

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**INVESTIGAÇÃO DAS INTERAÇÕES HIPERFINAS NOS COMPOSTOS TERNÁRIOS RMn_2Si_2
e RMn_2Ge_2 (R = La, Nd, Pr) PELA ESPECTROSCOPIA DE CORRELAÇÃO ANGULAR γ - γ
PERTURBADA**

BRIANNA BOSCH DOS SANTOS CORRÊA

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Aplicações

Orientador:

Prof. Dr. Artur Wilson Carbonari

São Paulo
2015

Dedico minha tese a minha
família, meus queridos pais
Adimir e Neusa e ao meu
querido marido, Eduardo

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Artur Wilson Carbonari, pela oportunidade e por acreditar na minha capacidade para desenvolver este trabalho. Pela sua dedicação e paciência prestada na minha orientação e no meu trabalho. Pela sua compreensão em todos os momentos difíceis, tanto profissionais quanto pessoal, que ocorreram no período em que este trabalho foi desenvolvido.

Ao Prof. Dr. Rajendra Narain Saxena, Prof. Dr. José Mestnik Filho e Prof. Dr. André Luís Lapoli, pelas explicações e sugestões para o desenvolvimento deste trabalho, e pelos auxílios dados no laboratório.

Ao Dr. Gabriel Adolfo Cabrera Pasca, pela sua co-orientação, compreensão e paciência, por sua preocupação e conselhos, pelo incentivo em desenvolver novos projetos e por ter me incentivado a participar dos projetos de outros alunos. Por sempre me ajudar no laboratório e pelas inúmeras vezes que tivemos de ficar dentro do laboratório das 10 h às 20 h por ter dado problema em algum equipamento, mesmo estando super atarefado. E, principalmente, pela amizade.

Ao Prof. Dr. Rafael e a Prof. Dra. Mitiko, pelas medições que foram realizadas em seus laboratórios e pela atenção e paciência nas explicações das técnicas de medidas utilizadas em conjunto com eles.

Ao Dr. Luciano, Dr. Fábio, Dr. Messias, Dra. Cleidilane, Ms. Thiago, Ms. Izabela e Ms. Tatiana, pelas discussões e aprendizado, pelo incentivo, auxílio no laboratório, por sempre estarem dispostos a ajudar, pelas horas de descontração (hora do café) e pela amizade.

Aos técnicos Cláudio e Fábio, pela atenção e auxílio na manutenção da parte técnica do laboratório.

Aos supervisores e técnicos de proteção radiológica do CRPq, pela orientação na manipulação dos materiais radioativos e compreensão para a rápida liberação dos materiais de meia vida curta.

Aos meus pais, Adimir e Neusa, pelo incentivo, por sempre me apoiarem em minhas decisões e sempre acreditarem na minha capacidade, pela compreensão, carinho e amor, e pela paciência em todo o período de desenvolvimento deste trabalho. E, principalmente, pelo incentivo nos momentos finais deste trabalho, que somente por causa de suas insistências eu consegui terminar esta tese.

Ao meu marido, Eduardo, por existir em minha vida, pelo seu amor, pelos inúmeros momentos de alegria e pela sua paciência e compreensão. Pelo apoio e ajuda indispensável que meu deu na maior dificuldade que tive para terminar de escrever esta tese.

Aos meus primos, Fábio e Claudia, a minha tia Mantserrat, aos meus sogros, Carlos e Suely, ao meu cunhado, Renato, minha cunhada Francini e a amiga Rosa. Sempre torceram por mim ao longo desses quatro anos e meio e Pelo incentivo e apoio na redação final deste trabalho.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro.

Muito obrigada

Brianna

INVESTIGAÇÃO DAS INTERAÇÕES HIPERFINAS NOS COMPOSTOS TERNÁRIOS RMn_2Si_2 E RMn_2Ge_2 ($\text{R} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$) PELA ESPECTROSCOPIA DE CORRELAÇÃO ANGULAR γ - γ PERTURBADA

Brianna Bosch dos Santos Corrêa

Resumo

Neste trabalho foi realizado um estudo sistemático, das interações hiperfinas (campo hiperfino magnético e campo hiperfino elétrico), nos compostos do tipo RMn_2Si_2 e RMn_2Ge_2 (onde $\text{R} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$), sendo que, para a amostra de La foi estudada a série $\text{LaMn}_2(\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x)_2$ (onde $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$), por meio da técnica de correlação angular gama-gama perturbada (CAP), utilizando os núcleos de prova $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$ e $^{140}\text{La}(^{140}\text{Ce})$. Além disso, foram realizadas medições para a caracterização estrutural utilizando a técnica de difração de raios X, para a caracterização magnética, a nível macroscópico, através de medições de magnetização, caracterização nuclear utilizando a técnica de espectrometria da radiação gama e um estudo complementar por cálculos de primeiros princípios somente para as amostras de LaMn_2Ge_2 e LaMn_2Si_2 .

A maior contribuição para o comportamento magnético nesses compostos tem origem no ordenamento magnético da sub rede do Mn, que aparece em temperaturas relativamente altas, da ordem de 480 K, sendo que, esses compostos possuem um ordenamento antiferromagnético e próximo a temperatura ambiente passam a possuir um ordenamento ferromagnético. Além disso, para o caso específico dos compostos PrMn_2Ge_2 e NdMn_2Ge_2 , abaixo de 40K é observado, também, o ordenamento ferromagnético dos spins da sub rede da terra rara.

O núcleo de prova $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$ foi utilizado para medir, tanto as interações de quadrupolo elétrico, como de dipolo magnético na rede do Mn (interação matriz-matriz). Esses resultados evidenciaram a transição de fase magnética (antiferromagnética para ferromagnética), sendo que, o campo hiperfino magnético,

para as duas fases magnéticas, segue o comportamento da função de Brillouin.

Já o núcleo de prova $^{140}\text{La}(^{140}\text{Ce})$ permitiu medir a interação de dipolo magnético, tanto originada pela rede do Mn, como pela rede da terra rara. Mas, nesse caso, pode ser verificado somente o campo hiperfino magnético da fase ferromagnética da rede do Mn. Para a análise dos resultados PAC levou-se em conta uma interação matriz-impureza, pois o íon Ce^{3+} possui um elétron $4f$ desemparelhado, que pode contribuir para o campo hiperfino total. O composto LaMn_2Si_2 apresentou o comportamento do campo hiperfino magnético com a temperatura que segue o comportamento da função de Brillouin. Já os compostos LaMn_2Ge_2 , PrMn_2Ge_2 e NdMn_2Ge_2 apresentaram um comportamento anômalo ao da função de Brillouin. Esse comportamento pode ser associado a uma forte hibridização da banda $4f$ do Ce com a banda $3d$ do Mn, tal conclusão foi reforçada pelos resultados do DOS (densidade de estados), resultados dos cálculos de primeiros princípios, dos compostos LaMn_2Si_2 e LaMn_2Ge_2 .

**INVESTIGATION OF HYPERFINE INTERACTIONS IN TERNARY
COMPOUNDS RMn_2Si_2 AND RMn_2Ge_2 (R = La, Nd, Pr) by PERTURBED
ANGULAR CORRELATION γ - γ SPECTROSCOPY**

Brianna Bosch dos Santos Corrêa

ABSTRACT

This thesis reports a systematic study of the hyperfine interactions (magnetic hyperfine field and electric field gradient) in the RMn_2Si_2 and RMn_2Ge_2 (R = La, Nd, Pr) compounds as well as in $\text{LaMn}_2(\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x)_2$ (where $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$) mixed compounds. The hyperfine interactions were measured through Perturbed Angular Correlation Gamma-Gamma Spectroscopy technique using $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$ and $^{140}\text{La}(^{140}\text{Ce})$ as probe nuclei. Structural, magnetic and chemical analysis characterization were carried out by X-ray diffraction, magnetization measurements and gamma radiation spectrometry, respectively. An additional study by first-principles calculations for LaMn_2Ge_2 e LaMn_2Si_2 samples were also performed.

