esta equação é conhecida como relação de Korringa.

Orbach e Spencer (1968)⁵ e Burr e Orbach (1967)⁶, estudando os tempos de relaxação em metais dopados com íons de terra rara obtiveram resultado similar ao de Korringa. Considerando a razão de relaxação resultante da interação de troca entre os momentos localizados dos íons de terra rara e os elétrons de condução,

chegaram a seguinte expressão:

$$I-3-2 \quad 1/T_2 = [\pi/\hbar]. [J_{sf}.N(E_F)]^2.k_B.T$$

Como a largura de linha de RPE (ΔH) é proporcional a razão de relaxação ($1/T_2$) em unidades de energia, podemos reescrever a equação anterior em termos de unidades de campo magnético (Gauss), na forma:

$$I-3-3 \quad \Delta H = [\pi/2.\mu_B]. [J_{sf}.N(E_F)]^2.k_B.T$$

onde J_{sf} é a integral de interação de troca entre os momentos localizados do íon de Gd^{3+} e os elétrons de condução e $N(E_F)$ é a densidade de estados no nível de Fermi. Esta equação é conhecida como "Razão de Korríngá".

Em geral, a largura de linha de ressonância em função da temperatura é expressa por:

$$I-3-4 \quad \Delta H = a + bT$$

onde a é a largura de linha residual em $T = 0$ e b é a razão de Korríngá, dada por:

$$I-3-5 \quad b = d(\Delta H)/dT = [\pi.k_B / 2.\mu_B]. [J_{sf}.N(E_F)]^2$$

Para obter a razão de Korríngá, como definida em I-3-5, os autores levaram em consideração sistemas não engarrafados. Isto significa, que a razão de relaxação indireta, entre os momentos localizados e a rede via elétrons de condução, é muito maior do

que a razão de relaxação direta, entre os momentos localizados e a rede. Neste limite, a variação da largura de linha de ressonância com a temperatura independe da concentração dos íons de terra rara na matriz metálica hospedeira. Então, ao fazermos uma experiência de RPE e observarmos que a razão de Korrिंगa independe da concentração de impurezas na matriz metálica, podemos concluir que o sistema se encontra num regime não engarrafado.

I-4 O MODELO DE MULTIBANDAS APLICADO À RPE.

Anteriormente, apresentamos em forma de resumo, os resultados do modelo de Kasuya e Yosida para o "g-shift" em metais, sempre positivo, devido estes autores terem levado em consideração que os elétrons de condução eram predominantemente tipo-s e que a interação de troca entre os momentos localizados dos íons de terra rara (Gd) tipo-f e os elétrons de condução tipo-s, resultava numa polarização dos elétrons de condução pelos momentos localizados tipo ferromagnética, ou seja, uma interação de troca direta tipo atômica [$J(0) > 0$].

No entanto, para explicar resultados experimentais que indicavam a existência de "g-shifts" negativos, Davidov e outros (1971)³ sugeriram que o sinal negativo da interação de troca efetiva entre os momentos localizados dos íons de terra rara e os elétrons de condução de uma matriz metálica fortemente tipo-d estava associado a falta de ortogonalidade entre os orbitais 4f dos íons de terra rara e os orbitais tipo-d dos sítios vizinhos da matriz metálica hospedeira. Esta idéia foi explorada por Seipler e Elschner (1975)⁷ na explicação dos valores do "g-shift" em compostos metálicos tipo AB, como veremos adiante. A. Troper e outros (1979)⁸ sugeriram um modelo de multibandas para explicar as variações do sinal de Δg , explorando basicamente os diferentes caracteres (s e d) dos elétrons de condução da matriz metálica e a falta de ortogonalidade entre os orbitais 4f (da terra rara) e os orbitais d, associados aos sítios vizinhos, conforme sugeriram Davidov e outros.

Por este modelo, o sinal positivo ou negativo do parâmetro de troca efetivo, J_{ef} , está correlacionado com a ocupação ou não dos níveis d da banda de condução da matriz metálica. Em outras palavras, o sinal de J_{ef} depende do número de ocupação n do nível md^n do átomo B em matrizes metálicas hospedeiras do tipo AB_x .

A seguir, descreveremos resumidamente o "Modelo de Multibandas" proposto por Troper e outros (1979)^B e sua extensão para o caso de compostos intermetálicos de estrutura AB_n , onde A é geralmente uma terra rara (4f) e B um elemento metálico de transição do grupo VIII da tabela periódica.

A proposta básica deste modelo é a seguinte:

Definiu-se três parâmetros de troca diferentes J_A^d , J^s e J_B^d , onde J_A^d é parâmetro de troca entre os elétrons 4f do íon de Gd e os elétrons de condução tipo-d associados aos sítios A (interação de troca intrasítios ou direta), J^s é o parâmetro de troca entre os elétrons 4f do íon de Gd e a média dos elétrons de condução tipo-s dos sítios A e B e J_B^d é o parâmetro de troca entre os elétrons 4f do íon de Gd e os elétrons de condução tipo-d associados aos sítios B (interação de troca intersítios ou indireta).

Com os parâmetros acima definidos e usando as funções de onda dos elétrons-d na forma:

$$I-4-1 \quad \psi_{kd} = \sum_{\lambda} \tilde{A}_{\lambda}(k_F) \cdot Z \cdot \phi_d(\vec{r} - \vec{R}_{\lambda})$$

onde $\phi_d(\vec{r} - \vec{R})$ são os orbitais atômicos, Z o número de átomos B da matriz (Número de coordenação) centrados em \vec{R}_{λ} e $|\tilde{A}_{\lambda}(k_F)|^2$ são as amplitudes dos estados-d, Troper e outros chegaram a seguinte

expressão para o acoplamento de troca efetivo entre os elétrons-4f do Gd^{3+} e os elétrons de condução tipo-d:

$$I-4-2 \quad J^d(0) = |A_R(k_F)|^2 \cdot J_A^d + Z \cdot |A_B(k_F)|^2 \cdot J_B^d$$

$|A_R(k_F)|^2$ e $|A_B(k_F)|^2$ são as amplitudes dos estados-d nos sítios A e B respectivamente. Conforme anteriormente mencionado, J_B^d pode ser negativo devido a possível falta de ortogonalidade entre as funções de onda associadas aos elétrons 4f do Gd no sítios A e aos elétrons-d pertencentes aos sítios B. Neste caso, J_B^d representaria um acoplamento, momento localizado 4f - elétrons-d, do tipo antiferromagnético. J_A^d e J^S são parâmetros de troca sempre positivos, devido as funções de onda associadas aos elétrons 4f, s e d (pertencentes aos mesmos sítios A) serem sempre ortogonais. Estimativas numéricas indicam que J_A^d e J^S são da mesma ordem de grandeza e, geralmente, maiores do que a magnitude de J_B^d . Deste modo, seria normal esperar que os "g-shifts" em sistemas metálicos, na ausência de mecanismos que não o acoplamento intrasítios, fosse positivo.

Por outro lado, desde que na equação I-4-2 $|A_R(k_F)|^2 < |A_B(k_F)|^2$, a contribuição negativa à interação de troca efetiva pode contrabalancear e mesmo superar a contribuição positiva, ou seja:

$$Z \cdot |A_B(k_F)|^2 \cdot J_B^d > |A_R(k_F)|^2 \cdot J_A^d$$

resultando num "g-shift" negativo.

Vale lembrar que neste modelo de multibandas o "g-shift"

efetivo pode ser reescrito de maneira a levar em conta as distintas contribuições (intrasítios e intersítios) ao acoplamento de troca efetivo na forma:

$$\begin{aligned}
 \text{I-4-3} \quad \Delta g &= \Delta g_A^d + \Delta g^s + \Delta g_B^d \\
 &= J_A^d \cdot N_A^d(E_F) + J^s \cdot N^s(E_F) + J_B^d \cdot N_B^d(E_F)
 \end{aligned}$$

Considerando que os elétrons tipo-d nos sítios B, onde B é um metal de transição do grupo VIII da tabela periódica, geralmente formam banda-d muito estreita próximo ao nível de Fermi e que os elétrons tipo-d nos sítios A e tipo-s nos sítios A e B provavelmente formam bandas d e s muito mais largas, a densidade de estados no nível de Fermi $N_B^d(E_F)$ associada aos elétrons-d nos sítios B é, provavelmente, muito maior do que as densidades de estados no nível de Fermi $N_A^d(E_F)$ e $N^s(E_F)$ associadas aos elétrons d nos sítios A e aos elétrons s nos sítios A e B, respectivamente.

Assim sendo, "g-shifts" negativos são previstos de ocorrer em sistemas metálicos cuja banda de condução tenha carácter fortemente-d - o que equivale a alta densidade de estados $N_B^d(E_F)$.

A seguir, apresentaremos alguns resultados experimentais de RPE existentes na literatura para compostos metálicos do tipo AB de estrutura cristalina cúbica tipo CsCl, AB_2 de estrutura cristalina cúbica tipo fase de Laves e AB_3 com estrutura cristalina cúbica tipo $AuCu_3$.

