

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES – IPEN

“Autarquia associada à Universidade de São Paulo”

**INVESTIGAÇÃO DO MAGNETISMO LOCAL EM COMPOSTOS
INTERMETÁLICOS DO TIPO RZn ($R = Ce, Gd, Tb, Dy$) E $GdCu$
PELA ESPECTROSCOPIA DE CORRELAÇÃO ANGULAR GAMA-
GAMA PERTURBADA**

Brianna Bosch dos Santos

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear – Aplicações.**

**Orientador: Prof. Dr. Artur Wilson
Carbonari**

**São Paulo
2010**

Comissão Examinadora

Dr. Artur Wilson Carbonari (orientador)

Dr. Rajendra Narain Saxena

Dra. Helena Maria Petrilli

Aos meus pais,

Adimir e Neusa

Ao Eduardo

Agradecimentos

- Ao **Prof. Dr. Artur Wilson Carbonari**, por acreditar na minha capacidade e ter me dado a oportunidade de desenvolver este trabalho. Também pela sua paciência e dedicação prestada na minha orientação e no meu aprendizado.
- Ao **Prof. Dr. Rajendra Narain Saxena** e ao **Prof. Dr. José Mestnik Filho**, pelas sugestões e auxílio no laboratório.
- Ao **Dr. André Luís Lapolli**, pelas explicações e dicas na redação deste trabalho.
- Ao **Ms. Gabriel**, pela sua co-orientação, compreensão e paciência, por sua preocupação e conselhos, pelos momentos de alegria e pela sua amizade. Por sempre ter me ajudado, não importando o quão atarefado tivesse.
- Ao **Ms. Luciano**, pelas discussões e aprendizado, principalmente nos momentos finais deste trabalho. Pelo desenho da estrutura de GdCu, que mesmo estando super ocupado me ajudou a fazer. Pela amizade e apoio.
- Aos amigos do grupo de interações hiperfinas, **Ms. Andréia, Acleto, Daniel, Dr. Fábio, Juliana, Dr. Messias, Ms. Márcio (saudades), Ms. Moacir, Thiago**, pela amizade, apoio, conselhos, por sempre estarem dispostos a ajudar e pelas horas de descontração.
- Aos meus pais, **Adimir e Neusa**, pelo incentivo, por sempre me apoiarem em minhas decisões, pela compreensão, carinho e amor, e pela paciência em todo o período de desenvolvimento deste trabalho.
- Ao **Eduardo**, por existir em minha vida, pelo seu amor, pelos inúmeros momentos de alegria e pela sua paciência e compreensão.
- Ao **CNPq**, pelo apoio financeiro.

Muito obrigada
Brianna

INVESTIGAÇÃO DO MAGNETISMO LOCAL EM COMPOSTOS INTERMETÁLICOS DO TIPO RZn (R = Ce, Gd, Tb, Dy) E GdCu PELA ESPECTROSCOPIA DE CORRELAÇÃO ANGULAR GAMA-GAMA PERTURBADA

Brianna Bosch dos Santos

RESUMO

Neste trabalho foi feito um estudo sistemático, sob um ponto de vista atômico, do magnetismo local em compostos intermetálicos magnéticos do tipo RZn (R = Ce, Gd, Tb, Dy) e RCu, por meio de medida das interações hiperfinas utilizando a técnica de Correlação Angular Gama-Gama Perturbada com os núcleos de prova $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ e $^{140}\text{La} \rightarrow ^{140}\text{Ce}$. O magnetismo nesses compostos tem origem no momento angular dos elétrons 4f das terras raras. Assim, o estudo sistemático da série RZn é interessante para verificar o comportamento do campo hiperfino magnético com a variação do número de elétrons da camada 4f. A utilização do núcleo de prova $^{140}\text{La} \rightarrow ^{140}\text{Ce}$ é interessante, pois o Ce^{+3} íon possui um elétron 4f que pode contribuir para o campo hiperfino total, e os resultados encontrados mostraram um comportamento anômalo. A análise feita com o núcleo de prova ^{111}Cd mostrou que, para os compostos ferromagnéticos, o campo hiperfino magnético segue o comportamento da função de Brilluoin com a temperatura e, em função da projeção do spin, este campo diminui linearmente com o aumento do número atômico da terra rara, mostrando que a principal fonte para o campo hiperfino vem da polarização dos elétrons de condução. O gradiente de campo elétrico para $^{111}\text{Cd} - \text{RZn}$ mostrou uma forte diminuição com o aumento do número atômico da terra rara. Supõe-se assim que a maior parte da contribuição ao gradiente de campo elétrico tenha origem nos elétrons da camada 4f da terra rara. Já para as medidas de $^{111}\text{Cd} - \text{GdCu}$, quando este composto é submetido a um ciclo térmico, sua rede cristalina passa a coexistir em dois sistemas, tanto na estrutura cúbica do tipo CsCl, como na estrutura ortorrômbica do tipo FeB. As medidas com esses dois núcleos foram de fundamental importância, pois ainda não foram vistos trabalhos desses compostos com estas pontas de prova.

**INVESTIGATION OF LOCAL MAGNETISM IN RZn (R = Ce, Gd, Tb,
Dy) AND GdCu INTERMETALIC COMPOUNDS USING
PERTURBED ANGULAR CORRELATION GAMMA-GAMMA
SPECTROSCOPY**

Brianna Bosch dos Santos

ABSTRACT

This work presents, from a microscopic point of view, a systematic study of the local magnetism in RZn (R = Ce, Gd, Tb, Dy) and GdCu intermetallic compounds through measurements of hyperfine interactions using the Perturbed Angular Correlation Gamma-Gamma Spectroscopy technique with $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ and $^{140}\text{La} \rightarrow ^{140}\text{Ce}$ as probe nuclei. As the magnetism in these compounds originates from the 4f electrons of the rare-earth elements it is interesting to observe in a systematic study of RZn compounds the behavior of the magnetic hyperfine field with the variation of the number of 4f electrons in the R element. The use of probe nuclei $^{140}\text{La} \rightarrow ^{140}\text{Ce}$ is interesting because Ce^{+3} ion possesses one 4f electron which may contribute to the total hyperfine field, and the results showed anomalous behavior. The results for ^{111}Cd probe showed that the temperature dependence of the magnetic hyperfine field follows the Brillouin function, and the magnetic hyperfine field decreases linearly with increase of the atomic number of rare earth when plotted as a function of the rare-earth J spin projection, showing that the main contribution to the magnetic hyperfine field in RZn compounds comes from the polarization of the conduction electrons. The results for the electric field gradient measured with ^{111}Cd for all compounds showed a strong decrease with the atomic number of the rare-earth element. We have therefore assumed that the major contribution to the electric field gradient originates from the 4f electrons of the rare-earths. The measurements of the electric field gradient for GdCu with ^{111}Cd , after temperature decreases and increases again showed that two different structures, CsCl-type cubic and FeB-type orthorhombic structures co-exist. Finally, it is the first time that measurements of hyperfine parameters have been carried out with these two probe nuclei in the studied RZn.

Sumário

1- Introdução.....	1
2 – Magnetismo em elementos de terras raras.....	4
2.1 – Interação de troca indireta pelo mecanismo RKKY.....	5
2.2 – Interação de troca pelo modelo de Campbell e Brooks.....	7
2.3 – Campo cristalino.....	8
2.4 – Função de Brillouin.....	8
3 – Compostos Intermetálicos Magnéticos RZn e GdCu.....	10
3.1 – Compostos Intermetálicos RZn.....	10
3.2 – Composto Intermetálico GdCu.....	12
4 – Interação Hiperfina.....	16
4.1 - Interação Hiperfina magnética.....	16
4.1.1 – Contribuição orbital.....	17
4.1.2 – Contribuição dipolar.....	18
4.1.3 – Contribuição de contato de Fermi.....	19
4.1.4 - Interação hiperfina magnética em sólidos.....	21
4.2 – Interação quadrupolar elétrica.....	22
5 – Correlação angular γ-γ perturbada (PAC).....	24
5.1 - Correlação angular γ - γ não perturbada.....	24
5.2 - Correlação Angular γ - γ Perturbada.....	27
5.3 – Interação magnética.....	28
5.4 – Interação elétrica.....	30
5.5 - Núcleos de prova.....	32
5.5.1 – $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$	32
5.5.2 – $^{140}\text{La} \rightarrow ^{140}\text{Ce}$	33

6 – Metodologia experimental.....	34
6.1 – Confeção dos Compostos.....	34
6.1.1 – Confeção do composto CeZn.....	35
6.1.2 – Confeção dos compostos GdZn, TbZn, DyZn e GdCu.....	37
6.2 - Caracterização dos compostos.....	41
6.3 – Preparação dos compostos com o núcleo de prova.....	44
7 – Resultado experimental.....	45
7.1 Resultados para os compostos com o núcleo de prova $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$	46
7.1.1 Composto CeZn.....	47
7.1.2 Composto GdZn.....	50
7.1.3 Composto TbZn.....	53
7.1.4 Composto DyZn.....	57
7.2 Resultados para os compostos com o núcleo de prova $^{140}\text{La} \rightarrow ^{140}\text{Ce}$	60
7.2.1 Composto CeZn.....	60
7.2.2 Composto GdZn.....	62
7.2.3 Composto TbZn.....	65
7.2.4 Composto DyZn.....	68
7.3 Resultado e discussão para o composto $^{111}\text{Cd} - \text{GdCu}$	70
8 – Discussão dos resultados.....	80
8.1 Difração de raio-x.....	80
8.2 Análise do campo hiperfino magnético $^{111}\text{Cd} - \text{RZn}$	81
8.3 Análise do campo hiperfino magnético $^{140}\text{Ce} - \text{RZn}$	86
8.4 Análise do Gradiente de Campo Elétrico (GCE) dos compostos $^{111}\text{Cd} - \text{RZn}$	89
9 – Conclusão.....	92
10 – Referências bibliográfica.....	95

Lista de Figuras

2.1	Representação do mecanismo de interação indireta RKKY, mostrando um acoplamento antiferromagnético.....	6
2.2	Representação do modelo proposto por Campbell e Brooks do acoplamento intra-atômico ferromagnético entre os momentos 4f -5d e o acoplamento interatômico ferrimagnético entre os momentos 3d do Fe e o 5d do lantanídica.....	8
3.1	Estrutura cristalina do tipo CsCl. No caso dos compostos RZn, os elementos de terra ficam nos vértices do cubo e o Zn fica no centro.....	11
3.2	Esquema de um octante da célula cristalina unitária para a estrutura antiferromagnética do tipo (00 π) para o composto CeZn. Supondo o eixo de magnetização (001) paralelo a direção c da célula cristalina unitária.....	12
3.3	Esquema de um octante da célula cristalina unitária para a estrutura antiferromagnética do tipo (π π 0) para o composto GdCu. Supondo o eixo de magnetização (001) paralelo a direção c da célula cristalina unitária.....	13
3.4	Esquema da estrutura ortorrômbica do tipo FeB para o composto GdCu. Desenho feito por Pereira, L. F. D., utilizando o programa XCRYSDEN.....	14
4.1	Contribuição orbital ao campo hiperfino magnético.....	17
4.2	Esquema da contribuição dipolar ao campo hiperfino magnético campo magnético dipolar sempre deve estar na mesma direção do spin S.....	18
4.3	Contribuição dipolar ao campo hiperfino magnético.....	19
5.1	Esquema de decaimento em cascata.....	25
5.2	Princípios básicos da correlação angular γ - γ perturbada. Precessão do spin produzida pela interação dos momentos nucleares com os campos extranucleares.....	27
5.3	Precessão do momento angular \vec{I} pelo campo hiperfino magnético \vec{B} . A direção de rotação mostrada na figura é para um fator-g positivo.....	28

5.4	Desdobramento do estado intermediário com spin $I = \frac{5}{2}$ para o caso da interação magnético mostrando a separação dos níveis em seis componentes Zeeman.....	30
5.5	Decaimento em cascata do núcleo de prova $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$	32
5.6	Decaimento em cascata do núcleo de prova $^{140}\text{La} \rightarrow ^{140}\text{Ce}$	33
6.1	Forno de resistência utilizado para a fusão dos componentes do composto CeZn.....	36
6.2	Padrão de difração para CeZn. A) Confeção de CeZn a 900°C durante 3 horas seguido de um “quenting”. B) Confeção de CeZn a 970°C durante 3 horas seguido de um “quenting”. Nos dois casos o composto de encontra na estrutura cristalina correta (cúbica de corpo centrado).....	37
6.3	Forno de arco voltaico utilizado para a fusão dos componentes dos compostos.....	39
6.4	Espectro de difração de raios-X para o composto TbZn. A) Fabricação do composto no forno de resistência. B) Fabricação do composto no forno de arco voltaico, apresenta duas fases, uma fase principal correspondente a estrutura cúbica de corpo centrado de TbZn e uma segunda fase correspondente a estrutura hexagonal de Tb.....	40
6.5	Espectro de difração de raios-X para o composto DyZn. A) Fabricação do composto no forno de resistência. B) Fabricação do composto no forno de arco voltaico, apresentando somente uma única fase correspondente a estrutura de DyZn.....	41
6.6	Espectro de difração de raios-X para o composto GdZn. Apresenta a formação de duas fase, uma fase principal correspondente a estrutura cúbica de corpo centrado do GdZn e uma outra fase correspondentes a estrutura hexagonal de Gd.....	43
6.7	Espectro de difração de raios-X para o composto GdCu. Apresenta uma única fase correspondente a estrutura cúbica de corpo centrado de GdCu.....	43
7.1	Espectrômetro CAP com quatro detectores de BaF_2	45
7.2	Espectro CAP a 295 K para o composto $^{111}\text{Cd} - \text{CeZn}$. Na temperatura ambiente não existem perturbações de origem magnética, somente uma frequência baixa de origem quadrupolar elétrica.....	47

7.3	Espectro CAP para o composto CeZn dopado com $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ em várias temperaturas abaixo da temperatura de transição.....	48
7.4	Dependência de ν_Q em função da temperatura para o composto CeZn dopado com $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$. Correspondente ao sitio de CeZn.....	48
7.5	Dependência da fração em função da temperatura para o composto CeZn dopado com $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$	49
7.6	Dependência do parâmetro delta em função da temperatura para o composto CeZn dopado com $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$	49
7.7	Espectro CAP a 295 K para o composto $^{111}\text{Cd} - \text{GdZn}$. Na temperatura ambiente não vemos perturbações de origem magnética.....	50
7.8	Espectro CAP para o composto GdZn dopado com $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ em várias temperaturas abaixo da temperatura de transição.....	51
7.9	Dependência de ν_M em função da temperatura para o composto GdZn dopado com $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$	52
7.10	Dependência de ν_Q em função da temperatura para o composto GdZn dopado com $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$	52
7.11	Dependência do delta em função da temperatura para o composto GdZn.....	53
7.12	Espectro PAC a 295 K para o composto $^{111}\text{Cd} - \text{TbZn}$. 78% corresponde a estrutura cúbica de TbZn e 22% corresponde a estrutura hexagonal de Tb. As perturbações são de origem quadrupolar elétrica.....	54
7.13	Espectro CAP para o composto TbZn dopado com $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ em várias temperaturas abaixo da temperatura de transição.....	55
7.14	Dependência de ν_M em função da temperatura para o composto TbZn dopado com $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$	55
7.15	Dependência da fração de TbZn e Tb em função da temperatura.....	56
7.16	Dependência de ν_Q em função da temperatura para o composto TbZn.....	56
7.17	Dependência do delta em função da temperatura para o composto TbZn.....	57
7.18	Espectro CAP a 295 K para o composto $^{111}\text{Cd} - \text{DyZn}$. Pequena perturbação de origem quadrupolar elétrica.....	58
7.19	Espectro CAP para o composto DyZn dopado com $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ em várias temperaturas abaixo da temperatura de transição.....	58

7.20	Dependência de v_M em função da temperatura para o composto DyZn dopado com $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$	59
7.21	Dependência de v_Q em função da temperatura para o composto DyZn dopado com $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$	59
7.22	Dependência do parâmetro delta em função da temperatura para o composto DyZn dopado com $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$	60
7.23	Espectro CAP para o composto CeZn dopado com $^{140}\text{La} \rightarrow ^{140}\text{Ce}$ em várias temperaturas abaixo da temperatura de transição.....	61
7.24	Dependência de v_M em função da temperatura para o composto CeZn dopado com $^{140}\text{La} \rightarrow ^{140}\text{Ce}$	61
7.25	Dependência do parâmetro delta em função da temperatura para o composto $^{140}\text{Ce} - \text{CeZn}$	62
7.26	Espectro CAP para o composto GdZn dopado com $^{140}\text{La} \rightarrow ^{140}\text{Ce}$ em várias temperaturas abaixo da temperatura de transição.....	63
7.27	Dependência de v_M em função da temperatura para o composto GdZn dopado com $^{140}\text{La} \rightarrow ^{140}\text{Ce}$	64
7.28	Dependência de fração em função da temperatura para o composto GdZn dopado com $^{140}\text{La} \rightarrow ^{140}\text{Ce}$	64
7.29	Dependência de v_Q em função da temperatura para o composto GdZn dopado com $^{140}\text{La} \rightarrow ^{140}\text{Ce}$	65
7.30	Espectro CAP para o composto TbZn dopado com $^{140}\text{La} \rightarrow ^{140}\text{Ce}$ em várias temperaturas abaixo da temperatura de transição.....	66
7.31	Dependência de v_M em função da temperatura para o composto TbZn dopado com $^{140}\text{La} \rightarrow ^{140}\text{Ce}$	66
7.32	Dependência do delta em função da temperatura para o composto TbZn dopado com $^{140}\text{La} \rightarrow ^{140}\text{Ce}$	67
7.33	Espectro CAP para o composto DyZn dopado com $^{140}\text{La} \rightarrow ^{140}\text{Ce}$ em várias temperaturas abaixo da temperatura de transição.....	68
7.34	Dependência de v_M em função da temperatura para o composto DyZn dopado com $^{140}\text{La} \rightarrow ^{140}\text{Ce}$	69
7.35	Dependência de fração em função da temperatura para o composto DyZn dopado com $^{140}\text{La} \rightarrow ^{140}\text{Ce}$	69

- 7.36 Espectros CAP do composto GdCu dopado com ^{111}Cd . Observamos a existência das duas estruturas cristalinas, cúbica de corpo centrado do tipo CsCl e ortorrômbica do tipo FeB..... 72
- 7.37 Fração em função da temperatura para o composto $^{111}\text{Cd} - \text{GdCu}$. A 295 K temos 100% do composto na estrutura do tipo CsCl e conforme abaixa a temperatura passa a coexistir as duas estruturas (CsCl e FeB). O sentido do ciclo térmico é de 295K – 10K. O pontilhado com as setas são de caráter ilustrativo..... 73
- 7.38 Comportamento da frequência magnética em função da temperatura para o composto $^{111}\text{Cd} - \text{GdCu}$ 74
- 7.39 Ajuste da função de Brillouin para $J = 7/2$ na dependência do campo magnético reduzido em função da temperatura reduzida..... 75
- 7.40 A) Comportamento da frequência quadrupolar elétrica em função da temperatura; B) Comportamento do parâmetro de assimetria em função da temperatura. Ambos para a estrutura ortorrômbica tipo FeB..... 75
- 7.41 A) Comportamento da frequência quadrupolar elétrica em função da temperatura. B) Comportamento do parâmetro de assimetria em função da temperatura. Ambos para o composto na fase estrutural cúbica tipo CsCl..... 76
- 7.42 A) Comportamento do parâmetro delta em função da temperatura para a fase estrutural ortorrômbica tipo FeB; B) Comportamento do parâmetro delta em função da temperatura tipo CsCl..... 77
- 7.43 Fração em função da temperatura para o composto $^{111}\text{Cd} - \text{GdCu}$. A 295 K temos 72% do composto na estrutura do tipo FeB. O sentido do ciclo térmico é de 10K – 295K. O pontilhado com as setas são de caráter ilustrativo..... 77
- 7.44 A) Comportamento da frequência quadrupolar elétrica em função da temperatura; B) Comportamento do parâmetro de assimetria em função da temperatura. Ambos para a estrutura ortorrômbica tipo FeB..... 78
- 7.45 A) Comportamento da frequência quadrupolar elétrica em função da temperatura; B) Comportamento do parâmetro de assimetria em função da temperatura. Ambos para a estrutura ortorrômbica tipo CsCl..... 78
- 7.46 Comportamento do parâmetro delta em função da temperatura para a fase estrutural ortorrômbica..... 79

8.1	Gráfico do parâmetro de rede experimental de cada composto em função do número atômico da terra rara contida no composto, mostrando o efeito da contração lantanídica.....	80
8.2	Dependência do campo hiperfino magnético, B_{hf} , em função da temperatura para os compostos ^{111}Cd - RZn.....	81
8.3	Campo hiperfino magnético para os compostos GdZn, TbZn e DyZn em função da temperatura. As curvas sólidas apresentam o ajuste a função de Brillouin.....	82
8.4	Dependência do campo hiperfino magnético B_{hf} em função da projeção do spin $(g_J - 1)J$ para os composto RZn dopado com $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$	84
8.5	Dependência do campo hiperfino magnético, B_{hf} em função da temperatura para os compostos ^{140}Ce -RZn.....	86
8.6	Dependência do campo hiperfino magnético B_{hf} em função da projeção do spin $(g_J - 1)J$ para os composto RZn dopado com $^{140}\text{La} \rightarrow ^{140}\text{Ce}$	87
8.7	Campo reduzido para o composto CeZn - ^{140}Ce em função da temperatura reduzida. O comportamento do gráfico foi ajustado para a função de Brillouin com $J = 6/7$ para a terra rara Ce.....	88
8.8	A) Dependência do potencial, V_{zz} , em função do número atômico da terra rara, para os dados experimentais de ^{111}Cd - RZn, $T = 295\text{K}$; B) Dependência do potencial da rede, V_{zz}^{rede} , em função do número atômico da terra rara; C) Dependência do V_{zz} em função do número atômico da terra rara para os dados de Forker, M. et al. [10], $T = 290\text{K}$; D) Dependência da raiz quadrada do raio médio da camada 4f do íon de terra rara ($\langle r \rangle_{4f}$) [9] com o número atômico da terra rara.....	89

Lista de Tabelas

2.1	Propriedades de alguns íons de terras raras.....	5
3.1	Temperatura de Néel (T_N) e Curie (T_C) e momento magnético localizado (M_s) para os compostos antiferromagnéticos e ferromagnéticos estudados neste trabalho.....	14
6.1	Ponto de fusão dos elementos utilizados na fabricação dos compostos.....	35
6.2	Comparação entre os parâmetros de rede encontrados na literatura [24] e valores experimentais obtidos por meio da difração de raios-x.....	42
6.3	Tratamento térmico realizado para cada amostra após a introdução de cada núcleo radioativo.....	44
7.1	Porcentagem das estruturas cristalinas (tipo CsCl e FeB) de GdCu obtida através de experimentos de difração de nêutrons.....	71
8.1	Valores do ajuste da função de Brillouin. Temperatura de Curie e Campo hiperfino magnético na saturação.....	83
8.2	Valor do campo hiperfino magnético da terra rara ($R = \text{Gd, Tb, Dy}$) no estado metálico e também dos compostos $^{111}\text{Cd} - \text{RZn}$. Cálculo da razão $\left \frac{B_{hf}(\text{RZn})}{B_{hf}(R)} \right $	85

Capítulo 1

Introdução

O fenômeno do magnetismo é conhecido pelo homem há muito tempo e tem sido utilizado em diversas aplicações tecnológicas, as quais possuem um impacto forte nos aspectos da sociedade. Um exemplo é o uso de materiais magnéticos para o armazenamento de dados, o que tem levado a um desenvolvimento muito rápido de dispositivos, como as memórias flash, usadas em câmeras fotográficas digitais, tocadores de MP3, como o ipod, notebooks, etc.

Dependendo do tipo de material, o magnetismo pode ser originado no acoplamento dos momentos magnéticos localizados (devido a elétrons que pertencem a um átomo particular) como é o caso de isolantes, ou por momentos magnéticos itinerantes (associados com elétrons de condução) como nos metais de transição ou compostos intermetálicos. Os metais de terras raras mostram, principalmente, magnetismo localizado associado a seus elétrons $4f$. Embora os elementos da série das terras raras sejam quimicamente similares, eles apresentam uma rica variedade de comportamento magnético associado ao preenchimento progressivo da camada $4f$. O acoplamento dos momentos magnéticos individuais pode ser tal que dá origem a um ordenamento antiferromagnético ou ferromagnético. Além disso, o ordenamento pode não se dar ao longo de uma direção preferencial, mas com spins arranjados helicoidalmente ou em estruturas mais complexas. Assim, existe um grande interesse em investigar o magnetismo em compostos formados com elementos de terras raras devido as suas aplicações, na indústria, medicina, pesquisa básica científica, e esses interesses aparecem por causa de suas propriedades elétricas e magnéticas [12].

Nas últimas décadas, foram feitas pesquisas para a investigação da origem do magnetismo e da formação dos momentos magnéticos nos átomos de terra rara e as interações com seus vizinhos, bem como o comportamento desses átomos na formação de compostos intermetálicos com metais de transição. Essa investigação vem sendo feita com a utilização de técnicas locais, pois esses compostos mostram um magnetismo localizado, como as técnicas de interações hiperfinas.

As técnicas de interações hiperfinas usam núcleos de prova para medir o campo magnético local. Técnicas de ressonância usam o núcleo do próprio elemento da terra rara presente no composto estudado como núcleo de prova. Este é o caso, por exemplo, dos núcleos ^{151}Eu , ^{155}Gd , ^{161}Dy e ^{171}Yb usados na espectroscopia Mössbauer ou ressonância magnética nuclear. Entretanto, como átomos de terras raras possuem a camada 4f incompleta, contribuições para o campo magnético hiperfino provenientes do momento angular orbital ou da polarização do caroço do próprio átomo de prova, são muito significativas e diferentes para cada átomo de terra rara e podem interferir nas contribuições vindas da interação com os átomos magnéticos vizinhos.

Portanto, numa investigação sistemática, em uma série de compostos com diferentes elementos de terras raras, na qual o objeto de estudo é a interação entre os átomos magnéticos vizinhos, é melhor utilizar o mesmo núcleo de prova para todos os compostos. Uma técnica de interação hiperfina adequada e poderosa para o estudo do magnetismo em compostos de terras raras, seria a técnica de correlação angular γ - γ perturbada (CAP), devido ao seu caráter local de investigação, pois mede diretamente o campo hiperfino magnético num determinado sítio do material e, para o estudo sistemático essa técnica possui a vantagem de utilizar o mesmo núcleo de prova para todos os compostos.

No presente trabalho foi utilizada a técnica da espectroscopia CAP, na qual o núcleo de prova radioativo é introduzido na amostra a ser investigada, para a medida das interações hiperfinas nos compostos. Esta técnica é muito adequada para este tipo de investigação uma vez que usa como núcleos de prova o ^{111}Cd , sendo o ^{111}Cd um átomo não magnético e o ^{140}Ce , sendo que, o átomo de Ce possui momento magnético localizado devido ao elétron 4f desemparelhado. Um núcleo de prova não magnético localizado num dos sítios da estrutura de um composto magnético é muito adequado para investigar o magnetismo local devido aos sítios vizinhos magnéticos. Com o auxílio desse núcleo de prova podemos investigar a interação de quadrupolo elétrico e a interação magnética. Sendo que, o estudo do magnetismo é um dos principais objetivos deste trabalho. Com o núcleo de prova magnético podemos estudar a interação magnética entre os átomos magnéticos da matriz e os momentos magnéticos do núcleo de prova.

Dessa forma, foi feita uma investigação do magnetismo local e do gradiente de campo elétrico nos compostos do tipo RZn (R = Ce, Gd, Tb, Dy), com o objetivo de se fazer um estudo sistemático nessa série de compostos, e também do compostos GdCu, com o objetivo de variar não só o elemento de terra rara mas também o elemento de transição,

trocando o Zn pelo Cu. Foram vistos muitos trabalhos nessas últimas décadas com pesquisas sobre esses compostos, mas nenhum destes trabalhos utilizou a técnica de CAP para a realização da pesquisa. Foram determinados vários parâmetros sobre esses compostos, como, a temperatura de transição, o momento magnético, a susceptibilidade magnética, a magnetização, entre outros, mas em nenhum desses trabalhos foi feito um estudo sobre o gradiente de campo elétrico e o campo hiperfino magnético desses compostos. Assim, pretende-se contribuir com esses novos parâmetros para o estudo desses compostos.

Capítulo 2

Magnetismo em elementos de Terras Raras

Os elementos químicos lantanídeos, que também podem ser chamados de metais de terras raras, são aqueles elementos que vão do *La* ao *Lu* na tabela periódica. Estes elementos possuem propriedades interessantes como, por exemplo, um magnetismo localizado associado a seus elétrons $4f$, pois o magnetismo nas terras raras tem origem no momento angular dos elétrons $4f$ [9]. Embora os elementos da série das terras raras sejam quimicamente similares, eles apresentam uma rica variedade de comportamento magnético associado ao preenchimento progressivo da camada $4f$. A maneira na qual ocorre o acoplamento dos momentos magnéticos individuais e as características dos elétrons $4f$ determina as propriedades magnéticas dos metais de terra rara podendo dar origem a um ordenamento antiferromagnético ou ferromagnético. Além disto, o ordenamento pode não se dar ao longo de uma direção preferencial, mas com spins arranjados helicoidalmente ou em estruturas mais complexas [12, 15].

Outra propriedade interessante dos lantanídeos é a chamada “contração lantanídica” que é a redução do raio atômico e iônico com o aumento do número atômico. A principal causa da contração lantanídica é o efeito eletrostático associado com o aumento da carga nuclear blindada imperfeitamente pelos elétrons $4f$ [15].

As terras raras, em seu estado metálico apresentam uma configuração eletrônica representada por $[Xe]4f^n(5d6s)^3$, aqui $[Xe]$ representa o caroço de xenônio o qual tem todas suas camadas preenchidas com um total de 54 elétrons, $(5d6s)^3$ representa os elétrons de caráter d e s , e o restante dos elétrons fazem parte da camada $4f^n$ que são preenchidos indo de $n=0$ no caso do Lantânio até $n=14$ para o caso do Lutécio. Estes elétrons da camada $4f$ encontram-se localizados internamente no caroço de Xe , pois a extensão espacial da camada $4f$ das terras raras é menor do que a extensão espacial do caroço de xenônio, motivo pelo qual não participam na ligação química, dessa forma, as características químicas do grupo dos elementos de terras raras são muito similares [12].

Assim, as terras raras quando fazem parte de um composto intermetálico possuem a mesma configuração eletrônica do íon livre, possibilitando escrever seu estado fundamental mediante as regras de Hund, sendo que para terras raras leves (La até Gd) $\vec{J} = \vec{L} - \vec{S}$ e para terras raras pesadas (Gd até Lu) $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$, podendo obter então, o momento angular total para cada uma das terras raras. A tabela 2.1 mostra algumas propriedades dos íons de terras raras que foram utilizados neste trabalho.

Tabela 2.1 - Propriedades de alguns íons de terras raras [15].

$4f^n$	Íon	\vec{L}	\vec{S}	\vec{J}
1	Ce ⁺³	3	$\frac{1}{2}$	$\frac{5}{2}$
7	Gd ⁺³	0	$\frac{7}{2}$	$\frac{7}{2}$
8	Tb ⁺³	3	3	6
9	Dy ⁺³	5	$\frac{5}{2}$	$\frac{15}{2}$

Como já foi dito, os elétrons $4f$ possuem uma pequena extensão espacial, dessa forma há uma probabilidade pequena de que ocorra uma interação direta entre os momentos localizados desses átomos. Assim, dois mecanismos foram propostos para que os elétrons $4f$ interajam de uma forma indireta, o mecanismo RKKY, que consiste na polarização dos elétrons de condução, e outro mecanismo em que a polarização do spin é menor, fazendo com que os elétrons $5d$ das terras raras tenham uma maior importância, mecanismo descrito pelo modelo desenvolvido por Campbell e Brooks.