The magnetic behavior in these compounds is mainly associated with the ordering of the magnetic moments of Mn sublattice, which appears at high temperature around 480 K. All studied compounds undergo a transition from antiferromagnetic to ferromagnetic ordering around room temperature. Specifically for PrMn_2Ge_2 and NdMn_2Ge_2 compounds, an additional ferromagnetic ordering due to the polarization of Pr or Nd magnetic moments is also observed below 40 K.

$^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$ probe nuclei were used to measure the temperature dependence of the electric quadrupole and the dipole magnetic interactions at the Mn sublattice (matrix-matrix interaction). The results show the magnetic transition (antiferromagnetic to ferromagnetic phase), where the magnetic hyperfine field associated to both magnetic phases follows the Brillouin function. For the $^{140}\text{La}(^{140}\text{Ce})$ probe nuclei, only dipole magnetic interaction measurements in the ferromagnetic phase were possible, also caused by the Mn sublattice and, for R = Pr, Nd, by the rare earth sublattice. The analysis of results considers a matrix-impurity interaction because the

Ce^{3+} has an unpaired $4f$ electron, which can contribute to the total hyperfine field. The compound $LaMn_2Si_2$ presents a behavior for the temperature dependence of the magnetic hyperfine field that could be fitted by a Brillouin function. On the other hand, $LaMn_2Ge_2$, $PrMn_2Ge_2$ and $NdMn_2Ge_2$ compounds showed an anomalous Brillouin function behavior. This behavior can be associated with a strong hybridization $Ce 4f$ band with the $Mn 3d$ band. Such conclusion was reinforced by the DOS (density of states), first-principles calculations, results to $LaMn_2Si_2$ and $LaMn_2Ge_2$.

Sumário

1. Introdução.....	1
2. Compostos ternários RMn₂X₂ (R = terra rara e X = Si, Ge).....	5
3. Fundamentos de Magnetismo.....	11
3.1. Tipos de ordenamento magnético.....	11
3.2. Interações magnéticas.....	16
3.2.1. Interação de troca direta.....	18
3.2.2. Interação de super-troca (“super-exchange” Mn-Si(Ge)-Mn).....	19
3.2.3. Interação de dupla troca (“double Exchange”).....	21
3.2.4. Interação de troca indireta pelo mecanismo RKKY (Mn-Mn).....	22
3.2.5. Interação de troca pelo modelo Compbell e Brooks (R-Mn, R-R)....	24
3.3. Campo cristalino.....	25
4. Interação Hiperfina.....	28
4.1. Interação hiperfina magnética.....	28
4.1.1. Contribuição orbital.....	29
4.1.2. Contribuição dipolar.....	30
4.1.3. Contribuição de contato de fermi.....	30
4.2. Interação quadrupolar elétrica.....	31
5. Correlação Angular.....	33
5.1. Correlação angular γ - γ não perturbada.....	33
5.2. Correlação angular γ - γ perturbada.....	35
5.2.1. Interação magnética.....	36
5.2.2. Interação elétrica.....	38
6. Metodologia experimental.....	41

6.1.	Confecção das amostras $\text{LaMn}_2(\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x)_2$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$), PrMn_2Ge_2 e NdMn_2Ge_2	41
6.2.	Caracterização da estrutura cristalina por difração de raios X.....	42
6.3.	Análise dos dados CAP.....	45
6.3.1.	Núcleos de prova.....	51
6.3.1.1.	$^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$	52
6.3.1.2.	$^{140}\text{La}(^{140}\text{Ce})$	52
6.3.2.	Inserção dos núcleos de prova nas amostras.....	53
6.4.	Espectrometria da radiação gama.....	55
6.5.	Magnetização.....	57
6.6.	Cálculos de Primeiros Princípios.....	58
7.	Resultados Experimentais.....	59
7.1.	Resultados para os compostos $\text{LaMn}_2(\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x)_2$	59
7.1.1.	Medições PAC com a ponta de prova $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$	60
7.1.2.	Medições PAC com a ponta de prova $^{140}\text{La}(^{140}\text{Ce})$	70
7.1.3.	Medições de magnetização para a série $\text{LaMn}_2(\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x)_2$ ($x = 0, 0.2,$ $0.4, 0.8, 1$).....	77
7.1.4.	Cálculos de Primeiros Princípios para as amostras LaMn_2Ge_2 e LaMn_2Si_2	78
7.1.5.	Medições PAC para o composto PrMn_2Ge_2 com o núcleo de prova $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$	81
7.1.6.	Medições PAC para o composto PrMn_2Ge_2 com o núcleo de prova $^{140}\text{La}(^{140}\text{Ce})$	82
7.1.7.	Medições de Magnetização.....	84
7.1.8.	Medições PAC para o composto NdMn_2Ge_2 com o núcleo de prova $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$	86
7.1.9.	Medições PAC com para o composto NdMn_2Ge_2 com o núcleo de prova $^{140}\text{La}(^{140}\text{Ce})$	88
7.1.10.	Medições de magnetização.....	91

8. Análise e Discussão dos Resultados.....	93
8.1. Difração de raios X.....	93
8.2. Discussão do Campo Hiperfino Magnético para a série $\text{LaMn}_2(\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x)_2$	95
8.3. Análise do Campo Hiperfino Magnético para a amostra PrMn_2Ge_2	112
8.4. Análise do Campo Hiperfino Magnético para a amostra NdMn_2Ge_2	117
8.5. Discussões gerais.....	122
9. Conclusões.....	129
10. Bibliografia.....	132

Lista de Figuras

2.1	(a) Estrutura cristalina tetragonal do tipo ThCr_2Si_2 (grupo espacial I_4/mmm) e (b) ambiente do sitio da terra rara.....	5
2.2	Estruturas ferromagnéticas e antiferromagnéticas para os compostos $\text{LaMn}_2\text{Si}_2(\text{Ge}_2)$. (A) é a estrutura ferromagnética para o composto com Si, (B) é a estrutura ferromagnética para o composto com Ge e (C) é a estrutura antiferromagnética para ambos compostos.....	7
2.3	Estrutura magnética de PrMn_2Ge_2 . (a) ferromagnética Fmc, similar a de LaMn_2Si_2 , em $T = 295$ K, (b) ferromagnética conical Fmi, similar a de LaMn_2Ge_2 , $T = 142$ K, (c) Alinhamento dos spins da rede do Pr, $T = 40$ K, (d) Antiferromagnética AFl abaixo de $T_N = 400,3$ K.....	9
2.4	Estrutura magnética de NdMn_2Ge_2 . (a) ferromagnética Fmc em $T = 295$ K, (b) ferromagnética conical Fmi $T = 250$ K, (c) Alinhamento dos spins da rede do Nd, $T = 100$ K, (d) Antiferromagnética AFl abaixo de $T_N = 420$ K.....	10
3.1	Esquema dos tipos principais de interações que ocorrem entre momentos magnéticos dos compostos esquematizando os tipos de magnetismo.....	11
3.2	Curvas de Brillouin para um paramagneto ideal para os diferentes valores do spin S. Curva da magnetização normalizada pela magnetização na saturação (M/M_{sat}) contra o campo magnético aplicado dividido pela variação da temperatura (H/T).....	14
3.3	Esquema da relação entre os cinco tipos de interação de troca.....	18
3.4	Energia da interação de troca direta como função da distância Inter atômica r dividido pelo raio do orbital r_d . Os valores negativos resultam em um acoplamento antiferromagnético e os valores positivos um acoplamento ferromagnético.....	19
3.5	Esquema da interação de Super Troca entre os elétrons d intermediados pelo orbital p para o composto MnO.....	20
3.6	Esquema da interação de super troca no caso dos spins dos íons magnéticos estarem alinhados antiparalelamente ou paralelamente.....	20
3.7	Esquema da dependência do ângulo de ligação e da ocupação para a interação de Super Troca entre os elétrons d intermediados pelo orbital	