Analisaremos resumidamente o sinal e magnitude do "g-shift"

do ion Gd^{3+} nestas séries em termos do modelo de multibandas descrito anteriormente, com a finalidade de demonstrar a aplicabilidade deste modelo o qual será utilizado na discussão dos nossos resultados experimentais.

I-5 RESULTADOS DE RPE EM COMPOSTOS METÁLICOS DE ESTRUTURA AB_n .

Com objetivo de correlacionar nossos resultados com os demais resultados experimentais de RPE existentes na literatura, faremos a seguir um resumo de alguns destes trabalhos de RPE em compostos metálicos de estrutura AB_n dopados com impurezas de Gd^{3+} de estado fundamental 6D , enfatizando basicamente, a variação de sinal e magnitude dos "g-shifts" efetivos e a variação da largura de linha de ressonância em função da temperatura "Razão de Korringa", (b).

Na discussão destes resultados, utilizando o modelo de multibandas descrito anteriormente, enfatizaremos os seguintes aspectos:

a) A competição entre os mecanismos de troca direta (interação de troca intrasítios) e troca indireta (interação de troca intersítios), para a explicação do sinal do "g-shift" efetivo.

b) O preenchimento da banda de condução (banda d) dos compostos AB_n por elétrons adicionais de elementos de transição substitucionais aos átomos B nestas matrizes. Este aspecto, está associado a variação do sinal e da magnitude do "g-shift" efetivo, devido ocasionar variação na densidade de estados $[N_B^d(E_F)]$ do composto.

c) A variação na amplitude dos estados-d associados aos sítios A e B da matriz, que também contribui para a variação da magnitude e do sinal do "g-shift" efetivo.

D. Seipier e B. Elschner (1975)⁷, analisando compostos metálicos de estrutura AB dopados com Gd, tais como $Y_{1-x}Rh_xGd_x$ e

$Sc_{1-x}M_xGd_x$ onde $M = Ru, Rh, Pd, Cu$ e Ag , determinaram os seguintes valores experimentais para o "g-shift" efetivo (Δg), dispostos de acordo com as colunas VIII-A e I-B da tabela periódica:

TABELA I

nd	VIII-1	VIII-2	VIII-3	IB
3d	Fe	Co	Ni	Cu
	-	-	-	0,065 (ScCu)
4d	Ru	Rh	Pd	Ag
	0,018 (ScRu)	0,006 (ScRh)	0,053 (ScPd)	0,085 (ScAg)
	-	0,006 (YRh)	-	-
5d	Os	Ir	Pt	Au
	-	-	-	-

Para explicar a variação positiva do valor do "g-shift" efetivo do Gd^{3+} , de 0,018 no composto ScRu para 0,085 no composto ScAg, os autores se basearam nas idéias contidas no modelo de multibandas descrito anteriormente. Neste modelo, se considera que os elétrons de condução não estão uniformemente distribuídos em todos os sítios do composto e têm caracteres distintos s e d. Desse modo, as interações de troca entre os momentos localizados dos íons de Gd e os elétrons de condução tipo-s ou tipo-d associados aos sítios A do composto (interação de troca direta)

dão contribuições positivas para o "g-shift" efetivo, enquanto que, as interações de troca indireta (intersítios) entre os momentos localizados dos íons de Gd e os elétrons de condução tipo-d associados aos sítios B pode resultar numa contribuição negativa para o "g-shift" efetivo.

Observando-se a TABELA I, verifica-se que, à medida que os compostos são dispostos na linha 4d, de ScRu para ScAg, há uma redução da contribuição negativa $[J_B^d \cdot N_B^d(E_F)]$ ao "g-shift" efetivo na equação I-4-3. Este fato pode ser atribuído ao grau de preenchimento da camada 4d ao longo da linha. Assim, por exemplo, devido o elemento Ag ($4d^{10}5s^1$) contribuir com 10 elétrons tipo-d para o preenchimento da banda-d do composto ScAg e o elemento Ru ($4d^75s^1$) contribuir com menos elétrons tipo-d (7 elétrons) para o preenchimento da banda-d, a densidade de estados $[N_B^d(E_F)]$ no composto ScRu é maior do que no composto ScAg. Portanto, a contribuição negativa ao "g-shift" efetivo, $[J_B^d N_B^d(E_F)]$, é menor à medida que se percorre a linha 4d na TABELA I. Daí, o "g-shift" efetivo do composto ScAg ser mais positivo do que o dos compostos ScRu, ScRh e ScPd. Observa-se também, na TABELA I, que à medida que se percorre a coluna I-B, de ScCu para ScAg, há uma redução na contribuição negativa para o "g-shift" efetivo. Este efeito, pelo modelo de multibandas pode ser atribuído ao fato de que os elétrons-d do elemento Ag (4d) estão numa camada mais energética do que os elétrons-d do elemento Cu (3d). Isto implica numa maior amplitude de estados-d nos sítios do elemento Sc provenientes dos sítios do elemento Ag, quando comparado ao ScCu. Desse modo, observando-se a equação I-4-2, a contribuição positiva $|A_R(k_F)|^2 J_A^d$ para o "g-shift" efetivo é maior no composto ScAg do que no

composto ScCu, onde $|A_R(k_F)|^2$ é a amplitude de estados-d associados aos sítios de Sc.

Resultados experimentais de RPE* em compostos intermetálicos de estrutura cúbica tipo fase de Laves AB_2 , dopados com Gd, onde B é um elemento metálico de transição do grupo VIII da tabela periódica e A um elemento de terra rara não magnético (La, Ce, Y), fornecem os seguintes valores de Δg efetivo, tabelados de acordo com a posição do elemento B no grupo VIII-A da tabela periódica:

TABELA II

nd	VIII-1	VIII-2	VIII-3
3d	Fe	Co	Ni
	-	$-0,25 \pm 0,1$ (YCo_2)	-
4d	Ru	Rh	Pd
	$-0,172 \pm 0,005$ ($LaRu_2$)	$+0,001 \pm 0,005$ ($LaRh_2$)	-
	$-0,050 \pm 0,005$ ($CeRu_2$)	$+0,003 \pm 0,004$ ($CeRh_2$)	-
	$-0,06$ (YRu_2)	$+0,004 \pm 0,005$ (YRh_2)	-
	$-0,035 \pm 0,004$ ($ThRu_2$)	-	-
5d	Os	Ir	Pt
	$-0,06$ ($LaOs_2$)	$-0,013 \pm 0,005$ ($LaIr_2$)	$+0,047 \pm 0,015$ ($LaPt_2$)
	-	$+0,008 \pm 0,005$ ($CeIr_2$)	-
	-	$+0,001 \pm 0,010$ (YIr_2)	$+0,027 \pm 0,010$ (YPt_2)

(*) Resultados experimentais de diversos autores. ^{9,10,11,12,13,}

A explicação do comportamento do sinal e da magnitude dos "g-shifts" efetivos do Gd^{3+} obtidos experimentalmente nos diversos compostos investigados, foi dada com base no "Modelo de Multibandas" descrito anteriormente, onde foi sugerido que a variação do valor do "g-shift" efetivo está relacionada com o preenchimento da banda-d dos compostos pelos elétrons dos metais de transição (B), ou seja, com a posição na tabela periódica dos átomos B, nos compostos AB_2 e com a competição entre os mecanismos de interação de troca intrasítios e intersítios.

Os resultados experimentais, (TABELA II), mostram que a contribuição negativa ao "g-shift" efetivo decresce com o aumento de n ($n = 3,4,5$) dos níveis nd^n , para os compostos com mesmo elemento A, da tabela periódica, por exemplo, o composto $LaOs_2:Gd$ da coluna VIII-1, tem um "g-shift" menos negativo do que o composto $LaRu_2:Gd$, o composto $YRh_2:Gd$ da coluna VIII-2 tem um "g-shift" menos negativo (positivo) do que o composto $YCo_2:Gd$. Os autores⁹ explicaram essa variação do valor do "g-shift", argumentando o seguinte:

Seja E_B^{nd} a energia dos elétrons nd ($n = 3,4,5$) nos sítios B e E_A^{5d} a energia dos elétrons $5d$ nos sítios de terra rara, A. Então, a diferença $|E_B^{nd} - E_A^{5d}|$ decresce à medida que n aumenta. Espera-se, portanto, uma maior amplitude de estados-d nos sítios A, $|A_R(k_F)|^2$, com o aumento de n ou equivalentemente menos localização de elétrons-d com o aumento de n nestes compostos AB_2 . Ainda mais, como à medida que n cresce, os estados nd tendem a ser menos localizados, conseqüentemente, a banda-d associada aos níveis nd tende a alargar-se, o que significa redução da densidade de estados, $N_B^d(E_F)$, com o aumento de n (A. A. Gomes e A. P.