2.1 Interação de troca indireta pelo mecanismo RKKY

Esse mecanismo foi desenvolvido por Ruderman *and* Kittel [27], Kasuya [18] e Yosida [36], sendo que, o nome de interação de troca indireta RKKY é devido à primeira letra dos nomes destes quatro autores.

A interação de troca é um fenômeno de ordenamento magnético a longo alcance, sendo que, pode ocorrer entre íons magnéticos e ser mediada por elétrons de condução. O momento magnético localizado polariza os spins dos elétrons de condução e essa polarização acopla uma vizinhança de momentos magnéticos localizados. Essa interação é indireta já que não envolve um acoplamento direto entre os momentos magnéticos. No caso do mecanismo RKKY, a interação ocorre a partir de um primeiro íon que apresenta

um momento magnético e induz, por interação de troca, uma orientação nos spins da nuvem eletrônica da banda de condução. Essa polarização dos elétrons de condução é mantida por uma certa distância no cristal em relação ao primeiro íon magnético, mas a medida em que os elétrons se afastam dele vão perdendo gradativamente seu alinhamento de spin na direção do primeiro íon. Esse processo é repetido todas as vezes que os elétrons de condução passam pelos sítios magnéticos, assim, essa polarização terá um comportamento oscilatório no cristal. Dessa forma, os elétrons de condução uma vez orientados polarizam o spin da camada de um segundo íon que não está em contato direto com o primeiro íon, deixando-os alinhados, por isso o nome de interação indireta [3, 13], um esquema para esse mecanismo pode ser visto na figura 2.1.

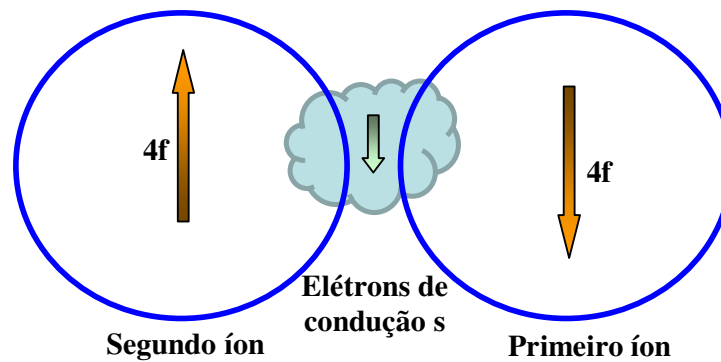


Figura 2.1. Representação do mecanismo de interação indireta RKKY, mostrando um acoplamento antiferromagnético.

A função oscilatória RKKY pode ser dada pela equação:

$$F(x) = \frac{[x \cos(x) - \text{sen}(x)]}{x^4} \quad (2.1)$$

O acoplamento indireto resultante pode ser descrito pela Hamiltoniana:

$$H_{nm} = -j_{nm} \vec{S}_n \cdot \vec{S}_m \quad (2.2)$$

Sendo que, a polarização do spin \vec{S}_n interage com um segundo spin \vec{S}_m deixando-o polarizado. Para íons 4f, S não é um bom número quântico, mas J é, isso porque geralmente a componente de S que é perpendicular a J é zero e a componente de S paralela

a J é conservada, então devemos fazer a projeção de S sobre J , portanto S deve ser substituída pela sua projeção $(g-1)J$, levando para a hamiltoniana:

$$H_{nm} = -j_{nm}(g-1)^2 J(J+1) \quad (2.3)$$

Na teoria RKKY, a constante de interação j_{nm} deve ser proporcional ao parâmetro de troca $s-f$. No caso de terras raras pesadas, S e J são paralelos e para terras raras leves, S e J são perpendiculares [3].

2.2 Interação de troca pelo modelo de Campbell e Brooks

Esse é um conceito alternativo proposto por Campbell e Brooks, para explicar a interação indireta R – R (entre as terras raras) e R – M (entre as terras raras e um metal de transição (M)). Campbell e Brooks mostraram que, o acoplamento indireto pode ser dada através da interação de troca intra-atômica $4f-5d$ ou pela interatômica $5d-5d$ entre o spin polarizado dos elétrons $5d$ dos átomos vizinhos. A figura 2.1 mostra um exemplo da interação de troca interatômica entre o momento de spin $3d$ de um metal de transição e um momento de spin $5d$ de um lantanídeo que é ferrimagnético e também da interação de troca intra-atômica $4f-5d$. Esse mecanismo pode ocorrer para todas as terras raras exceto para o Lu e o Yb, pois são divalentes e o momento $4f$ é zero. Esse mecanismo ocorre quando um íon que está polarizado, por interação de troca, força o alinhamento do spin de outro íon na mesma direção do primeiro, como esquematizado na figura 2.2 [34].

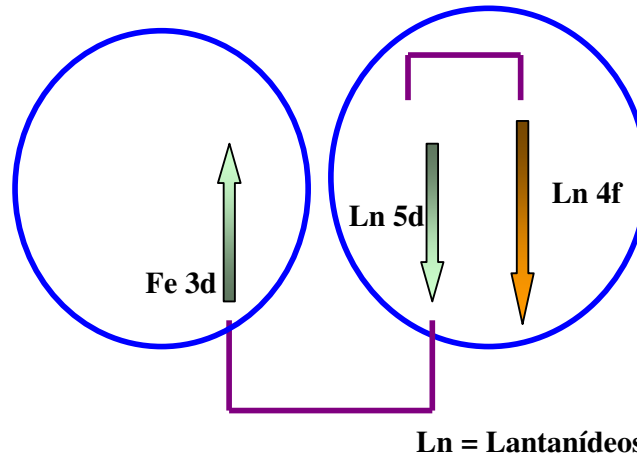


Figura 2.2. Representação do modelo proposto por Campbell e Brooks do acoplamento intra-atômico ferromagnético entre os momentos $4f - 5d$ e o acoplamento interatômico ferrimagnético entre os momentos $3d$ do Fe e o $5d$ do lantanídeo[34].

2.3 Campo cristalino

O campo cristalino é gerado por cargas pontuais que se encontram ao redor das terras raras. O efeito do campo cristalino é responsável por remover a degenerescência e, então, diminuir o momento magnético orbital. O efeito do campo cristalino nas terras raras, ou em sistemas com terras raras é fraco, pois a camada $4f$ das terras raras é suficientemente blindada pelas camadas mais externas do íon. Para elementos com terras raras pesadas a energia da interação de troca é maior devido ao acoplamento $J = L + S$ ser maior do que o efeito do campo cristalino. Já para elementos com terras raras leves a energia da interação de troca é menor por causa do acoplamento dado por $J = L - S$, então esses elementos irão conter um maior efeito do campo cristalino [12].

2.4 Função de Brillouin

A função de Brillouin descreve o comportamento do campo magnético em função da temperatura. No comportamento da curva de Brillouin encontramos que uma diminuição na temperatura tende a um alinhamento progressivo dos momentos magnéticos, fazendo com que ocorra um aumento do campo magnético. Já um aumento na temperatura tenderá a uma desordem dos momentos magnéticos com uma conseqüente diminuição do campo magnético [13]. Esse campo magnético reflete em uma forte interação de troca entre os momentos angular total J . A função de Brillouin pode ser descrita pela magnetização reduzida, dada por,

$$\frac{M}{M_s} = B_J(y) \quad (2.4)$$

onde $\frac{M}{M_s}$ é a magnetização reduzida e $B_J(y)$ é a função de Brillouin, que é dada por,

$$B_J(y) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J} y\right) - \frac{1}{2J} \coth \frac{y}{2J} \quad (2.5)$$

sendo que, $y = \frac{g_J \mu_B J B}{k_B T}$ [13], onde $g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$ é o fator de Landé, μ_B é o magnéton de Born, J o momento angular total e k_B a constante de Boltzman.

O estudo e entendimento dos mecanismos de interação descritos neste capítulo irá auxiliar na investigação do mecanismo de acoplamento dos compostos RZn, estudados nesse trabalho. Esta é a principal motivação para a realização das medidas de interação hiperfina, assim, é de fundamental importância o entendimento de cada um desses mecanismos, assim como, os efeitos do campo cristalino nesses compostos e também o comportamento da função de Brillouin. O próximo capítulo descreve algumas das principais propriedades dos compostos estudados.

Capítulo 3

Compostos Intermetálicos Magnéticos RZn e GdCu

Compostos binários do tipo RX, onde R é um elemento do grupo das terras raras e X é um elemento com camada d geralmente fechada, como Ag, Cu, Zn, Cd, Ge, Si, etc. formam uma classe de compostos que apresentam estruturas cristalinas simples, mas uma rica variedade de fenômenos magnéticos. Esses compostos apresentam propriedades magnéticas interessantes, seu comportamento magnético é determinado pela camada $4f$ parcialmente cheia da terra rara, onde momentos localizados interagem por meio de troca indireta. Esta família possui series de compostos que se cristalizam numa mesma estrutura, possibilitando o estudo do magnetismo da banda f da terra rara em várias condições [5]. Assim, nesse capítulo, apresenta-se algumas das principais propriedades dos compostos RZn, dando ênfase aos compostos CeZn, GdZn, TbZn e DyZn, e do composto GdCu.

3.1 Compostos Intermetálicos RZn

Compostos do tipo RZn, sendo o Zn um elemento com a camada d fechada, formam uma classe de compostos que apresentam estruturas cristalográficas cúbicas de corpo centrado (BCC) do tipo CsCl (figura 3.1) pertencentes ao grupo espacial $Pm\bar{3}m$. Esta estrutura cristalográfica simples permite uma investigação detalhada sobre o magnetismo dos elétrons $4f$. Na série RZn, com exceção de CeZn, PrZn e NdZn, todos os demais compostos são ferromagnéticos. CeZn e PrZn apresentam ordenamento com estrutura antiferromagnética colinear associada a uma distorção tetragonal [15].

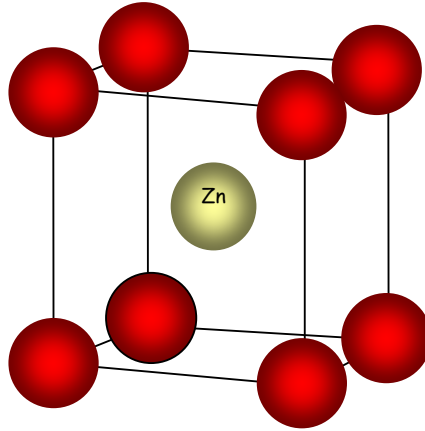


FIGURA 3.1 – Estrutura cristalina do tipo CsCl. No caso dos compostos RZn, os elementos de terra ficam nos vértices do cubo e o Zn fica no centro.

Os compostos estudados dessa série foram CeZn, GdZn, TbZn e DyZn, algumas de suas propriedades são descritas a seguir, sendo que, na tabela 3.1 apresentamos as temperaturas de transição, temperatura de Neél e de Curie, o momento magnético localizado e a direção em que os momentos se posicionam.

O composto CeZn já foi bastante estudado através de medidas por difração de nêutrons, susceptibilidade magnética e resistividade. Seu momento magnético, sendo igual a $1,95 \mu_B$ (4,2 K), já foi determinado por Pierre *et. al.* [24] e Fuji *et. al.* [11] CeZn exibe uma estrutura antiferromagnética do tipo $(0\ 0\ \pi)$, como mostra a figura 3.2, com a temperatura de Neél de $T_N = 30$ K. Nessa temperatura, se o composto estiver submetido a pressão atmosférica, ocorre também uma transição de fase de cúbica para tetragonal (Shigeoka *et. al.* [30]). Na estrutura cúbica, verificou-se um parâmetro de rede $a = 3,704$ Å. Este composto também exibe algumas anomalias que são provavelmente associadas a camada $4f$, pois existe uma forte mistura desta camada com a banda dos elétrons de condução, que produz anomalias tipo Kondo quando é submetido a pressões maiores de 8 Kbar. [11, 12, 29].

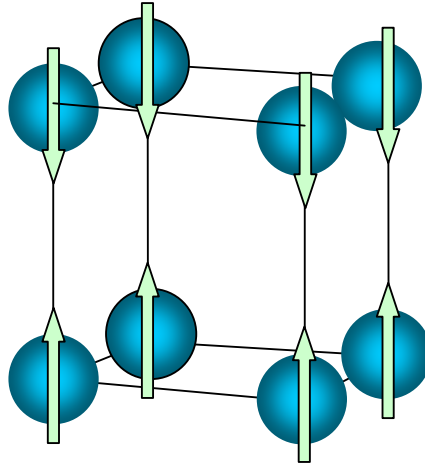


FIGURA 3.2 – Esquema de um octante da célula cristalina unitária para a estrutura antiferromagnética do tipo $(0\ 0\ \pi)$ para o composto CeZn. Supondo o eixo de magnetização (001) paralelo a direção c da célula cristalina unitária [23].

Morin *et. al.* [22], investigou as propriedades magnetoelásticas de compostos de RZn, encontrando algumas propriedades magnéticas importantes dos compostos GdZn, TbZn e DyZn, tais como, a direção do momento magnético, que para GdZn e TbZn é $[101]$ e para DyZn é $[001]$. No caso de GdZn e DyZn foi observada uma distorção tetragonal abaixo da temperatura de Curie (T_C) [22].

Segundo Sousa *et. al.* [32], TbZn apresenta uma distorção tetragonal abaixo de T_C . E no trabalho de Delaney *et. al.* [7], foi descrito que sempre que é formado o composto TbZn na amostra também se encontra uma pequena porcentagem do elemento Tb metálico. O térbio puro possui uma estrutura cristalográfica hexagonal com uma temperatura de Curie de $T_C = 219\text{K}$ e uma temperatura de Néel de $T_N = 230\text{K}$. Para o composto TbZn os momentos se posicionam ao longo da direção $[001]$, e abaixo de 63K os momentos preferem se orientar ao longo de $[110]$. TbZn, assim como térbio, exibe um aumento na magnetostricção conforme a temperatura diminui até alcançar uma transição de primeira ordem em 63K . Acima de 150K , a dependência da magnetostricção com a temperatura tende a diminuir [7, 32].

3.2 Composto Intermetálico GdCu

Quando o elemento X é um íon monovalente como Cu formam compostos que apresentam ordenamento antiferromagnético. Os compostos da série RCu são

caracterizados pela instabilidade de sua rede. O comportamento antiferromagnético nestes compostos pode ser complexo devido a fenômenos como interações quadrupolares, separação do campo cristalino e efeito de flutuação de spin próximo a temperatura de Néel, além da possibilidade da presença de um enorme magnetismo. Se R for uma terra rara leve, esses compostos se cristalizam na estrutura ortorrômbica tipo FeB, enquanto que se R for uma terra rara pesada vão possuir uma estrutura cúbica tipo CsCl estável. Por exemplo, para o composto que estudamos dessa série, GdCu se encontra na fronteira entre ambas regiões, e mostra uma transformação estrutural em $T_S = 206$ K, dessa forma, para temperaturas acima de T_S o composto GdCu apresenta uma estrutura cúbica do tipo CsCl, como a estrutura representada na figura 3.1, mas ao invés de Zn no centro, iremos encontrar o elemento Cu, e para temperaturas abaixo de T_S apresenta uma estrutura ortorrômbica do tipo FeB (figura 3.4) [15, 37]. O composto GdCu exibe uma estrutura antiferromagnética do tipo $(\pi \pi 0)$ (figura 3.3), esse composto foi investigado por difração de nêutrons por Blanco *et. al.* [2], em seu trabalho encontrou uma magnetização de $7,24 \mu_B$ a 5 K, confirmou também a instabilidade em sua estrutura cristalográfica, mostrando que somente a temperatura ambiente GdCu está 100% na estrutura cúbica, conforme se abaixa a temperatura essa porcentagem diminui e passa a aumentar a porcentagem em que o composto esta na estrutura ortorrômbica, mas esta não chega a 100% [2].

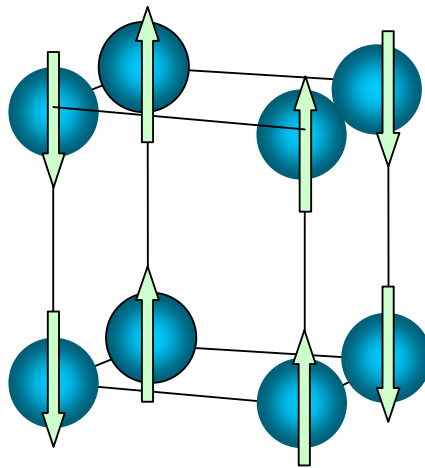


FIGURA 3.3 – Esquema de um octante da célula cristalina unitária para a estrutura antiferromagnética do tipo $(\pi \pi 0)$ para o composto GdCu. Supondo o eixo de magnetização (001) paralelo a direção c da célula cristalina unitária.[23].

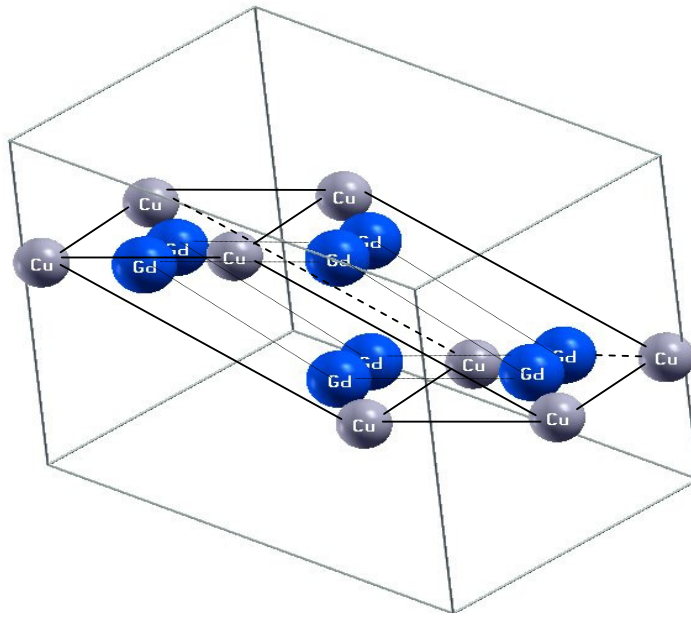


FIGURA 3.4 – Esquema da estrutura ortorrômbica do tipo FeB para o composto GdCu. Desenho fornecido por Pereira, L. F. D., utilizando o programa XCRYSDEN [19].

A tabela 3.1 apresenta algumas das características encontradas para esse composto, tais como, a temperaturas de Néel, o momento magnético localizado medido na temperatura de 5 K, e a direção de posicionamento do momento magnético.

Tabela 3.1 – Temperatura de Néel (T_N) e Curie (T_C) e momento magnético localizado (M_s) para os compostos antiferromagnéticos e ferromagnéticos estudados neste trabalho. Valores extraídos das referências 4 e 22.

Composto	T_N (K)	M_s (μ_B)	Direção do momento magnético
Antiferromagnético			
CeZn	29 – 36	1,95	\parallel [001]
GdCu	41 – 140	7,24*	\perp [011]
Composto	T_C	M_s (μ_B)	Direção do momento magnético
Ferromagnético			
GdZn	268 – 270	7,30	\parallel [101]
TbZn	204 – 207	8,85	\parallel [110]
DyZn	139 – 145	9,05	\parallel [001]

*Momento magnético calculado a 5 K [2].

Com as propriedades descritas na tabela 3.1, pode-se comparar os valores da temperatura de transição, encontrados com essa revisão bibliográfica, com os valores encontrados pelos testes feitos neste trabalho. Já os valores do momento magnético e a direção desse momento podem auxiliar na análise dos dados do campo hiperfino.

Capítulo 4

Interação Hiperfina

As interações hiperfinas são aquelas interações que envolvem multipolos nucleares magnéticos e elétricos, ocorrendo entre os núcleos e os campos eletromagnéticos externos ao núcleo, gerados pelos elétrons e íons de sua vizinhança. O campo hiperfino afeta o núcleo, tornando possível a determinação de campos internos em um sólido através de medidas de propriedades nucleares. Dessa forma, o estudo das interações hiperfinas é uma ferramenta extremamente útil para expandir o conhecimento sobre as interações básicas entre os íons $4f$ magnéticos e os elétrons de condução e íons de sua vizinhança. Em ordem de importância, as interações do tipo dipolar magnética e quadrupolar elétrica são dominantes e, portanto as mais estudadas da interação hiperfina [28].

A Hamiltoniana da interação hiperfina pode ser escrita como sendo a soma de dois componentes, uma componente magnética e outra elétrica:

$$H_{hf} = H_{mag} + H_{el} \quad (4.1)$$

No caso de compostos com simetria diferente da cúbica, além das interações magnéticas, há também uma interação de quadrupolo elétrico diferente de zero que pode fornecer informações sobre a simetria local do sítio onde esta localizada a ponta de prova e sobre a densidade de cargas ao seu redor. A medida experimental de campos hiperfinos magnéticos, B_{hf} , é uma fonte muito útil de informações sobre compostos binários de terras raras, pois os metais de terras raras mostram principalmente magnetismo localizado associado a seus elétrons $4f$. Dessa forma, nesse capítulo vamos estudar as interações hiperfinas magnéticas e de quadrupolo elétrico [13].

4.1 Interação Hiperfina Magnética

A interação hiperfina magnética é obtida pelo produto do momento de dipolo magnético nuclear $\vec{\mu} = \mu_N g_N \vec{I}$ (μ_N é o magnéton nuclear, g_N é o fator-g nuclear e \vec{I} é o

momento angular total do núcleo) pelo campo hiperfino magnético \vec{B}_{hf} gerado pelo movimento dos elétrons no átomo. A Hamiltoniana da interação hiperfina magnética pode ser dada por [13]:

$$H_{mag} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_{hf}$$

Para o caso de um átomo livre, o campo, \vec{B}_{hf} , pode ter três contribuições: a contribuição orbital, a contribuição dipolar e a contribuição do campo de contato de Fermi. Essas três contribuições serão discutidas a seguir.

4.1.1 Contribuição orbital

A forma do operador da **contribuição orbital** pode ser derivada da lei de Biot-Savart a qual é descrita como: o campo produzido por um elétron de massa m se movendo com uma velocidade v em um raio \vec{r} (fig. 4.1):

$$B_{hf}^{orb} = \frac{\mu_0}{4\pi} 2\mu_B \frac{-e\vec{r} \times \vec{v}}{r^3} = \frac{\mu_0}{4\pi} 2\mu_B \frac{\vec{l}}{r^3} \quad (4.2)$$

onde \vec{l} representa o momento angular orbital total da camada em questão, \vec{r} o raio dos elétrons dessa camada e $\mu_B = e\hbar/2m_e$ o magneton de Bohr.

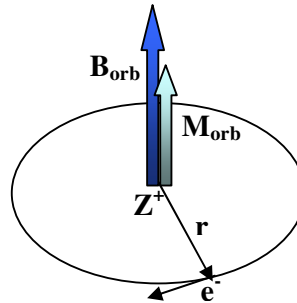


FIGURA 4.1 - Contribuição orbital ao campo hiperfino magnético [34].

Pelo modelo clássico, pode-se dizer que essa contribuição ocorre devido aos elétrons que orbitam ao redor do núcleo, produzindo uma corrente que gera um campo magnético nesse núcleo. Da equação 4.2, percebe-se que para $\vec{l} = 0$ a contribuição orbital torna-se zero. Essa contribuição torna-se grande no caso de lantanídeos, quando o campo cristalino tem um efeito pequeno e um forte momento orbital [34].

4.1.2 Contribuição dipolar

A **contribuição dipolar** surge da interação entre o momento dipolar magnético do núcleo e o momento dipolar magnético do spin (figura 4.2). Esse é derivado do potencial vetor \vec{A} produzido pelo momento de dipolo magnético $\vec{\mu}_s = -\mu_B g_s \vec{s}$ associado com o spin intrínseco do elétron, a uma distância \vec{r} do núcleo:

$$\vec{A} = \frac{\mu_0}{4\pi} \vec{\mu}_s \times \frac{\vec{r}}{r^3} \quad (4.3)$$

e a densidade de fluxo correspondente é dada por $\vec{B} = \text{rot}\vec{A}$:

$$B_{hf}^{dip} = \frac{\mu_0}{4\pi} 2\mu_B \left[-\frac{\vec{s}}{r^3} + \frac{\vec{r}(\vec{r} \cdot \vec{s})}{r^5} \right] \quad (4.4)$$

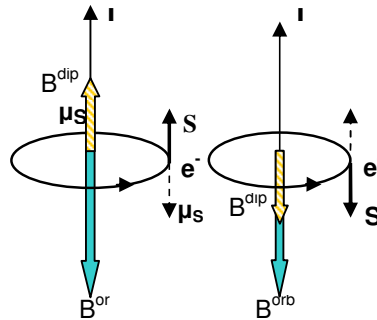


FIGURA 4.2 – Esquema da contribuição dipolar ao campo hiperfino magnético campo magnético dipolar sempre deve estar na mesma direção do spin S.

Essa contribuição pode ser entendida como sendo gerada pelo momento magnético intrínseco dos elétrons. A figura 4.3 ilustra como seria essa contribuição. Imaginando um elétron como sendo uma barra magnética, o campo magnético gerado no núcleo apresenta uma contribuição dipolar. Essa contribuição desaparece para uma distribuição de spin com simetria cúbica [34].

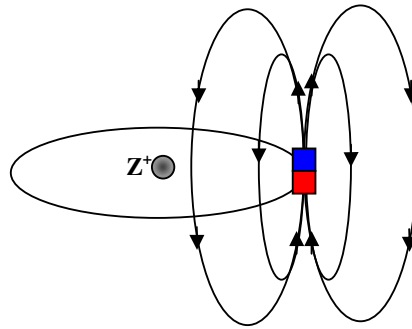


FIGURA 4.3 - Contribuição dipolar ao campo hiperfino magnético [34].

4.1.3 Contribuição de contato de Fermi

A última contribuição para o campo hiperfino magnético é chamada de **campo de contato de Fermi** e ocorre entre o momento de dipolo magnético do núcleo com os spins dos elétrons s e $p_{1/2}$ (caso relativístico). Este campo de contato está relacionado com o fato de que a densidade de elétrons não é igual a zero na origem, mas tem um valor finito dado por $|\psi_s(0)|^2$. Apenas os spins das camadas s e $p_{1/2}$ contribuem para esse campo, pois somente seus elétrons que tenham uma probabilidade de estar na região nuclear.

A contribuição de contato de Fermi é formada por outras duas contribuições, a contribuição devido a polarização dos elétrons ($4s$, $3d$, $4p$) da banda (valência ou condução) e a contribuição devido a polarização dos elétrons ($1s$, $2s$, $3s$) do caroço. A origem da contribuição da polarização de banda pode ser entendida pelo fato de que perto do núcleo há uma densidade de magnetização \vec{M} (momento de dipolo magnético por unidade de volume) dada por:

$$\vec{M} = \bar{\mu}_s |\psi_s(0)|^2 \quad (4.5)$$

como a densidade de fluxo dentro de uma esfera com magnetização homogênea \vec{M} é

$$\vec{B} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{8\pi}{3} M \quad (4.6)$$

pode ser escrita a seguinte expressão para a contribuição da polarização de banda:

$$\vec{B}_{hf}^s = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{8\pi}{3} \mu_B \vec{s} |\psi_s(0)|^2 \quad (4.7)$$

Já a contribuição da polarização de caroço ocorre devido as camadas d ou f incompletas e aos elétrons de condução polarizados. Por interação de troca, os elétrons “ s -up” e “ s -down” irão interagir, por instantes, com os elétrons “ d -up” (elétrons de condução), spin da camada não preenchida. Um elétron “ d -up” atrai para si um elétron “ s -up” (paralelo ao seu) e repele o elétron “ s -down” (antiparalelo ao seu) fazendo com que esse elétron fique mais próximo do núcleo, causando uma fraca polarização nas camadas s do caroço e um aumento na densidade de spin eletrônico no núcleo. Essa contribuição ao campo de contato de Fermi pode ser dada por:

$$B_{hf}^{sp} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{8\pi}{3} \mu_B \left(|\psi_{\uparrow}(0)|^2 - |\psi_{\downarrow}(0)|^2 \right) \vec{s} \quad (4.8)$$

Dessa forma, o campo de contato de Fermi pode ser escrito como

$$B_{hf}^c = B_{hf}^s + B_{hf}^{sp} \quad (4.9)$$

Estas são as principais contribuições ao campo hiperfino magnético nos íons livres. Todas essas contribuições devem ser superpostas e, obviamente, aparecerão como um único campo:

$$B_{hf} = B_{hf}^{orb} + B_{hf}^{dip} + B_{hf}^c \quad (4.10)$$

4.1.4 Interação hiperfina magnética em sólidos

Para o caso de um sólido, as contribuições ao campo hiperfino são um pouco diferentes em relação a um íon livre, essa diferença ocorre devido ao fato de que em um sólido existe a presença de vários íons, lidando com um número imenso de íons, geralmente 10^{23} por centímetro cúbico. Para o caso de um sólido que contém um elemento de transição, íon $3d$, em um ambiente cúbico, por exemplo, não possui momento magnético orbital e nem campo hiperfino orbital. Já um elemento de transição $4f$ possui um campo hiperfino magnético de ambos caráter, orbital e de spin, pois sua camada $4f$ é mais profunda no átomo ou íon e não é afetada fortemente pelo “campo elétrico cristalino”. Portanto íons $4f$ em sólidos comportam-se muitas vezes como íons livres.

Como neste trabalho o objetivo é o estudo de compostos binários de terras raras, as contribuições para o campo hiperfino magnético serão,

- **Contribuição do momento angular orbital**, no caso de elementos de transição $3d$ esta contribuição é pequena, pois ocorre uma atenuação pelo campo cristalino; já para elementos das terras raras (elétrons f) essa contribuição é dominante ($\sim 10^3\text{T}$), pois sua camada $4f$, como não participa significativamente das ligações químicas, contribui para o campo orbital e praticamente não sofre mudanças em relação ao átomo livre.
- **Contribuição da interação dipolar**, devido a interação dipolar do spin eletrônico com o dipolo nuclear, mas é pequena ($\sim 1\text{T}$) e se a estrutura cristalina for cúbica ela se anula.
- **Contribuição do campo de contato de Fermi**, é devido aos elétrons de condução do tipo s que podem introduzir uma densidade de spin diferente de zero na posição do núcleo. Esta contribuição pode ser dividida em duas outras contribuições. A **polarização do caroço** ocorre devido a polarização dos elétrons s do caroço (camadas internas e fechadas) pelas camadas incompletas d ou f do mesmo átomo. Por interação de troca, os elétrons de condução “puxam” para si os elétrons s que apresentam spins paralelos ao seu e pelo mesmo mecanismo, “repele” aqueles antiparalelos, empurrando-os para o núcleo. Isso causa a polarização das camadas s do caroço e um aumento na densidade de spin eletrônico no núcleo, implicando numa descompensação nas densidades de spins (“up” e “down”) do volume nuclear. Com essa descompensação nas densidades de spin do núcleo, a magnetização do núcleo cresce contrariamente ao momento magnético local do átomo, ampliando negativamente o campo de contato de Fermi [8]. E existe

também, a **Interação RKKY** (Ruderman, Kittel, Kasuya, Yosida), que é uma forma de polarizar os elétrons de condução. Como já foi dito, a interação de troca indireta, RKKY, ocorre entre íons magnéticos mediada por elétrons de condução. No caso de sistemas metálicos com terras raras o spin \vec{S} é blindado por elétrons de condução que são polarizados pela interação de troca. (Essa interação já foi explicada na seção 2.1) [8, 3]

4.2 Interação quadrupolar elétrica

A interação de quadrupolo elétrico ocorre quando há a interação entre o momento de quadrupolo elétrico (\vec{Q}) e o gradiente de campo elétrico (GCE) criado pelas cargas ao redor do núcleo. As camadas eletrônicas com momento angular diferente de zero apresentam uma deformação espacial que geram no sítio nuclear um gradiente de campo elétrico (GCE), $V_{a,b}$ (a, b sendo as coordenadas cartesianas), que interage com o momento de quadrupolo elétrico do núcleo, Q , e contribui para o campo hiperfino.