p.....	21
3.8 Esquema do mecanismo da interação de dupla troca entre os íons Mn^{3+} e Mn^{4+} via átomo de oxigênio proposto por Zener.....	22
3.9 Representação do modelo da interação de troca indireta Mn-Mn. Interação ferromagnética pelo mecanismo de acoplamento RKKY.....	23
3.10 Esquema da interação de troca indireta entre íons de Mn via buracos com polarização uniforme dos íons dos portadores (RKKY).....	24
3.11 Representação do modelo proposto por Campbell e Brooks do acoplamento intra-atômico 4f-5d ferromagnético e inter-atômico 5d-3d antiferromagnético entre os momentos.....	25
3.12 (a) Matriz octaédrico de cargas negativas que se aproxima de um íon de metal. (b – f) Distribuição angular dos orbitais “d”	26
4.1 Contribuição orbital ao campo hiperfino magnético (B_{orb} = campo orbital, M_{orb} = Momento orbital, r = raio dos elétrons).....	29
4.2 Esquema da contribuição dipolar ao campo hiperfino magnético campo magnético dipolar sempre deve estar na mesma direção do spin S.....	30
5.1 Esquema de decaimento em cascata.....	34
5.2 Princípios básicos da correlação angular γ - γ perturbada. Precessão do spin produzida pela interação dos momentos nucleares com os campos extra nucleares.....	36
5.3 Desdobramento equidistante do spin nuclear $I = 5/2$ sob o efeito de um campo hiperfino magnético mostrando a separação dos níveis em seis componentes Zeeman.....	37
5.4 Desdobramento equidistante do spin nuclear $I = 5/2$ sob o efeito de GCE. (a) $\eta = 0$ e (b) $\eta > 0$	40
6.1 (a) Forno de arco voltaico utilizado para a confecção das amostras. (b) Forno de resistência utilizado para o tratamento térmico das amostras após a fusão. Fornos do Laboratório de Interações Hiperfinas do CRPq/IPEN.....	42
6.2 Padrão de difração de raios X para os compostos $LaMn_2(Si_{(1-x)}Ge_x)_2$ ($x = 0, 0,2, 0,4, 0,8, 1$). As linhas azuis representam o padrão calculado com o	

	método de Rietveld. as linhas verde representam a diferença entre o resultado experimental e o ajustado, e os traços em laranja representam a posição dos picos de acordo com a literatura.....	43
6.3	Padrão de difração de raios X para os compostos PrMn_2Ge_2 e NdMn_2Ge_2 . As linhas azuis representam o padrão calculado com o método de Rietveld, as linhas verdes representam a diferença entre o resultado experimental e o ajustado, e os traços em laranja representam a posição dos picos de acordo com a literatura.....	44
6.4	Espectrômetro de 6 detectores mostrando a geometria cúbica.....	46
6.5	Espectrômetro de 4 detectores distribuídos em uma geometria quadrada....	46
6.6	Esquema para obter um espectro PAC.....	47
6.7	(A) Gráfico de um dos 30 espectros de coincidência da medida de LaMn_2Ge_2 com o núcleo de prova ^{140}Ce . Na parte superior à direita está sendo mostrado o “prompt” ampliado do espectro de coincidência. (B) Espectro de coincidência para a medida com o núcleo de prova ^{111}Cd realizada no espectrômetro de 4 detectores.....	50
6.8	Esquema de decaimento do núcleo de prova $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$	52
6.9	Esquema de decaimento do núcleo de prova $^{140}\text{La}(^{140}\text{Ce})$	53
6.10	Sistema pneumático para irradiação de amostras na estação 4 do reator nuclear de pesquisa IEA-R1 do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/CNEN – SP.....	54
6.11	Espectros da radiação gama, medidas com um detector de Ge hiper puro, dos compostos LaMn_2Si_2 e LaMn_2Ge_2 , ativados no IEA-R1, realizados após um tempo da irradiação de 1, 24 e 72 horas.....	56
6.12	Esquema de um magnetômetro VSM.....	57
7.1	Espectro de perturbação obtido pela espectroscopia PAC utilizando o núcleo de prova ^{111}In (^{111}Cd) no composto LaMn_2Si_2 para a temperatura ambiente (295 K). As linhas sólidas (azul) são o ajuste da função teórica e bolas abertas são os dados experimentais.....	60
7.2	Espectro de perturbação obtido pela espectroscopia PAC para $\text{LaMn}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)$	

	$x)_\text{Ge}_x)_2$ com o núcleo de prova ^{111}Cd . As linhas sólidas (azul) são o ajuste da função teórica e bolas abertas são os dados experimentais. Medições realizadas a temperatura ambiente.....	61
7.3	Espectro de perturbação para LaMn_2Si_2 com o núcleo de prova ^{111}Cd em várias temperaturas utilizando a espectroscopia PAC. As linhas sólidas são o ajuste da função teórica para os dados experimentais.....	63
7.4	Espectro de perturbação para $\text{LaMn}_2(\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2})_2$ com o núcleo de prova ^{111}Cd em várias temperaturas utilizando a espectroscopia PAC. As linhas sólidas o ajuste da função teórica para os dados experimentais.....	64
7.5	Espectro de perturbação para $\text{LaMn}_2(\text{Si}_{0.6}\text{Ge}_{0.4})_2$ com o núcleo de prova ^{111}Cd em várias temperaturas utilizando a espectroscopia PAC. As linhas sólidas o ajuste da função teórica para os dados experimentais.....	65
7.6	Espectro de perturbação para $\text{LaMn}_2(\text{Si}_{0.4}\text{Ge}_{0.6})_2$ com o núcleo de prova ^{111}Cd em várias temperaturas utilizando a espectroscopia PAC. As linhas sólidas são o ajuste da função teórica para os dados experimentais.....	66
7.7	Espectro de perturbação para $\text{LaMn}_2(\text{Si}_{0.2}\text{Ge}_{0.8})_2$ com o núcleo de prova ^{111}Cd em várias temperaturas utilizando a espectroscopia PAC. As linhas sólidas são o ajuste da função teórica para os dados experimentais.....	67
7.8	Espectro de perturbação para LaMn_2Ge_2 com o núcleo de prova ^{111}Cd em várias temperaturas utilizando a espectroscopia PAC. As linhas sólidas são o ajuste da função teórica para os dados experimentais.....	68
7.9	Dependência da frequência hiperfino magnético (ν_M) com a temperatura no sitio do Mn utilizando a espectroscopia PAC com o núcleo de prova ^{111}Cd em $\text{LaMn}(\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x)_2$	69
7.10	Espectro de perturbação utilizando a espectroscopia PAC para o núcleo de prova ^{140}Ce na temperatura ambiente. As linhas sólidas são o ajuste da função teórica para os dados experimentais. Para as amostras $\text{LaMn}_2(\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x)_2$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.8, 1$).....	70
7.11	Espectro de perturbação obtido pela espectroscopia PAC para o núcleo de prova ^{140}Ce em várias temperaturas. As linhas sólidas são o ajuste da	