Guimarães, 1974)¹⁴. Assim sendo, pode-se esperar um aumento de Δg_A^d (positivo) e uma redução de Δg_B^d (negativo) ao longo de uma coluna na tabela periódica, como claramente demonstram os dados experimentais de Δg nos compostos AB_2 da coluna VIII-1 ($LaRu_2$, $CeRu_2$, YRu_2 , $ThRu_2$ e $LaOs_2$), conforme ilustra a TABELA II.

Foi observado também, que os "g-shifts" são sempre negativos para os compostos da coluna VIII-1, próximos de zero (com exceção do $YCo_2:Gd$) para os da coluna VIII-2 e positivos para os da coluna VIII-3, (Ver TABELA II). Para explicar esta tendência de decréscimo da contribuição negativa ao "g-shift" efetivo, foi argumentado que este efeito estaria associado ao possível preenchimento da banda-d, pelos elétrons dos metais de transição B nos compostos AB_2 e a competição resultante entre os mecanismos de interação de troca direta (J_A^d e J^S) e indireta (J_B^d). O "g-shift" negativo do $LaRu_2$ está associado ao fato da camada $4d^n$ do Ru ($n=7$) ser parcialmente cheia, apenas. Espera-se então que, neste composto, os estados-d associados aos átomos de Ru contribuam para a formação de uma banda-d relativamente estreita, conseqüentemente, alta densidade de estados $N_B^d(E_F)$. Desse modo, pode-se esperar que $\Delta g_B^d = Z \cdot |A_B(k_F)|^2 \cdot J_B^d$ (negativa) supere a contribuição positiva $\Delta g_A^d = |A_R(k_F)|^2 \cdot J_A^d$, resultando num "g-shift" efetivo negativo. Já no caso do $LaRh_2$ a camada $4d^n$ ($n = 8$) tem um elétron a mais do que o Ru. Espera-se então bandas-d associadas ao Rh mais largas e de menor densidade de estados $N_B^d(E_F)$ neste caso, quando comparado com o $LaRu_2$. O "g-shift" quase zero do Gd^{3+} no $LaRh_2$ está consistente com esta interpretação. As componentes Δg_B^d e Δg_A^d , Δg^S praticamente se compensam na equação I-4-3. O "g-shift" efetivo do $LaPt_2:Gd$, positivo e maior do que os do $LaRu_2:Gd$ e

LaRh₂:Gd, está associado a sua banda 5d mais larga (quase cheia), fazendo com que as contribuições positivas Δg_A^d e Δg^s sejam dominantes sobre a contribuição negativa Δg_B^d para o "g-shift" efetivo.

J. F. Suassuna e F. C. G. Gandra¹⁵, em trabalho a ser publicado, obtiveram os seguintes resultados experimentais para o "g-shift" do Gd³⁺ em compostos metálicos de estrutura AB₃, onde A (La, Ce, Y, Sc) e B metais de transição (Rh, Pd, Pt), tabelados de acordo com a posição do elemento B no grupo VIII da tabela periódica:

TABELA III

nd	VIII-1	VIII-2	VIII-3
3d	Fe	Co	Ni
	-	-	-
4d	Ru	Rh	Pd
	-	-0,03 (LaRh ₃)	+0,05 (LaPd ₃)*
	-	-0,02 (CeRh ₃)	+0,03 (CePd ₃)*
	-	-0,01 (YRh ₃)	+0,028 (YPd ₃)*
	-	0,00 (ScRh ₃)	+0,32 (ScPd ₃)
5d	Os	Ir	Pt
	-	-	+0,03 (LaPt ₃)
	-	-	-
	-	-	+0,028 (YPt ₃)
	-	-	+0,02 (ScPt ₃)

(*) Resultados experimentais de outros autores. ^{16,17}

Para explicar o sinal do "g-shift" efetivo do Gd^{3+} nestes compostos, os autores se basearam no modelo de multibandas descrito anteriormente. Tomando por exemplo compostos com mesmo elemento A, foi argumentado que o composto $LaRh_3:Gd$ tem um valor negativo para o "g-shift" efetivo, devido a contribuição negativa Δg_B^d ser provavelmente dominante sobre as contribuições positivas Δg_A^d e Δg^s , ou seja, devido a banda-d do elemento Rh ser relativamente estreita, a densidade de estados $N_B^d(E_F)$ deve ser alta, resultando num "g-shift" efetivo negativo. Considerando a variação do "g-shift" efetivo, por exemplo, de negativo ($\Delta g = -0,03$) no composto $LaRh_3$ para positivo ($\Delta g = +0,05$) no composto $LaPd_3$, na linha 4d da TABELA II, os autores argumentaram que, à medida que se percorre a linha 4d do Rh ($4d^8 5s^1$) para o Pd ($4d^{10}$) o número de ocupação (n) da banda $4d^n$ aumenta de um elétron, conseqüentemente a banda 4d é mais estreita no $LaRh_3$ do que no $LaPd_3$. Desse modo, a contribuição negativa [$J_B^d \cdot N_B^d(E_F)$] no composto $LaPd_3$, por exemplo, deve ser menor do que no composto $LaRh_3$, pois a densidade de estados $N_B^d(E_F)$ é menor neste composto. Daí, o "g-shift" efetivo do $LaPd_3$ ser positivo em relação ao $LaRh_3$. O "g-shift" positivo do composto $LaPt_3$, pode ser atribuído ao fato de o elemento metálico Pt ter a banda 5d muito larga, (praticamente cheia). Então, a densidade de estados $N_B^d(E_F)$ deve ser muito pequena. Como $N_B^d(E_F)$ está associada a contribuição negativa, [$J_B^d N_B^d(E_F)$], espera-se que as contribuições positivas, $J_A^d N_A^d(E_F)$ e $J^s N^s(E_F)$ sejam dominantes sobre as negativas, para o "g-shift" efetivo, conforme verificado experimentalmente. Além do mais, a redução da diferença em energia entre os níveis 5d dos sítios A e os níveis 4d do Pd, implica em estados-d menos

localizados nos sítios B dos compostos AB_3 , contribuindo, assim, para uma redução na contribuição negativa, $J_B^d \cdot N_B^d(E_F)$, ao Δg efetivo, devido a redução de J_B^d .

Em resumo, dados experimentais existentes na literatura para o "g-shift" do Gd^{3+} em diversas séries de compostos intermetálicos tipo AB_n ($n = 1, 2, 3$) demonstram a aplicabilidade do modelo de multibandas sugerido por Troper e outros (1970)⁸ e a possibilidade de sua extensão para compostos tipo AB_3 , no caso de nosso trabalho, conforme veremos no capítulo III desta tese.

CAPÍTULO II

RPE NOS COMPOSTOS METÁLICOS $\text{LaNi}_{5-x}\text{M}_x$, ONDE $M = \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Al}$.

II-1 INTRODUÇÃO.

O objetivo primeiro de nosso trabalho, seria tentar correlacionar propriedades físicas de hidretos metálicos, tais como, estabilidade, capacidade de absorção e parâmetros termodinâmicos (pressão de equilíbrio e energia de formação do hidreto) com a estrutura eletrônica destes compostos, utilizando a técnica de RPE. Com esta técnica, poderíamos correlacionar parâmetros espectroscópicos, tais como, o deslocamento do fator-g do Gd^{3+} em metais, Δg ("g-shift") e o alargamento térmico das linhas de RPE, $\Delta H/T$ (Razão de Korringa) com parâmetros de estrutura eletrônica, tais como, a densidade de estados no nível de Fermi $N(E_F)$. A partir daí, tentaríamos a correlação entre os parâmetros de estrutura eletrônica e parâmetros típicos de hidretos cujo controle é de grande importância para a obtenção de hidretos tecnologicamente viáveis. Portanto, se alguma propriedade física dos hidretos, estivesse de alguma maneira relacionada com os parâmetros de estrutura eletrônica, poderíamos observar o efeito dessa possível correlação nas linhas do espectro de RPE.

A sistemática do nosso trabalho seria, estudar por RPE os compostos $\text{LaNi}_{5-x}\text{M}_x$:Gd, ($M = \text{Pd}, \text{Al}, \text{Pt}, \text{Cr}$ e Mn), onde $0 \leq x \leq 1$ para o Al e $0 \leq x \leq 5$ para os compostos restantes. Com o conhecimento dos parâmetros de RPE destas séries de compostos não hidrogenados,

usariamos os modelos teóricos existentes na literatura para mostrar a possível correlação entre estes parâmetros, Δg e $\Delta H/T$, com elementos de estrutura eletrônica destes compostos. A seguir, prepararíamos os hidretos metálicos correspondentes e desenvolveríamos uma sistemática de investigação dos parâmetros termodinâmicos e de RPE, procurando assim uma possível correlação entre eles. Neste caso, tentariamos obter compostos com condições otimizadas requeridas para um bom armazenador de hidrogênio, através do controle da composição do composto, ou seja, do controle da concentração relativa (x) dos elementos $M = Pd, Al, Pt, Cr$ e Mn , com fins de aplicações tecnológicas.