A energia total para o sistema da interação hiperfina elétrica pode ser dada por:

$$E = \int \rho(r) \phi(r) d^3 r \quad (4.11)$$

onde $\rho(r)$ é a densidade de carga nuclear e $\phi(r)$ é o potencial eletrostático que origina o campo. Com o potencial eletrostático é feita uma expansão em série de Taylor, assim cada termo da expansão deve representar uma certa configuração de cargas.

Então, o gradiente de campo elétrico (GCE) pode ser dado pela segunda derivada espacial do potencial eletrostático, sendo que suas componentes V_{ij} formam uma matriz 3 x 3. E no sistema de eixos principais da matriz o tensor GCE contém somente três componentes não nulas, $\partial^2 V / \partial x^2$, $\partial^2 V / \partial y^2$, $\partial^2 V / \partial z^2$, que podem ser abreviadas como, (V_{xx} , V_{yy} , V_{zz}).

Essas três componentes não são independentes, pois devem obedecer a equação de Laplace na região onde a densidade de carga é nula:

$$V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0 \quad (4.12)$$

Desta forma, apenas duas componentes são independentes, e geralmente escolhidas como sendo, a maior componente V_{zz} , e um parâmetro que contém as outras duas componentes V_{xx} e V_{yy} , chamado parâmetro de assimetria η , definido como,

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (4.13)$$

O parâmetro η descreve o quanto o GCE desvia da simetria axial. Portanto, apenas dois parâmetros são suficientes para caracterizar o tensor gradiente de campo elétrico, a sua maior componente V_{zz} e a diferença $V_{yy} - V_{xx}$ expressa pelo parâmetro de assimetria η . Dessa forma, a Hamiltoniana da interação elétrica pode ser escrita em função de V_{zz} e η :

$$H_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[3I_z^2 - I(I+1) + \frac{\eta}{2}(I_+^2 + I_-^2) \right] \quad (4.14)$$

onde os operadores I_+ e I_- são operadores de momento angular definidos por $I_{\pm} = I_x \pm iI_y$, [13, 8].

Para o caso de sólidos, o gradiente de campo elétrico (GCE) depende da simetria da distribuição de carga eletrônica próxima ao núcleo. A contribuição quadrupolar elétrica para o campo hiperfino é modificada quando o íon se encontra em uma rede metálica. As cargas “extra iônicas” da rede dão a sua própria contribuição para o gradiente de campo elétrico no núcleo. Além disso, elas causam deformações nas camadas eletrônicas do íon pai, mudando a contribuição intra-iônica para o gradiente de campo elétrico. Por fim elétrons de condução também contribuem para a interação elétrica do núcleo com a rede [13].

Capítulo 5

Correlação Angular γ - γ Perturbada (PAC)

As correlações angulares podem existir entre radiações (α , β , γ) nucleares emitidas por um núcleo instável. Essas correlações podem ser perturbadas por interações que ocorrem entre o estado intermediário, do decaimento em cascata de núcleos radioativos, e campos extra nucleares. Então, podem-se extrair informações, por exemplo, de um sólido, sobre a configuração eletrônica ou a estrutura cristalina, a partir desses núcleos instáveis [1].

O primeiro experimento de correlação angular perturbada (PAC) foi feito em 1951, muito tempo antes da descoberta do efeito Mössbauer. Algum tempo depois, em 1966 foi desenvolvida a teoria de CAP. E em 1972 foram desenvolvidas novas aplicações da técnica para química e física do estado sólido [31]. Atualmente o estudo da correlação angular perturbada é amplamente reconhecido e, desperta grande interesse pelo seu próprio mérito, constituindo um importante método para medidas de interações hiperfinas em sólidos e líquidos. Os físicos nucleares continuam interessados no método por causa de sua importância nas medidas de momentos nucleares dos estados nucleares com meias vidas curtas, os físicos de estado sólido estão reconhecendo cada vez mais sua importância nas áreas da matéria condensada, principalmente para o estudo de fenômenos das propriedades locais.

5.1 Correlação angular γ - γ não perturbada

Sabendo que a probabilidade de emissão de um fóton por um núcleo radioativo depende, em geral, do ângulo entre o spin nuclear e a direção de emissão, pode-se dizer que a emissão da radiação gama é diretamente dependente da orientação do spin do estado excitado do núcleo emissor. O padrão de emissão de um conjunto de núcleos radioativos é isotrópico, pois seus spins estão dispostos aleatoriamente no espaço e com isso, existe uma mesma probabilidade de emissão de um fóton em todas as direções. Por exemplo, para se realizar medidas da correlação angular da radiação gama emitida por um conjunto de núcleos radioativos, o padrão de emissão desses núcleos deve ser anisotrópico, ou seja,

seus spins devem estar orientados em uma direção preferencial. Para tanto, esse núcleo radioativo pode estar sobre a influencia de um campo eletromagnético externo e ainda ser resfriado a uma temperatura muito baixa, próxima do zero absoluto [31].

Outro método para se obter um padrão de distribuição anisotrópico, consiste em selecionar somente aqueles núcleos dos quais seus spins estejam em uma direção preferencial. Isso pode ocorrer se o núcleo radioativo decair através da emissão de duas radiações gama sucessivas γ_1 e γ_2 (cascata gama) passando por um nível de energia intermediário com spin I , como mostra a figura 5.1. Fixando-se a direção de observação da primeira radiação γ_1 , pode-se selecionar um subconjunto de núcleos com spins que estejam nessa mesma direção, obtendo o estado intermediário. Dessa forma, a radiação γ_2 emitida por esse subconjunto de núcleos poderá apresentar um padrão anisotrópico. A distribuição angular que se forma com o subconjunto do estado intermediário é chamada de correlação angular $\gamma - \gamma$ [1].

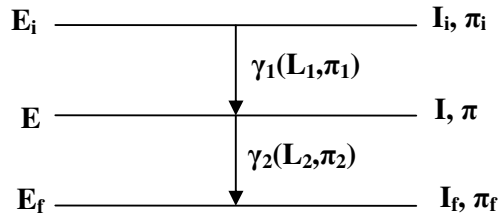


FIGURA 5.1 - Esquema de decaimento em cascata [1].

A figura 5.1 esquematiza o decaimento em cascata de um núcleo com o estado nuclear excitado, o qual decai para um nível menor passando por um estado intermediário e emitindo dois raios γ consecutivos, γ_1 e γ_2 . Na figura, I_i , I e I_f representam os spins dos níveis inicial, intermediário e final, as energias dos níveis inicial, intermediário e final são representadas por E_i , E , E_f , o momento angular é representado por L_1 e L_2 . E as paridades de cada estado são denotadas por π_i , π , π_f [1].

Assim, a primeira radiação γ_1 será emitida na direção \vec{k}_1 e então detectada num detector 1. A segunda radiação γ_2 será emitida na direção \vec{k}_2 e detectada num detector 2, colocado num mesmo plano, formando um ângulo θ com a direção \vec{k}_1 . A probabilidade de observar a radiação γ_1 na direção \vec{k}_1 depende da orientação do spin I_i com respeito a \vec{k}_1 .

Assumindo que a probabilidade de emissão é maior para \vec{I}_i orientado ao longo da direção \vec{k}_1 do que para \vec{I}_i sendo perpendicular a essa direção, então a segunda radiação γ poderá mostrar uma distribuição da intensidade anisotrópica, se γ_1 e γ_2 são medidos em coincidência, pela observação da primeira radiação γ pode-se selecionar um alinhamento subsequente. Por causa da simetria cilíndrica ao redor de \vec{k}_1 , uma probabilidade $\bar{W}(\vec{k}_1, \vec{k}_2)$ de observar γ_2 na direção \vec{k}_2 , uma vez que, γ_1 tenha sido observado na direção \vec{k}_1 , depende somente do ângulo θ entre \vec{k}_1 e \vec{k}_2 [1]:

$$\bar{W}(\vec{k}_1, \vec{k}_2) = \bar{W}(\theta) \quad (5.1)$$

A função correlação angular, que fornece a probabilidade de γ_2 ser emitido em um elemento de ângulo sólido $d\Omega_2$, pode ser escrita da forma:

$$W(\theta) = \sum_k A_{kk} P_k(\cos \theta) \quad (5.2)$$

Onde :

$W(\theta)$ - número de coincidências entre γ_1 e γ_2 ;

$k_{\max} - \leq$ mínimo entre $(2L, 2L_1, 2L_2)$;

$P_k(\cos \theta)$ - polinômios de Legendre de ordem par, pois há conservação da paridade em transições eletromagnéticas [1].

Os coeficientes de correlação A_{kk} dependem dos spins e das multipolaridades e podem ser escritos como:

$$A_{kk} = A_k(\gamma_1) A_k(\gamma_2) \quad (5.3)$$

Em muitos casos a correlação angular é muito bem descrita somente pelos parâmetros A_{22} e A_{44} e como a equação 5.2 é geralmente normalizada em relação a A_{00} , temos:

$$W(\theta) = 1 + A_{22}P_2(\cos\theta) + A_{44}P_4(\cos\theta) \quad (5.4)$$

Assim, através da correlação angular não perturbada podemos determinar parâmetros nucleares, ordens multipolares e razões de mistura.

5.2 Correlação Angular γ - γ Perturbada

Se o núcleo emissor da cascata gama está inserido dentro de um material, geralmente um sólido cristalino, os momentos nucleares interagem com os campos eletromagnéticos gerados pelos elétrons ao seu redor. A interação hiperfina entre os momentos nucleares e os campos hiperfinos provoca um realinhamento no spin durante a permanência do núcleo no nível intermediário. Com a mudança de direção do spin, a população dos subestados magnéticos m (projeção sobre o eixo de quantização) é alterada, o que provoca mudanças na direção de emissão de γ_2 , causando uma modulação na função correlação angular, que passa a ser perturbada pela interação hiperfina, e que, no caso de amostras policristalinas, é representada por:

$$W(\theta, t) = \sum_k A_{kk} G_{kk}(t) P_k(\cos\theta) \quad (5.5)$$

O coeficiente $G_{kk}(t)$, chamado coeficiente de perturbação, contém informação detalhada sobre a interação eletromagnética.

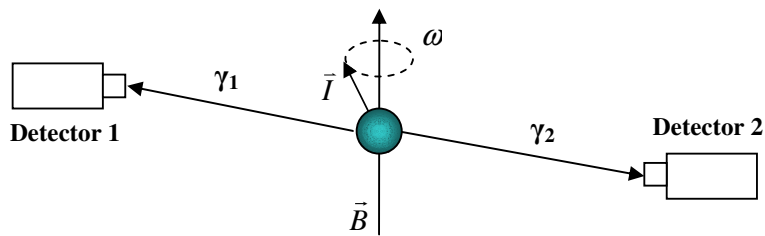


FIGURA 5.2 - Princípios básicos da correlação angular γ - γ perturbada. Precessão do spin produzida pela interação dos momentos nucleares com os campos extranucleares [1].

A figura 5.2 esquematiza a influencia de um campo extra nuclear sobre a correlação angular de uma cascata gama. Para perturbações estáticas, a magnitude pode ser descrita

pela frequência de precessão ω , no caso de interações magnéticas ω será dado pela frequência de Larmor e no caso de interações quadrupolares ω será a frequência quadrupolar.

5.3 Interação magnética

A presença de um momento de dipolo magnético no núcleo de prova radioativo possibilita a detecção de campos magnéticos presentes em seu sítio. O campo magnético \vec{B} interage com o momento de dipolo magnético $\vec{\mu} = \mu_N g \vec{I}$, onde μ_N é o magnéton nuclear, g é o fator g do estado intermediário e \vec{I} é o spin do nível intermediário, provocando uma precessão do spin nuclear em torno da direção do campo \vec{B} , com uma frequência ω_L (figura 5.3). Após um tempo t , o spin nuclear sofre uma rotação dada pelo ângulo $\omega_L \cdot t$. Se a permanência do núcleo no estado intermediário da cascata gama for suficientemente longa ($> 10^{-9}$ s) a interação magnética provoca uma mudança na direção do spin do estado intermediário e conseqüentemente altera a direção de emissão da segunda radiação γ_2 da cascata [38].

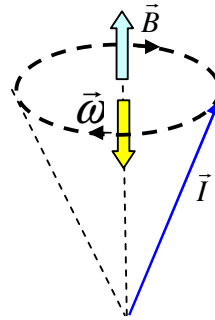


FIGURA 5.3 - Precessão do momento angular \vec{I} pelo campo hiperfino magnético \vec{B} . A direção de rotação mostrada na figura é para um fator- g positivo [26].

Para um campo magnético na direção do eixo z o Hamiltoniano da interação hiperfina magnética é dado por

$$\hat{H} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -g\mu_N \vec{I}_z \vec{B}_z \quad (5.6)$$

então, os autovalores podem ser dados por $E_m = -g\mu_N\vec{B}_z m$ ($m = -I, \dots, +I$). Podemos observar desta equação que a interação magnética produz um desdobramento Zeeman (figura 5.4) energeticamente equidistante. Neste caso, a frequência de Larmor ω_L é dada por

$$\omega_L = \frac{\Delta E}{\hbar} = -g \frac{\mu_N}{\hbar} \vec{B}_z \quad (5.7)$$

No caso de amostras policristalinas ferromagnéticas em que os domínios magnéticos estão orientados aleatoriamente, a função de perturbação pode ser escrita como,

$$G_{kk}(t) = \frac{1}{2k+1} \sum_{N=-k}^k \cos(N\omega_L t) \quad (5.8)$$

considerando apenas os termos com $k = 2, 4$ temos:

$$G_{22}(t) = \frac{1}{5} [1 + 2\cos(\omega_L t) + 2\cos(2\omega_L t)] \quad (5.9)$$

e

$$G_{44}(t) = \frac{1}{9} [1 + 2\cos(\omega_L t) + 2\cos(2\omega_L t) + 2\cos(3\omega_L t) + 2\cos(4\omega_L t)] \quad (5.10)$$

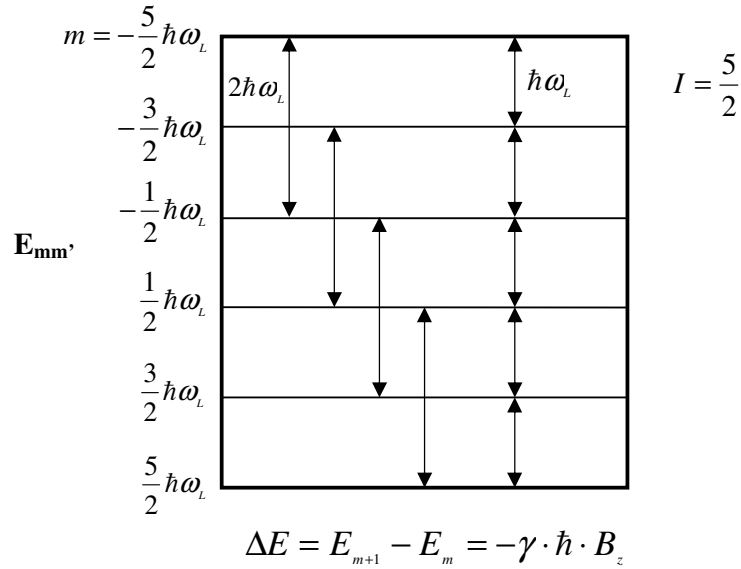


FIGURA 5.4 - Desdobramento do estado intermediário com spin $I = \frac{5}{2}$ para o caso da interação magnético mostrando a separação dos níveis em seis componentes Zeeman.

5.4 Interação elétrica

A interação de quadrupolo elétrico ocorre quando há a interação entre o momento de quadrupolo elétrico \bar{Q} e o gradiente de campo elétrico (GCE) criado pelas cargas ao redor do núcleo. Assim, podemos obter informações sobre a distribuição de cargas elétricas na vizinhança do sítio da ponta de prova. O GCE pode ser descrito por apenas dois parâmetros, pela maior componente do potencial eletrostático V_{zz} , e pelo parâmetro de assimetria η . Lembrando então que o hamiltoniano da interação de quadrupolo elétrico pode ser escrito como:

$$H = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[3I_z^2 - I(I+1) + \frac{\eta}{2}(I_+^2 + I_-^2) \right] \tag{5.11}$$

Para o caso em que $\eta = 0$, os autovalores da interação de quadrupolo elétrico são dados por:

$$E_m = \left[3m^2 - I(I+1) \right] \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \quad (5.12)$$

Essa interação irá produzir um desdobramento de sub-níveis de energia, a diferença de energia e a frequência de transição entre os níveis são dados por:

$$\Delta E_m = E_m - E_{m'} = \hbar \omega = \frac{3eQV_{zz}}{4I(2I-1)} |m^2 - m'^2| \quad (5.13)$$

A partir dessa expressão obtém-se os valores mínimos da frequência de precessão

$$\omega_0 = \frac{3eQV_{zz}}{4I(2I-1)\hbar} = 3\omega_Q \text{ (I inteiro)} \quad (5.14)$$

e

$$\omega_0 = \frac{6eQV_{zz}}{4I(2I-1)\hbar} = 6\omega_Q \text{ (I semi-inteiro)} \quad (5.15)$$

A frequência de interação quadrupolar é normalmente definida por

$$\nu_Q = \frac{eQV_{zz}}{h} \quad (5.16)$$

Nesse caso, o fator de perturbação é dado por:

$$G_{kk}(t) = \sum_{n=0}^{n \text{ máx}} S_{kn} \cos \omega_{0n} t \quad (5.17)$$

com S_{kn} as amplitudes das frequências de transição, que dependem diretamente do spin do estado intermediário. Para núcleos com spin 5/2 do nível intermediário e $k_{\text{máx}} = 2$, observamos que três frequências ocorrem: $\omega_{01} = \omega_0$, $\omega_{02} = 2\omega_0$ e $\omega_{03} = 3\omega_0$. Assim, $G_{zz}(t)$ torna-se:

$$G_{22}(t) = S_{20} + S_{21} \cos(\omega_0 t) + S_{22} \cos(2\omega_0 t) + S_{23} \cos(3\omega_0 t) \quad (5.18)$$

onde os coeficientes S_{2n} são as amplitudes das frequências de transição, que dependem principalmente do spin do estado intermediário I [1, 38].

5.5 Núcleos de Prova

Uma das características importantes de um experimento PAC é a habilidade de observar a perturbação dependente do tempo de uma correlação angular γ - γ . Dessa forma, requer um isótopo radioativo que emita dois raios γ , marcados pelas suas energias E_{γ_1} e E_{γ_2} .

Para este trabalho os núcleos de prova utilizados foram $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ e $^{140}\text{La} \rightarrow ^{140}\text{Ce}$, estes dois núcleos respondem as exigências da técnica PAC.

5.5.1 $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$

O $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ é um dos núcleos de prova mais utilizados para estudos com experimentos PAC, as características de seu decaimento em cascata são mostradas na figura 5.5. O ^{111}In possui meia-vida de 2,83 dias, decai para os níveis excitados do ^{111}Cd por captura eletrônica (CE). Seu nível intermediário tem meia-vida de 84 ns, spin $5/2$ e momento de quadrupolo elétrico $Q = 0,83$ b. Uma outra vantagem deste núcleo é que o seu fator g do estado intermediário de 245 keV da cascata de ^{111}Cd é conhecido ($g = 0.306$), o qual é necessário para a determinação do campo hiperfino magnético [1]. No laboratório de interações hiperfinas do IPEN, o ^{111}In vem na forma de InCl_3 e é importado da empresa MS Nordion do Canadá.

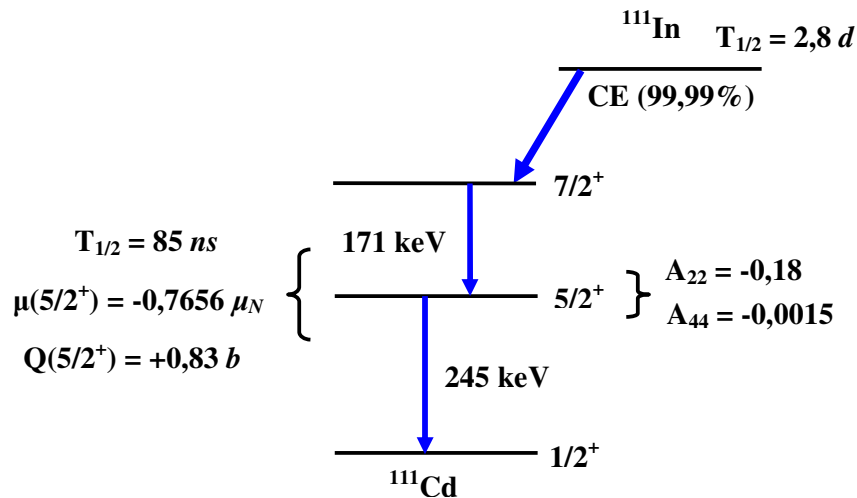


FIGURA 5.5 - Decaimento em cascata do núcleo de prova $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$.

5.5.2 $^{140}\text{La} \rightarrow ^{140}\text{Ce}$

O núcleo $^{140}\text{La} \rightarrow ^{140}\text{Ce}$ também é adequado para os testes de PAC, mas não é tão utilizado como o ^{111}In . O ^{140}La tem meia-vida de 40h e decai para os estados excitados do ^{140}Ce . O estado intermediário utilizada é formado pelos níveis de energia de 329 e 487 keV. A meia-vida do estado intermediário é de 3,4 ns e seu spin é 4. O ^{140}Ce possui momento de quadrupolo nuclear ($Q = 0,3 b$) muito baixo e um tempo de meia vida do estado intermediário pequeno ($T_{1/2} = 3,4 \text{ ns}$) com isso, não tem-se um período completo da frequência quadrupolar elétrica, portanto não é adequado para medidas do gradiente de campo elétrico, no entanto, este núcleo de prova pode ser utilizado para medidas de campo hiperfino magnético em amostras magnéticas cuja estrutura é diferente da cúbica, pois normalmente há uma superposição do campo hiperfino magnético com o gradiente de campo elétrico, dificultando a análise dos resultados. Como o ^{140}Ce possui momento de quadrupolo nuclear Q muito baixo, este núcleo não “sente” o gradiente de campo elétrico e pode-se obter o campo hiperfino magnético sem interferência da estrutura ao redor do núcleo de prova. O ^{140}La é obtido a partir da irradiação do ^{139}La (Lantânio natural) com nêutrons térmicos no Reator Nuclear de Pesquisa IEA-R1 do IPEN. A figura 5.6 mostra o esquema de decaimento do ^{140}La .

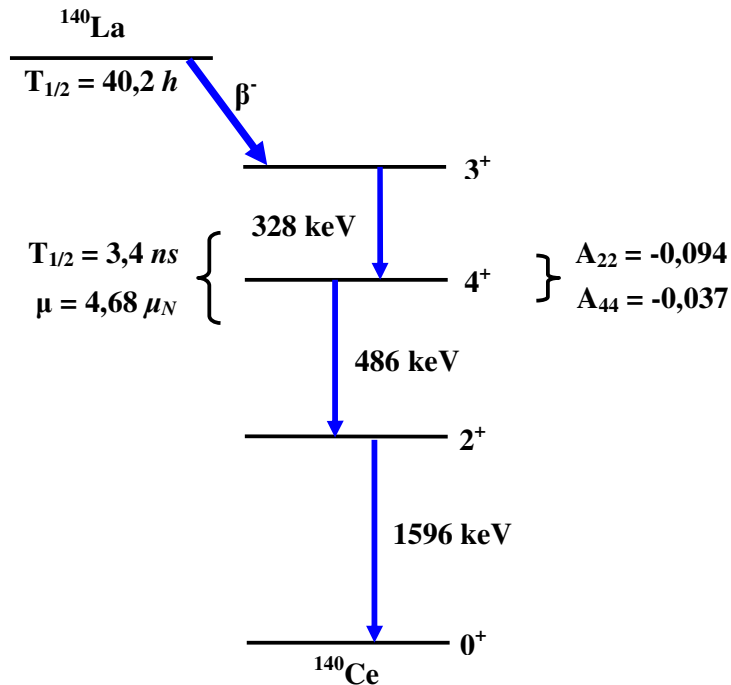


FIGURA 5.6 - Decaimento em cascata do núcleo de prova $^{140}\text{La} \rightarrow ^{140}\text{Ce}$.

Capítulo 6

Metodologia experimental

Neste capítulo descreve-se o procedimento experimental para a confecção das amostras RZn (R = Ce, Gd, Tb, Dy) e GdCu, assim como as dificuldades encontradas para a confecção desse tipo de composto. Também é descrita a metodologia de caracterização das amostras e a técnica utilizada para introduzir os núcleos de prova $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ e $^{140}\text{La} \rightarrow ^{140}\text{Ce}$.

6.1 Confecção dos compostos

Para a preparação das amostras foram utilizadas duas metodologias diferentes, uma metodologia para a confecção de CeZn e outra para os compostos GdZn, TbZn, DyZn e GdCu. Inicialmente foram feitos teste para a confecção das amostras no forno de resistência, mas essa metodologia só pôde ser utilizada para o composto de CeZn, pois o forno de resistência (figura 6.1) utilizado chega a uma temperatura máxima de 1200°C , essa temperatura seria ideal somente para confecção desse composto, pelo fato de que o ponto de fusão do Ce é 798°C e o do Zn é $429,5^{\circ}\text{C}$ (como mostra na tabela 6.1), assim, para a confecção desse compostos não há a necessidade de uma temperatura maior do que 1200°C . Já no caso das outras amostras, o ponto de fusão dos elementos de terra rara (tabela 6.1) é maior do que 1200°C , então esse forno não seria ideal para a confecção desses compostos. Assim, o melhor método seria a fusão no forno de arco voltaico (figura 6.2), pois sua temperatura atinge valores maiores que 1200°C . As metodologias encontradas serão descritas a seguir.

TABELA 6.1 – Ponto de fusão dos elementos utilizados na fabricação dos compostos [24].

Elemento	Ponto de fusão
Ce	798 °C
Gd	1313 °C
Tb	1356 °C
Dy	1412 °C
Zn	429,5 °C
Cu	1084,6 °C

6.1.1 Confeção do composto CeZn

Foram realizadas várias tentativas com a finalidade de obter a amostra CeZn. Na primeira CeZn foi preparado pela fusão de seus elementos em quantidades estequiométricas, Ce (99,9% de pureza) e Zn (99,999%), a 1200°C por 6 horas em um cadinho de tântalo colocado no forno de resistência (figura 6.1) e selado num tubo de quartzo sob uma pressão reduzida de gás de argônio seguido de um resfriamento lento. Porém, não se obteve êxito com esse processo, pois na análise da difração de raios-x da amostra encontraram-se várias fases, entre elas a fase correspondente a CeZn, mas esta não era a fase principal e ainda assim, estava em menor quantidade. Uma destas tentativas mostrou-se eficiente, nesta os componentes foram colocados em um cadinho de tântalo dentro de um tubo de quartzo. Então, foram realizadas limpezas com argônio e em seguida realizado vácuo com uma bomba difusora. Após se ter realizado um bom vácuo, da ordem de 10^{-3} , selou-se o tubo de quartzo e então foi levado para o forno de resistência para ser feito o processo de fusão. A amostra foi levada a uma temperatura de 900 °C durante 3 horas seguido de um resfriamento rápido chamado de “*quenching*”. Após este processo a amostra foi retirada do cadinho de tântalo e colocada em vácuo para evitar a oxidação. Com a metodologia encontrada nesta última tentativa, foram confeccionadas duas amostras de CeZn, os padrões de difração de raio-x são mostrados na figura 6.3.

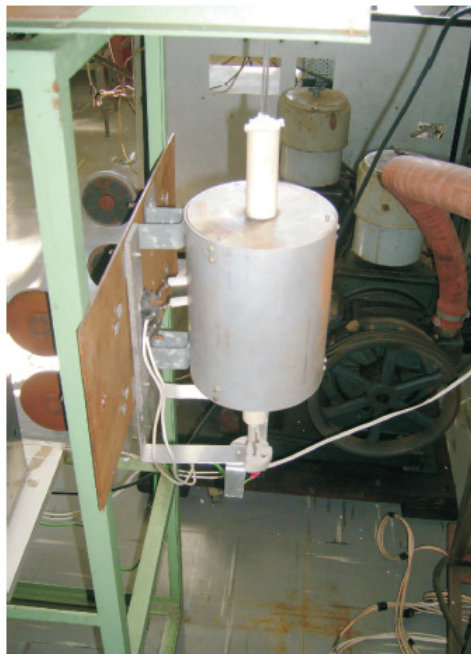


FIGURA 6.1 - Forno de resistência utilizado para a fusão dos componentes do composto CeZn.

A figura 6.2 mostra os difratogramas para o composto CeZn. Em 6.2 – A, a amostra foi confeccionada no forno de resistência a 900°C durante 3 horas seguido de um resfriamento rápido em água a temperatura ambiente. Em 6.2 – B, a amostra foi confeccionada no forno de resistência a 970°C durante 3 horas também seguido de um resfriamento rápido em água a temperatura ambiente. Nos dois casos os padrões de difração mostraram uma estrutura cúbica com uma única fase correspondente ao composto CeZn. Não foi vista diferença na mudança de temperatura.

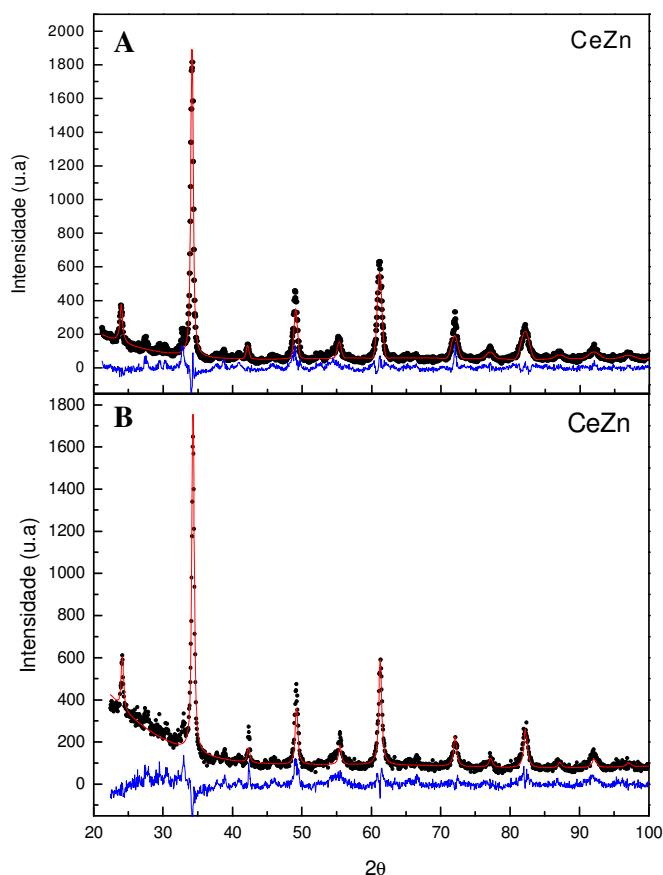


FIGURA 6.2 - Padrão de difração para CeZn. A) Confeção de CeZn a 900^oC durante 3 horas seguido de um “quenting”. B) Confeção de CeZn a 970^oC durante 3 horas seguido de um “quenting”. Nos dois casos o composto se encontra na estrutura cristalina correta (cúbica de corpo centrado).