função teórica para os dados experimentais.....	71
7.12 Espectro de perturbação obtido com a espectroscopia PAC para o núcleo de prova ^{140}Ce em várias temperaturas. As linhas sólidas o ajuste da função teórica para os dados experimentais.....	72
7.13 Espectro de perturbação obtido a partir da espectroscopia PAC para o núcleo de prova ^{140}Ce em várias temperaturas. As linhas sólidas são o ajuste da função teórica para os dados experimentais.....	73
7.14 Espectro de perturbação obtido a partir da espectroscopia PAC para o núcleo de prova ^{140}Ce em várias temperaturas. As linhas sólidas são o ajuste da função teórica para os dados experimentais.....	74
7.15 Espectro de perturbação obtido a partir da espectroscopia PAC para o núcleo de prova ^{140}Ce em várias temperaturas. As linhas sólidas são o ajuste da função teórica para os dados experimentais.....	75
7.16 Dependência frequência hiperfino magnético (ν_M) com a temperatura no sitio do Mn utilizando a espectroscopia PAC com o núcleo de prova ^{140}Ce em $\text{LaMn}(\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x)_2$	76
7.17 Gráfico da magnetização em função da temperatura para a série de compostos $\text{LaMn}_2(\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x)_2$ ($x = 0.2, 0.4, 0.8, 1$). Medidas realizadas em campo magnético de 1 kOe.....	77
7.18 Curva da histerese magnética á 300 K para a série de compostos $\text{LaMn}_2(\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x)_2$ ($x = 0.2, 0.4, 0.8, 1$).....	78
7.19 Curva da densidade de estados (DOS) em função da energia para os compostos LaMn_2Si_2 (a) e LaMn_2Ge_2 (b). São mostrados os estados s, p, d, dos átomos de La, Mn, Si e Ge. (c) DOS do estado d do átomo de Mn. A curva pontilhada traçada na energia zero representa o nível de Fermi.....	79
7.20 Curva do DOS em função da energia para os compostos LaMn_2Si_2 e LaMn_2Ge_2 . (A) São mostrados os estados dz^2 , dxy , dx^2-y^2 e $dxz+dyz$ do átomo de Mn. (B) DOS dos compostos com a impureza de Ce dos estados d do Mn e f do Ce. A curva pontilhada traçada na energia zero representa o nível de Fermi.....	80

7.21	Espectro de perturbação obtido a partir da espectroscopia PAC para PrMn_2Ge_2 com o núcleo de prova ^{111}Cd em várias temperaturas. As linhas sólidas são o ajuste da função teórica para os dados experimentais.....	81
7.22	Frequência hiperfina magnética em função da temperatura obtida com a espectroscopia PAC para o composto PrMn_2Ge_2 utilizando o núcleo de prova ^{111}Cd	82
7.23	Espectro de perturbação obtido a partir da espectroscopia PAC da amostra de PrMn_2Ge_2 com o núcleo de prova ^{140}Ce em várias temperaturas. As linhas sólidas representam o ajuste da função teórica com os dados experimentais.....	83
7.24	Frequência hiperfina magnética em função da temperatura obtida a partir das medições de espectroscopia PAC para a amostra de PrMn_2Ge_2 com o núcleo de prova ^{140}Ce em várias temperaturas.....	84
7.25	Magnetização em função da temperatura para a série de compostos PrMn_2Ge_2 . Medidas realizadas em campo magnético de $H = 100$ Oe.....	85
7.26	Medida de susceptibilidade AC, mostrando a parte real (χ') e a parte imaginária (χ''), em função da temperatura para o composto PrMn_2Ge_2 com campo de $H = 1$ Oe.....	86
7.27	Espectro de perturbação obtida da espectroscopia PAC para NdMn_2Ge_2 com o núcleo de prova ^{111}Cd em várias temperaturas. As linhas sólidas são o ajuste da função teórica para os dados experimentais.....	87
7.28	Frequência hiperfina magnética em função da temperatura para o composto PrMn_2Ge_2 com o núcleo de prova ^{111}Cd obtida a partir da espectroscopia PAC.....	88
7.29	Espectro de perturbação obtido a partir da espectroscopia PAC para NdMn_2Ge_2 com o núcleo de prova ^{140}Ce em várias temperaturas. As linhas sólidas o ajuste da função teórica para os dados experimentais.....	89
7.30	Frequência hiperfino magnético em função da temperatura para NdMn_2Ge_2 medida com o núcleo de prova ^{140}Ce	90
7.31	Medida de magnetização em função da temperatura para o composto	

	NdMn ₂ Ge ₂ com campo de H = 100 Oe.....	91
7.32	Medida de susceptibilidade AC em função da temperatura para o composto NdMn ₂ Ge ₂ com campo de H = 1 Oe.....	92
8.1	(a) Variação dos parâmetros de rede a e c, v, d _{Mn-Mn} , como função da concentração x. (b) Observa-se, da direita para a esquerda, um aumento e deslocamento do pico (110) de todos os compostos conforme se aumenta a quantidade do átomo de Ge. Os dados de difração de raio X foram obtidos a temperatura ambiente.....	94
8.2	Variação dos parâmetros de rede v, d _{Mn-Mn} , como função do composto.....	95
8.3	Dependência da temperatura com o campo hiperfino magnético (B _{hf}) no sitio do Mn utilizando o núcleo de prova ¹¹¹ Cd em LaMn(Si _(1-x) Ge _x) ₂ . As linhas sólidas representam o ajuste para a função de Brillouin com J _{Mn} = 3/2. Linhas vermelhas para a fase ferromagnética e linhas azuis para a fase antiferromagnética.....	96
8.4	Dependência da temperatura com o campo hiperfino magnético (B _{hf}) no sitio do Mn utilizando o núcleo de prova ¹¹¹ Cd em LaMn(Si _(1-x) Ge _x) ₂ . Abaixo do gráfico são apresentadas as estruturas cristalinas correspondentes a cada fase magnética mostrada no gráfico.....	98
8.5	Vizinhança ao redor do núcleo de prova que substitui a posição de Mn no plano para uma configuração: (a) ferromagnética Fmc (LaMn ₂ Si ₂) similar ao conical Fmi de LaMn ₂ Ge ₂ e (b) Antiferromagnética AFi para ambos os compostos X=Si, Ge.....	99
8.6	Dependência da temperatura com o campo hiperfino magnético (B _{hf}) no sitio do átomo de La utilizando o núcleo de prova ¹⁴⁰ Ce em LaMn ₂ Si ₂ . O gráfico do lado esquerdo mostra o ajuste com a função de Brillouin J _{Mn} = 5/2 (linha contínua preta). O gráfico a direita mostra o ajuste a lei do expoente crítico (linha em vermelho).....	100
8.7	Dependência da temperatura com o campo hiperfino magnético (B _{hf}) no sitio do átomo de La utilizando o núcleo de prova ¹⁴⁰ Ce em LaMn ₂ (Si _{0,8} Ge _{0,2}) ₂ . O gráfico do lado esquerdo mostra a curva completa do B _{hf} em função da temperatura. O gráfico a direita mostra o ajuste a lei do expoente crítico (linha em vermelho).....	101