Entretanto, por motivos alheios a nossa vontade, com o fechamento do Laboratório de Propriedades Magnéticas do IFGW para nós e para nosso orientador de tese durante este ano de 1987, prazo limite para a conclusão do nosso trabalho, tivemos que escaloná-lo em face as difíceis condições as quais atravessam o nosso grupo, o Grupo de Metais e Ligas. Foi dada então, prioridade ao estudo sistemático dos compostos metálicos. A variação do sinal e da magnitude do Δg ("g-shift") do Gd^{3+} e o alargamento térmico das linhas de RPE, $b = \Delta H/T$ (Razão de Korrington) nos compostos metálicos $LaNi_{8-x}M_x:Gd$ onde $M = Pd, Al$ e Pt , $0 \leq x \leq 1$ para o Al e $0 \leq x \leq 8$ para os compostos restantes. Utilizamos para explicar a variação destes parâmetros nestas séries de compostos pseudo-ternários, o "modelo de multibandas" proposto por Troper e outros⁸ e descrito anteriormente. Lamentavelmente não nos foi possível estudar a segunda parte do nosso programa, que seria, como frisamos antes, RPE nos hidretos metálicos correspondentes.

Não obstante as dificuldades enfrentadas, dado os problemas

acima mencionados, nós acreditamos que os nossos resultados experimentais e a discussão que se fará no capítulo seguinte acrescenta contribuições para um melhor entendimento dos mecanismos de interação impureza-elétrons de condução em matrizes metálicas.

II-2 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.

II-2-1 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS.

Os compostos metálicos envolvidos em nosso estudo, $\text{LaNi}_{5-x}\text{M}_x\text{:Gd}$ onde $\text{M} = \text{Pd}, \text{Al} \text{ e } \text{Pt}$, foram preparados em forno de arco em atmosfera de argônio. Com a finalidade de obter amostras com bom nível de homogeneidade, foram realizadas de duas a três fusões em cada amostra e algumas delas foram submetidas a "annealing" (tratamento térmico) a 900°C por cerca de 24 horas. Os elementos usados na preparação dos compostos (Gd, La, Ni, Pd, Al, Pt) são de pureza da ordem de 99,99%.

Para compormos estequiometricamente nossos compostos metálicos, preparamos inicialmente ligas metálicas La:Gd, com concentrações de 1% e 2% de Gd e, em seguida, diluimos estas ligas acrescentando La, para concentrações de Gd de 0.1, 0.2 e 0.5%, utilizadas em nossas experiências. Isto foi feito, porque além de ser difícil a pesagem de décimos de miligramas do Gd, na fusão da liga, em geral, observamos perdas pela possível evaporação de alguns componentes metálicos da ordem de 1% a 2%. A seguir, fundimos a liga de La:Gd com os elementos metálicos Ni, Pd, Al e Pt para cada composto correspondente observando a estequiometria desejada. A pesagem dos elementos componentes dos compostos foi realizada antes e depois das fusões com precisão de 0,01 miligramas, para observamos uma possível perda por evaporação que quebraria a estequiometria do composto. Foi verificado, quando da preparação dos compostos $\text{LaNi}_{5-x}\text{Pd}_x\text{:Gd}$ pelo processo descrito acima, ter havido grandes perdas por evaporação. Nós então optamos

por preparar os compostos desta série a partir dos compostos $\text{LaNi}_5:\text{Gd}$ e $\text{LaPd}_5:\text{Gd}$. Neste caso, verificamos que as perdas foram mínimas, após duas ou três fusões, da ordem de 1% a 2%, perfeitamente toleráveis.

No início de nossas experiências de RPE, verificamos o aparecimento de picos adicionais ao esperado nos espectros de Gd^{3+} e que estes picos se apresentavam mais pronunciados à medida que as amostras permaneciam mais tempo expostas ao ar.

Para eliminar este problema, procedemos da seguinte maneira: Imediatamente após o processo de fusão de cada amostra, estas foram submetidas a um banho numa mistura de ácido nítrico e ácido clorídico, para retirar a camada de óxido formada em suas superfícies. Encurtou-se ao mínimo o tempo de permanência das amostras no ar e estas passaram a ser guardadas em atmosfera de argônio. Portanto, com este procedimento o problema foi solucionado.

Como se sabe, os compostos de Ni, tal como, LaNi_5 são facilmente oxidáveis em sua superfície. Daí, quando da preparação dos nossos compostos, $\text{LaNi}_{5-x}\text{M}_x:\text{Gd}$, além da grande possibilidade deles se oxidarem superficialmente quando expostos ao ar, há também a possibilidade de formação de agregados de Ni em suas superfícies, ("cluster"), gerando assim, picos adicionais de Ni no espectro de RPE, como descrito acima.

Com o intuito de reduzir o efeito de "skin-depth" em nossas experiências de RPE em baixa temperatura, nossos compostos metálicos foram preparados em forma de pó e depois colocados em tubos de quartzo com cerca de 3mm de diâmetro com parafina líquida.

II-2-2 O ESPECTRÔMETRO DE RPE.

Em nossas medidas experimentais, utilizamos um espectrômetro comercial da Varian modelo E-115, operando na banda-X de frequências (9,15 GHz). Para gerar a radiação de microondas neste sistema, existe um "Klyston" que opera na faixa de frequências de 8,8 a 9,6 GHz com potência de até 200mW. O sistema de detecção utilizado, é composto de um pré-amplificador, de um detector síncrono e de um registrador X-Y e a detecção do sinal foi realizada numa ponte de microondas com o auxílio de um diodo detector.

Utilizamos para a geração do campo magnético estático, um eletroímã de 15 polegadas, com peças polares cônicas com um diâmetro mínimo de 7 1/2 polegadas e um "gap" de 3 polegadas, modelo 7400 da Varian. Para estabilizar e fazer a varredura deste campo, utilizamos um sistema comercial da Varian de efeito Hall "Mark II Fieldial". A modulação (100 KHz) do campo magnético foi efetuada mediante a utilização de um par de bobinas de modulação acopladas a uma cavidade ressonante retangular tipo TE-102, com uma frequência de ressonância de 9,15 GHz.

II-2-3 SISTEMA DE BAIXAS TEMPERATURAS.

Em nossas medidas experimentais, trabalhamos na faixa de temperatura de 1,5°K a 4,2°K. Para isto, utilizamos um criostato para hélio líquido, composto basicamente por dois reservatórios cilíndricos concêntricos de aço inoxidável e latão e em cuja extremidade foi colocado um rabo de quartzo adaptável à cavidade

ressonante (Ver tese de doutoramento de F.C.G. Gandra)¹⁸. Esse criostato, tem capacidade para 5 litros de He⁴ e consumo de cerca de 1 litro de He⁴ por hora.

Para o resfriamento do sistema, inicialmente faz-se vácuo de isolamento de cerca de 10^{-6} torr entre a parede mais externa e o cilindro concêntrico externo do criostato. A seguir, para um pré-resfriamento do sistema, coloca-se nitrogênio líquido ($T = 77^{\circ}\text{K}$) no espaço compreendido entre as paredes dos cilindros concêntricos externo e interno e, finalmente, coloca-se hélio líquido ($T = 4,2^{\circ}\text{K}$) no interior do criostato. Para a variação de temperatura de $1,5^{\circ}\text{K}$ a $4,2^{\circ}\text{K}$, bombea-se o hélio líquido usando-se uma bomba de vácuo e controla-se a pressão de vapor através de dois manômetros calibrados da Penwalt de diferentes escalas de temperaturas. O erro estimado nas medidas de temperatura é de $0,1^{\circ}\text{K}$ em nosso intervalo de trabalho ($1,5^{\circ}\text{K} - 4,2^{\circ}\text{K}$).

II-3 RESULTADOS EXPERIMENTAIS.

Nossos resultados experimentais, o deslocamento do fator-g, Δg ("g-shift") do Gd^{3+} e a variação da largura de linha de ressonância em função da temperatura, $b = \Delta H/T$ (Razão de Korringa) nos compostos metálicos de estrutura hexagonal $LaNi_{5-x}Pd_x:Gd$, onde $0 \leq x \leq 5$, $LaNi_4Al:Gd$ e $LaPt_5:Gd$, são listados na tabela IV. Estes resultados de RPE, foram obtidos a partir dos ajustes das linhas metálicas dos diversos compostos acima mencionados, pela teoria de Dyson, ilustrados nas FIGURAS 1 e 2. Utilizou-se para o cálculo destes ajustes, programas em FORTRAN 77 (Dyson 2 e Dyson 4), para ajustes de uma linha e duas linhas de ressonâncias, respectivamente, compatíveis com um microcomputador PC - XT 2002 da Microtec.

Observando-se os ajustes da FIGURA 1, verifica-se que o campo de ressonância H_o varia à medida que substitui-se os átomos de Ni por Pd nos compostos $LaNi_{5-x}Pd_x:Gd$, ou seja, varia de $H_o = 3,50$ KG no composto $LaNi_5:Gd$ para $H_o = 3,24$ KG no composto $LaPd_5:Gd$. Observando-se a FIGURA 2, verifica-se que o campo de ressonância varia de $H_o = 3,50$ KG no composto $LaNi_5:Gd$ para $H_o = 3,19$ KG no composto $LaPt_5:Gd$ e para $H_o = 3,17$ KG no composto $LaNi_4Al:Gd$, com a substituição de átomos de Ni por Pt e Al.