6.1.2 Confeção dos compostos GdZn, TbZn, DyZn e GdCu

Para a confeção das amostras de GdZn, TbZn, DyZn e GdCu (99,999% de pureza para o Zn e Cu, e 99,9% de pureza para Gd, Dy e Tb) foram feitas várias tentativas no forno de resistência, reproduzindo a metodologia encontrada para a confeção de CeZn, mas não se obteve êxito, pois pela análise da difração de raios-x observou-se que a fase principal não correspondia aos compostos desejados. As primeiras tentativas foram feitas para a confeção das amostras de TbZn e DyZn. A princípio, para a confeção de TbZn, seus elementos foram pesados estequiometricamente e levados para a fusão no forno de resistência à uma temperatura de 750^oC por 12h, após fez-se uma difração de raios-x, e pela análise observou-se que o elemento Zn havia evaporado muito mais do que a terra rara. Então, em uma segunda tentativa, os elementos, novamente, pesados em quantidades

estequiométricas, foram levados no forno de resistência para ser realizada a fusão a 800⁰C por 8h. Diminuiu-se o tempo de fusão para verificar se o Zn não iria evaporar tanto, mas mesmo assim pela análise da difração de raios-x percebeu-se que ainda faltava Zn, pois, além de se ter a fase correspondente ao composto, obteve-se também outra fase correspondente ao átomo de terra rara metálico. Assim, resolveu-se partir para a confecção de DyZn, foi feito um levantamento bibliográfico de métodos para a confecção desse tipo de compostos e vários artigos descrevem que a confecção desses compostos é feita em um forno de resistencia, com seus elementos pesados estequiometricamente. Um dos principais artigos encontrados foi o de Kanematsu, K., *et. al.* [17], em que, foram confeccionados os compostos GdZn, TbZn, DyZn e ErZn utilizando um mesmo processo, esquentaram cada amostra a 650⁰C e depois deixaram a 950⁰C por alguns minutos, após fizeram um annealing a 650⁰C por um dia. Seguiu-se essa mesma metodologia, mas não se obteve exito. A difração de raio-x para os testes de TbZn e DyZn no forno de resistência são mostrados na figura 6.4 e 6.5, respectivamente. Em outra tentativa, resolve-se utilizar o forno de arco voltaico (figura 6.3), com os elementos das amostras pesados em quantidades estequiométricas. Após, foi feita a difração de raios-x e, novamente, encontrou-se duas fases, uma correspondente ao composto e outra a terra rara metálica, utilizando o programa Rietica® [14], que possibilita uma análise dos dados pelo método de Rietveld, percebeu-se que estava faltando por volta de 15% a 20% do elemento zinco, então, foi feita uma outra amostra, mas desta vez com excesso de zinco, por volta de 15% a mais. Na análise dos dados de difração de raios-x, a segunda fase correspondente a terra rara metálica estava em menor quantidade e a maior parte era respectiva ao composto desejado. Dessa forma, todas as outras amostras foram confeccionadas utilizando esta mesma metodologia.

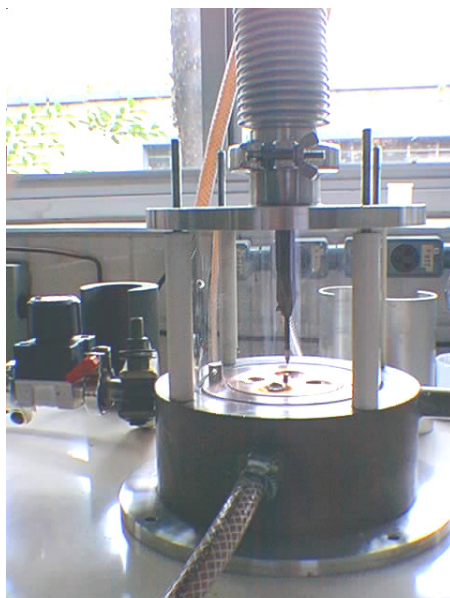


FIGURA 6.3 - Forno de arco voltaico utilizado para a fusão dos componentes dos compostos.

Para o caso de GdCu, confeccionou-se a amostra pesando seus elementos em quantidades estequiométricas, e a fusão de seus elementos foi feita utilizando o forno de arco voltaico. Após, fez-se a difração de raios-x da amostra e na análise obteve-se apenas uma fase correspondente ao composto GdCu. Dessa forma, encontrou-se também, uma metodologia para a confecção do composto GdCu.

A figura 6.4 mostra os dois difratogramas para o composto TbZn. Na figura 6.4 – A, têm-se o padrão de difração referente à primeira tentativa de confecção da amostra no forno de arco voltaico, nesse caso, foram encontradas várias outras fases além da fase de TbZn, e esta não é correspondente à fase principal. A figura 6.4 – B, apresenta o padrão de difração de raios-x para a segunda tentativa de confecção de TbZn, com o forno de arco voltaico, nesse caso, encontrou-se duas fases, uma fase principal com 67,89% correspondente a estrutura cúbica da estrutura de TbZn; e uma segunda fase com 32,11% correspondente a estrutura hexagonal de Tb.

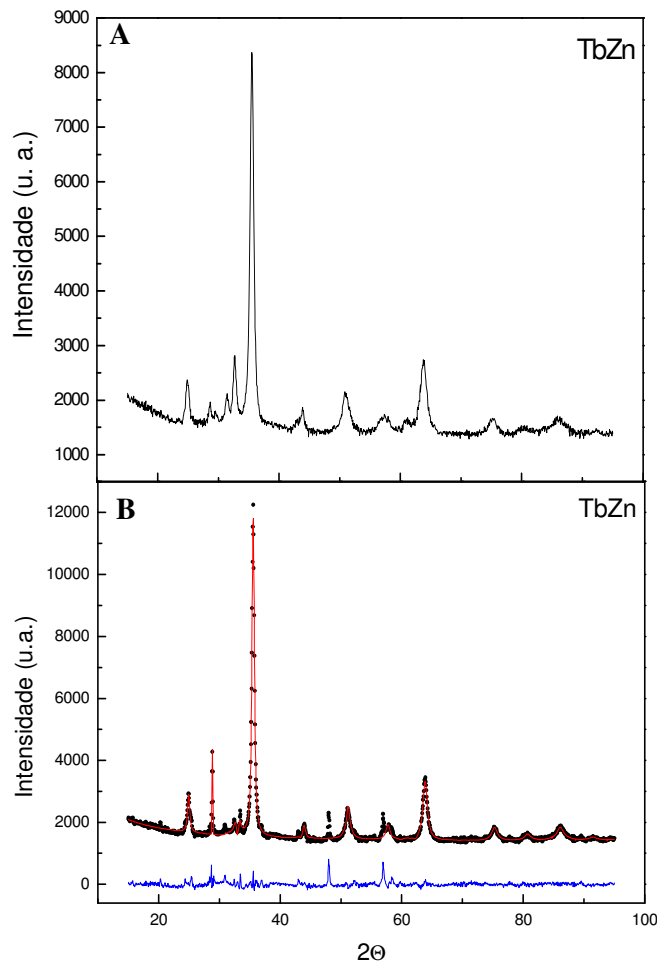


FIGURA 6.4 – Espectro de difração de raios-X para o composto TbZn. A) Fabricação do composto no forno de resistência. B) Fabricação do composto no forno de arco voltaico, apresenta duas fases, uma fase principal correspondente a estrutura cúbica de corpo centrado de TbZn e uma segunda fase correspondente a estrutura hexagonal de Tb.

Para o caso de DyZn, a figura 6.5 também mostra dois padrões de difração. Na figura 6.5 – A, o padrão de difração corresponde a primeira tentativa de confecção desse composto, em que se tem várias fases, e a fase principal não corresponde ao composto DyZn. Na figura 6.5 – B, a análise do padrão de difração foi feita com uma fase correspondente a estrutura cúbica de DyZn.

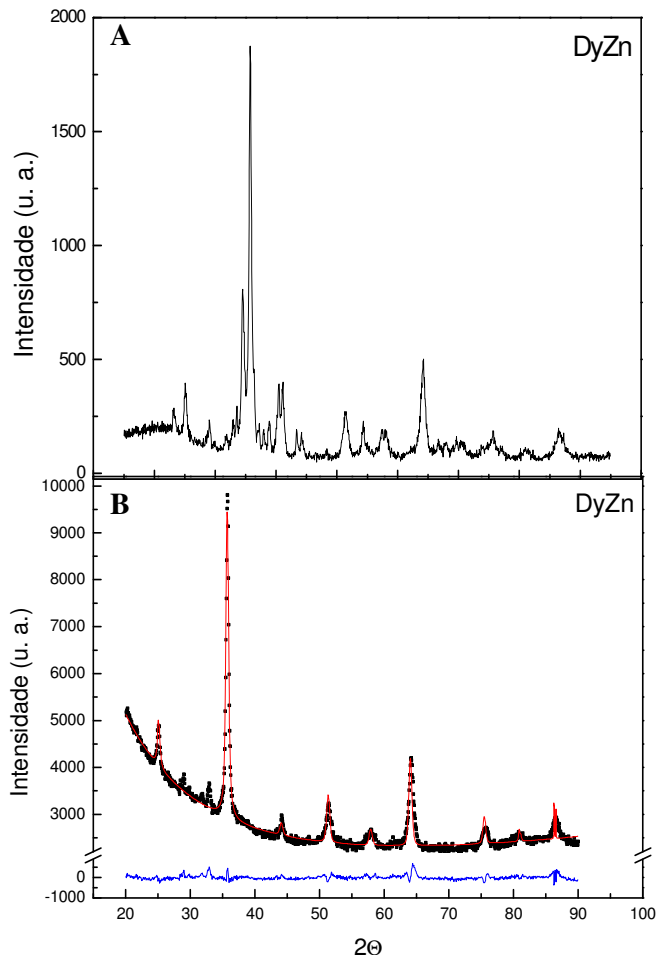


FIGURA 6.5 – Espectro de difração de raios-X para o composto DyZn. A) Fabricação do composto no forno de resistência. B) Fabricação do composto no forno de arco voltaico, apresentando somente uma única fase correspondente a estrutura de DyZn.

6.2 Caracterização dos compostos

Para todos os compostos confeccionados neste trabalho, foram realizadas difrações de raios-X para a identificação das fases cristalinas formadas nas amostras, bem como para se ter a certeza da formação dos compostos propostos. As medidas foram realizadas no Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. A radiação utilizada por esse equipamento é de $Cu_{K\alpha}$ com comprimentos de onda $\alpha_1 = 1,54060 \text{ \AA}$ e $\alpha_2 = 1,54443 \text{ \AA}$. Para a realização da difração de raios-X, as amostras foram trituradas e colocadas em um suporte de silício. Os dados obtidos para o composto CeZn foi analisado pelo método de

Rietveld através do programa DBWS e os dados obtidos para os compostos GdZn, TbZn, DyZn e GdCu foram analisados no programa Rietica [14], que também utiliza o método de Rietveld para a análise.

A tabela 6.2 mostra os parâmetros de rede obtidos com o ajuste dos dados e os encontrados pela literatura. Os espectros de difração de raio-X são mostrados nas figuras que se seguem.

TABELA 6.2 – Comparação entre os parâmetros de rede encontrados na literatura [24] e valores experimentais obtidos por meio da difração de raios-x.

Composto	Parâm. de rede (Å) (literatura)	Parâm. de rede (Å) (experimental)	Grupo Espacial
1 - CeZn	a=b=c= 3.697	a=b=c=3.711	$Pm\bar{3}m$
2 - CeZn	a=b=c= 3.697	a=b=c=3.700	$Pm\bar{3}m$
GdZn	a=b=c= 3.602	a=b=c= 3.60050	$Pm\bar{3}m$
Gd*	a=b = 3.634 c = 5.785	a=b = 3.63430 c = 5.73990	$P63/mmc$
TbZn	a=b=c= 3.576	a=b=c= 3.57120	$Pm\bar{3}m$
Tb*	a=b = 3.6010 c = 5.6936	a=b = 3.57090 c = 5.61820	$P63/mmc$
DyZn**	a=b=c= 3.562	a=b=c= 3.5623	$Pm\bar{3}m$
GdCu	a=b=c= 3,506	a=b=c= 3.50320	$Pm\bar{3}m$

*Segunda fase encontrada para os compostos GdZn e TbZn.

**Amostra utilizada somente para a medida com o núcleo de prova $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$.

Pelos ajustes percebe-se que para os compostos de CeZn, DyZn e GdCu, obtêm-se apenas uma fase correspondente aos próprios compostos estudados que possuem a estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (BCC). Já para os compostos de GdZn e TbZn obteve-se duas fases, uma fase principal do próprio composto e uma outra fase com a respectiva terra rara. Encontrou-se na literatura, para o caso de TbZn, que sempre que esse composto é formado irá apresentar também uma fase correspondente ao elemento Tb livre.

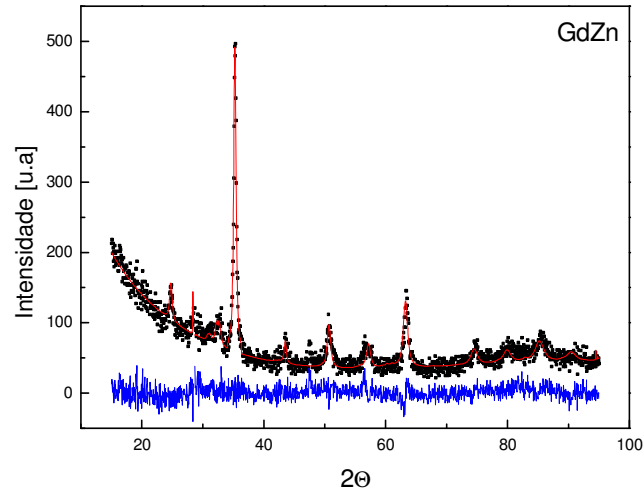


FIGURA 6.6 – Espectro de difração de raios-X para o composto GdZn. Apresenta a formação de duas fase, uma fase principal correspondente a estrutura cúbica de corpo centrado do GdZn e uma outra fase correspondentes a estrutura hexagonal de Gd .

A figura 6.6 apresenta o padrão de difração para o composto GdZn. Encontram-se duas fases, uma fase principal com 77,15% correspondente a estrutura cúbica de GdZn e uma segunda fase com 22,85% correspondente a estrutura hexagonal de Gd.

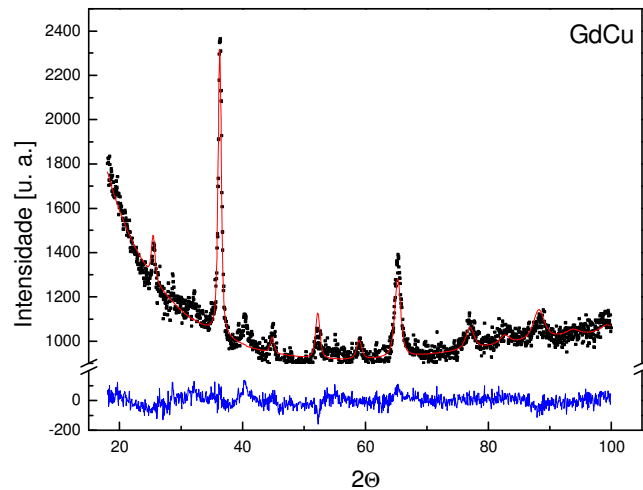


FIGURA 6.7 – Espectro de difração de raios-X para o composto GdCu. Apresenta uma única fase correspondente a estrutura cúbica de corpo centrado de GdCu.

O padrão de difração mostrado na figura 6.7 corresponde ao composto GdCu, em que se encontra apenas uma fase, respectiva a estrutura cúbica de GdCu.

6.3 Preparação dos compostos com o núcleo de prova

Antes da preparação das amostras com o núcleo de prova, estas são cortadas na forma de discos, em aproximadamente 4 pedaços, esses pedaços são separados, para que seja realizada a fusão com o núcleo de prova. Para cada núcleo de prova é realizado um procedimento diferente, como descrito a seguir.

O $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ é utilizado na forma de uma solução de $^{111}\text{InCl}_3$, assim é introduzido nas amostras em pequenas quantidades, aproximadamente 0,5 μl , para que se tenha a atividade do núcleo radioativo ao redor de 20 μCi . Para que ocorra a difusão térmica, é realizado um tratamento térmico no forno de resistência, e para cada amostra foi realizado um tratamento térmico diferente, como pode ser visto na tabela 6.3. Já o núcleo de prova $^{140}\text{La} \rightarrow ^{140}\text{Ce}$ é utilizado na forma sólida. Como este núcleo é utilizado na forma sólida, para introduzi-lo nas amostras é necessário fazer a fusão da amostra de lantânio metálico irradiada, contendo os núcleos de ^{140}La com o composto no forno de arco voltaico, e após essa fusão para que a estrutura do composto se re-organize são realizados tratamentos térmicos (tabela 6.3) nesses compostos. Todos os tratamentos térmicos realizados são feitos com as amostras seladas em vácuo.

TABELA 6.3 – Tratamento térmico realizado para cada amostra após a introdução de cada núcleo radioativo.

Composto	Tratamento térmico	
	$^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$	$^{140}\text{La} \rightarrow ^{140}\text{Ce}$
CeZn	700 ⁰ C – 8h	730 ⁰ C – 8h
GdZn	800 ⁰ C – 6h	800 ⁰ C – 6h
TbZn	700 ⁰ C – 8h	750 ⁰ C – 12h
DyZn	500 ⁰ C – 10h	470 ⁰ C – 32h
GdCu	800 ⁰ C – 8h	700 ⁰ C – 2h

Capítulo 7

Resultado experimental

Neste capítulo apresenta-se os resultados das mediadas PAC que foram realizadas com as pontas de prova $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ e $^{140}\text{La} \rightarrow ^{140}\text{Ce}$ para os compostos CeZn, GdZn, TbZn, DyZn e GdCu, em uma faixa de temperatura de 10K a 300K, utilizando um sistema de resfriamento que consiste em um circuito fechado a gás de hélio com um controlador de temperatura, o qual pode atingir a temperatura desde cerca de 7K até 400K. Este sistema é um conjunto do tipo dedo frio ligado a uma bomba de vácuo e um compressor de hélio, que faz o gás operar em ciclos.

Em nosso laboratório utilizamos um espectrômetro PAC, como mostra a figura 7.1, que possui quatro detectores fixos de BaF_2 . Os resultados da medida PAC são apresentados por 12 espectros de coincidências γ - γ , que são distribuídos em 8 espectros de 90° e 4 espectros de 180° , ângulos correspondentes entre os detectores.

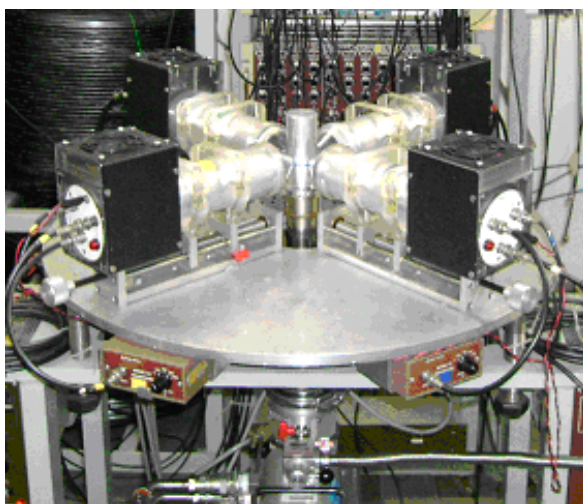


FIGURA 7.1 – Espectrômetro PAC com quatro detectores de BaF_2 .

A seguir são apresentados os espectros PAC que foram obtidos após o tratamento dos dados no programa TDPAC. Apresenta-se, também, uma primeira análise desses dados que foi feita no programa PACFIT, por essa análise obtém-se valores da frequência magnética, para a ponta de prova $^{140}\text{La} \rightarrow ^{140}\text{Ce}$ e valores da frequência magnética e da frequência quadrupolar elétrica, para o caso da ponta de prova $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$.

7.1 Resultados para os compostos com o núcleo de prova $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$

Após a difusão térmica dos compostos com o núcleo de prova, as amostras são levadas para o espectrômetro PAC, e é realizada uma primeira medida a temperatura ambiente, pois com essa medida pode ser verificado se os compostos estão na estrutura correta e se o tratamento térmico foi eficiente, fazendo com que ocorra a difusão do núcleo de prova na amostra. Como já foi dito, os compostos da série RZn, a temperatura ambiente, possuem uma estrutura cristalina cúbica do tipo CsCl, dessa forma, nas medidas a temperatura ambiente não devem ser observadas oscilações no espectro PAC, nem de origem magnética nem de origem elétrica.

Lembrando que a temperatura de transição magnética para os compostos estudados está abaixo da temperatura ambiente (295 K), como mostrado na tabela 3.1 do capítulo 3, então, a perturbação de origem magnética só será vista abaixo dessa temperatura. Já no caso da perturbação quadrupolar elétrica, sabe-se que os compostos RZn possuem uma estrutura cristalina cúbica e por conta disso o valor do parâmetro de assimetria η é zero, pois o V_{zz} para essa estrutura cristalina é nulo, assim, não deve ser vista a perturbação de origem quadrupolar elétrica, mas como essas estruturas não são ideais, espera-se encontrar uma frequência quadrupolar baixa.

Os compostos que foram estudados nesse trabalho, da série RZn, possuem uma distorção tetragonal abaixo da temperatura de transição magnética, fazendo com que a frequência quadrupolar passe por uma mudança repentina em seu valor, e como esta mudança ocorre muito próxima a temperatura de transição magnética, podem ocorrer flutuações no valor da frequência quadrupolar na região de transição. Pelos espectros PAC obtidos para os compostos ferromagnéticos, mostrados nas figuras 7.8, 7.13 e 7.19, respectivamente, percebemos que a frequência magnética se acentua conforme a temperatura diminui, mostrando que está ocorrendo um ordenamento ferromagnético do spin nuclear.

7.1.1 Composto CeZn

A primeira medida PAC (figura 7.2) realizada foi a temperatura ambiente. No caso dessa amostra encontrou-se dois sítios, um sítio principal, que, a temperatura ambiente estava com 70% dos núcleos de prova na posição da rede cúbica de CeZn, com uma frequência de $\nu_Q = (7,1 \pm 0,08) \text{ MHz}$. O segundo sitio com uma fração de 30% e frequência de $\nu_Q = (65,5 \pm 0,7) \text{ MHz}$.

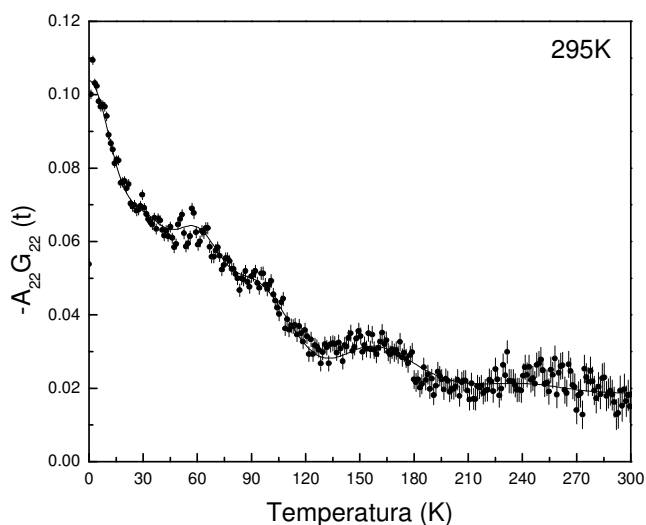


FIGURA 7.2 - Espectro PAC a 295 K para o composto ^{111}Cd - CeZn. Na temperatura ambiente não existem perturbações de origem magnética, somente uma frequência baixa de origem quadrupolar elétrica.

A figura 7.3 apresenta alguns dos espectros PAC e os ajustes para uma variação de temperatura de 15 a 200 K. Nesse caso, não foram observadas perturbação de origem magnética. O composto CeZn é antiferromagnético ($T_N = 30 \text{ K}$) e possui uma estrutura do tipo (00π) , e como o núcleo de prova ^{111}Cd substitui a posição do átomo de Zn na estrutura cristalina de CeZn, esse núcleo não irá “sentir” a perturbação de origem magnética devido a simetria desse sitio, pois se encontra entre dois planos magnéticos com spins ordenados em sentidos opostos (ver figura 3.2), fazendo com que a contribuição de um plano se anule com a contribuição do próximo. Os parâmetros hiperfino encontrados a 15 K foram, $\nu_Q = (11,40 \pm 0,16) \text{ MHz}$, $\delta = (0,39 \pm 0,05)$ e uma fração de 74,5 %.

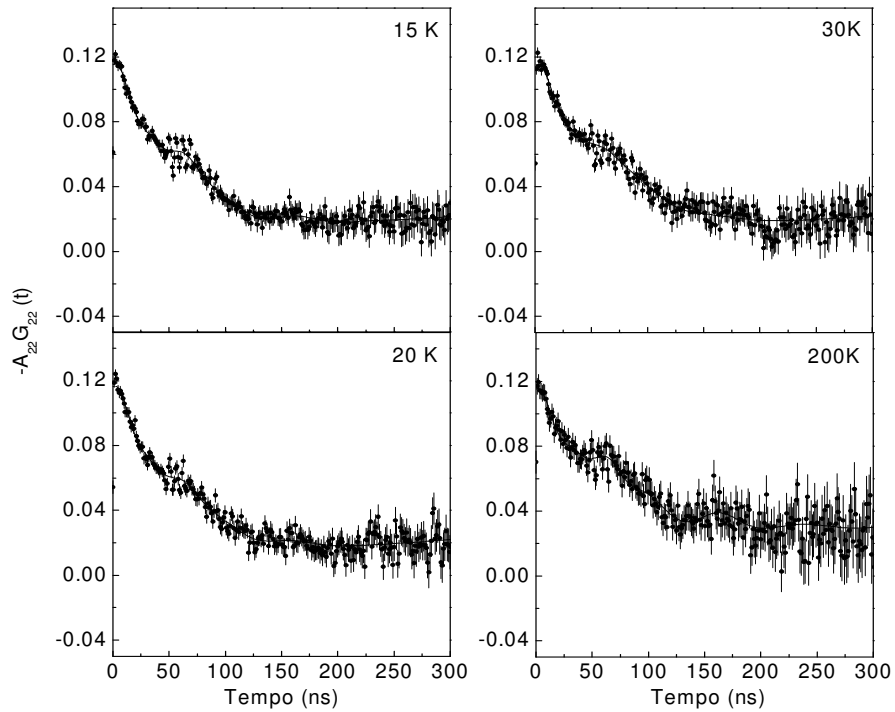


FIGURA 7.3 - Espectro PAC para o composto CeZn dopado com $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ em várias temperaturas abaixo da temperatura de transição.

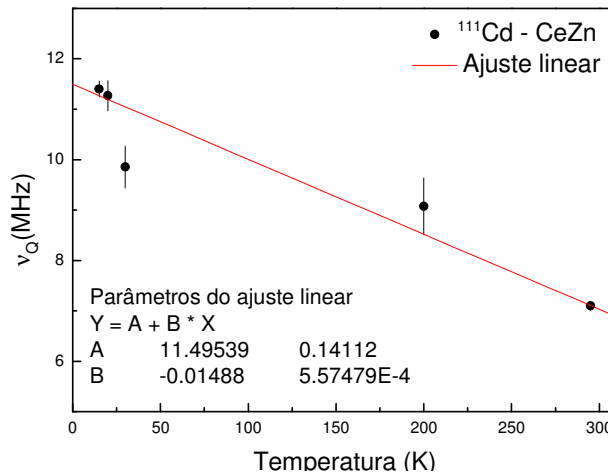


FIGURA 7.4 - Dependência de ν_Q em função da temperatura para o composto CeZn dopado com $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$. Correspondente ao sitio de CeZn.

A figura 7.4 mostra a variação da frequência quadrupolar elétrica em função da temperatura para o sitio correspondente a estrutura de CeZn, pode ser observado no gráfico

desta figura, que a frequência diminui com a temperatura. A figura 7.5 apresenta a variação da fração em função da temperatura, percebemos que a porcentagem de fração se mantém praticamente constante, sendo que a porcentagem dos núcleos de prova na posição da rede de CeZn fica por volta de 80%, bem maior que a porcentagem para o outro sitio. A figura 7.6 mostra a dependência do parâmetro delta em função da temperatura, por esse parâmetro percebe-se que a frequência está bem distribuída, pois esse parâmetro mede o quanto o núcleo de prova está bem localizado no sitio. Pelos resultados vemos que abaixo da temperatura de transição a frequência fica bem melhor distribuída do que acima dessa temperatura.

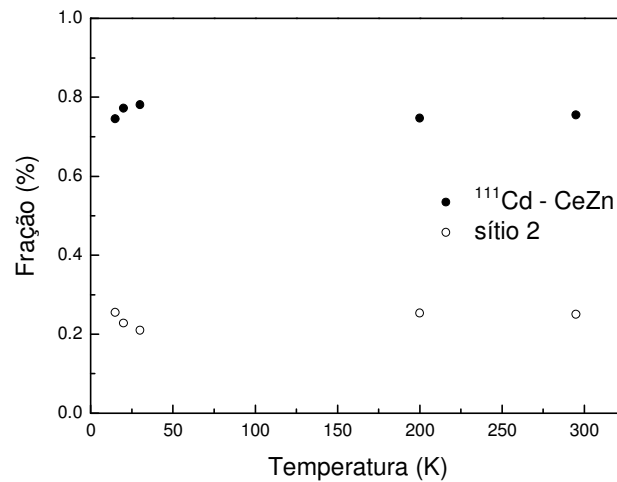


FIGURA 7.5 - Dependência da fração em função da temperatura para o composto CeZn dopado com $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$.

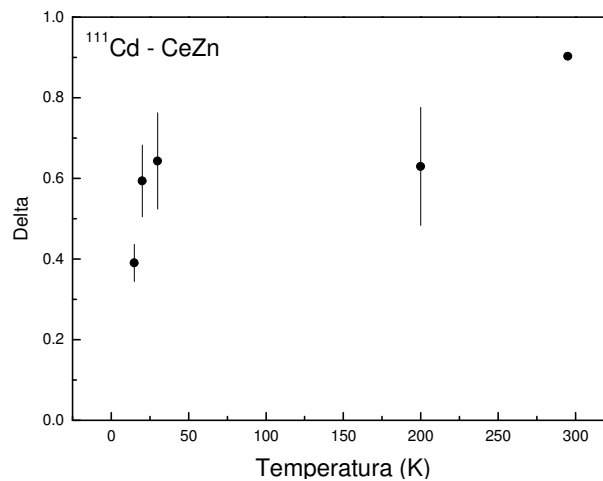


FIGURA 7.6 - Dependência do parâmetro delta em função da temperatura para o composto CeZn dopado com $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$.

7.1.2 Composto GdZn

No espectro PAC de 295 K da figura 7.7 foram vistas duas frequências, uma de $\nu_Q = (2,44 \pm 0,14) \text{ MHz}$ com 60% dos núcleos substituídos e outra de $\nu_Q = (24,64 \pm 0,23) \text{ MHz}$ com 40% dos núcleos substituídos. Vemos que o composto está na estrutura correta, pois não apresenta perturbação magnética a essa temperatura.