8.8	Dependência da temperatura com o campo hiperfino magnético (B_{hf}) no sitio do átomo de La utilizando o núcleo de prova ^{140}Ce em $\text{LaMn}_2(\text{Si}_{0,2}\text{Ge}_{0,8})_2$. O gráfico do lado esquerdo mostra a curva completa do B_{hf} em função da temperatura. O gráfico a direita mostra o ajuste a lei do expoente crítico (linha em vermelho).....	102
8.9	Dependência da temperatura com o campo hiperfino magnético (B_{hf}) no sitio do átomo de La utilizando o núcleo de prova ^{140}Ce em LaMn_2Ge_2 . O gráfico do lado esquerdo mostra a curva completa do B_{hf} em função da temperatura. O gráfico a direita mostra o ajuste a lei do expoente crítico (linha em vermelho).....	103
8.10	Estruturas magnéticas ao redor da impureza Ce do tipo Fmi (a) correspondente ao LaMn_2Ge_2 , (b) corresponde á estrutura Fmc correspondente ao LaMn_2Si_2 e (c) Correspondente á estrutura antiferromagnética (AFI) correspondente a ambos compostos.....	104
8.10	Campo hiperfino magnético em função da temperatura a partir de medições PAC com o núcleo de prova ^{140}Ce para a série das amostras $\text{LaMn}_2(\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x)_2$	106
8.11	Campo hiperfino magnético em função da temperatura a partir de medições PAC com o núcleo de prova ^{140}Ce para a série das amostras $\text{LaMn}(\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x)_2$. Do lado direito da figura é mostrada a estrutura cristalina da fase antiferromagnética, acima de 320 K.....	105
8.12	Na escala da esquerda do gráfico pode ser visto o comportamento da temperatura de Curie (T_C obtido das medições com o núcleo de prova ^{140}Ce) e na escala da direita é mostrada a temperatura de Néel (T_N obtido das medições com o núcleo de prova ^{111}Cd), ambas em função da concentração de Ge.....	107
8.13	A figura apresenta as seguintes medidas: Curva de magnetização em função da temperatura realizada na faixa de temperatura de 220 – 480 K. Campo hiperfino magnético em função da temperatura para uma faixa de 15 – 480 K para a posição do átomo de Mn ocupada pelo núcleo de prova ^{111}Cd . (Inset, medidas de suscetibilidade magnéticas com campo de 32	

	kOe).....	108
8.14	Na parte de cima, curva do derivativo da magnetização para a série de compostos $\text{LaMn}_2(\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x)_2$ ($x = 0.2, 0.4, 0.8, 1$). E na parte de baixo, curva do campo hiperfino magnético, com o núcleo de prova ^{140}Ce , em função da temperatura.....	109
8.15	Campo hiperfino magnético e temperatura de Curie obtidos das medições PAC com o núcleo de prova ^{140}Ce , momento efetivo de manganês em função da distância mais próxima entre os átomos de Mn ($d_{\text{Mn-Mn}}$).....	111
8.16	(I) Campo hiperfino magnético em função da temperatura para PrMn_2Ge_2 com o núcleo de prova ^{111}Cd . As linhas sólidas representam o ajuste para a função de Brillouin com $J_{\text{Mn}} = 3/2$. Linhas vermelhas para a fase ferromagnética e linhas azuis para a fase antiferromagnética. (II) Estrutura magnética de PrMn_2Ge_2 . (a) ferromagnética Fmc, similar a de LaMn_2Si_2 , em $T = 295$ K, (b) ferromagnética conical Fmi, similar a de LaMn_2Ge_2 , $T = 142$ K, (c) Alinhamento dos spins da rede do Pr, $T = 40$ K, (d) Antiferromagnética AFl abaixo de $T_N = 400,3$ K.....	113
8.17	A figura apresenta as seguintes medidas para a amostra de PrMn_2Ge_2 : Curva de magnetização em função da temperatura. Campo hiperfino magnético em função da temperatura para a posição do átomo de Mn ocupada pelo núcleo de prova ^{111}Cd	115
8.18	Campo hiperfino magnético (B_{hf}) em função da temperatura obtido a partir das medições PAC com o núcleo de prova ^{140}Ce diluído na amostra de PrMn_2Ge_2	116
8.19	Medição de susceptibilidade AC em função da temperatura com campo de $H = 1$ Oe. χ' descreve a parte real, χ'' descreve a parte imaginária. E medição PAC com o núcleo de prova ^{140}Ce para o composto PrMn_2Ge_2	117
8.20	(I) Campo hiperfino magnético em função da temperatura para NdMn_2Ge_2 com o núcleo de prova ^{111}Cd . As linhas sólidas representam o ajuste para a função de Brillouin com $J_{\text{Mn}} = 3/2$. Linhas vermelhas para a fase ferromagnética e linhas azuis para a fase antiferromagnética. (II) Estrutura magnética de NdMn_2Ge_2 . (a) ferromagnética Fmc em $T = 295$ K, (b) ferromagnética conical Fmi $T = 250$ K, (c) Alinhamento dos spins da rede do Nd, $T = 100$ K, (d) Antiferromagnética AFl abaixo de $T_N = 420$ K.....	118
8.21	A figura apresenta as seguintes medidas: Curva de magnetização em	

função da temperatura. Campo hiperfino magnético em função da temperatura para uma faixa de 15 – 480 K para a posição do átomo de Mn ocupada pelo núcleo de prova ^{111}Cd para a amostra de NdMn_2Ge_2 [59].....	120
8.22 Campo hiperfino magnético (B_{hf}) em função da temperatura obtido a partir das medições CAP com o núcleo de prova ^{140}Ce diluído na amostra de NdMn_2Ge_2	121
8.23 Medição de susceptibilidade magnética em função da temperatura com campo de $H = 1$ Oe e medição PAC com o núcleo de prova ^{140}Ce para o composto NdMn_2Ge_2	122
8.24 Campo hiperfino magnético (B_{hf}) em função da temperatura obtido a partir das medições CAP com o núcleo de prova ^{111}Cd para as amostras de PrMn_2Ge_2 , NdMn_2Ge_2 , LaMn_2Ge_2 , LaMn_2Si_2	123
8.25 Campo hiperfino magnético (B_{hf}) em função da temperatura obtido a partir das medições CAP com o núcleo de prova ^{140}Ce para as amostras de PrMn_2Ge_2 , NdMn_2Ge_2 , CeMn_2Ge_2 , LaMn_2Ge_2 , LaMn_2Si_2	125
8.26 Inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura para a amostra de NdMn_2Ge_2 . Em azul a curva do ajuste da lei de Curie-Weiss para o átomo de Mn.....	127
8.27 Inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura para a amostra de NdMn_2Ge_2 . Em azul a curva do ajuste da lei de Curie-Weiss para o átomo de Mn.....	127