A partir dos valores do campo de ressonância, obtém-se os valores do fator-g, (g_m), característico do Gd^{3+} em cada composto metálico, utilizando-se a expressão :

$$II-3-1 \quad h\nu = g_m \cdot \mu_B \cdot H_o$$

onde ν é a frequência de ressonância, μ_B magnéton de Bohr e h é a constante de Planck.

Fazendo-se a diferença entre os valores dos fatores g_{is} (1.003) e os g_m característicos do Gd^{3+} em matrizes isolantes e metálicas respectivamente, obtém-se os valores dos "g-shifts" efetivos (Δg) para cada composto metálico, listados na TABELA IV.

Observando-se os valores dos "g-shifts" efetivos para os compostos $LaNi_{5-x}Pd_x:Gd$, $[0 \leq x \leq 5]$, verifica-se que estes variam drasticamente de negativo ($\Delta g = -0,126$) no composto $LaNi_5:Gd$ para positivo ($\Delta g = +0,025$) no composto $LaPd_5:Gd$ (conforme FIGURA 3) e que não há uma tendência de variação linear dos seus valores, à medida que aumenta-se a concentração relativa (x) de Pd, havendo uma variação abrupta do "g-shift" do $LaNi_4Pd:Gd$ ($\Delta g = -0,107$) para o do $LaNi_{3,7}Pd_{1,3}:Gd$ ($\Delta g = +0,008$). Verifica-se ainda, que o "g-shift" varia drasticamente de negativo ($\Delta g = -0,126$) no $LaNi_5:Gd$ para positivo nos compostos $LaPt_5:Gd$ ($\Delta g = +0,053$) e $LaNi_4Al:Gd$ ($\Delta g = +0,053$), com a substituição de átomos de Ni por Pt e Al. Não realizamos o estudo completo da série $LaNi_{5-x}Al_x:Gd$, $[0 \leq x \leq 5]$, devido não ser possível a formação destes compostos para concentrações relativas (x) de Al maior do que 1,5.

Observa-se também, na TABELA IV, que a razão de Korringa (b) decresce em função da concentração relativa (x) de Pd nos compostos $LaNi_{5-x}Pd_x:Gd$, $[0 \leq x \leq 5]$, e com a substituição de átomos de Ni por Pt e Al nos compostos $LaNi_{5-x}M_x:Gd$, ($M = Pt$ e Al).

Para explicar a variação destes parâmetros de RPE, utilizaremos o "Modelo de Multibandas" proposto por Troper e outros⁸, utilizado com sucesso nos compostos AB, nos compostos de fase de Laves AB_2 e nos compostos AB_3 , conforme descrito no

capítulo anterior. Como veremos, esta variação está associada ao possível preenchimento da banda-d dos compostos metálicos em estudo, pelos elétrons pertencentes aos metais Pd, Al, Pt, e a competição resultante entre os mecanismos de troca intersítios e intrasítios entre os elétrons 4f do íon de Gd e os elétrons de condução s ou d da matriz metálica.

TABELA IV: PARÂMETROS DE RPE OBTIDOS PARA O Gd^{3+} NOS COMPOSTOS METÁLICOS $LaNi_{5-x}M_xGd$, (M = Pd, Al, Pt) E $(1,5 \leq T \leq 4,2^\circ K)$.

COMPOSTO	CONCENTRAÇÃO DE Gd (%)	g_{is}	g_m	Δg	b(G/K)
$LaNi_5$	0,1	1,993	$1,867 \pm 0,001$	-0,126	9,13
$LaNi_{4,5}Pd_{1,5}$	0,2	1,993	$1,864 \pm 0,007$	-0,129	-
$LaNi_4Pd_1$	0,2	1,993	$1,886 \pm 0,008$	-0,107	-
$LaNi_{3,7}Pd_{1,3}$	0,2	1,993	$2,001 \pm 0,010$	+0,008	7,67
$LaNi_{3,5}Pd_{1,5}$	0,2	1,993	$2,014 \pm 0,002$	+0,021	6,54
$LaNi_3Pd_2$	0,2	1,993	$2,013 \pm 0,001$	+0,020	5,88
$LaNi_1Pd_4$	0,2	1,993	2,015	+0,022	-
$LaNi_{0,5}Pd_{4,5}$	0,2	1,993	2,017	+0,024	-
$LaPd_5$	0,1	1,993	$2,018 \pm 0,004$	+0,025	-
$LaPt_5$	0,5	1,993	$2,046 \pm 0,023$	+0,053	-
$LaNi_4Al_1$	0,1	1,993	$2,056 \pm 0,008$	+0,063	4,49

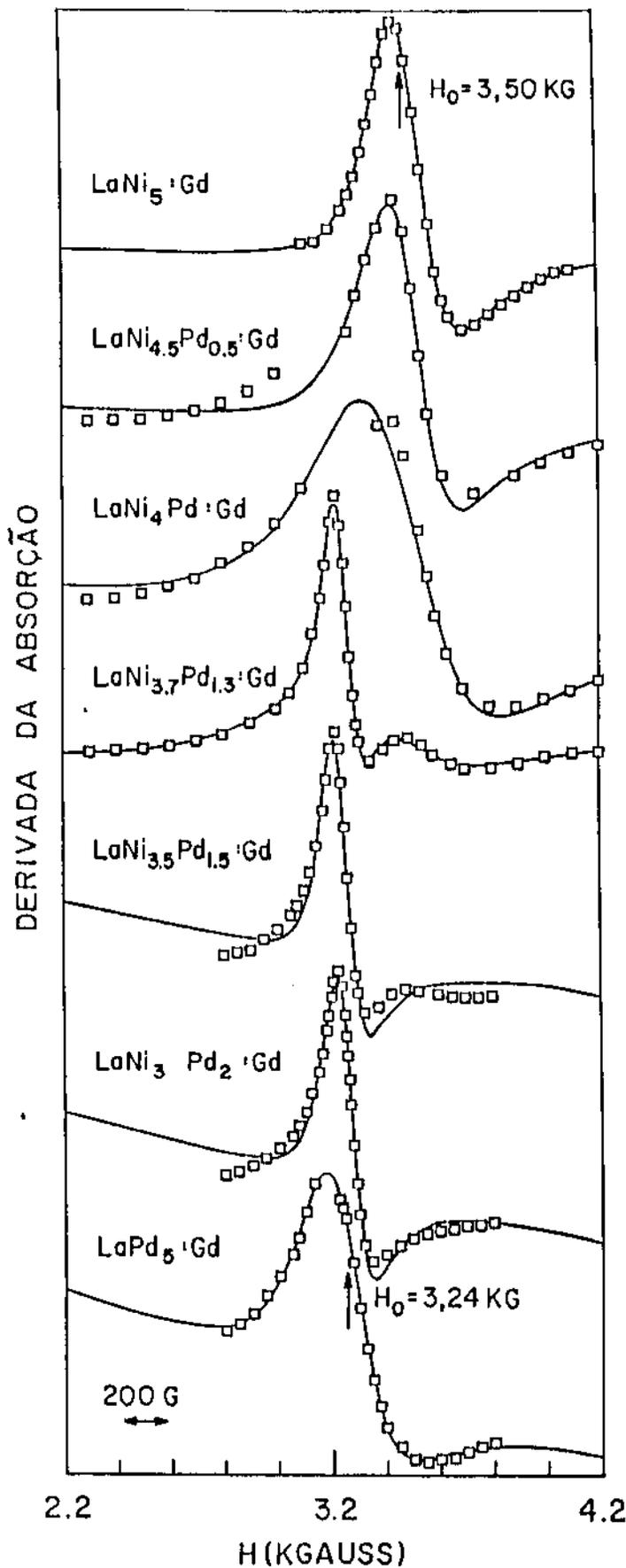


FIGURA 1: AJUSTES DOS ESPECTROS EXPERIMENTAIS DE RPE DOS COMPOSTOS

$\text{LaNi}_{5-x}\text{Pd}_x\text{Gd}$, ($0 \leq x \leq 5$), PELA TEORIA DE DYSON, A $4,2^\circ\text{K}$.

— Teórico □ Experimental.