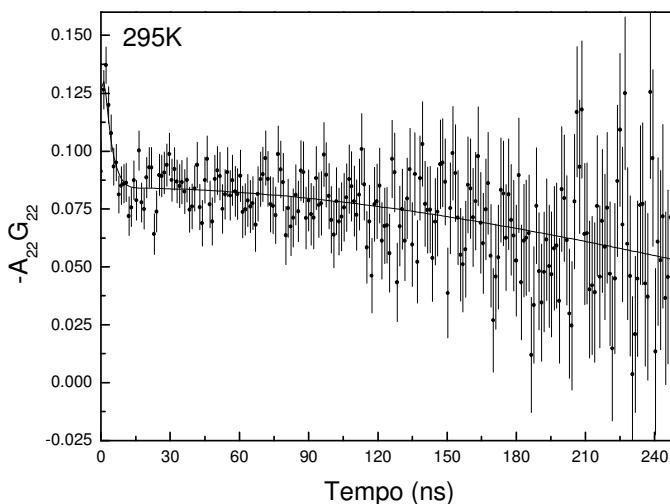


FIGURA 7.7 Espectro PAC a 295 K para o composto $^{111}\text{Cd} - \text{GdZn}$. Na temperatura ambiente não vemos perturbações de origem magnética.

Os ajustes, mostrados na figura 7.8, foram feitos apenas com um sítio, onde encontramos uma frequência magnética bem definida e uma frequência quadrupolar elétrica baixa.

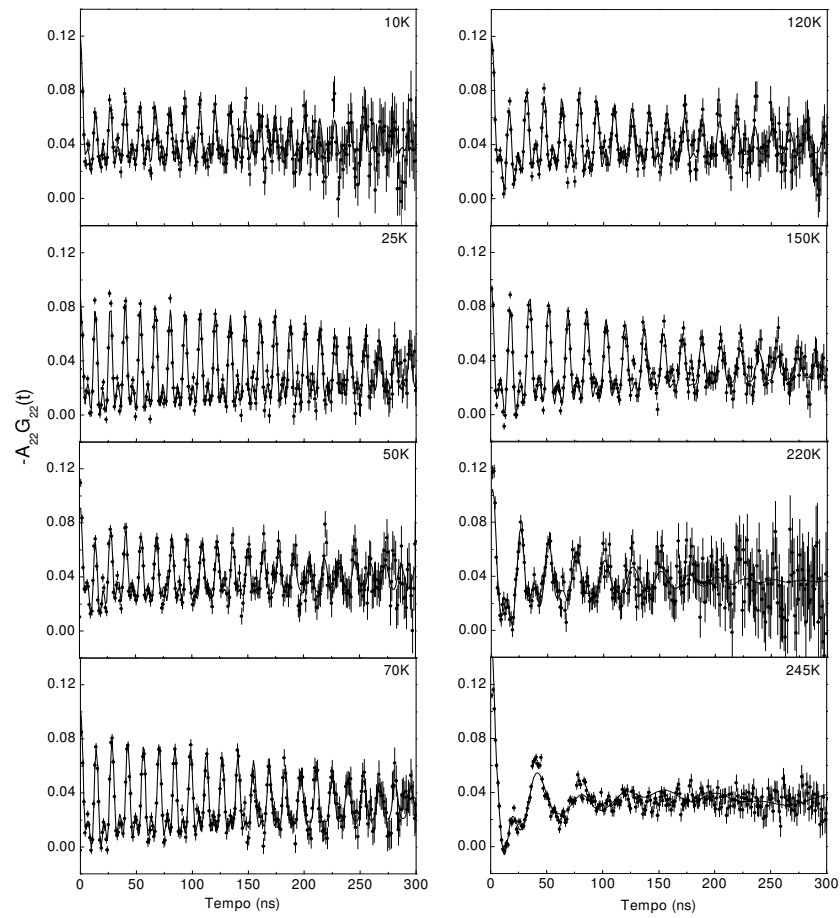


FIGURA 7.8 - Espectro PAC para o composto $GdZn$ dopado com $^{111}In \rightarrow ^{111}Cd$ em várias temperaturas abaixo da temperatura de transição.

O gráfico da figura 7.9, mostra a dependência da frequência magnética em função da temperatura.

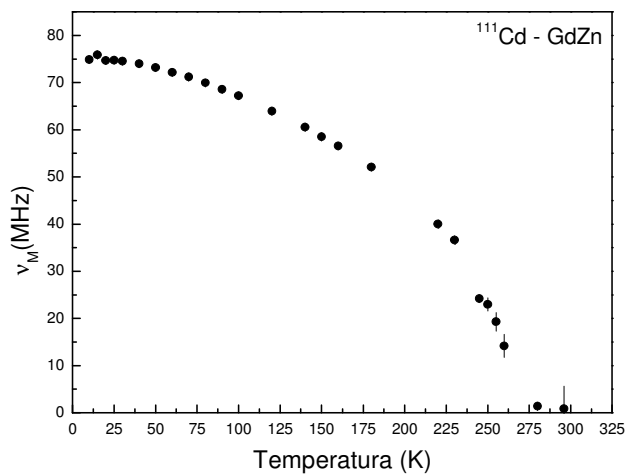


FIGURA 7.9 - Dependência de ν_M em função da temperatura para o composto GdZn dopado com $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$.

Pelos gráficos da figura 7.10 (dependência da frequência quadrupolar em função da temperatura) e 7.11 (dependência do delta em função da temperatura), pode-se perceber que próximo a temperatura de transição magnética ($T_C = 270$ K) ocorre uma flutuação no valor da frequência quadrupolar, pois esse composto sofre uma distorção tetragonal devido a temperatura de Curie o que provoca essa flutuação dos dados.

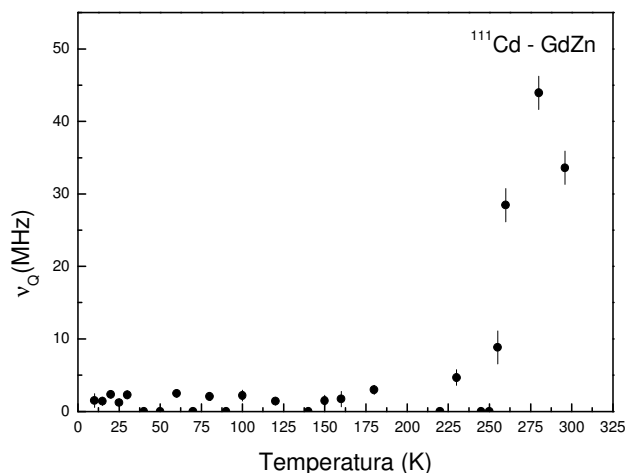


FIGURA 7.10 - Dependência de ν_Q em função da temperatura para o composto GdZn dopado com $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$.

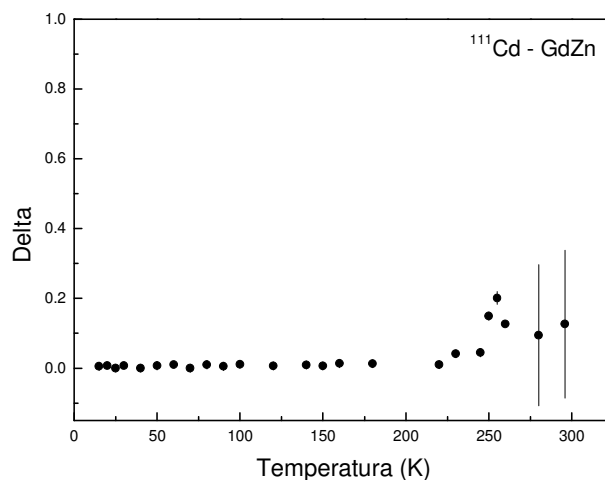


FIGURA 7.11 - Dependência do delta em função da temperatura para o composto GdZn.

Os parâmetros hiperfinos encontrados a 10 K foram, $\nu_M = (74,82 \pm 0,07) \text{ MHz}$, $\nu_Q = (1,57 \pm 0,96) \text{ MHz}$, $\delta = (0,0051 \pm 0,0016)$.

7.1.3 Composto TbZn

Na primeira medida PAC a temperatura ambiente, figura 7.12, foram vistos dois sítios, um sitio principal com 78% dos núcleos de prova substituídos na estrutura cúbica de TbZn com uma frequência correspondente a $\nu_Q = (15,6 \pm 0,5) \text{ MHz}$ e um segundo sitio com 22% dos núcleos de prova substituídos na estrutura hexagonal de Tb, com uma frequência de $\nu_Q = (26,02 \pm 0,48) \text{ MHz}$. Na análise da difração de raios-x havíamos encontrado que 68% da amostra corresponderia a estrutura cúbica de TbZn e 32% a estrutura hexagonal de Tb.

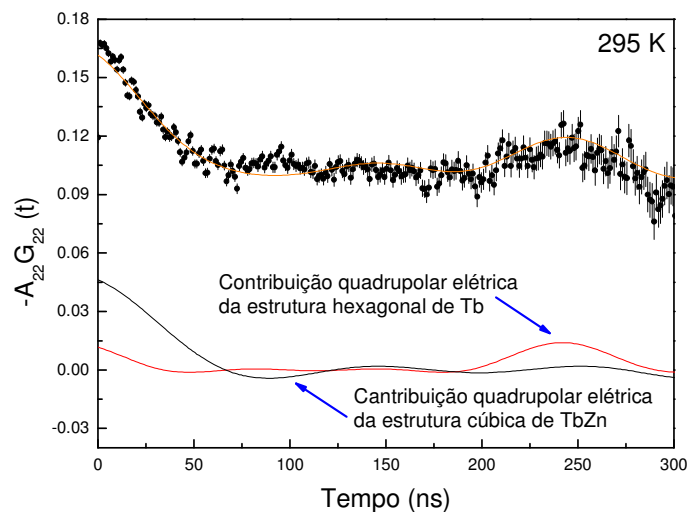


FIGURA 7.12 - Espectro PAC a 295 K para o composto ^{111}Cd - TbZn . 78% corresponde a estrutura cúbica de TbZn (linha preta) e 22% corresponde a estrutura hexagonal de Tb (linha vermelha). As perturbações são de origem quadrupolar elétrica.

Os resultados dos espectros PAC em várias temperaturas são mostrados na figura 7.13. Os ajustes mostram dois sítios, ambos possuem uma frequência magnética e também uma frequência quadrupolar elétrica. O espectro de 240 K evidencia a frequência quadrupolar elétrica devido a estrutura hexagonal de Tb .

Os ajustes, nesse caso, foram feitos com dois sítios, um sítio principal com uma menor frequência magnética e uma maior fração, aproximadamente 65%, que corresponde ao núcleo de prova substituído em uma posição de um átomo na rede cristalina da estrutura cúbica de TbZn (sítio 1) e um outro sítio, com a maior frequência magnética e menor fração, aproximadamente 35%, que corresponde ao núcleo de prova substituído em uma posição de um átomo na rede cristalina da estrutura hexagonal do Tb (sítio 2). Chegou-se a essa conclusão pelo valor da temperatura de Curie, para o caso de TbZn ($T_C = 204\text{K}$), pois pela figura 7.14 têm-se que próximo a essa temperatura o valor da frequência magnética vai a zero, e pelo valor da temperatura de Néel, para o caso de Tb ($T_N = 219\text{K}$), que nesse caso também a frequência magnética se anula próximo a essa temperatura. A figura 7.15 mostra como a fração de ambos sítios varia em função da temperatura, sendo que a maior fração corresponde ao sítio de TbZn e a menor corresponde ao sítio de Tb .

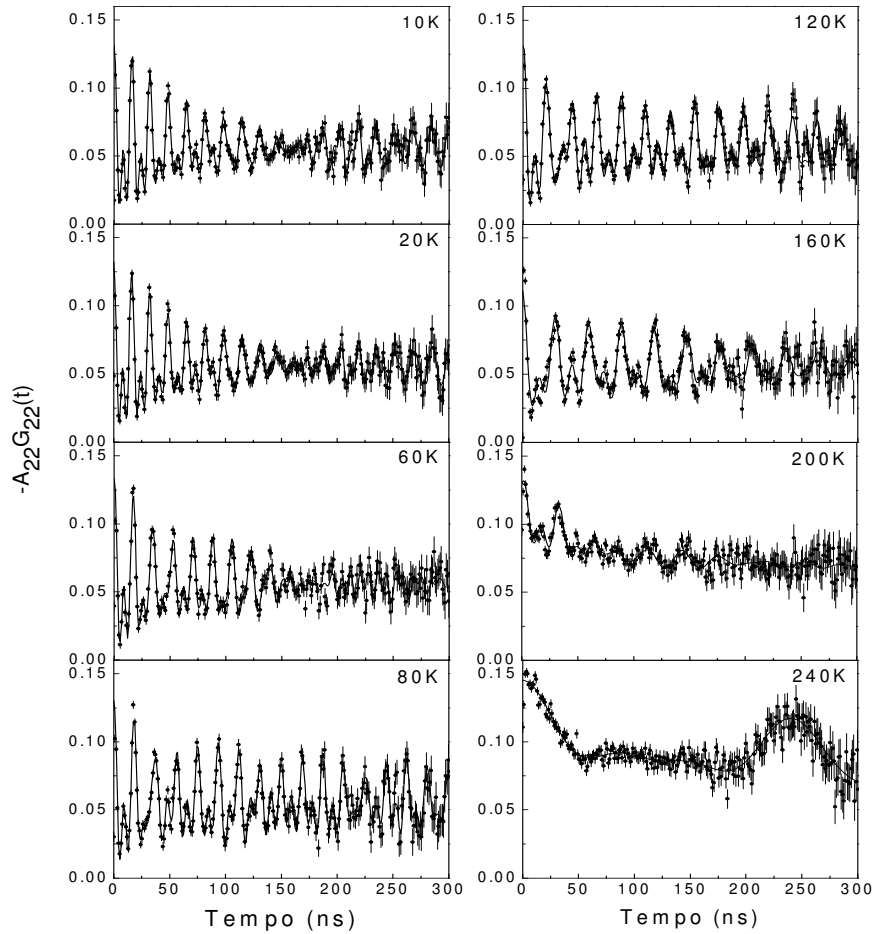


FIGURA 7.13 - Espectro PAC para o composto TbZn dopado com $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ em várias temperaturas abaixo da temperatura de transição.

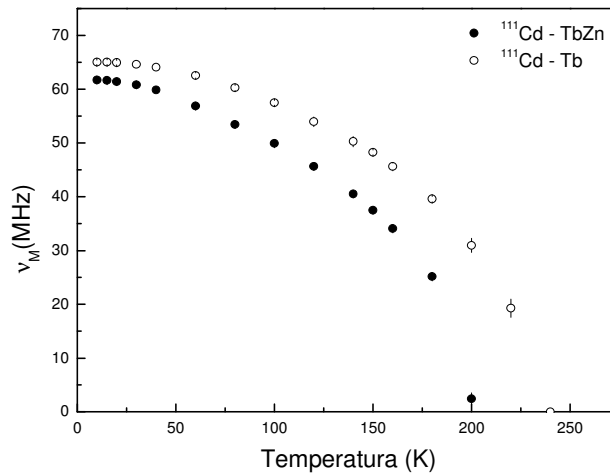


FIGURA 7.14 – Dependência de v_M em função da temperatura para o composto TbZn dopado com $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$.

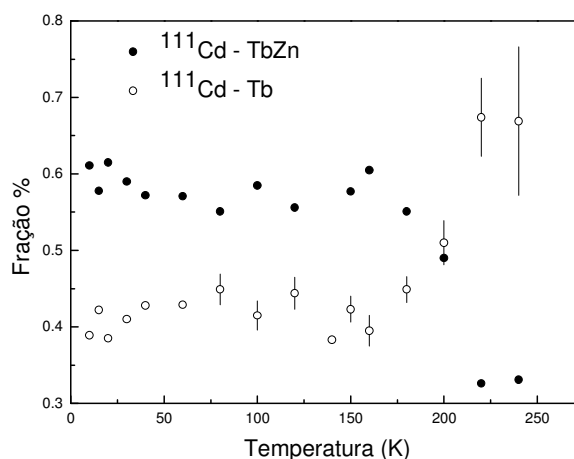


FIGURA 7.15 – Dependência da fração de TbZn e Tb em função da temperatura.

A frequência de origem quadrupolar elétrica está ilustrada na figura 7.16 para ambos sítos. Percebe-se que para o sítio principal de TbZn próximo a temperatura de transição ferromagnética essa frequência sofre uma flutuação, pois ocorre o mesmo que no caso de GdZn, em que existe uma distorção tetragonal abaixo da temperatura de Curie. A figura 7.17 apresenta os valores encontrados para o delta, que é a medida da distribuição da frequência.

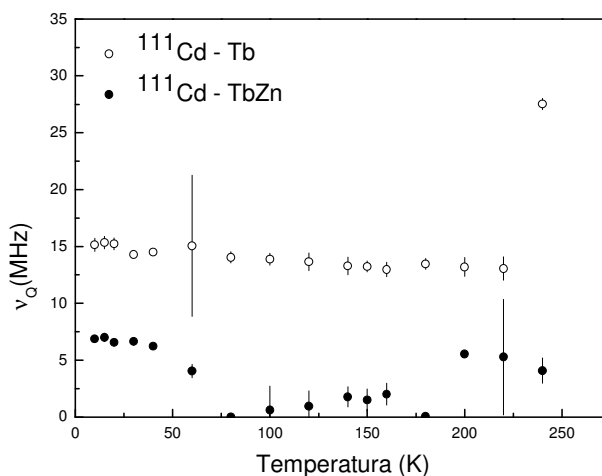


FIGURA 7.16 – Dependência de ν_Q em função da temperatura para o composto TbZn.

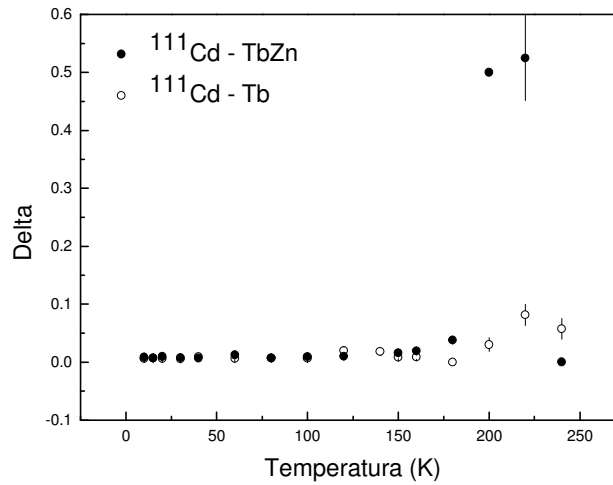


FIGURA 7.17 – Dependência do delta em função da temperatura para o composto TbZn.

Os parâmetros hiperfinos encontrados a 10 K foram, para o sítio 1 correspondentes a TbZn, $\nu_{M1} = (61,67 \pm 0,05) \text{ MHz}$, $\nu_{Q1} = (6,87 \pm 0,16) \text{ MHz}$, $\delta_1 = (0,85 \pm 0,14) \%$, e para o sítio 2 correspondente a Tb, $\nu_{M2} = (65,02 \pm 0,05) \text{ MHz}$, $\nu_{Q2} = (15,14 \pm 0,28) \text{ MHz}$, $\delta_2 = (0,60 \pm 0,09) \%$.

7.1.4 Composto DyZn

O espectro PAC da figura 7.18 foi medida a temperatura ambiente, e têm-se uma frequência quadrupolar correspondente a $\nu_Q = (1,63 \pm 0,15) \text{ MHz}$ com fração de 70%, que corresponde aos núcleos de prova substituído em uma posição da rede cúbica de DyZn, pois os ajustes nas outras temperaturas mostraram apenas este sítio e, na temperatura de Curie ($T_C \sim 135 \text{ K}$) para DyZn, a frequência se anula. A outra frequência quadrupolar, encontrada a temperatura ambiente, possui um valor de $\nu_Q = (36,19 \pm 0,12) \text{ MHz}$ com fração de 30%. Assim, os espectros da figura 7.19 foram ajustados com um sítio, onde o ordenamento magnético se inicia abaixo da temperatura de 140 K, que é exatamente a temperatura de transição dada pela literatura.

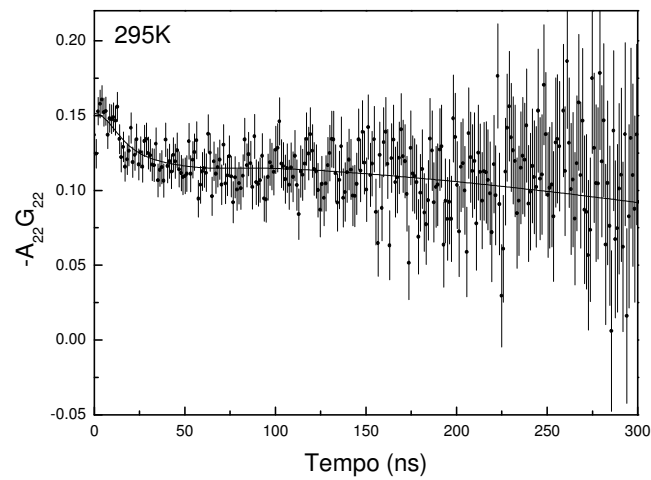


FIGURA 7.18 - Espectro PAC a 295 K para o composto ^{111}Cd - DyZn . Pequena perturbação de origem quadrupolar elétrica.

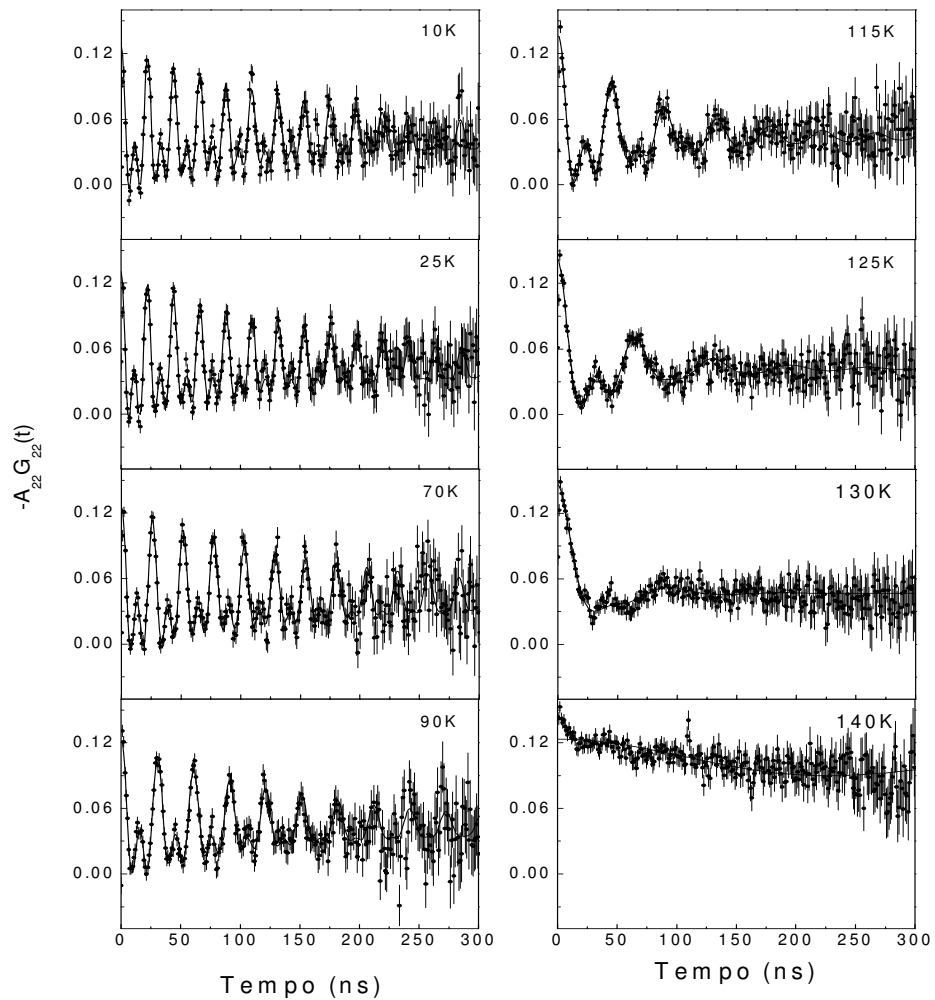


FIGURA 7.19 - Espectro PAC para o composto DyZn dopado com $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ em várias temperaturas abaixo da temperatura de transição.

A figura 7.20 mostra o comportamento da frequência magnética em função da temperatura, ocorre um ordenamento progressivo dos spins conforme se diminui a temperatura até que chega próximo da saturação. A figura 7.21 apresenta a variação da frequência quadrupolar elétrica em função da temperatura, ocorre uma variação nos valores da frequência devido a mudança de fase próximo a temperatura de transição ($T_C = 140$ K), mostrando o mesmo comportamento para o parâmetro delta. Esse comportamento se repete para os três compostos GdZn, TbZn e DyZn.

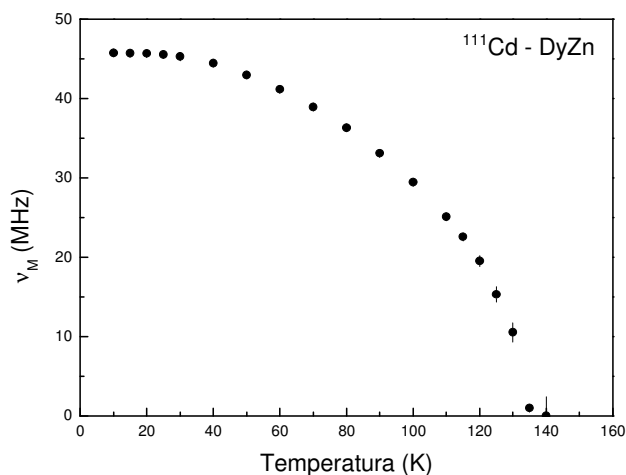


FIGURA 7.20 - Dependência de ν_M em função da temperatura para o composto DyZn dopado com $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$.

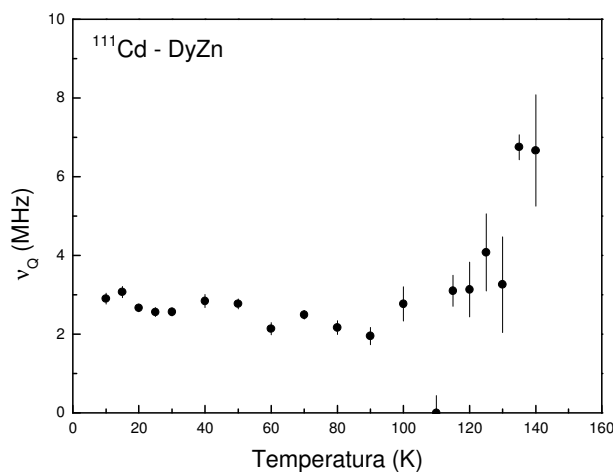


FIGURA 7.21 - Dependência de ν_Q em função da temperatura para o composto DyZn dopado com $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$.

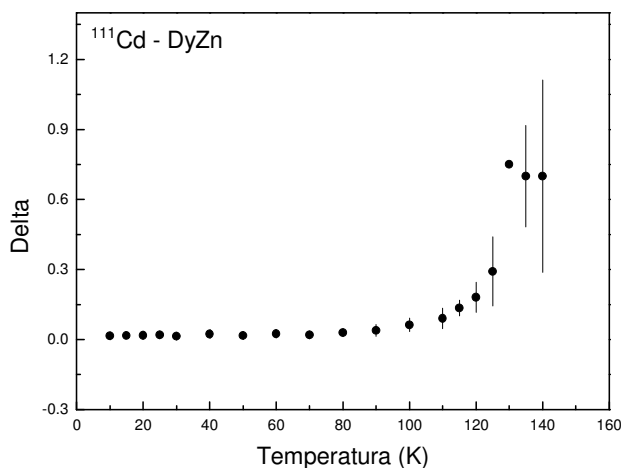


FIGURA 7.22 - Dependência do parâmetro delta em função da temperatura para o composto DyZn dopado com $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$.

Os parâmetros hiperfinos encontrados para este composto foram, $\nu_M = (45,74 \pm 0,13) \text{ MHz}$, $\nu_Q = (2,90 \pm 0,32) \text{ MHz}$, $\delta = (1,63 \pm 0,61) \%$.

7.2 Resultados para os compostos com o núcleo de prova $^{140}\text{La} \rightarrow ^{140}\text{Ce}$

Os espectros de PAC obtidos para os compostos CeZn, GdZn, TbZn e DyZn são mostrados nas figuras 7.23, 7.26, 7.30 e 7.33, respectivamente. Nesse caso, o núcleo de prova utilizado um tempo de meia vida do estado intermediário pequeno ($\sim 3,4 \text{ ns}$), fazendo com que a frequência quadrupolar não complete seu período e também possui um momento quadrupolar elétrico muito baixo ($\sim 0,3 b$). Assim, esse núcleo de prova é ideal para medidas do campo hiperfino magnético, pois não sofre interferências do gradiente de campo elétrico.

7.2.1 Composto CeZn

Nesse caso, não foram realizadas medidas acima da temperatura de transição, pois esse núcleo de prova possui uma meia vida curta e quando foram feitas as medidas PAC a amostra já estava com baixa atividade. Os ajustes foram feitos com um sítio, em que o núcleo de prova substituiu uma posição da rede cúbica de CeZn. Os espectros PAC são mostrados na figura 7.23.

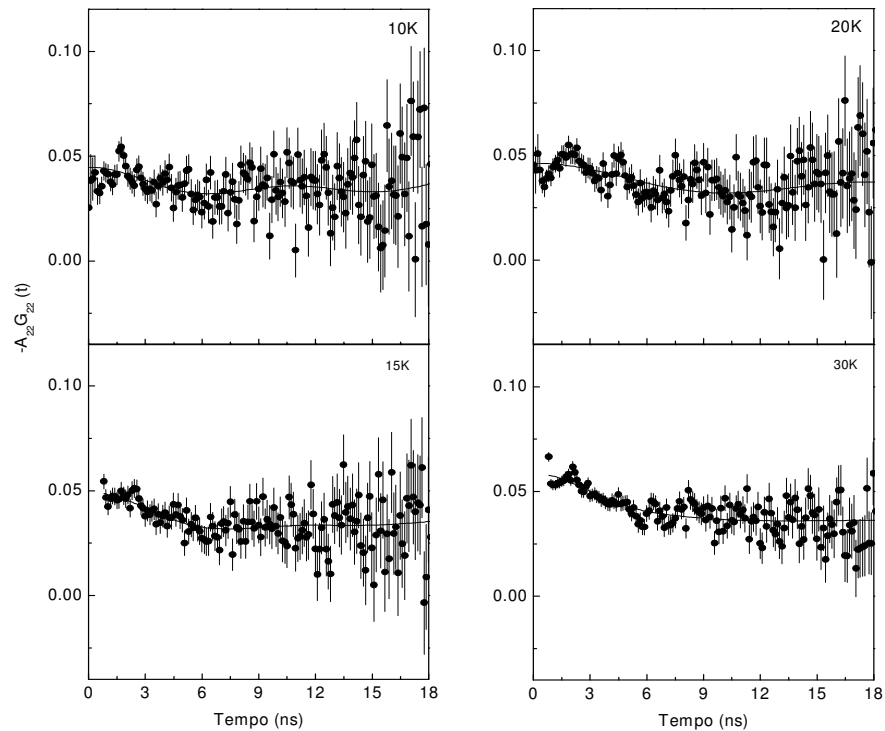


FIGURA 7.23 - Espectro PAC para o composto CeZn dopado com $^{140}\text{La} \rightarrow ^{140}\text{Ce}$ em várias temperaturas abaixo da temperatura de transição.

Encontrou-se uma frequência magnética que é mostrada na figura 7.24. Nesse caso não temos a perturbação de origem quadrupolar elétrica.