Lista de Tabelas

2.1	Temperatura de Curie (T_C), Temperatura de Néel (T_N), Temperatura de Curie do ordenamento da terra rara (T_{Ct}), Momento efetivo (μ_{eff}) e Momento magnético do manganês (μ_{Mn}).....	6
6.1	Ponto de ebulição dos elementos utilizados para a confecção das amostras.....	41
6.2	Dados experimentais dos parâmetros de rede a, b e c e valores desses parâmetros extraídos da literatura para x = 0, 1, bem como o volume “ v_c ” da célula convencional, a $d_{\text{Mn-Mn}}$, $d_{\text{La-Mn}}$ e o Fator de Perfil (R_p).....	45
6.3	Característica dos elementos contido nos compostos.....	55
7.1	Valores das frequências magnéticas e quadrupolar, delta δ e η para os sítios 1 e 2, obtidos a partir da técnica de espectroscopia PAC com o núcleo de prova ^{111}Cd . Dados das medições realizadas a temperatura ambiente.....	62
7.2	Valor da frequência hiperfina magnéticas (ν_M) e as temperaturas correspondentes.....	91
8.1	Valores apresentados do ajuste da função de Brillouin para campo hiperfino magnético (B_{hf}), temperatura de Néel (T_N) e temperatura de Curie (T_C).....	98
8.2	Valores apresentados para campo hiperfino magnético (B_{hf}), temperatura de Curie (T_C) e coeficiente β	104
8.3	Ângulo entre Mn – X – Mn (X = Si, Ge) para os compostos estudados.....	107
8.4	Temperatura de Curie (T_C) e momento efetivo, obtidos a partir das medições de magnetização.....	111
8.5	Dados do B_{hf} e T_N extraídos da análise das medições CAP com o núcleo de prova ^{111}Cd	124
8.6	Dados do B_{hf} em 15 K e T_N extraídos da análise das medições CAP com o núcleo de prova ^{140}Ce	126
8.7	Dados da T_C extraídos da análise das medições CAP com o núcleo de prova ^{140}Ce e da análise das medias de magnetização, μ_{ef} (μ_B) extraídos da análise de magnetização.....	129

Capítulo 1

Introdução

Nas últimas décadas tem-se observado um grande crescimento tecnológico, principalmente associado a materiais magnéticos. Tais materiais podem ser utilizados em diversas aplicações, tais como, para o armazenamento de dados, levando a um desenvolvimento de dispositivos de memórias flash, utilizadas em câmeras fotográficas digitais, tocadores de MP3, como o ipod, notebooks, etc. Por exemplo, na computação quântica as informações podem ser armazenadas no núcleo do átomo e acessadas por meio de interações hiperfinas [1]. Portanto, é imprescindível conhecer as interações hiperfinas magnéticas em sistemas onde um núcleo é uma impureza em uma matriz magnética. Ou até mesmo em áreas da biomedicina, como por exemplo, os materiais nanoestruturados magnéticos para a utilização em exames ou terapias médicas. Assim, se tem grande interesse no desenvolvimento de novos materiais nos quais suas propriedades físicas possam ser controladas. Neste cenário, se torna importante a investigação da origem do magnetismo nos materiais.

A origem do magnetismo depende do tipo do material que está sendo investigado, sendo que, pode ser originado no acoplamento dos momentos magnéticos localizados (devido a elétrons que pertencem a um átomo particular), como é, por exemplo, o caso de isolantes, ou por momentos magnéticos itinerantes (associados com elétrons de condução), como nos metais de transição ou compostos intermetálicos. O momento magnético localizado em metais foi primeiramente observado no início de 1960, por medidas de susceptibilidade com átomos de Fe em metais do tipo $4d$ [2,3] e, sendo descrito teoricamente por Anderson, que enfatizou a natureza desses momentos considerando uma ressonância localizada na impureza de Fe [4].

Visto que medições do campo hiperfino magnético (B_{hf}) com impurezas altamente diluídas em metais era uma ferramenta importante para o estudo de momentos magnéticos localizados, começou a serem realizados muitos experimentos com impurezas em ambientes magnéticos de elementos metálicos, utilizando diferentes técnicas hiperfinas, tais como, espectroscopia Mossbauer e espectroscopia PAC, e o comportamento das curvas do campo hiperfino magnético e, função da temperatura passou a ser analisado, e propriedades físicas dos materiais puderam ser verificadas [5].

Em alguns dos casos, foi encontrado um comportamento do B_{hf} que desvia da curva padrão de Brillouin, então, uma primeira explicação foi dada por Jaccarino et al. [6], envolvendo um momento magnético localizado nos íons do Mn (impureza), o qual é orientado pela interação de troca da matriz de Fe (“host”). Esse campo de troca é dimensionado para a magnetização reduzida do Fe, por um parâmetro, o qual propõe que a intensidade da interação de troca “host”-impureza é diferente da interação “host-host”. Alguma modificação ao modelo proposto por Jaccarino tem sido adicionadas para levar em conta a contribuição ao B_{hf} dos elétrons de condução, de forma a usar esse modelo com impurezas de terra rara e “host” [5, 7, 8, 9].

Outro modelo foi proposto por Campbell [10], para explicar esse comportamento anômalo do B_{hf} , em impurezas de elementos do tipo d contidas em matrizes ferromagnéticas de elemento do tipo d . O modelo é baseado na dispersão de elétrons de condução nos sítios das impurezas, os quais são representados por uma ressonância tipo d restrita, situada próxima ao nível de Fermi e, portanto, espera-se que tenha um momento magnético. Essa ressonância localizada é particularmente sensível a estrutura eletrônica da matriz e, a qual pode, portanto, mudar nitidamente com a variação da temperatura [5].

Recentemente, Cabrera-Pasca, et. al. [5], em medidas CAP com o núcleo de prova ^{140}Ce diluído em compostos de RRh_2Si_2 , observou esse comportamento anômalo no composto de GdRh_2Si_2 e propôs uma extensão ao modelo de Jaccarino et al. [6], baseado na teoria do campo molecular, e modificou para aplicar nos casos de impurezas de Ce em compostos de terra raras magnéticos [5, 7, 8], podendo ser usado para descrever quantitativamente o comportamento da dependência com a temperatura do campo hiperfino magnético.

Uma variedade de compostos baseados em terras raras permite identificar novos fenômenos, tais como descritos anteriormente. Entre esses compostos, os compostos ternários RT_2X_2 tem demonstrado possuir propriedades físicas interessantes para a utilização tecnológicas. Propriedades tais como, supercondutividade, sistemas de férmions pesados, efeitos de valência variável, etc [11].

As propriedades magnéticas de RT_2X_2 especialmente que contém Mn, são interessantes, pois os compostos RMn_2X_2 possuem um ordenamento magnético que surge na sub-rede do Mn para temperaturas relativamente elevadas. As características da estrutura desses cristais e as interações de troca são propícias para a transição de fase

magnética espontânea em muitos desses compostos, e muitas dessas transições ainda não foram devidamente explicadas. As transições de fase também foram pouco estudadas, assim como as propriedades magneto elásticas [12].

Dessa forma, foi realizada uma investigação dos campos hiperfinos nos compostos RMn_2Si_2 e RMn_2Ge_2 ($\text{R} = \text{La}, \text{Nd}$ e Pr) utilizando ^{140}Ce e ^{111}Cd como núcleos de prova. Os objetivos principais desta investigação são o estudo dos fenômenos magnéticos no material e também para entender o comportamento da interação do elétron $4f$ do ^{140}Ce dentro da matriz magnética, representada pelos compostos estudados. A principal técnica utilizada para tal estudo foi a espectroscopia de correlação angular gama-gama perturbada (CAP).

As técnicas de interações hiperfinas são ideais para o estudo das origens das características físicas locais em sólidos, por fornecerem informações microscópicas sobre o ambiente local de um determinado sítio atômico do material. Em especial, a técnica de correlação angular gama-gama perturbada é adequada para tais estudos por permitir o estudo sistemático de uma serie de compostos, através da substituição de um ou mais elementos em sua composição, para isso, podendo utilizar diferentes núcleos de prova e fornecer informações precisas sobre os campos hiperfinos e a simetria local ao redor do núcleo de prova, ordem magnética, ligações químicas e transição de fase.