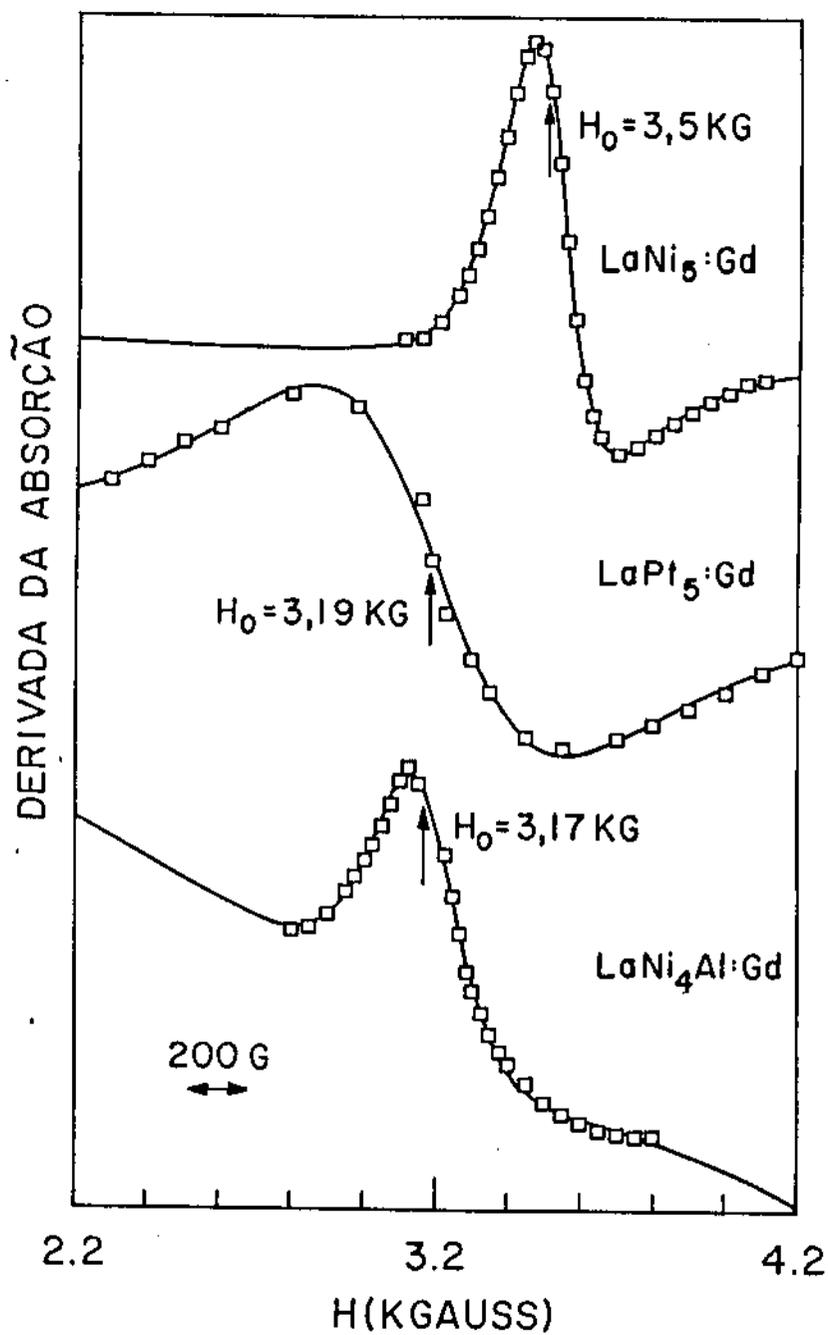


FIGURA 2: AJUSTES DOS ESPECTROS EXPERIMENTAIS DE RPE DOS COMPOSTOS $\text{LaNi}_5:\text{Gd}$, $\text{LaPt}_5:\text{Gd}$ E $\text{LaNi}_4\text{Al}:\text{Gd}$, PELA TEORIA DE DYSON, A $4,2^\circ\text{K}$.

— Teórico □ Experimental.

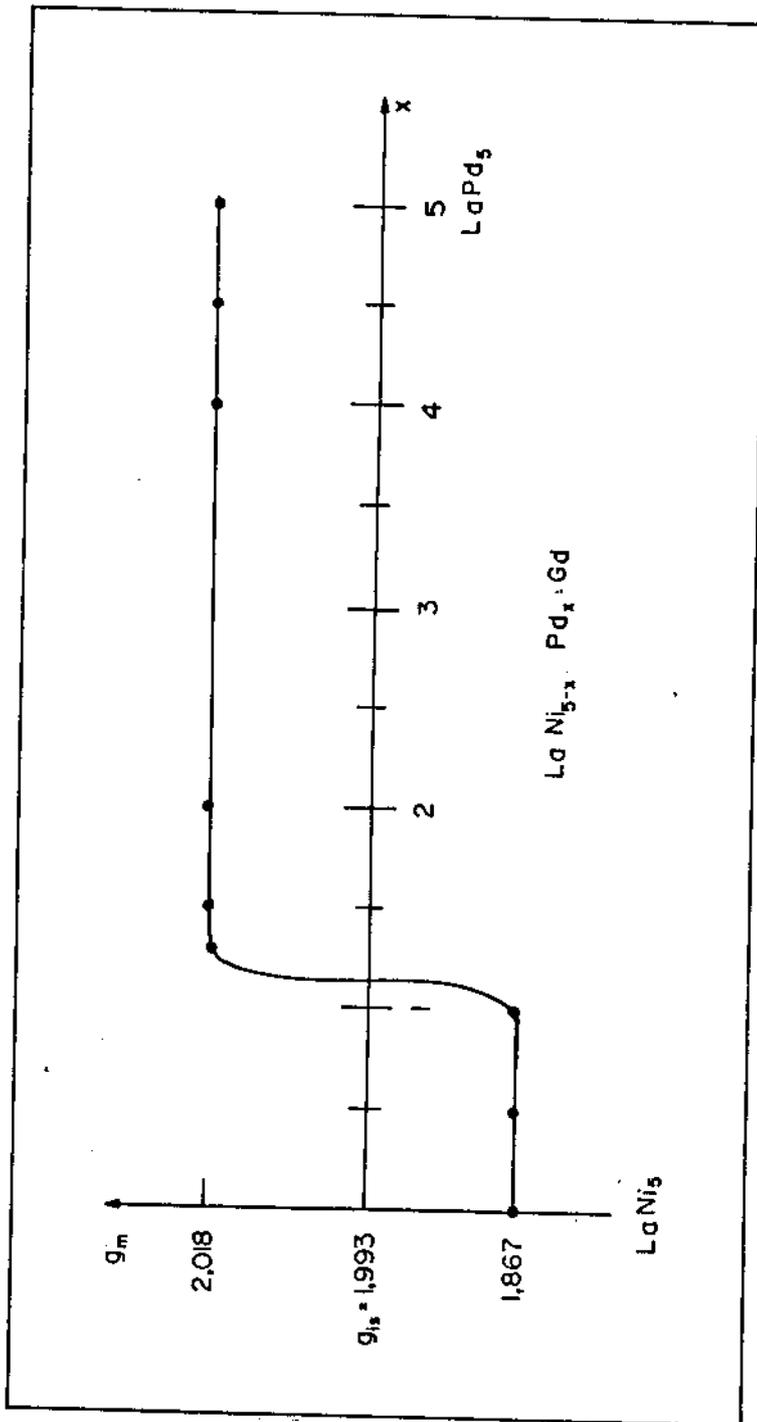


FIGURA 3: O VALOR DE g DO Gd^{3+} NOS COMPOSTOS $\text{LaNi}_{5-x}\text{Pd}_x \cdot \text{Gd}$, ($0 \leq x \leq 5$).

CAPÍTULO III

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS.

Este trabalho tem como objetivo o estudo sistemático de compostos metálicos de estrutura cristalina hexagonal tipo CaCu_5 , dopados com Gd^{3+} , $\text{LaNi}_{5-x}\text{M}_x:\text{Gd}$, onde $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt} \text{ e } \text{Al}$. Nestes compostos, a substituição do Níquel não causa mudança em sua estrutura cristalina, conforme demonstrado experimentalmente na literatura M. H. Mendelsohn e outros¹⁹ e H. Van Mal e outros²⁰.

A partir dos ajustes dos espectros de RPE do íon Gd^{3+} nestes compostos metálicos (Ver FIGURAS 1 e 2), determinamos os seguintes parâmetros de RPE: o deslocamento do fator-g do Gd^{3+} , (Δg) "g-shift", e o alargamento térmico das linhas de ressonância, $b = \Delta H/T$ (Razão de Korringa), conforme apresentados na TABELA IV.

Observamos que os parâmetros de RPE, por nós obtidos nas séries tipo AB_5 acima citadas, apresentam basicamente a mesma tendência de variação que aquelas dos compostos de estruturas AB , AB_2 (Fase de Laves) e AB_3 dopados com Gd^{3+} e descritos no capítulo I. Portanto, assim como naqueles compostos, utilizaremos o "Modelo de Multibandas" proposto por Troper e outros⁸ para explicar qualitativamente os nossos resultados experimentais.

Antes porém, apresentamos na TABELA V que segue, os

resultados experimentais de Y. Chung e outros²¹ para o calor específico eletrônico (γ) dos compostos $\text{LaNi}_{5-x}\text{Pt}_x$ ($0 \leq x \leq 5$) e $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ ($0 \leq x \leq 1$), pois, como é sabido, este calor específico eletrônico está diretamente associado à densidade de estados no nível de Fermi, $N(E_F)$, pela expressão:

$$\text{III-1} \quad \gamma = (1/3) \cdot \pi^2 \cdot k_B^2 \cdot N(E_F)$$

TABELA V: CALOR ESPECÍFICO ELETRÔNICO (γ) PARA OS COMPOSTOS $\text{LaNi}_{5-x}\text{Pt}_x$ ($0 \leq x \leq 5$) e $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ ($0 \leq x \leq 1$).