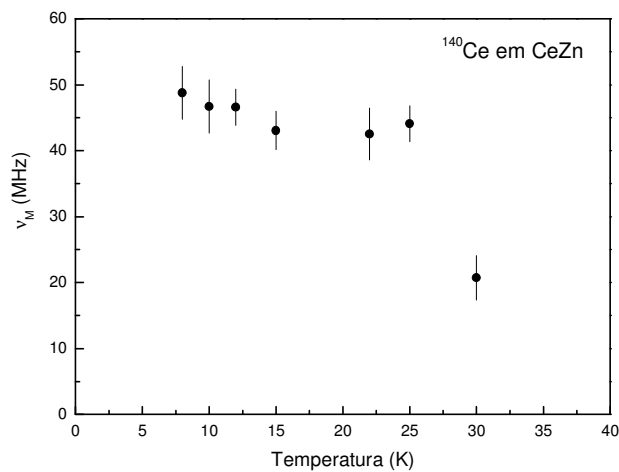


FIGURA 7.24 - Dependência de ν_M em função da temperatura para o composto CeZn dopado com $^{140}\text{La} \rightarrow ^{140}\text{Ce}$.

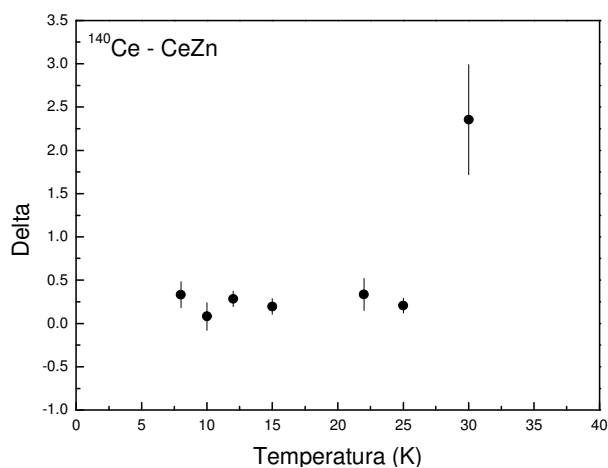


FIGURA 7.25 - Dependência do parâmetro delta em função da temperatura para o composto $^{140}\text{Ce} - \text{CeZn}$.

Os parâmetros hiperfinos encontrados a 10 K foram, $\nu_M = (46,7 \pm 4,1) \text{ MHz}$, $\delta = (0,080 \pm 0,016)$.

7.2.1 Composto GdZn

A figura 7.26 mostra alguns dos espectros PAC, o ajuste para este composto foram feitos com dois sítios, resultando em um sítio predominante que certamente corresponde ao núcleo de prova substituindo o elemento Zn na posição da rede cristalina cúbica de GdZn, com aproximadamente 74% a 10 K, e um segundo sítio, onde sua frequência magnética não varia com a temperatura, provavelmente o núcleo de prova esteja em uma posição intersticial da rede.

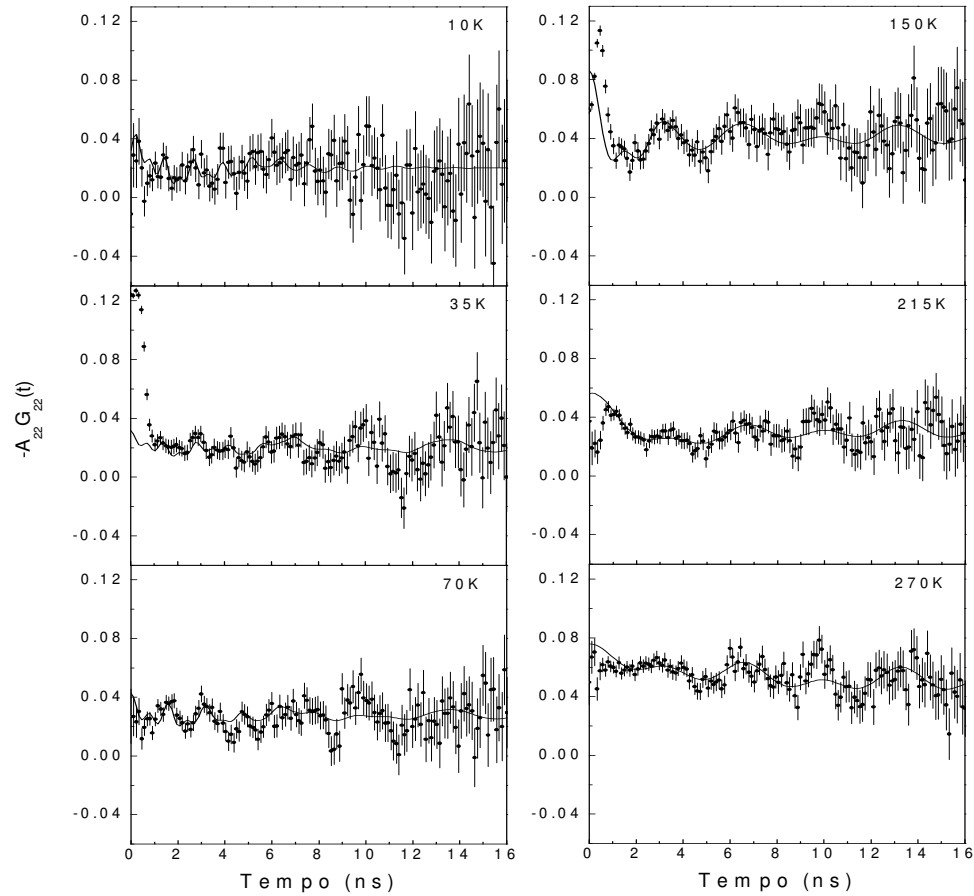


FIGURA 7.26 - Espectro PAC para o composto GdZn dopado com $^{140}\text{La} \rightarrow ^{140}\text{Ce}$ em várias temperaturas abaixo da temperatura de transição.

A figura 7.27 mostra a dependência da frequência com a temperatura para os dois sítios. A figura 7.28 mostra que a fração correspondente ao segundo sítio é menor e fica por volta de 23% a 10K. E a figura 7.29 apresenta a variação da distribuição da frequência magnética, do sítio correspondente ao GdZn, em função da temperatura.

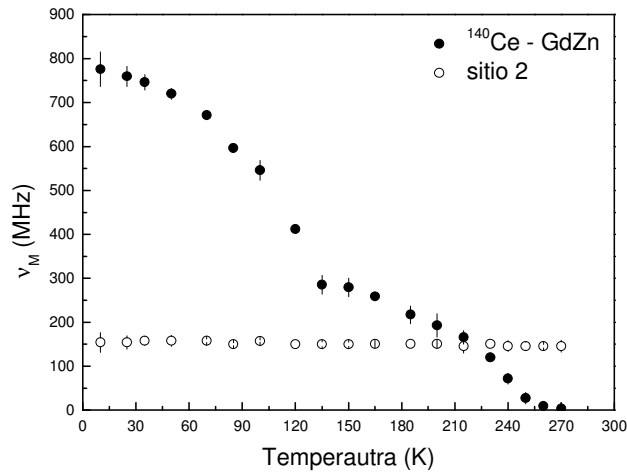


FIGURA 7.27 - Dependência de ν_M em função da temperatura para o composto GdZn dopado com $^{140}\text{La} \rightarrow ^{140}\text{Ce}$.

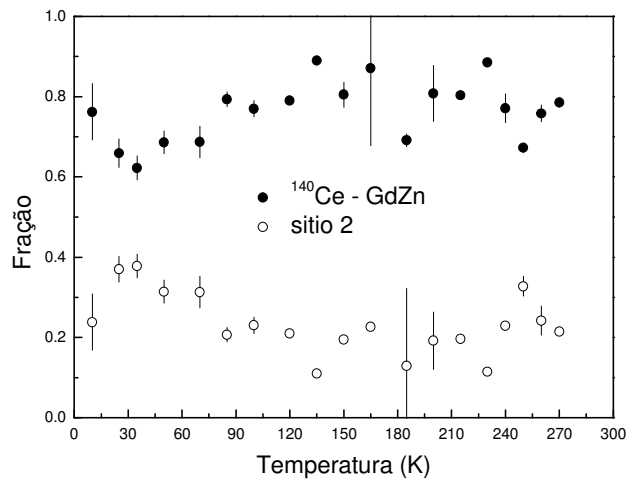


FIGURA 7.28 - Dependência de fração em função da temperatura para o composto GdZn dopado com $^{140}\text{La} \rightarrow ^{140}\text{Ce}$.

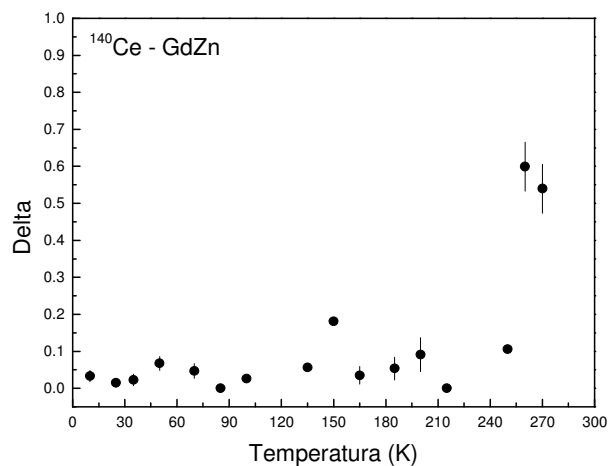


FIGURA 7.29 - Dependência de delta em função da temperatura para o composto GdZn dopado com $^{140}\text{La} \rightarrow ^{140}\text{Ce}$.

Os parâmetros hiperfinos encontrados para este composto a 10 K foram, $\nu_M = (775,64 \pm 9,87) \text{ MHz}$, $\delta = (0,03 \pm 0,01)$.

7.2.2 Composto TbZn

Os espectros PAC mostrados na figura 7.30 foram ajustados com apenas um sítio correspondente ao núcleo de prova substituindo uma posição na estrutura cúbica de TbZn. A figura 7.31 apresenta o comportamento da frequência magnética em função da temperatura. A distribuição da frequência é mostrada pela figura 7.32.

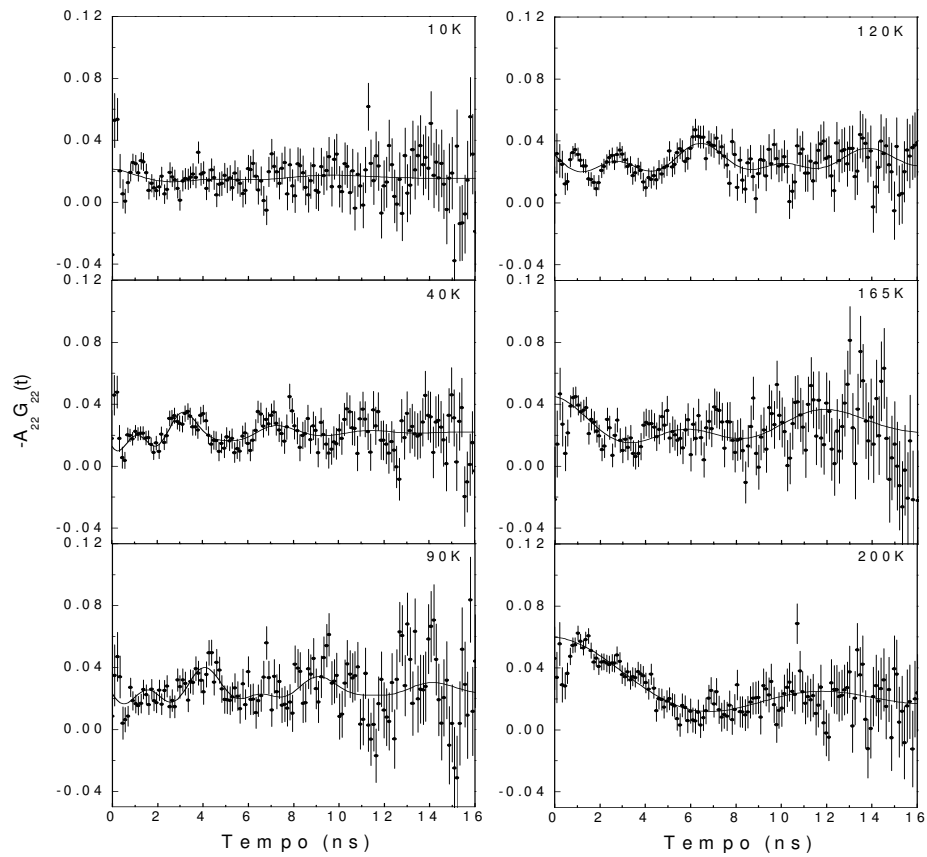


FIGURA 7.30 - Espectro PAC para o composto TbZn dopado com $^{140}\text{La} \rightarrow ^{140}\text{Ce}$ em várias temperaturas abaixo da temperatura de transição.

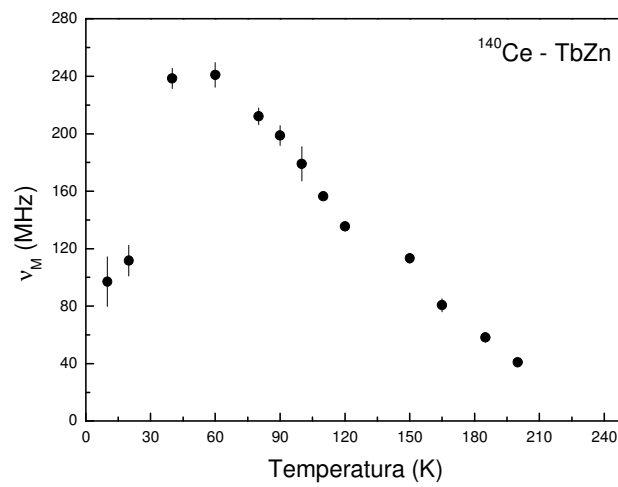


FIGURA 7.31 - Dependência de ν_M em função da temperatura para o composto TbZn dopado com $^{140}\text{La} \rightarrow ^{140}\text{Ce}$.

O gráfico da figura 7.31 mostra que o composto TbZn dopado com $^{140}\text{La} \rightarrow ^{140}\text{Ce}$ possui um comportamento diferente dos outros compostos, pois a frequência magnética em função da temperatura chega a um máximo em 60K com $\nu_M = (238, 51 \pm 0,15) \text{ MHz}$ e depois volta a cair. Essa queda da frequência pode ocorrer, pois os momentos do composto TbZn se posicionam ao longo da direção [001], mas abaixo de 63K os momentos preferem se orientar ao longo de [110], então essa mudança na direção dos momentos pode provocar essa queda no valor da frequência magnética [7].

Um comportamento parecido com este foi visto para medias do campo hiperfino magnético dependente do tempo para ^{140}Ce em Tb no artigo de Thiel, et al. [33], os testes mostraram que para temperaturas abaixo de 30K, $\nu_M = 425,46 \text{ MHz}$, a interação hiperfina magnética diminui, permitindo concluir que ocorre uma mistura adicional de um estado não magnético que aumenta em temperaturas mais baixas, e uma descrição proposta foi que esse comportamento do estado não magnético pode então ser incorporado no modelo de Jaccarino. Assim, esse comportamento da frequência também pode ter origem em uma mistura de um estado não magnético que aumenta abaixo da temperatura de 30K.

Nesse caso, os ajustes foram feitos com apenas 1 sitio, diferente das medidas com o núcleo de prova ^{111}Cd que foram vistos dois sítios, comparando os valores da maior frequência encontrada nesse trabalho e a encontrada por Thiel, et. al. [33], pode-se dizer que o núcleo de prova substituiu uma posição na rede cristalina de TbZn, pois a frequência encontrada por Thiel, T. A. é bem mais alta, assim, não foi visto o sitio correspondente ao Tb metálico. O Tb metálico pode ter evaporado na fusão da amostra com o núcleo de prova.

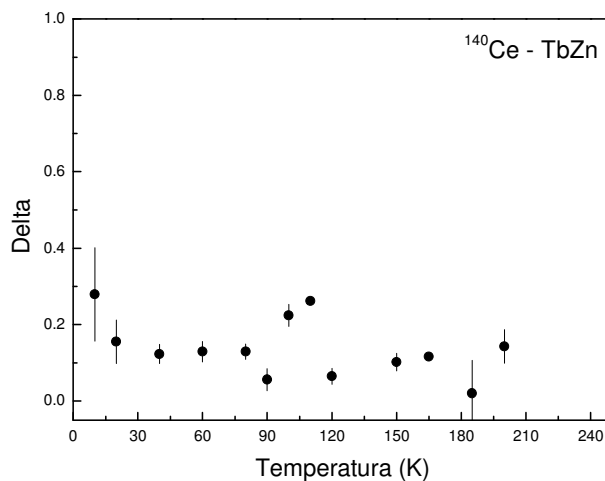


FIGURA 7.32 - Dependência do delta em função da temperatura para o composto TbZn dopado com $^{140}\text{La} \rightarrow ^{140}\text{Ce}$

Nesse caso, os valores dos parâmetros hiperfinos a 10 K foram, $\nu_M = (96,97 \pm 8,63) \text{ MHz}$, $\delta = (0,27 \pm 0,05)$. Já para os valores a 40 K, que seria o máximo valor para a frequência foram, $\nu_M = (241,01 \pm 4,31) \text{ MHz}$, $\delta = (0,13 \pm 0,01)$.

7.2.3 Composto DyZn

Os ajustes dos espectros PAC (figura 7.33) foram feitos com apenas um sitio e os parâmetros hiperfinos encontrados a 10 K foram, $\nu_M = (287,14 \pm 9,02) \text{ MHz}$, $\delta = (0,16 \pm 0,03)$.

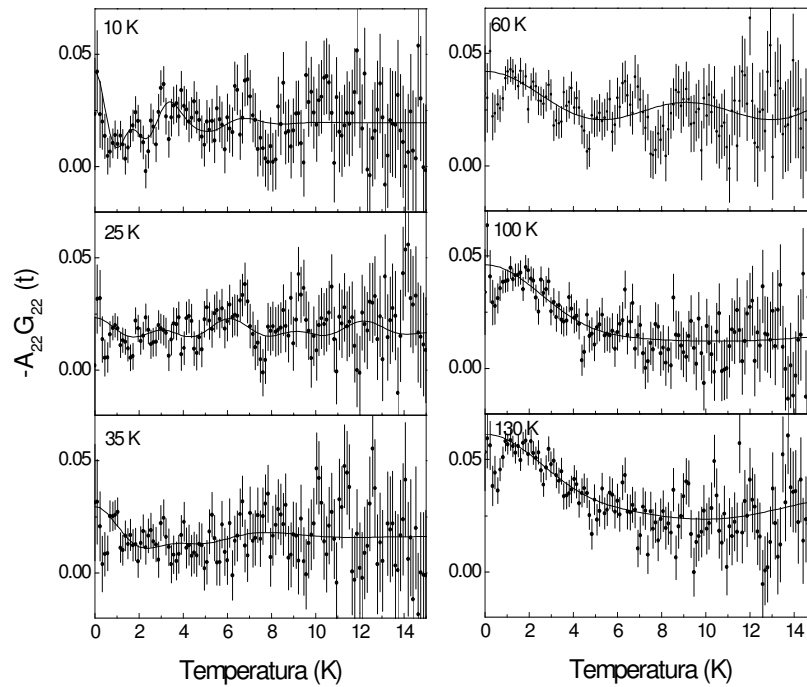


FIGURA 7.33 - Espectro PAC para o composto DyZn dopado com $^{140}\text{La} \rightarrow ^{140}\text{Ce}$ em várias temperaturas abaixo da temperatura de transição.

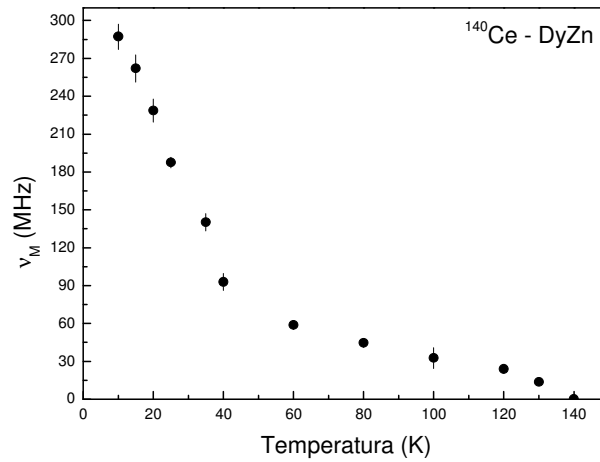


FIGURA 7.34 - Dependência de ν_M em função da temperatura para o composto DyZn dopado com $^{140}\text{La} \rightarrow ^{140}\text{Ce}$.

O gráfico 7.34 mostra o comportamento da frequência magnética em função da temperatura e o gráfico 7.35 mostra o comportamento do delta em função da temperatura.

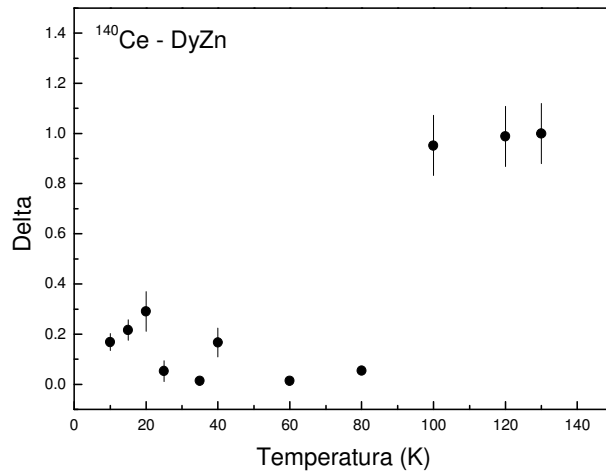


FIGURA 7.35 - Dependência de fração em função da temperatura para o composto DyZn dopado com $^{140}\text{La} \rightarrow ^{140}\text{Ce}$.

7.3 Resultado e discussão para o composto $^{111}\text{Cd} - \text{GdCu}$

Nesta sessão investigou-se a estrutura magnética e a transformação estrutural martensítica do composto GdCu. O foco do estudo desse composto é diferente dos compostos que foram estudados da série RZn, pois a série de compostos RCu é caracterizada pela instabilidade de sua rede cristalina. Dessa forma, além de estudar as interações hiperfinas de origem magnética e quadrupolar elétrica, foram estudadas também essa característica de transformação estrutural martensítica de GdCu. A transformação estrutural martensítica é a transformação de fase espontânea de um material, quando submetido a um resfriamento, em resposta as forças químicas internas. Com o aumento da temperatura, esse material, pode ou não voltar a estrutura cristalina inicial.

Com isso, a transformação estrutural martensítica de GdCu pode ser acompanhada ao iniciar um ciclo térmico. Na temperatura ambiente, existe apenas a estrutura cúbica do tipo CsCl, mas ao redor de 250K coexistem as duas estruturas, cúbica do tipo CsCl e ortorrômbica do tipo FeB, conforme diminuimos a temperatura a porcentagem da estrutura tipo FeB aumenta, e voltando a 295K encontra-se uma maior porcentagem da estrutura ortorrômbica do tipo FeB. Os spins nessas duas estruturas possuem um ordenamento antiferromagnético, sendo que, para a estrutura cúbica do tipo CsCl o ordenamento se dá ao redor de 140K, com a estrutura do tipo $(\pi\pi 0)$, como foi mostrado no capítulo 3. Já para a estrutura ortorrômbica do tipo FeB, o ordenamento antiferromagnético se dá ao redor de 45K [4].

Um estudo da estrutura magnética de GdCu através da transformação estrutural martensítica foi feito por Blanco, J. A., *et. al.* [2], utilizando a técnica de difração de nêutrons. Além do estudo da transformação estrutural, foi estudado também o comportamento magnético desse composto, sendo que, a temperatura de transição antiferromagnética da fase estrutural do tipo CsCl encontrada foi $T_N^{\text{CsCl}} = 150\text{K}$, e para a fase estrutural do tipo FeB foi $T_N^{\text{FeB}} = 45\text{K}$. Os dados da investigação da estrutura magnética mostram que a curva da magnetização reduzida versus a temperatura reduzida segue o comportamento da função de Brillouin com $J = 5/2$ para ambas estruturas. Blanco, J. A., *et. al.* [2] encontrou que a fase estrutural FeB possui uma estrutura helimagnética com os spins ordenados em $(0 \frac{1}{4} \frac{1}{4})$. A tabela 7.1 mostra os resultados dessa transformação estrutural de GdCu, quando submetido a um ciclo térmico, encontrada por esse autor. Esses resultados serão utilizados para comparar com nossos dados obtidos através da técnica CAP.

TABELA 7.1 - Porcentagem das estruturas cristalinas (tipo CsCl e FeB) de GdCu obtida através de experimentos de difração de nêutrons [2].

Temperatura (K)	Estrutura cristalina	
	Tipo CsCl (%)	Tipo FeB (%)
300	100	--
220	62	38
180	42	58
160	35	65
120	25	75
5	20	80
20	25	75
40	20	80
80	27	73
120	25	75
180	26	74
300	25	75

Com a técnica CAP, além de estudar o magnetismo nesse composto, pode-se ver também a constante transformação estrutural quando o composto é submetido a um ciclo térmico. A figura 7.36 ilustra como os espectros CAP variam com a temperatura, devido as interações hiperfinas e as mudanças estruturais. A figura 7.36 mostra também a porcentagem existente de cada fase estrutural em cada um dos espectros CAP, assim como a estrutura magnética do tipo CsCl ($\pi\pi 0$) e a estrutura cristalográfica do tipo FeB, que possui vetor de propagação na direção $(0 \frac{1}{4} \frac{1}{4})$ formando uma estrutura helimagnética.

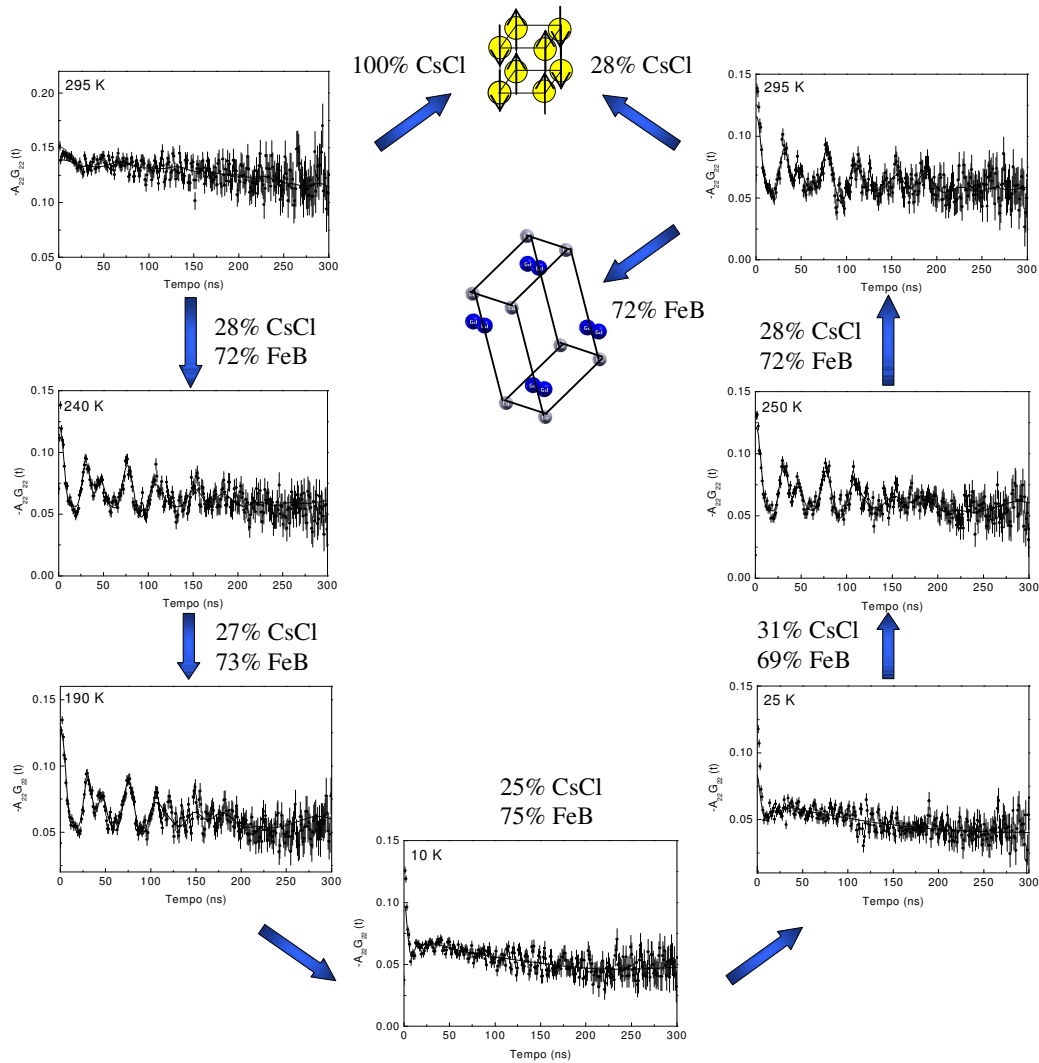


FIGURA 7.36 - Espectros CAP do composto $GdCu$ dopado com ^{111}Cd . Observamos a existência das duas estruturas cristalinas, cúbica de corpo centrado do tipo $CsCl$ e ortorrômbica do tipo FeB .

As primeiras medidas de CAP realizadas foram iniciadas a temperatura de 295K baixando até 10 K. A figura 7.37 mostra o comportamento da fração em função da temperatura para as duas fases estruturais. Por essa figura, pode-se fazer uma comparação com o comportamento descrito por Blanco, J. A., *et. al.* [2]. Nossos dados também mostram que a temperatura ambiente o composto se encontra totalmente na estrutura cúbica tipo $CsCl$ e conforme baixamos a temperatura começa a aparecer uma porcentagem da estrutura ortorrômbica do tipo FeB . A 240K tem-se 28% da estrutura cúbica e 72% da estrutura ortorrômbica, nessa temperatura já havia sido feita a inversão das porcentagens de fase estrutural, sendo que, para os experimentos de Blanco, J. A., *et. al.* [2], essa

inversão se deu ao redor de 180K, pois a 220K ele ainda encontrou 62% da fase estrutural de CsCl. Na temperatura de 10K, a menor temperatura que nós medimos, encontramos 70% do composto na fase ortorrômbica, já Blanco, J. A., *et. al.* [2], na menor temperatura medida de 5K, encontrou 80% do composto na estrutura ortorrômbica. E quando, chegamos novamente a 295K, 72% do composto estava na estrutura do tipo FeB, sendo que, Blanco, J. A., *et. al.* [2], encontrou 75% do composto nessa estrutura. Assim, concluímos que, pelas porcentagens encontradas para ambas as fases estrutural (tipo CsCl e FeB) nossos resultados condizem com os resultados de Blanco, J. A., *et. al.* [2].

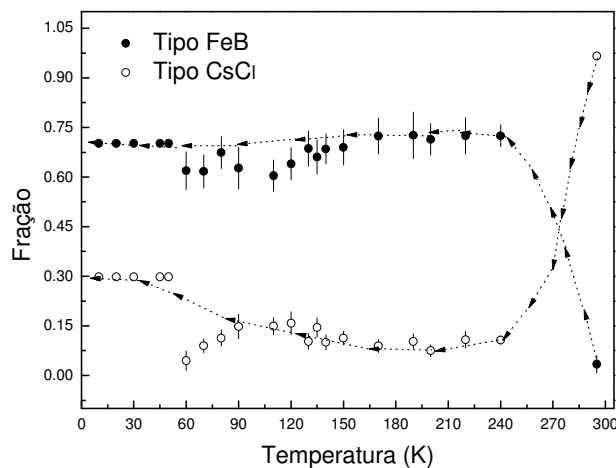


FIGURA 7.37 - Fração em função da temperatura para o composto $^{111}\text{Cd} - \text{GdCu}$. A 295 K temos 100% do composto na estrutura do tipo CsCl e conforme abaixa a temperatura passa a coexistir as duas estruturas (CsCl e FeB). O sentido do ciclo térmico é de 295K – 10K. O pontilhado com as setas são de caráter ilustrativo.