Assim, utilizamos os núcleos de prova $^{140}\text{La}(^{140}\text{Ce})$ e $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$ para medir campos hiperfinos magnéticos nas diferentes posições cristalográficas de algumas das amostras. O uso do $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$ permitiu caracterizar as propriedades estruturais através das informações dos parâmetros hiperfinos tais como GCE e o parâmetro de assimetria. O estudo com o núcleo de prova $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$ é importante para a caracterização das fases magnéticas, já que esses compostos apresentam transições de fase ferromagnéticas e antiferromagnéticas, e também para a determinação, com precisão, da temperatura de Néel, já que na literatura é apresentada uma faixa de temperatura para essa transição. Com este núcleo de prova, poderá ser realizada também, a caracterização do campo magnético do composto no sítio do Mn e a verificação do gradiente de campo elétrico com a transição da fase magnética.

Já o núcleo de prova $^{140}\text{La}(^{140}\text{Ce})$ é conveniente para medidas PAC em compostos que contenham terra rara, o qual pode ser utilizado para investigar o magnetismo local nos sítios de terra rara. Entre muitos elementos de terra rara, os átomos de cério são responsáveis por interessantes fenômenos físicos, tais como,

supercondutividade, efeito Kondo, surpreendentes comportamentos magnéticos e de estado de valência intermediário, os quais são unicamente devido ao seu único elétron $4f$ com energia muito próxima ao nível de Fermi, fazendo com que o íon de Ce fique muito sensível no ambiente químico. Os íons de Ce podem existir em dois estados de valência, um deles é Ce^{3+} onde somente um elétron $4f$ resta e conseqüentemente um momento de spin localizado é encontrado em tais íons. Esses íons também criam uma contribuição própria ao campo magnético hiperfino. O outro estado de valência é Ce^{4+} com a configuração eletrônica do xenônio e, entretanto, não apresenta o elétron $4f$, e como conseqüência não contribui para o B_{hf} . O Ce é também conhecido por apresentar configuração de valência intermediária em muitos compostos. A configuração dos spins $4f$ no Ce^{3+} ou em configuração de valência intermediária de íons de Ce de núcleo de prova ^{140}Ce podem, entretanto contribuir ao B_{hf} e interferir com as medidas de B_{hf} em átomos da matriz magnético. No caso do núcleo de prova $^{140}La \rightarrow ^{140}Ce$, outro fenômeno interessante que pode ser analisado é como se dá a interação entre os momentos magnéticos da matriz (“host”) com os momentos magnéticos localizados deste núcleo de prova nos diferentes compostos investigados. Uma vez que, o íon Ce^{3+} possui apenas um elétron na camada $4f$, e, portanto, possui um momento magnético localizado que contribui para o campo hiperfino total.

As amostras foram confeccionadas no próprio laboratório de interações hiperfinas do IPEN. Foram realizadas medições para a caracterização estrutural utilizando a técnica de difração de raios – x, caracterização magnética através de medições de magnetização e espectrometria da radiação gama. Além de um estudo complementar por cálculos de primeiros princípios.

Capítulo 2

Compostos ternários RMn₂X₂ (R = terra rara, X = Si, Ge)

Compostos intermetálicos do tipo RMn₂X₂ onde R é uma terra rara e X é um elemento *s-p*, tais como, Si, Ge, se cristalizam na estrutura tetragonal de corpo centrado do tipo ThCr₂Si₂ e grupo especial *I*₄/*mmm* (figura 2.1). Sendo que, a terra rara ocupa a posição 2*a* (0, 0, 0), os átomos de Mn ocupam a posição 4*d* (0, 1/2, 1/4) formando uma sub-rede tetragonal simples, e os átomos X ocupam a posição 4*e* (0, 0, z). Em estudos de ressonância magnética verificou-se que, cristalograficamente, sua estrutura se repete ao longo do eixo *c* na sequencia R-Ge(Si)-Mn-Ge(Si), sendo que, o espaçamento entre dois planos consecutivos de Mn é *c*/2 e a menor distância entre Mn-Mn é *a*/√2 [13]. Também pode-se verificar pela figura 2.1 que a distância La-Mn seria

$$d_{La-Mn} = \sqrt{\left(\frac{c}{4}\right)^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2}.$$

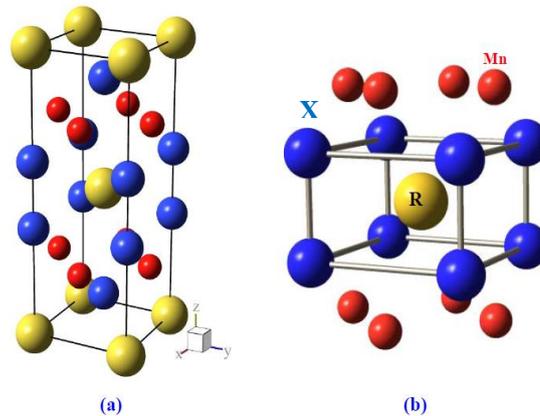


Figura 2.1. (a) Estrutura cristalina tetragonal do tipo ThCr₂Si₂ (grupo espacial *I*₄/*mmm*) e (b) ambiente do sitio da terra rara.

Esses compostos têm sido investigados nas últimas décadas por diferentes técnicas, tais como, cálculos de primeiros princípios, medidas de magnetização e susceptibilidade magnética, resistividade, estudos de Mossbauer, difração de nêutrons, mostrando uma rica variedade de efeitos interessantes, propriedades de magnetorresistência gigante, transições metamagnéticas (transição abrupta dos spins) e diferentes estados fundamentais magnéticos [13, 14, 15, 16, 17]. Pode ser verificado que

a rede do átomo de Mn é ordenada antiferromagneticamente em altas temperaturas e a baixas temperaturas passa por uma transição magnética, sendo reordenada de forma ferromagnética. Levando em conta os compostos estudados neste trabalho, especificamente, PrMn_2Ge_2 e NdMn_2Ge_2 , apresentam também uma transição magnética adicional correspondente ao ordenamento ferromagnético dos spins da rede da terra rara [18]. As transições de fase antiferromagnéticas, ferromagnéticas e outras características dos compostos que serão estudados neste trabalho são apresentados na tabela 2.1.

Tabela 2.1. Temperatura de Curie (T_C), Temperatura de Néel (T_N), Temperatura de Curie do ordenamento da terra rara (T_{Ct}), Momento efetivo (μ_{eff}) e Momento magnético do manganês (μ_{Mn}).

Composto	T_C (K)	T_N (K)	T_{Ct} (K)	μ_{eff} (μ_B)	μ_{Mn} (μ_B)	Ref.
LaMn_2Si_2	310	470	----	3.10	2.43	11, 12
LaMn_2Ge_2	325	415	----	3.39	3.03	11, 12
PrMn_2Ge_2	330	415	40	6.1	3.5	10
NdMn_2Ge_2	336	415	40, 100	6.0	3.4	10

Investigações por difração de nêutrons realizadas por Venturini G. et. al. [17] caracterizaram um comportamento ferromagnético ao redor de 310 K para LaMn_2Si_2 e 325 K para LaMn_2Ge_2 , sendo que o ordenamento dos spins do Mn apresentam uma estrutura *Fmc* para o composto com Si e uma estrutura conical *Fmi* para o composto com Ge. Já o comportamento antiferromagnético foi investigado pela técnica de Espectroscopia Mossbauer realizada por Nowik, et. al. [15, 16], sendo observado um ordenamento antiferromagnético, do tipo *AFI*, da rede do Mn com temperatura de Néel (T_N) ao redor de 470 K para LaMn_2Si_2 e 415 K para LaMn_2Ge_2 na direção (001). As estruturas ferromagnéticas e antiferromagnéticas podem ser vistas na figura 2.2.