COMPOSTOS	γ [(mJ) / (g.atom).K ²]
LaNi_5	6,08
LaNi_4Pt	4,97
LaNi_3Pt_2	4,00
LaNi_2Pt_3	3,49
LaNiPt_4	3,01
LaPt_5	2,28
LaNi_5	6,08
$\text{LaNi}_{4,8}\text{Al}_{0,2}$	5,64
$\text{LaNi}_{4,6}\text{Al}_{0,4}$	4,76
$\text{LaNi}_{4,4}\text{Al}_{0,6}$	3,67
$\text{LaNi}_{4,2}\text{Al}_{0,8}$	2,62
LaNi_4Al	1,6

Ao longo de nossa análise será demonstrado a consistência de nossos resultados com os de calor específico eletrônico nas séries mencionadas.

Para explicar a variação do sinal e da magnitude do "g-shift" efetivo de nossos resultados experimentais, enfatizaremos basicamente os seguintes pontos já discutidos no capítulo I deste trabalho: Primeiro, a variação na amplitude de estados d, (A. A. Gomes e A. P. Guimarães)¹⁴, associados aos sítios de La e Ni, devido a substituição de átomos de Ni por elementos M = Pd, Al, Pt. Segundo, o provável preenchimento da banda-d do composto, associada aos átomos de Ni, à medida que estes vão sendo substituídos por Pd, Pt, Al. Este preenchimento pode ser previsto pelo mecanismo de transferência de cargas proposto por A. R. Miedema²², na formação dos compostos metálicos. Terceiro, a competição entre os mecanismos de troca direta (intrasítios), entre os elétrons 4f do íon de Gd e elétrons tipo d e s nos sítios de La, e de troca indireta (intersítios), entre os elétrons 4f do íon de Gd e os elétrons tipo-d associados aos sítios de Ni.

Iniciaremos nossa discussão pelo composto $\text{LaNi}_5\text{:Gd}$. O "g-shift" efetivo negativo do Gd^{3+} neste composto ($\Delta g = -0,126$, ver TABELA IV), pode ser atribuído ao fato de que esse composto apresenta carácter fortemente tipo-d, ou seja, alta densidade de estados-d no nível de Fermi, $N_B^d(E_F)$, devido aos átomos de Ni ($3d^8$) contribuírem com a banda-d, apenas parcialmente ocupada, na formação do composto LaNi_5 . De fato, resultados experimentais de suscetibilidade magnética, Palleau e Chonteau²³, demonstram que o LaNi_5 é um paramagnético de Pauling forte, ou seja, apresenta alta

densidade de estados no nível de Fermi, atribuída aos elétrons-d do Ni. Deste modo, voltando a equação I-4-3, para o "g-shift" efetivo, podemos sugerir que o termo $J_B^d N_B^d(E_F)$, é predominante sobre os demais, ocasionando assim, um "g-shift" efetivo negativo do Gd^{3+} neste composto, conforme observado. Além do mais, levando-se em consideração o fato de que os níveis 5d nos sítios de terra rara A, são mais energéticos do que os níveis 3d associados aos átomos de Ni, ocasionando uma diferença de energia significativa entre eles, pode-se esperar, pelo modelo de multibandas de Troper e outros⁸, que a amplitude de estados-d nos sítios de Ni, $[|A_B(k_F)|^2]$, seja maior do que nos sítios A, $[|A_R(k_F)|^2]$, devido os elétrons-d serem mais localizados nos sítios de Ni. Deste modo, a contribuição intersítios, J_B^d , (Ver equações I-4-2 e I-4-3), é esperada ser também considerável, contribuindo então, para que $J_B^d N_B^d(E_F)$ predomine, resultando num "g-shift" efetivo negativo.

Vejamos agora, nossos resultados experimentais obtidos na série $LaNi_{5-x}Pd_x:Gd$, onde $0 \leq x \leq 5$ (Ver FIGURA 3). A variação abrupta do "g-shift" efetivo do Gd^{3+} , de negativo no composto $LaNi_5$ ($\Delta g = -0,128$) para positivo no composto $LaPd_5$ ($\Delta g = +0,025$), pode ser entendida da seguinte maneira: Observe-se que o Ni e o Pd estão numa mesma coluna da tabela periódica, sendo o Ni um metal 3d e o Pd um metal 4d. Então, à medida que átomos de Ni são substituídos por Pd, claramente, estamos substituindo estados 3d por estados 4d. Como consequência, a diferença de energia entre os níveis 5d dos sítios A (La) e os níveis 4d do Pd diminui em relação ao Ni. Espera-se com isto, um aumento na amplitude de estados-d nos sítios de A, $|A_R(k_F)|^2$, à medida que aumentamos a concentração

relativa (α) de Pd. Isto tende a aumentar a contribuição positiva, $|A_R(k_F)|^2 J_A^d$, ao "g-shift" efetivo, conforme previsto pelas equações I-4-2 e I-4-3. Além do mais, a redução da diferença em energia entre os níveis 5d dos sítios A e os níveis 4d do Pd, implica em estados-d menos localizados nos sítios B dos compostos AB_5 , contribuindo para a redução do termo, $J_B^d N_B^d(E_F)$, na equação I-4-3, devido a redução de J_B^d . Por outro lado, esta última consideração deve ser vista com cautela, uma vez que está implícito que o decréscimo de J_B^d é dominante sobre os possíveis efeitos da substituição de Ni por Pd na densidade de estados no nível de Fermi, $N_B^d(E_F)$ do composto. De fato, isto requer cálculos de teoria de banda para a série $LaNi_{5-x}Pd_x$, ainda inexistentes na literatura. Deste modo, a variação do "g-shift" efetivo do Gd^{3+} no $LaNi_{5-x}Pd_x$, de negativo na parte rica em Ni para positivo na parte rica em Pd, pode ser consistentemente entendida à luz do modelo de multibandas, principalmente no que se refere à competição prevista por este modelo entre as interações de troca intrasítios (positiva) e intersítios (negativa).

Vejamos nossos resultados experimentais obtidos no composto $LaPt_5:Gd$ ($\Delta g = +0,053$), similar aos resultados da série $LaNi_{5-x}Pd_x:Gd$ na parte rica em Pd. Como Pt é um metal 5d, a diferença em energia entre os níveis 5d dos sítios A e os 5d do Pt, se existir, é esperada ser desprezível. Neste caso, conforme explicado acima, espera-se um "g-shift" efetivo positivo do Gd^{3+} no composto $LaPt_5:Gd$, conforme verificado em nossos resultados experimentais (Ver TABELA IV). Comparando, por exemplo, o "g-shift" do Gd^{3+} no $LaPd_5$ ($\Delta g = +0,025$) com o do $LaPt_5$ ($\Delta g = +0,053$), nota-se que o primeiro é menor do que o segundo,

consistente, então, com as previsões do modelo de multibandas, já que, sendo Pt (5d) e Pd (4d), a contribuição positiva, para o "g-shift" efetivo é suposto predominar mais fortemente no caso do LaPt_5 do que no LaPd_5 , conforme esperado.

Vale frisar, que devido a problemas existentes em nosso laboratório, alheios a nossa vontade, não foi possível realizar um estudo completo da série $\text{LaNi}_{5-x}\text{Pt}_x\text{Gd}$, onde $0 \leq x \leq 5$.

Finalmente, vejamos a diferença entre os "g-shifts" do Gd^{3+} no LaNi_4Al ($\Delta g = +0,063$) em relação ao LaNi_5 ($\Delta g = -0,126$). Como se vê, a substituição de apenas um átomo de Ni por Al, ocasionou uma drástica variação no sinal e magnitude do "g-shift" efetivo. A explicação para isto, pode ser dada utilizando-se o modelo de banda rígida como segue: A diferença entre a eletronegatividade do Ni e do Al é, $\Delta\phi = 5,35 - 4$ volts. Então, pelo modelo de transferência de carga de A. R. Miedema²², espera-se uma considerável transferência de carga do Al (menos eletronegativo) para o Ni (mais eletronegativo) no processo de formação do composto LaNi_4Al . Em outras palavras, com a substituição de Ni por Al, elétrons são adicionados a banda 3d do Ni, de acordo com o modelo de preenchimento de banda em sólidos. Assim sendo, espera-se uma redução na densidade de estados no nível de Fermi, N_B^d , associada aos sítios de Ni, conseqüentemente, uma redução da contribuição negativa, $J_B^d N_B^d(E_F)$, ao "g-shift" efetivo do LaNi_4Al . Por outro lado, o efeito da superposição das funções de onda associadas aos elétrons de Al, é esperado ser bem maior do que, por exemplo, nos casos de Pd e Pt, devido ao fato de que os elétrons do Al têm carácter s e p. Como conseqüência, a contribuição positiva ao "g-shift" do Gd^{3+} , $|A_R(k_F)|^2 \cdot J_A^d$, deve

aumentar com a substituição de Ni por Al, podendo ser predominante sobre a contribuição negativa como, de fato, revelam os nossos resultados experimentais. Note, que o "g-shift" do Gd^{3+} no composto $LaNi_4Al$ é maior do que o nos compostos de Pd e Pt, consistente com a explicação.