Na figura 7.37, pode-se observar uma curva pontilhada com setas indicando o sentido do ciclo térmico. Essa curva é simplesmente de caráter ilustrativo, não definimos qual seria a temperatura de inversão das fases estruturais, pois para isso seria necessário realizar medidas entre as temperaturas de 240K e 295K.

Abaixo da temperatura de 50 K foi encontrada uma perturbação de origem magnética na estrutura do tipo FeB, como mostra a figura 7.38. Lembrando que Blanco, J. A., *et. al.* [2], encontrou uma transição magnética abaixo de $T_N = 45\text{K}$ para a estrutura tipo FeB e outra abaixo de $T_N = 150\text{K}$ para a estrutura tipo CsCl. No caso das medidas de $^{111}\text{Cd} - \text{GdCu}$ encontrou-se apenas a transição magnética na estrutura ortorrômbica, a transição magnética na estrutura cúbica não foi vista, porque o núcleo de prova ^{111}Cd , nesse caso,

substituí a posição do átomo de Cu, e nesse sítio o campo magnético se anula devido a estrutura antiferromagnética (ver figura 3.3) desse composto. Ocorre o mesmo com as medias realizadas com o composto CeZn para o núcleo de prova ^{111}Cd . Para encontrar a transição magnética nessa estrutura cúbica teriam que ser realizadas medidas com o núcleo de prova ^{140}Ce .

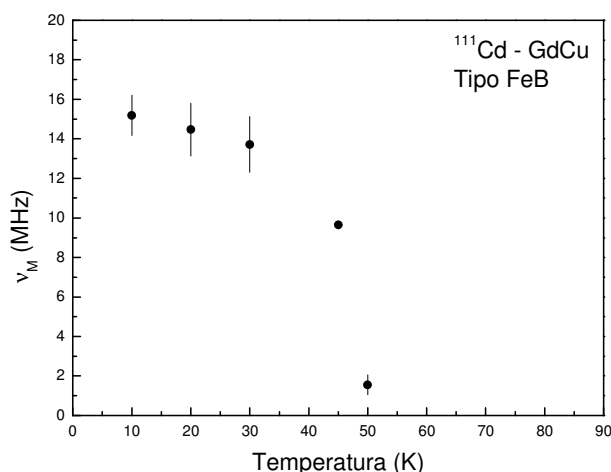


FIGURA 7.38 – Comportamento da frequência magnética em função da temperatura para o composto $^{111}\text{Cd} - \text{GdCu}$.

A partir de uma inspeção visual da figura 7.38, nota-se uma dependência com a temperatura que provavelmente segue o comportamento da função de Brillouin. Dessa forma, foi calculado o campo hiperfino magnético utilizando a equação da frequência de Larmor (equação 5.7) e ajustada a curva de Brillouin com $J = 7/2$, correspondente ao momento angular total do átomo de Gd, ver figura 7.39, assim, $^{111}\text{Cd} - \text{GdCu}$ segue o modelo do campo molecular. Nesse ajuste, encontrou-se um campo de saturação de 15,7T e a temperatura de Néel de $T_N = 51\text{K}$. No trabalho de Blanco, J. A., *et. al.* [2], não foi definido o valor do campo magnético, mas a temperatura de Néel está bem próxima a encontrada.

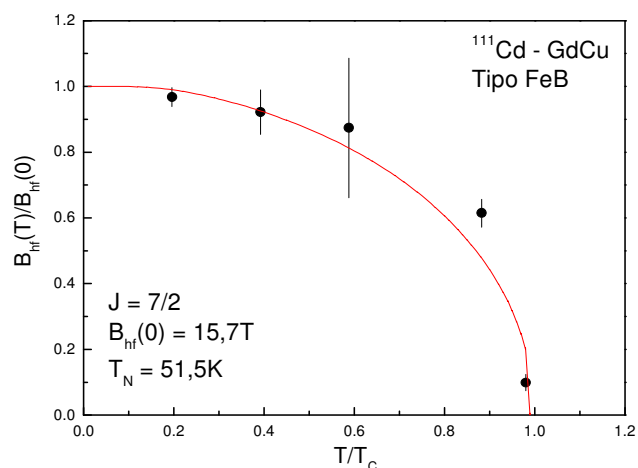


FIGURA 7.39 - Ajuste da função de Brillouin para $J = 7/2$ na dependência do campo magnético reduzido em função da temperatura reduzida.

A figura 7.40-A mostra o comportamento da frequência quadrupolar elétrica em função da temperatura para o composto na fase estrutural tipo FeB, com esses dados foi feito um ajuste linear e encontramos um valor para a frequência quadrupolar elétrica na extrapolação de $\nu_Q = (157,1 \pm 0,7) \text{ MHz}$. A figura 7.40-B apresenta o comportamento do parâmetro de assimetria em função da temperatura, esse parâmetro descreve o quanto que a estrutura é simétrica, então, quanto mais esse valor se aproxima de 1 menos simétrica é a estrutura. O parâmetro de assimetria η encontrado está ao redor de 0,5.

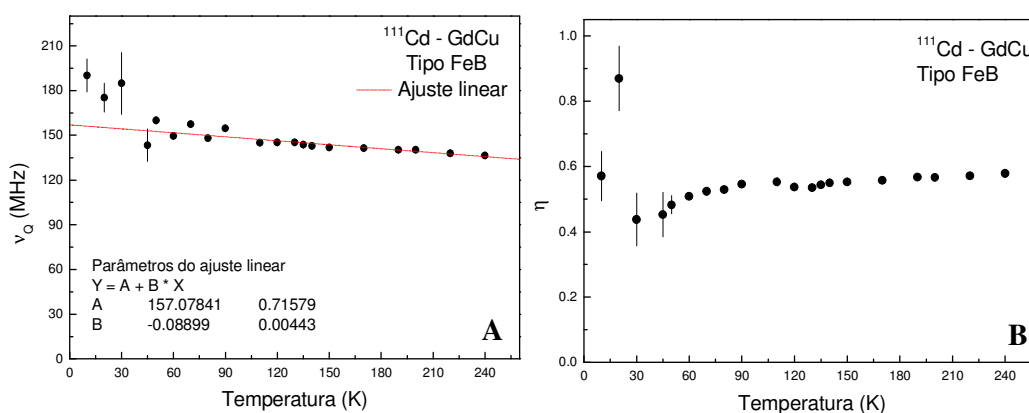


FIGURA 7.40 – A) Comportamento da frequência quadrupolar elétrica em função da temperatura; B) Comportamento do parâmetro de assimetria em função da temperatura. Ambos para a estrutura ortorrômbica tipo FeB.

Com os dados da frequência quadrupolar elétrica para o composto na fase estrutural cúbica tipo CsCl (figura 7.41-A), os dados foram separados em dois conjuntos e assim, foram feitos dois ajuste linear, pois abaixo de 60K o valor da frequência cai bruscamente, com os dados na faixa de temperatura de 240K até 60K encontramos na extrapolação $\nu_Q = (40,6 \pm 1,3) \text{ MHz}$ e para os dados abaixo de 60K encontramos $\nu_Q = (6,9 \pm 0,7) \text{ MHz}$. Essa queda pode ser devido a transição magnética na fase estrutural ortorrômbica, fazendo com que influencie o ajuste dos dados. A figura 7.41-B mostra o comportamento do parâmetro de assimetria em função da temperatura que varia ao redor de 0,3, sendo menor do que para a estrutura na fase ortorrômbica. Na fase estrutural cúbica esperávamos encontrar um valor nulo para esse parâmetro, mas como encontramos um valor baixo, pode estar relacionado com alguma distorção estrutural existente na fase cúbica abaixo da temperatura de transição ($T_N = 140\text{K}$).

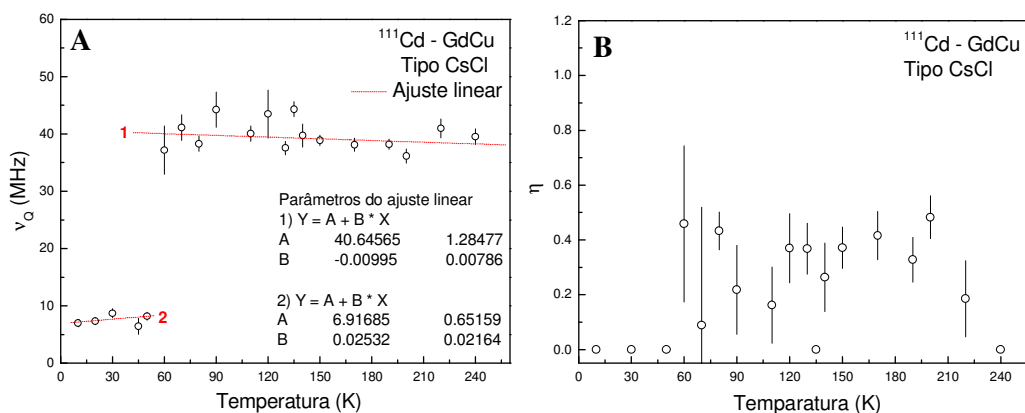


FIGURA 7.41 – A) Comportamento da frequência quadrupolar elétrica em função da temperatura. B) Comportamento do parâmetro de assimetria em função da temperatura. Ambos para o composto na fase estrutural cúbica tipo CsCl.

Os valores do delta (figura 7.42-A estrutura tipo FeB e figura 7.42-B estrutura tipo CsCl) encontrados para ambas fases estruturais foram baixos e variaram pouco, indicando que a frequência está bem distribuída nos dois casos.

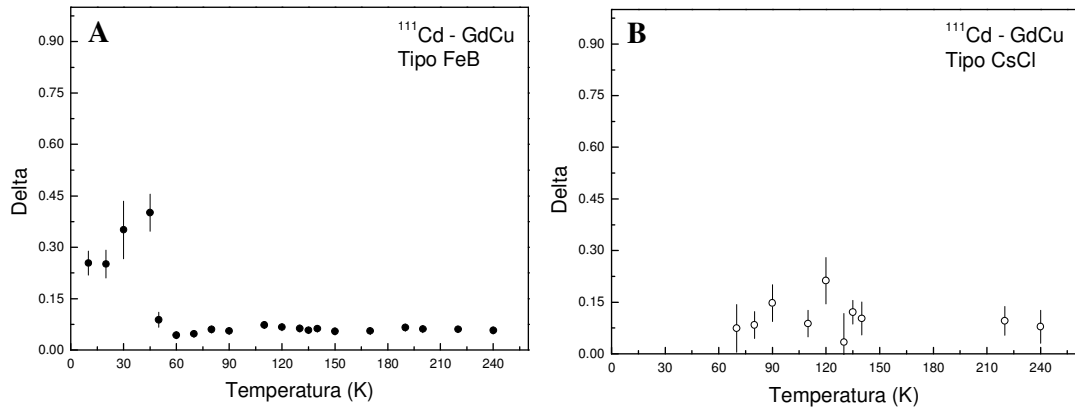


FIGURA 7.42 – A) Comportamento do parâmetro delta em função da temperatura para a fase estrutural ortorrômbica tipo FeB; B) Comportamento do parâmetro delta em função da temperatura tipo CsCl.

Na segunda etapa desse experimento, a temperatura inicial foi 10K e chegando a 295K, como mostra a figura 7.43. Nesse caso, as frações não se inverteram mais, e à temperatura ambiente encontramos o composto com 72% da sua estrutura na fase ortorrômbica tipo FeB, sendo que Blanco, J. A., *et. al.* [2], encontrou 75% do composto na estrutura ortorrômbica. Na figura 7.43 a curva pontilhada com setas indica o sentido do ciclo térmico, essa curva é simplesmente ilustrativa, não temos dados suficientes para saber, com certeza, qual seria a curva delineada pelas frações.

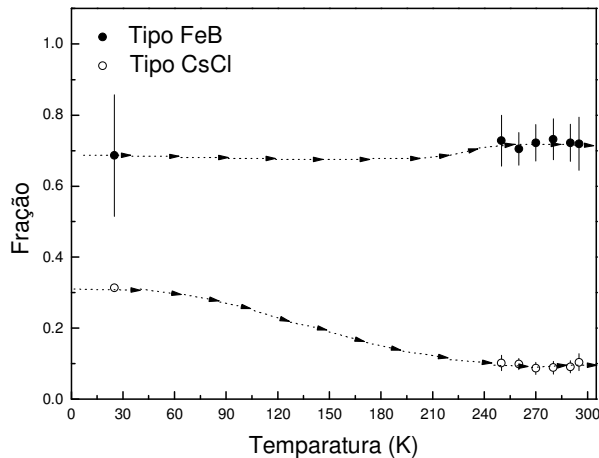


FIGURA 7.43 - Fração em função da temperatura para o composto $^{111}\text{Cd} - \text{GdCu}$. A 295 K temos 72% do composto na estrutura do tipo FeB. O sentido do ciclo térmico é de 10K – 295K. O pontilhado com as setas são de caráter ilustrativo.

A figura 7.44-A apresenta o comportamento da frequência quadrupolar elétrica em função da temperatura e a figura 7.44-B o comportamento do parâmetro de assimetria em função da temperatura, ambos para o composto na estrutura tipo FeB. Com o ajuste linear dos dados da frequência quadrupolar elétrica foi encontrado o valor da frequência na extrapolação, $\nu_Q = (151,3 \pm 10,3) \text{ MHz}$, sendo que, o parâmetro de assimetria ficou ao redor de 0,6.

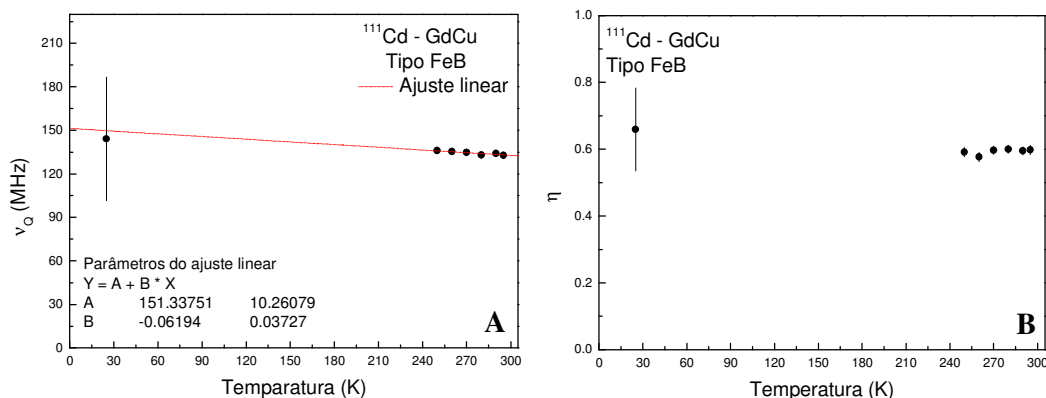


FIGURA 7.44 – A) Comportamento da frequência quadrupolar elétrica em função da temperatura; B) Comportamento do parâmetro de assimetria em função da temperatura. Ambos para a estrutura ortorrômbica tipo FeB.

A frequência quadrupolar elétrica, para a fase estrutural tipo CsCl, na extrapolação encontrada é $\nu_Q = (41,6 \pm 6,7) \text{ MHz}$, como mostra a figura 7.45-A. O valor do parâmetro de assimetria ficou ao redor de 0,3.

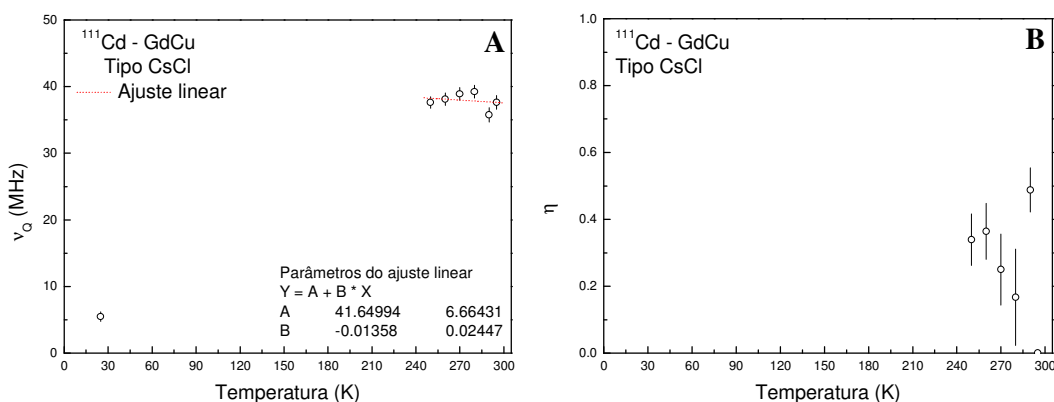


FIGURA 7.45 – A) Comportamento da frequência quadrupolar elétrica em função da temperatura; B) Comportamento do parâmetro de assimetria em função da temperatura. Ambos para a estrutura ortorrômbica tipo CsCl.

A figura 7.46 mostra o gráfico do parâmetro delta em função da temperatura para a fase estrutural ortorrômbica tipo FeB.

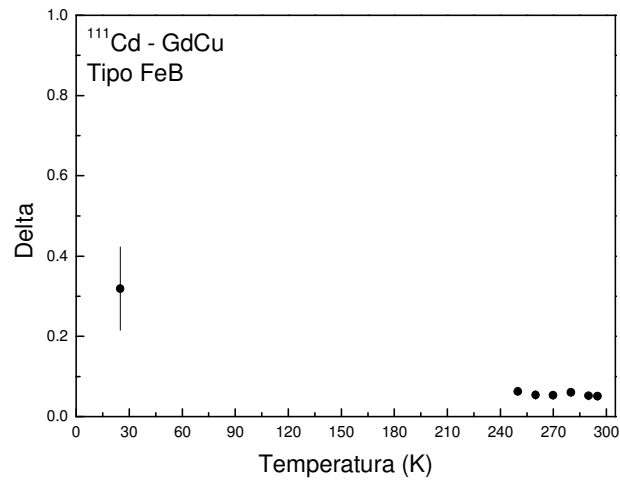


FIGURA 7.46 – Comportamento do parâmetro delta em função da temperatura para a fase estrutural ortorrômbica.

Assim, com os resultados dos testes, tanto para os compostos $^{111}\text{Cd} - \text{RZn}$ e $^{140}\text{Ce} - \text{RZn}$, como para o composto $^{111}\text{Cd} - \text{GdCu}$, no próximo capítulo será feita uma análise e discussão dos resultados encontrados.

Capítulo 8

Discussão dos resultados

Neste capítulo são discutidos os resultados apresentados nos capítulos anteriores, tais como, os resultados da difração de raios-x e os resultados dos tratamentos das análises das medidas PAC.

8.1 Difração de raios-x

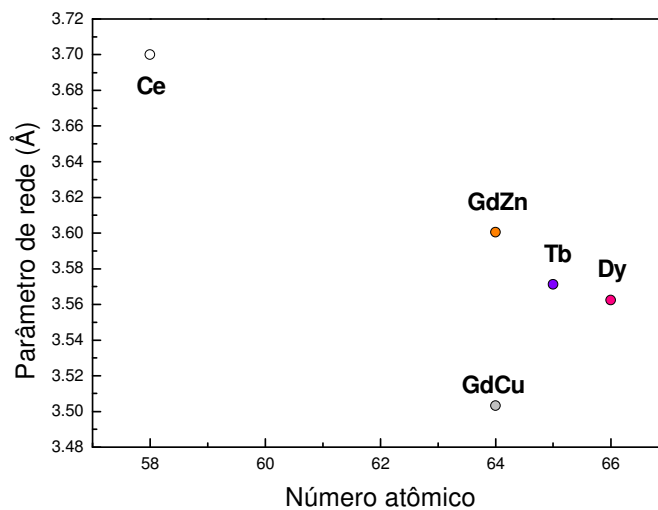


FIGURA 8.1 - Gráfico do parâmetro de rede experimental de cada composto em função do número atômico da terra rara contida no composto, mostrando o efeito da contração lantanídica.

A partir dos resultados dos parâmetros de rede, obtidos da análise da difração de raios-x, obteve-se um gráfico (figura 8.1) do parâmetro de rede experimental de cada composto em função do número atômico do elemento da terra rara contido no composto, percebe-se uma diminuição no valor do parâmetro de rede com o aumento do número atômico mostrando um provável efeito da contração lantanídica.

8.2 Análise do campo hiperfino magnético para ^{111}Cd - RZn

O campo hiperfino magnético foi calculado a partir da equação da frequência de Larmor dada no capítulo 5, equação 5.7, $\omega_L = \frac{\Delta E}{\hbar} = -g \frac{\mu_N}{\hbar} \vec{B}_z$, e utilizando o fator-g do ^{111}Cd , que é bem conhecido, de $g = (0,306 \pm 0,001)$. Nesse caso, não foi encontrado campo hiperfino magnético no composto de CeZn, devido a sua estrutura magnética (00π) e ao posicionamento do sítio do ^{111}Cd , que substitui o átomo de Zn. Nesse sítio o campo magnético se anula, pois temos planos magnéticos com os spins alinhados em sentidos contrários.

O gráfico da figura 8.2, mostra as curvas do campo hiperfino magnético em função da temperatura, para os compostos GdZn, TbZn e DyZn medidos com o núcleo de prova ^{111}Cd . A partir de uma inspeção visual dos resultados, das curvas do campo hiperfino magnético em função da temperatura, verifica-se uma dependência com a temperatura dos três compostos que provavelmente deve seguir o comportamento da função de Brillouin, isso ocorre porque, o núcleo de prova ^{111}Cd possui as camadas fechadas, portanto a contribuição para o campo hiperfino é proporcional a matriz estando de acordo com o campo de contato de Fermi via elétrons de condução.

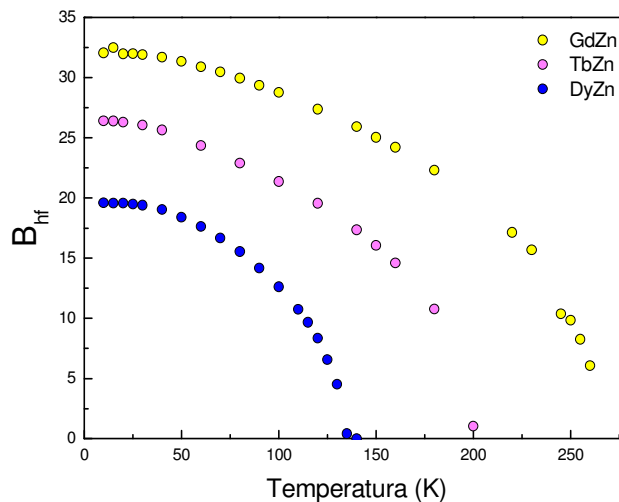


FIGURA 8.2 - Dependência do campo hiperfino magnético, B_{hf} , em função da temperatura para os compostos ^{111}Cd - RZn.

Pode ser observado que o campo hiperfino magnético diminui com o aumento do número atômico da terra rara, isso será discutido através da análise feita pela figura 8.6.

Os ajustes para a curva da função de Brillouin são mostrados no gráfico 8.3, para os compostos GdZn, TbZn e DyZn. A função de Brillouin é um modelo para o comportamento magnético em função da temperatura. Segundo o modelo de Brillouin, conforme se diminui a temperatura os momentos magnéticos vão se ordenando fazendo com que o campo hiperfino magnético se acentue a medida que a temperatura diminui, pois se aumentar a temperatura ocorre um desordenamento dos momentos magnéticos fazendo com que o campo magnético diminua até um valor zero.

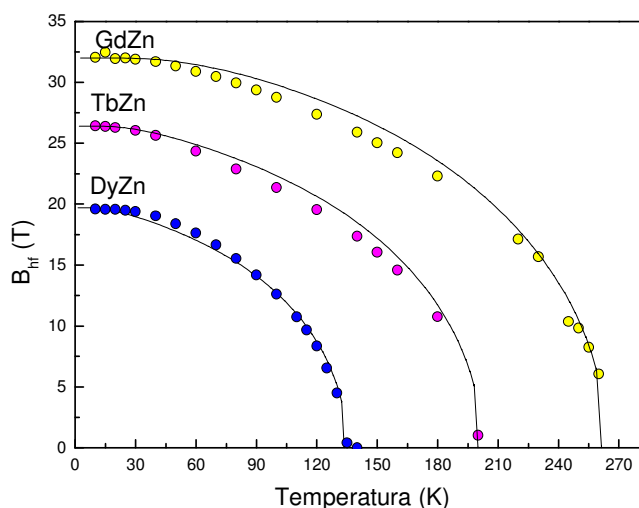


FIGURA 8.3 – Campo hiperfino magnético para os compostos GdZn, TbZn e DyZn em função da temperatura. As curvas sólidas apresentam o ajuste a função de Brillouin.

Para os três compostos a curva de Brillouin se ajusta a curva da magnetização reduzida em função da temperatura reduzida. O ajuste da função de Brillouin é feito com o valor do momento angular total respectivo a terra rara que esta contida no composto ($J_{Gd} = 7/2$, $J_{Tb} = 6$, $J_{Dy} = 15/2$), porque o magnetismo nesses compostos tem origem na camada 4f da terra rara que faz parte do composto. Desse ajuste podem ser tirados os valores da temperatura de Curie e do campo hiperfino magnético na saturação, como apresentado na tabela 8.1.

TABELA 8.1 – Valores do ajuste da função de Brillouin. Temperatura de Curie e Campo hiperfino magnético na saturação.

Composto	T _C (K)	B _{hf} (T)
GdZn	261	32
TbZn	202	26,4
DyZn	135	19,7

Outra análise feita com esses compostos ferromagnéticos dopados com o núcleo de prova ¹¹¹Cd pode ser vista pelo gráfico da figura 8.4, que mostra o comportamento do campo hiperfino magnético em função da projeção do spin.

A principal fonte do campo hiperfino magnético em compostos com terra rara, vem da polarização de elétrons *s* de condução. O ordenamento magnético em compostos com terra rara requer um mecanismo de troca indireta entre os elétrons *4f*. Neste caso, existem dois mecanismos principais, a teoria RKKY, onde o acoplamento é mediado pela condução de elétrons *s*, que são spins polarizados por troca com elétrons *4f*. O outro mecanismo ocorre pelo acoplamento indireto que é fornecido pela troca interatômica *4f-5d* e interação intra-atômica *5d-5d* entre os spins polarizados dos elétrons *5d* dos átomos vizinhos.

A polarização dos elétrons *s* produz um campo hiperfino magnético B_{hf} no núcleo de prova, via interação de contato de Fermi. Então, encontramos B_{hf} proporcional a polarização do spin *4f* e a um parâmetro de troca efetivo, como pode ser visto pela seguinte expressão: $B_{hf} = B_{01}(g_J - 1)\langle J_z \rangle$ [5]. Para um dado núcleo de prova o parâmetro B_{01} deve ser constante em toda a série das terras raras. A quantidade $(g_J - 1)J$, que é a projeção do spin *S*, momento angular total da terra rara, deve diminuir linearmente com o aumento do número atômico da terra rara pesada [7]. Podemos observar essa relação pela figura 8.6, onde ocorre uma redução linear do campo hiperfino magnético em função de $(g_J - 1)J$. Esta relação foi observada também no trabalho de De La Presa, et. al.[6], onde foram feitos experimentos sobre a dependência do spin e da temperatura com o campo hiperfino magnético de ¹¹¹Cd em compostos de RAl₂. Assim, com essa comparação, pode-se dizer que a polarização de spin é o mecanismo principal de transferência de spin da terra rara para a ponta de prova.

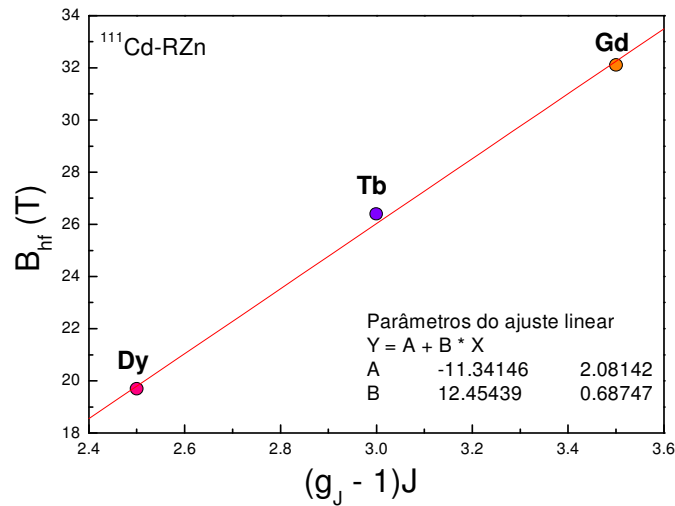


FIGURA 8.4 - Dependência do campo hiperfino magnético B_{hf} em função da projeção do spin $(g_J - 1)J$ para os compostos RZn dopado com $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$.

Foi feita outra análise, utilizando o trabalho de Forker, M., *et. al.* [10], que também busca uma possível origem do mecanismo de acoplamento em compostos com terra rara. Nesse trabalho, foram obtidas algumas conclusões sobre o mecanismo de acoplamento, através da comparação do campo hiperfino magnético do ^{111}Cd em R_2In , essas conclusões foram feitas utilizando uma relação com o número de vizinhos mais próximos. Em R_2In , o núcleo de prova, substituído na posição do In, possui 11 vizinhos mais próximos de terra rara, e no caso de metais de terra rara possui 12 vizinhos mais próximos. No caso da interação de troca $4f - 5d$ e na sobreposição $5d$, espera-se que a relação do campo hiperfino magnético seja proporcional a relação de primeiros vizinhos,

$$\frac{B_{hf}(\text{R}_2\text{In})}{B_{hf}(\text{R})} \propto \frac{N(\text{R}_2\text{In})}{N(\text{R})} = \frac{11}{12} = 0,92, \text{ ou maior no caso de uma forte dependência radial. Por}$$

outro lado, a soma dos elétrons livre na interação RKKY de R_2In é mais ou menos $2/3$ da soma da interação RKKY para metais de terra rara, que nesse caso seria $\frac{2}{3} \cdot 0,92 = 0,6$.

Para os compostos R_2In , a relação $\frac{B_{hf}(\text{R}_2\text{In})}{B_{hf}(\text{R})}$ ficou por volta de $0,9 - 1,1$, e esse resultado

implica que a maior parte da contribuição ao campo hiperfino magnético venha da interação de troca $4f - 5d$, que seria o modelo descrito por Campbell e Brooks, pois depende da interação entre os primeiros vizinhos.

No caso dos compostos RZn utilizados nesse trabalho, o número de vizinhos mais próximos para as terras raras no estado metálico é 12, pois as terras raras no estado metálico possuem uma estrutura cristalográfica hexagonal. Já, o número de vizinhos mais próximos, para o núcleo de prova ^{111}Cd substituído na posição do Zn, no caso dos compostos RZn é 8, pois esses compostos possuem uma estrutura cristalográfica cúbica de corpo centrado do tipo CsCl, como mostrado no capítulo 3. Então, a razão $\frac{B_{hf}(RZn)}{B_{hf}(R)} \approx \frac{N(RZn)}{N(R)} = \frac{8}{12} = 0,66$, valor obtido pelo número de primeiros vizinhos das estruturas.

TABELA 8.2 – Valor do campo hiperfino magnético da terra rara (R = Gd, Tb, Dy) no estado metálico [10] e também dos compostos ^{111}Cd - RZn. Cálculo da razão $\left| \frac{B_{hf}(RZn)}{B_{hf}(R)} \right|$.

R	$B_{hf}(T)$ R	$B_{hf}(T)^*$ RZn	$\left \frac{B_{hf}(RZn)}{B_{hf}(R)} \right $
Gd	-34,0	32	0,94
Tb	-27,5	26,4	0,96
Dy	-22,1	19,7	0,89

*Valor do campo hiperfino magnético na saturação.

Pelo resultado encontrado, mostrado na terceira coluna da tabela 8.2, para a razão $\left| \frac{B_{hf}(RZn)}{B_{hf}(R)} \right|$, e também pela suposição feita pelo Forker, M., *et al.* [10], pode-se dizer que a maior parte da contribuição ao campo hiperfino magnético nos compostos RZn venha da interação de troca $4f - 5d$, descrita pelo modelo de Campbell e Brooks, pois o valor dessa razão é maior do que 0,66, que seria o valor da razão entre os primeiros vizinhos. Se o resultado fosse menor do que 0,66 poderia ser feita a suposição de que a maior parte da contribuição ao campo hiperfino magnético nos compostos RZn viesse da interação RKKY.

8.3 Análise do campo hiperfino magnético ^{140}Ce - RZn

O campo hiperfino magnético foi calculado a partir da equação da frequência de Larmor dada no capítulo 5, equação 5.7, e utilizando o fator-g do ^{140}Ce de $g = 1,014 \pm 0,038$ [20].

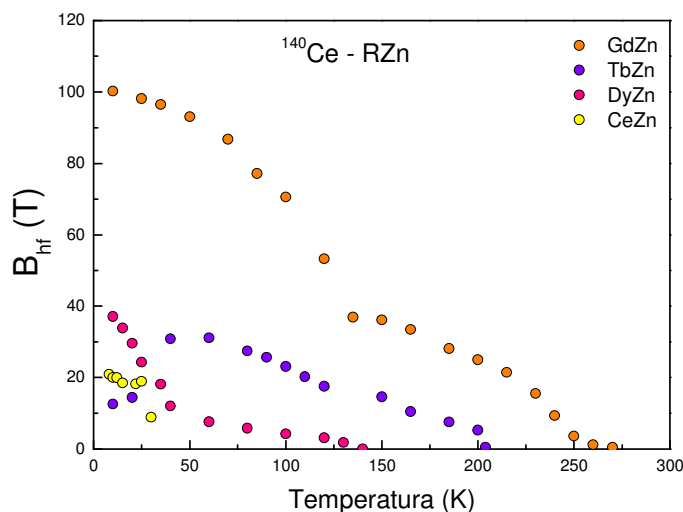


FIGURA 8.5 - Dependência do campo hiperfino magnético, B_{hf} em função da temperatura para os compostos ^{140}Ce -RZn.

O gráfico 8.5 mostra o comportamento do campo hiperfino magnético, para os compostos ^{140}Ce - RZn, em função da temperatura. Nesse caso não temos um comportamento que segue a função de Brillouin, com exceção do CeZn. Isso pode ser explicado pelo fato do núcleo de prova ^{140}Ce possuir um elétron na camada $4f$ provocando uma interação forte entre o matriz e o núcleo de prova e fazendo com que o campo hiperfino total tenha a contribuição do campo do “host” e do núcleo de prova.

Para as medidas com o ^{140}Ce , também foi feita a análise da dependência do campo hiperfino magnético com a projeção do spin total da terra rara, mas como pode ser visto na figura 8.6, os dados com as terras raras pesadas não seguem o comportamento da dependência do campo hiperfino magnético com a projeção do spin, pois como já foi dito, como a ponta de prova ^{140}Ce é um átomo magnético esse átomo possui uma interação forte com o “host” fazendo com que o campo hiperfino magnético total tenha a contribuição do “host” e do núcleo de prova, assim não temos o mesmo comportamento visto no caso de RZn - ^{111}Cd .

No trabalho de Lapolli, *et. al.* [20], em que foi investigado o magnetismo nos sítios de alguns elementos de terra rara (Gd, Tb, Dy, Ho) e do In nos compostos RNiIn, com os

núcleos de prova ^{111}Cd e ^{140}Ce , utilizando a técnica de CAP, foram encontrados resultados parecidos com os mostrados na figura 8.6. No trabalho de Lapolli, *et. al.* [20], o comportamento do campo hiperfino magnético em função da projeção do spin, para a ponta de prova ^{111}Cd , ficou parecido com o comportamento do campo hiperfino magnético em função da projeção do spin para os compostos RZn com a ponta de prova ^{140}Ce , mostrado na figura 8.8, no artigo de Lapolli, *et. al.* [20] esse comportamento foi explicado como sendo uma consequência do campo elétrico cristalino, que provavelmente reduz as interações magnéticas em compostos onde o íon de terra rara possui um grande momento magnético orbital. Como foi visto esse mesmo comportamento nos compostos ^{140}Ce – RZn, provavelmente também devem possuir um grande momento magnético orbital fazendo com que o campo elétrico cristalino reduza as interações magnéticas nesses compostos.

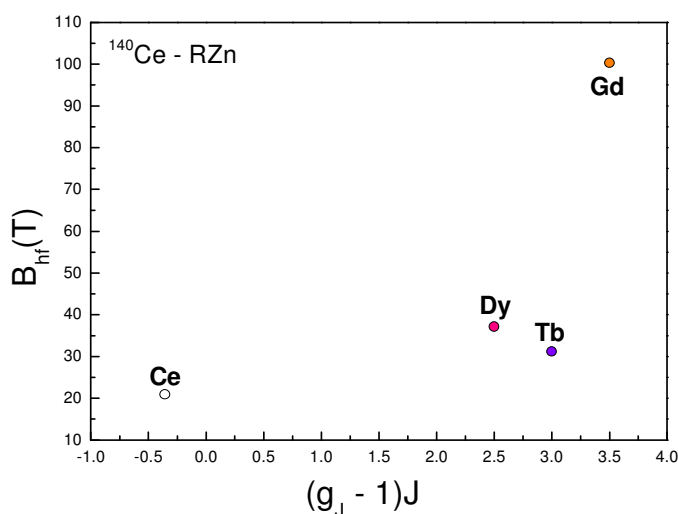


FIGURA 8.6 - Dependência do campo hiperfino magnético B_{hf} em função da projeção do spin $(g_J - 1)J$ para os composto RZn dopado com $^{140}\text{La} \rightarrow ^{140}\text{Ce}$.

O campo hiperfino magnético para o composto ^{111}Ce – CeZn segue o comportamento da curva da função de Billouin, figura 8.7. Esse foi o único composto medido com ^{140}Ce que mostra esse comportamento, nesse caso, o núcleo de prova irá substituir a posição do próprio átomo de Ce e assim, supomos que o campo hiperfino magnético não irá ter interferências do campo do núcleo de prova com o campo dos átomos ao redor do núcleo de prova, como ocorre com os outros compostos, pois nesse

caso, o ordenamento dos spins, do composto, ou seja, do “host” e do núcleo de prova, com a diminuição da temperatura irá ocorrer ao mesmo tempo, não tendo interferências de um com o outro. O ajuste foi feito para $J = 6/7$, encontrando um campo de $B_{hf} = 20,5$ T e temperatura de Neél de $T_N = 32,4$ K. O comportamento visto no gráfico 8.7 também pode estar caracterizando uma transição de primeira ordem.

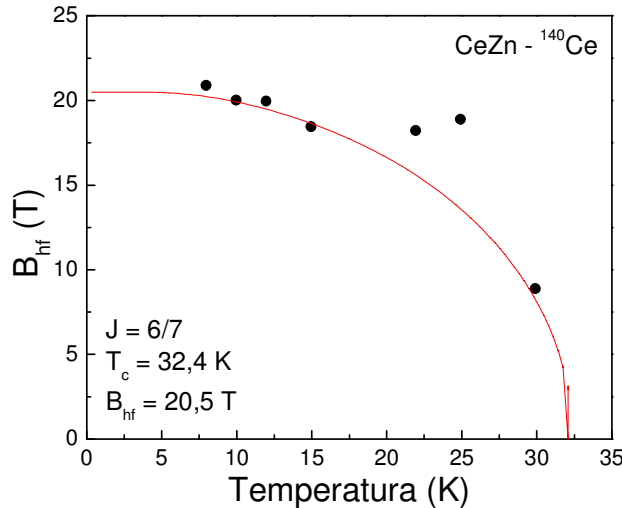


FIGURA 8.7 - Campo reduzido para o composto $CeZn - {}^{140}Ce$ em função da temperatura reduzida. O comportamento do gráfico foi ajustado para a função de Brillouin com $J = 6/7$ para a terra rara Ce.

8.4 Análise do Gradiente de Campo Elétrico (GCE) dos compostos ${}^{111}Cd - RZn$

O Gradiente de Campo Elétrico foi calculado utilizando os dados da frequência quadrupolar elétrica na temperatura ambiente (295K) para os compostos ${}^{111}Cd - RZn$ a

partir da equação 5.16, $\nu_Q = \frac{eQV_{zz}}{h}$, que relaciona a frequência quadrupolar elétrica com o

V_{zz} , sendo esta a maior componente do GCE. O valor utilizado para o momento de quadrupolo elétrico Q para o ${}^{111}Cd$ no nível de energia entre 171 e 245 KeV é $Q = 0,80b$. Pode-se utilizar essa relação porque, o valor de η para esses compostos é zero.

A figura 8.8-A mostra a dependência do V_{zz} experimental com o número atômico do elemento da terra rara. Percebe-se uma dependência linear e uma forte diminuição do potencial com o aumento do número atômico.

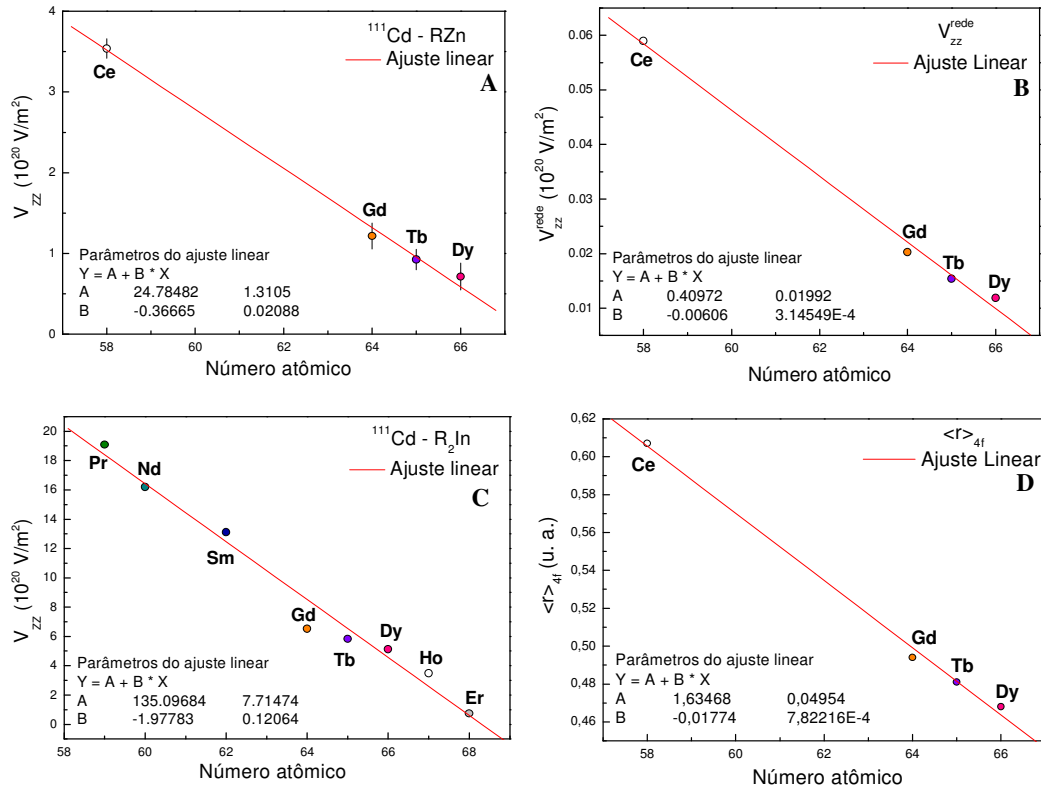


FIGURA 8.8 – A) Dependência do potencial, V_{zz} , em função do número atômico da terra rara, para os dados experimentais de $^{111}\text{Cd} - \text{RZn}$, $T = 295\text{K}$; B) Dependência do potencial da rede, V_{zz}^{rede} , em função do número atômico da terra rara; C) Dependência do V_{zz} em função do número atômico da terra rara para os dados de Forker, M. et al. [10], $T = 290\text{K}$; D) Dependência da raiz quadrada do raio médio da camada 4f do íon de terra rara ($\langle r \rangle_{4f}$) [9] com o número atômico da terra rara.

O GCE possui uma relação direta com a distribuição espacial da densidade eletrônica da vizinhança do átomo de prova, e em metais, pode ser calculado através do valor do V_{zz} que é dado por duas componentes:

- Contribuição iônica (V_{zz}^{rede}): está relacionado com a distribuição de cargas externas ao núcleo, consideradas como cargas pontuais nos sítios da rede, além da contribuição devido à distorção dos orbitais das camadas cheias do átomo sob influência das cargas externas;
- Contribuição eletrônica (V_{zz}^{elet}): que é dada pela contribuição dos elétrons de condução dos átomos da rede.

$$V_{zz} = (1 - \gamma_{\infty})V_{zz}^{rede} + (1 - R)V_{zz}^{elet} \quad 8.1$$

Onde $(1 - \gamma_{\infty})$ é o Fator de Sternheimer do íon do núcleo em questão e $(1 - R)$ é o fator de correção da interação dos elétrons de condução com o caroço dos íons distorcidos.

Para calcular o potencial da rede, ou seja, a contribuição iônica do potencial utiliza-se uma relação descrita por Raghavan, *et. al.* [26] que construiu um gráfico relacionando a contribuição iônica da rede, V_{zz}^{rede} , com a contribuição eletrônica, V_{zz}^{elet} . Destes gráficos pode-se dizer que para alguns sistemas metálicos, existe uma tendência de proporcionalidade entre os dois componentes do GCE, de tal forma que o termo eletrônico seja proporcional ao termo iônico total, $(1 - \gamma_{\infty})V_{zz}^{rede}$. Com esse resultado a equação não seria válida, pois não prevê a mesma proporcionalidade, então foi sugerida a seguinte expressão,

$$V_{zz} \cong -K(1 - \gamma_{\infty})V_{zz}^{rede} \quad 8.2$$

com $K = + 2$ e $(1 - \gamma_{\infty}) = 30$ (para o núcleo de prova ^{111}Cd). Os valores para esse potencial foram calculados em módulo, pois no artigo de Forker, *et. al.* [10], o potencial da rede e o potencial eletrônico possuem sinais opostos no caso de gradientes de campo elétrico em metais de simetria não cúbica. Os resultados para esse potencial elétrico é mostrado na figura 8.8-B, percebemos o mesmo comportamento com relação a figura 8.8-A, e assim, vemos que esses potenciais são proporcionais [16].

No trabalho de Forker, *et. al.* [10], em que se faz o estudo das interações hiperfinas magnéticas e elétricas em compostos do tipo $R_2\text{In}$ com o núcleo de prova ^{111}Cd pela correlação angular perturbada, nesse trabalho é apresentado um gráfico do GCE experimental em função do número atômico da terra rara (figura 8.8-C), e o comportamento observado por esses autores é o mesmo observado nesse trabalho, do potencial em função do número atômico da terra rara. Observa-se uma queda do valor do potencial conforme o número atômico da terra rara aumenta, então fizemos um gráfico do raio médio da camada $4f$ em função do número atômico da terra rara (figura 8.8-D), esse mesmo gráfico foi feito no trabalho dos autores em questão, e pode perceber o mesmo comportamento. Forker, *et. al.* [10], explicou esse comportamento através da similaridade encontrada por essa curva e pela curva da contribuição eletrônica do potencial, sugerindo

que o GCE no sítio do In dos compostos $R_2\text{In}$ é sensível a distribuição de cargas da camada $4f$ e possivelmente pela sobreposição dos elétrons da camada de valência do núcleo de prova com os elétrons $5d$ e $6s$ das terras raras, os quais são hibridizados pela interação com a camada $4f$.

No caso dos compostos $R\text{Zn}$, estudados nesse trabalho, não conseguimos calcular a contribuição eletrônica do potencial, pois para isso teria que ser feito um cálculo da contribuição da rede do potencial através do modelo de carga – pontual, e o potencial da rede foi calculado supondo que esse é proporcional ao potencial eletrônico, como mostra a equação 8.2. Dessa forma, pode-se dizer que foi encontrado o mesmo comportamento visto por Forker, *et. al.* [10] e provavelmente a maior contribuição ao GCE venha da interação com os elétrons da camada $4f$ da terra rara.

Essa suposição é fortalecida ao comparar o coeficiente angular do ajuste linear do raio médio com o coeficiente angular do ajuste linear do parâmetro de rede, pois esses valores são iguais e assim, pode-se supor ainda que o GCE possa ter uma correlação com o efeito da contração lantanídica. O parâmetro de rede diminui com o aumento do número atômico, como pode ser visto na figura 8.1, esse é o mesmo comportamento do raio médio da camada $4f$, que também diminui com o aumento do número atômico, sendo que o parâmetro de rede está diretamente relacionado com o raio da camada $4f$. Assim, como foi encontrado esse mesmo comportamento em relação ao GCE experimental, sugeri-se que a maior parte da contribuição ao GCE venha mesmo da interação com os elétrons da camada $4f$ da terra rara.

Conclusão

Neste trabalho, investigou-se o comportamento do campo hiperfino magnético e do gradiente de campo elétrico em compostos intermetálicos do tipo RZn (R = Ce, Gd, Tb, Dy) e GdCu, através do núcleo de prova $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ com a técnica de CAP. Investigou-se também, o comportamento dos compostos RZn com o núcleo de prova $^{140}\text{La} \rightarrow ^{140}\text{Ce}$, este estudo foi interessante pois o Ce é um átomo magnético e não possui momento de quadrupolo elétrico, sendo assim, pode ser estudado o magnetismo nesses compostos sem a interferência do gradiente de campo elétrico (GCE). Pôde-se observar que a técnica de PAC pode ser utilizada, não só para a determinação de campos hiperfinos, mas também, para a determinação de temperaturas de transição (temperatura de Néel ou de Curie) e para o estudo de transições estruturais de fase.

Lembrando que, para a investigação com a técnica de CAP, o núcleo de prova escolhido deve ter as mesmas propriedades químicas do elemento localizado no sítio que se deseja medir a interação, pois assim o núcleo de prova pode substituir esse elemento de maior afinidade química. Dessa forma, a princípio pode ser concluído que o núcleo de prova $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ substituiu a posição de um átomo de zinco, no caso dos compostos RZn, e do átomo de cobre, no caso do composto GdCu, pois o elemento Cd e o Zn pertencem a mesma família na tabela periódica, e o Cu, Cd e Zn são metais de transição, portanto possuem uma maior afinidade química do que o Cd com um elemento da família dos lantanídeos. Já para o caso do núcleo de prova $^{140}\text{La} \rightarrow ^{140}\text{Ce}$ podemos dizer que este substituiu uma posição de um átomo de terra rara, pois o Ce pertence a família dos lantanídeos e assim possui uma maior afinidade química com esses elementos do que com o Zn.

Conseguiu-se encontrar uma metodologia para a confecção de compostos metálicos do tipo RZn e também para GdCu. A análise dos resultados da difração de raios-x mostrou que todos os compostos ficaram no sistema cristalino esperado (sistema cúbico) apresentando uma única fase, com exceção de TbZn, com aproximadamente 67,9%, e também GdZn, com aproximadamente 77,2%, que apresentaram duas fases, a segunda fase composta pela terra rara livre. Observou-se um possível efeito da contração lantanídica

através da diminuição do parâmetro de rede dos compostos RZn com o aumento do número atômico da terra rara (figura 8.1).

As curvas do campo hiperfino magnético para os testes dos compostos GdZn, TbZn e DyZn com o núcleo de prova $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ segue o comportamento da função de Brillouin para J da terra rara, estando assim de acordo com o modelo do campo molecular. Para o caso de CeZn, não encontrou-se magnetismo com essa ponta de prova, pois o ^{111}Cd substitui a posição do átomo de Zn e, nesse sítio, como o composto CeZn é antiferromagnético, sua estrutura antiferromagnética faz com que nessa posição os planos magnéticos tenham sentidos contrários e acabem se anulando. Observou-se, através do comportamento do campo hiperfino magnético em função da projeção do spin das terras raras, que o acoplamento entre as terras raras desses compostos ocorre via elétrons de condução e esse mecanismo de acoplamento é provavelmente melhor descrito pelo modelo de Campbell e Brooks.

Já no caso das medidas com o núcleo de prova $^{140}\text{La} \rightarrow ^{140}\text{Ce}$ a curva do campo hiperfino magnético dos compostos CeZn segue o comportamento do modelo da curva de Brillouin. Para os outros compostos encontramos um comportamento anômalo e vimos uma possível transição estrutural para o caso de GdZn. Supôs-se que esse comportamento anômalo ocorra por causa da interação matriz - núcleo de prova forte, pois o Ce é um átomo magnético, resultando em uma contribuição do núcleo de prova ao campo hiperfino total.

Na análise do gradiente de campo elétrico, para os compostos RZn, observou-se a diminuição do potencial elétrico com o aumento do número atômico da terra rara, mostrando que a maior parte da contribuição ao campo hiperfino elétrico vem dos elétrons de condução da camada 4f dos átomos de terra rara. Fez-se essa suposição, visto que esse mesmo comportamento, do potencial elétrico, foi visto por Forker, et al [10], e em seu trabalho também é feita essa mesma suposição.

Com a técnica de PAC pode ser estudada os efeitos da rede cristalina martensítica de GdCu. No início do ciclo térmico, à temperatura ambiente, este composto se encontra na estrutura cúbica tipo CsCl e, ao ser submetido a baixas temperaturas, passa a aparecer a estrutura ortorrômbica tipo FeB até que suas porcentagens se invertem e, ao retornar à temperatura ambiente, encontrou-se aproximadamente 28% do composto na estrutura tipo CsCl e 72% na estrutura tipo FeB. Na estrutura do tipo FeB, o campo hiperfino magnético em função da temperatura segue o comportamento da curva de Brillouin, estando de acordo com o modelo do campo molecular. O GCE tanto no sentido de 295 – 10 K como

no sentido de 10 – 295 K é praticamente o mesmo na estrutura tipo CsCl e na estrutura tipo FeB.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ATOMIC ENERGY REVIEW. **The use of selective nuclear techniques for the elucidation of chemical bonding**, v. 17, n^o 2, p. 479 – 551, 1979;
- [2] BLANCO, J. A.; ESPESO, J. I.; GARCÍA SOLDEVILLA, J.; GÓMEZ SAL, J. C.; IBARRA, M. R.; MARQUINA, C.; FISCHER, H. E. Magnetic structure of GdCu through the martensitic structural transformation: A neutron-diffraction study. **Phys. Rev. B**, v. 59, p. 512 – 518, 1999;
- [3] BLUNDELL, S. **Magnetism in Condensed Matter**. Department of Physics – University of Oxford. 2001;
- [4] BUSCHOW, K. H. J. Intermetallic compounds of rare earths and non-magnetic metals. **Rep. Prog. Phys.**, v. 42, 1979;
- [5] CONTINENZA, A.; MONACHESI, P. Volume effects on the magnetic properties of cubic isostructural intermetallics of Ce. **Phys. Rev. B**, v. 46, No. 10, p. 6217 – 6224, 1992;
- [6] DE LA PRESA, P.; FORKER, M.; CAVALCANTE, J., TH.; AYALA, A. P. Spin and temperature dependence of the magnetic hyperfine field of ¹¹¹Cd in the rare earth-aluminum Lavesphase compounds RAl₂. **J. Magnetism and Magnetic Materials**, v. 306, p. 292 – 297, 2006;
- [7] DELANEY, D. W.; LOGRASSO, T. A. Magnetostriction of growth textured Tb-Zn alloys. **J. Magnetism and Magnetic Materials**, v. 205, p. 311 – 318, 1999;
- [8] DUBIEL, S. M. Relationship between the magnetic hyperfine field and the magnetic moment. **Journal of Alloys and Compounds**, 2009;
- [9] FORKER, M.; Rare Earth Hyperfine Interactions Studied by Perturbed Angular Correlations. **Institut für Strahlen- und Kernphysik der Universität Bonn**. V. 26, p. 907-940, 1985;
- [10] FORKER, M.; MUBELER, R.; BEDI, S. C. Magnetic and electric hyperfine interactions in the rare-earth indium compounds R₂In studied by ¹¹¹Cd perturbed angular correlations. **Phys. Rev. B**, v. 71, 2005;
- [11] FUJI, H.; UWATOKO, Y.; MOTOYA, K.; ITO, Y.; OKAMOTO, T.; Neutron diffraction and magnetic studies of CeZn and NdZn single crystals. **J. Magnetism and Magnetic Materials**, v. 63 – 64, p. 114 – 116, 1987;

- [12] GIGNOUX, D.; SCHMITT, D. **Handbook of Magnetic Materials**. Ed. KHS Buschow, v. 10, 1997;
- [13] GUIMARÃES, A. P.; OLIVEIRA, I. S. **Magnetism and Magnetic Resonance in Solids**. John Wiley & Sons, Inc;
- [14] HOWARD, C. J.; HUNTER, B. A.; **Australian Nuclear Science and Technology Organization Lucas Heights Research Laboratories A Computer Program for Rietveld Analysis of X – Ray and Neutron Powder Diffraction Patterns – RIETICA**. Australia, N. S. W., 1997;
- [15] JENSEN, J.; MACKINTOSH, A. R.; **Rare Earth Magnetism: Structure and Excitations**. H. C. Orsted Institute University of Copenhagen. 1991;
- [16] JUNQUEIRA, A. C.; **Investigação do Gradiente de Campo Elétrico nas Ligas Nb3M (M = Al, In, Si, Ge, Sn) e T3Al (T = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta) pela Técnica de Correlação Angular γ - γ Perturbada**. 1999. Dissertação – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – São Paulo;
- [17] KANEMATSU, K., ALFIERI, G. T., BANKS, E.; Magnetic Studies of Rare Earth Zinc Compounds with CsCl Structure. **J. Phys. Soc. Japan**, v. 26, No. 2, p. 244 – 248, 1969;
- [18] KASUYA, T.; A Theory of Metallic Ferro – and Antiferromagnetism on Zener's Model. **Phys. Institute, Nagoya University, Progress of Theoretical Physics**, v. 16, n. 1, p. 45 – 57, 1956.
- [19] KOKALJ, A.; Computer Graphics and Graphical user interfaces as tools in simulations of matter at the atomic scale. **Computational Materials Science**, v. 28, p. 155 – 168, 2003;
- [20] LAPOLLI, A. L.; SAXENA, R. N.; MESTNIK-FILHO, J.; LEITE, D. M. T.; CARBONARI, A. W.; Local Investigation of magnetism at R and In RnIn (R = Gd, Tb, Dy, Ho) compounds. **Journal of Applied Physics**, v. 101, 2007;
- [21] LEVY, R. M.; SHIRLEY, D. A.; Hyperfine Structure in the 2084keV State of 140Ce. **Phys. Rev.**, v. 140, n^o 4B, p. 811 – 815, 1965;
- [22] MORIN, P.; ROUCHY, J.; DU TREMOLET DE LACHEISSERIE, E. Magnetoelastic properties of RZn equiatomic compounds. **Phys. Rev. B**, v. 16, No. 7, p. 3182 – 3193, 1977;
- [23] PEREIRA, L. F. D.; **Estudo do Campo Hiperfino Magnético na Sonda de Ce Colocada nos Compostos Intermetálicos do Tipo RAg (R = Terra Rara) e do Ordenamento Magnético Desses Compostos Usando Cálculos de Primeiros Princípios**. 2006. Dissertação – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – São Paulo;

- [24] PIERRE, J., MURANI, A. P.; GALERA, R. M. Magnetic susceptibilidade, electrical resistivity and neutron spectroscopy of some cubic cerium intermetallics. **J. Phys. F: Metal Phys.**, v. 11, p. 679 – 698, 1981;
- [25] Portal da Pesquisa: banco de dados disponível em: <www.portaldapesquisa.com.br>. Último acesso em 11/2009;
- [26] RAGHAVAN, R. S.; KAUFMANN, E. N.; RAGHAVAN, P.; Universal correlation of electronic and ionic gradients in noncubic metals. **Phys. Rev. Lett.**, v. 34, n. 20, p. 1280 – 1283, 1975.
- [27] RUDERMAN, M. A.; KITTEL, C.; Indirect Exchange Coupling of Nuclear Magnetic Moments by Conduction Electrons. **Phys. Rev.**, v. 96, n. 1, p. 99 – 102, 1954.
- [28] SCHATZ, G., WEIDINGER, A. **Nuclear condensed matter physics**. Ed. Wiley, 2 edição, 1995;
- [29] SCHMITT, D.; MORIN, P.; PIERRE, J. Magnetic Structure and Crystal Field in Cerium Compounds with CsCl – Type Structure. **J. Magnetism and Magnetic Materials**, v. 8, p. 249 – 256, 1978;
- [30] SHIGEOKA, T.; UWATOKO, Y.; FUJI, H.; REBELSKY, L.; SHAPIRO, S. M.; ASAI, K.; Pressure-induced structural and magnetic phase transitions in CeZn. **Phys. Rev. B**, v. 42, No. 13, p. 8394 – 8398, 1990;
- [31] SIEGBAHN, K.; **Alpha-, Beta- And Gamma- Ray Spectroscopy**. North – Holland Publishing Company – Amsterdam. New York – Oxford, v. 2, p. 997 – 1165;
- [32] SOUSA, J. B.; PINTO, R. P.; AMADO, M. M.; MOREIRA, J. M.; BRAGA, M. E.; MORIN, P.; AUSLOOS, M. Temperature dependence and critical behaviour of the thermoelectric power in ferromagnetic TbZn compound. **J. Phys. F: Metal Phys.**, v. 19. 1980;
- [33] THIEL T. A.; GERDAU, E.; SCHARNBERG, B.; BOTTCHEER, M. Time dependent hyperfine fields in intermediate valent $^{140}\text{CeTb}$. **Hyperfine Interactions**, v. 14, p. 347-362, 1983;
- [34] TORUMBA, D.; **Density Functional Theory Studies in Nuclear Condensed Matter Physics: Hyperfine Interactions at Lanthanide Impurities in Fe and the Temperature Dependence of Electric-Field Gradients in Metals**. 2006. Tese – Instituut voor Kern-en Stralingsfysica Departement Natuurkunde en Sterrenkunde Faculteit Wetenschappen;
- [35] TORUMBA, D.; VANHOOF, V.; ROTS, M.; COTTENIER, S. Hyperfine interactions at lanthanide impurities in Fe. **Phys. Rev. B**, v. 74, 2006;

- [36] YOSIDA, K. Magnetic Properties of Cu-Mn Alloys. **Phys. Rev.**, v. 106, n. 5, p. 893 – 898, 1957.
- [37] WALLINE, R. E.; WALLACE, W. E.; Magnetic and Structural Characteristics of Lanthanide – Copper Compounds. **J. Chemical Phys.**, v. 42, No. 2, p. 604 – 607, 1965;
- [38] WICHERT, T.; **Perturbed Angular Correlation Studies of defects: Identification of defects in semiconductors.** Michael Stavola, K. (Eds). Semiconductors and Semimetals, v. 51B, cap. 6, p. 297 – 405, 1999;