Por fim, a drástica variação no "g-shift", observado no composto de Al, com a substituição de apenas um átomo de Ni por Al, pode ser interpretada em termos da significativa diferença de eletronegatividade entre ambos, tornando a transferência de carga muito mais efetiva neste caso, do que no caso da substituição do Ni por Pd e Pt. Nestes casos, a diferença de eletronegatividade é a mesma para ambos, $\Delta\phi = 5,35 - 5,55$. K. H. J. Buschow²⁴, na interpretação de seus resultados experimentais nos hidretos metálicos $LaNi_{5-x}Al_xH_y$, assumiram que 3 elétrons por cada átomo de Al são adicionados a banda 3d do Ni, ou seja, forte transferência de carga efetiva ocorre neste caso, o que justifica plenamente, a drástica variação ocorrida no "g-shift" do Gd^{3+} quando passamos do composto $LaNi_5$ Para o composto $LaNi_4Al$.

Para finalizar, vejamos os resultados de calor específico eletrônico (γ) apresentados na TABELA V. Vê-se, claramente, que γ reduz sensivelmente, de 6,08 no $LaNi_5$ para 1,6 no $LaNi_4Al$. De acordo com a equação III-1, esta variação corresponde a uma redução na densidade de estados, $N(E_F)$, no $LaNi_{5-x}Al_x$, em função da substituição de Al. Ou seja, a variação do "g-shift" do Gd^{3+} no composto $LaNi_{5-x}Al_x$ é consistente com a variação do calor específico eletrônico (γ) nesta série.

No caso do $LaNi_{5-x}Pd_x$, não há resultados experimentais do calor específico eletrônico na literatura, que permitam a

comparação com os nossos resultados de RPE. Entretanto, no caso da série $\text{LaNi}_{5-x}\text{Pt}_x$, a TABELA V, mostra que o calor específico eletrônico (γ) decresce de 6,08 no LaNi_5 para 2,28 no composto LaPt_5 . Ou seja, há uma redução na densidade de estados, $N(E_F)$, em $\text{LaNi}_{5-x}\text{Pt}_x$, à medida que átomos de Ni são substituídos por Pt. Aqui, novamente nossos resultados experimentais de RPE, são consistentes com estes dados de calor específico eletrônico (γ). Note-se, que a substituição de apenas um átomo de Al na matriz LaNi_5 foi acompanhada por uma rápida redução no calor específico eletrônico, consistente com a brusca variação no Δg efetivo por nós observado.

Em suma, os resultados experimentais obtidos para o "g-shift" efetivo do Gd^{3+} em compostos metálicos do tipo AB_5 , podem ser entendidos em termos do modelo de multibandas, que leva em conta tanto o caracteres s e d dos elétrons de condução, bem como o preenchimento de bandas de condução, associado ao mecanismo de transferência de carga. Estes dois aspectos, parecem responder pela competição entre os mecanismos de troca direta (intrasítios) e indireta (intersítios), a qual determina a amplitude e o sinal do "g-shift" efetivo do Gd^{3+} em compostos metálicos de terra rara e metais de transição.

CAPÍTULO IV

CONCLUSÕES.

A técnica de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) foi utilizada no estudo das interações de troca entre os momentos localizados do Gd^{3+} e os elétrons de condução em matrizes metálicas hospedeiras $LaNi_{5-x}M_x$, onde $M = Pd, Pt$ e Al .

Utilizando o "Modelo de Multibandas" em metais, proposto por Troper e outros⁸ e o modelo de transferência de carga de A. R. Miedema²², chegamos as seguintes conclusões:

1. O sinal e magnitude do Δg efetivo do Gd^{3+} nos compostos estudados são qualitativamente consistentes com os seguintes aspectos do modelo de multibandas: a) A variação na amplitude dos estados-d associados aos sítios de La e Ni, devido a substituição de átomos de Ni por elementos $M = Pd, Pt$ e Al . b) O preenchimento da banda-d associada aos átomos de Ni, à medida que estes vão sendo substituídos por Pd, Pt e Al . c) A competição entre os mecanismos de interação de troca direta (intrasítios) e indireta (intersítios). Estes aspectos, estão associados à transferência de carga entre os átomos situados nos diversos sítios da matriz.
2. A variação do "g-shift" efetivo do $LaNi_5$ para o $LaPd_5$, $LaPt_5$ e $LaNi_4Al$, confirma a importância da RPE como ferramenta útil no

estudo de ligas e compostos metálicos, desde que, a análise dos parâmetros de ressonância permite conjecturar sobre o comportamento tanto das interações de troca, como da densidade de estados no nível de Fermi, como confirmado, neste último caso, por medidas de calor específico nos compostos investigados.

3. A análise do comportamento da Razão de Korringa, no entanto, é complicada por diversos fatores. O principal deles é a dependência de $\Delta H/T$ de diversos efeitos, tais como, estrutura fina do Gd^{3+} em matrizes metálicas, dependência em $\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}'$ das interações de troca e efeitos de interação direta entre o Gd^{3+} e agregados de Ni que geralmente estão presentes nas matrizes metálicas de níquel.
4. Nosso estudo também confirma a dificuldade de se estabelecer correlações quantitativas entre parâmetros de RPE e de estrutura eletrônica em metais sem cálculos detalhados da estrutura de bandas, como é o caso dos compostos por nós investigados.
5. Finalmente, este trabalho que por motivos citados ao longo desta dissertação, não pôde ser completado conforme desejaríamos, demonstra que seria interessante o estudo de compostos tipo $LaNi_{5-x}Cr_x:Gd$ e $LaNi_{5-x}Mn_x:Gd$ pois, deste modo, o modelo de multibandas seria testado também para o caso de substituição do Ni por átomos cujo número de ocupação da camada-d é menor do que o seu.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. KASUYA, T., Progr. Theor. Phys. 16, 45 (1956).
2. YOSIDA, K., Phys. Rev. 106, 893 (1957).
3. DAVIDOV, D., ORBACH, R., RETTORI, C., SHALTIEL, D., TAO, L. J. e RICKS, B., Phys. Lett. 37 A, 361 (1971).
4. KORRINGA, J., Physica, N. Y. 16, 601 (1950).
5. ORBACH, R., e SPENCER, H. J., Phys. Lett. 26 A, 457 (1968).
6. BURR, C. R. e ORBACH, R., Phys. Rev. Lett. 19, 1133 (1967).
7. SEIPLER, D. e ELSCHNER, B., Phys. Lett. 55 A, 115 (1975).
8. TROPER, A., MENEZES, O. L. T., GOMES, A. A., J. Phys. F: Metal Phys. 9, 2457 (1979).
9. BARBERIS, G. E., DAVIDOV, D., DONOSO, J. P., RETTORI, C. e SUASSUNA, J. F., Phys. Rev. B 19, 5495 (1979).
10. VALACH, E. e SHALTIEL, D., (Private Communication).
11. DAVIDOV, D., RETTORI, C., e KIM, H. M., Phys. Rev. B 9, 147 (1974).
12. TAYLOR, R. H., Adv. Phys. 24, 681 (1975).
13. SCHRITTENLACHER, W., BABERSCHKE, K., KOOPMANN, G. e HUFNER, S., Solid State Commun. 16, 923 (1975).
14. GOMES, A. A. e GUIMARÃES, A. P., J. Phys. F: Metal Phys. 4, 1454 (1974).
15. SUASSUNA, J. F. e GANDRA, F. C. G., (to be published).
16. KIM e KARRA, Phys. Rev. B 15, 2538 (1977).
17. GAMBKE, T., ELSCHNER, B. e HIRST, L. L., Phys. Rev. Lett. 40, 1290 (1978).

18. GANDRA, F. C. G., Tese de Doutorado, Unicamp, Campinas, SP (1983).
19. MENDELSON, M. H., GRUEN, D. M. e DWIGHT, A. E., J. Less-Common met. 63, 193 (1979).
20. VAN MAL, H. H. BUSCHOW, H. J. e MIEDEMA, A. R., J. Less-Common Met. 35, 65 (1974).
21. CHUNG, Y., TAKESHITA, T., McMASTERS, O. D. e GschNEIDER, Jr., K. A., J. Less Common Met. 74, 217 (1980).
22. MIEDEMA, A. R., J. Less-Common Met. 32, 117 (1973).
23. PALLEAU e CHONTEAU, J. Phys. Lett. 41, 229 (1980).
24. BUSCHOW, K. H. J., Handbook Phys. and Chem. Rare Earth 6, C.47 (1984).