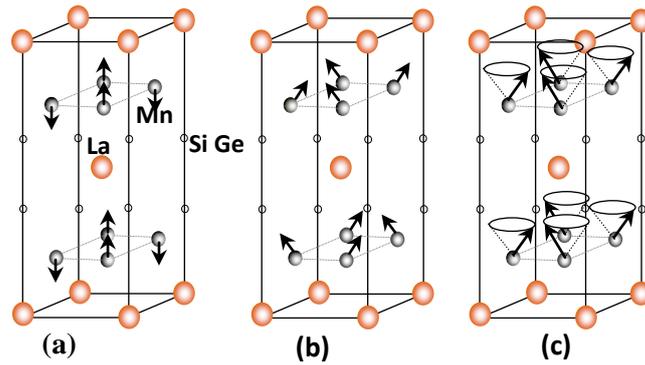


Figura 2.2. Estruturas ferromagnéticas e antiferromagnéticas para os compostos $\text{LaMn}_2\text{Si}_2(\text{Ge}_2)$. (a) é a estrutura antiferromagnética para ambos compostos, (b) é a estrutura ferromagnética para o composto com Si, (c) é a estrutura ferromagnética para o composto com Ge.

Verificou-se que a frequência quadrupolar sofre uma mudança drástica próxima a temperatura de Curie, associada a forte reorientação do spin em relação ao eixo cristalino. Sendo que, em baixas temperaturas, esses compostos apresentam uma estrutura magnética não colinear com os momentos magnéticos do Mn, ordenados em um espiral cônico ao longo do eixo-c. Na série RMn_2X_2 foi descrito que a distância interatômica Mn-Mn, ou seja, $d_{\text{Mn-Mn}}$, define se o composto apresenta estado antiferromagnético ou ferromagnético. Para distâncias maior que $d_{\text{Mn-Mn}} > 2.85\text{\AA}$ irá ocorrer uma interação interplanar ferromagnética, mas se $d_{\text{Mn-Mn}} < 2.85\text{\AA}$ levará a interações interplanares antiferromagnéticas entre os átomos de Mn [14, 17].

Nos sistemas RMn_2Si_2 e RMn_2Ge_2 o momento magnético do Mn e as interações magnéticas dependem principalmente da distância Mn-Mn, sendo que, essa distância varia dependendo do elemento *s-p* (Si e Ge). Para esses sistemas, foram propostos quatro tipos diferentes de interação de troca, (a) interação de troca indireta entre dois íons de Mn através do processo da polarização dos elétrons de condução, (b) “super-exchange” mediada através de Mn-Si(Ge)-Si(Ge)-Mn, (c) interação de troca entre a R e a sub-rede do Mn, (d) interação de troca R-R entre planos diferentes [13, 19, 20]. Além disso, existe também o efeito da hibridização. Com os cálculos de primeiros princípios foi observado que o composto LaMn_2Si_2 apresenta uma maior hibridização Si-Mn quando comparado com o sistema Ge-Mn, isso ocorre devido a menor constante de rede do Si que leva a mais forte hibridização Mn-Mn resultando em um μ_{M} menor na

estrutura LaMn_2Si_2 . Assim, não somente as distâncias Mn-Mn são importantes para a determinação do estado fundamental da configuração magnética, mas também a hibridização ente Mn e Si ou Ge fazem um importante papel [14].

A importância da distância Mn-Mn e o tipo de interação de troca realizada por esses compostos (RMn_2Ge_2 e RMn_2Si_2) também foram discutidos por Sampathkumaran, et. al., que realizou medidas de ressonância magnética com o núcleo de prova ^{139}La , em que supôs uma interação de troca entre dois íons de Mn através do processo da polarização dos elétrons de condução e a super-exchange mediada através Mn-Si-Si-Mn [17].

Carbonari et. al., reportou em suas pesquisas do campo hiperfino magnético em compostos de CeMn_2Si_2 e CeMn_2Ge_2 , pela espectroscopia de correlação angular gama-gama perturbada, um comportamento anômalo ao da função de Brillouin, para o compostos de CeMn_2Ge_2 medido com o núcleo de prova ^{140}Ce . Já o composto CeMn_2Si_2 não pode ser observado seu comportamento com as medidas com o núcleo de prova ^{140}Ce , pelo fato desse composto possuir uma estrutura antiferromagnética, em que, na posição do sítio do núcleo de prova ^{140}Ce os spins do átomo de Mn se cancelam. Com as medidas realizadas com o núcleo de prova ^{111}Cd pode-se observar a fase ferromagnética e antiferromagnética do composto CeMn_2Ge_2 , pois este composto apresenta uma transição magnética, e no caso de CeMn_2Si_2 pode-se definir a temperatura de Néel. O núcleo de prova ^{111}Cd substitui a posição do átomo de Mn na rede cristalina, assim mesmo em fase antiferromagnética pode ser observado o campo hiperfino magnético em função da temperatura. Já o núcleo de prova ^{140}Ce substitui a posição do átomo de Ce na rede cristalina e dessa posição observa-se apenas a fase ferromagnética. O desvio no comportamento de CeMn_2Ge_2 medido com o núcleo de prova ^{140}Ce foi associado a uma contribuição ao campo hiperfino magnético gerada pelo próprio núcleo de prova ^{140}Ce [8].

No caso específico dos compostos PrMn_2Ge_2 e NdMn_2Ge_2 , a baixa temperatura, além do ordenamento dos spins da sub-rede do Mn, ocorre também o alinhamento dos spins da sub-rede do átomo da terra rara. Para o composto com Pr esse alinhamento ocorre ao redor de 40K. Segundo R. Welter, et. al., esse alinhamento fica visível somente com a aplicação de um campo magnético externo. Além de que em 142 K os spins do Mn sofrem um reordenamento passando da estrutura *Fmc* (encontrada a

temperatura ambiente) para a estrutura cônica *Fmi* [18]. As estruturas magnéticas apresentadas por PrMn_2Ge_2 podem ser vistas na figura 2.3.

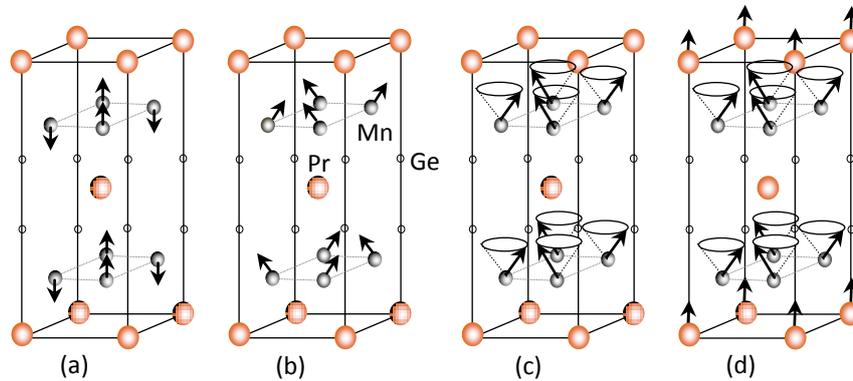


Figura 2.3. Estrutura magnética de PrMn_2Ge_2 . (a) Antiferromagnética *AFI* abaixo de $T_N = 400,3$ K, (b) ferromagnética *Fmc*, similar a de LaMn_2Si_2 , em $T = 295$ K, (c) ferromagnética cônica *Fmi*, similar a de LaMn_2Ge_2 , $T = 142$ K, (d) Alinhamento dos spins da rede do Pr, $T = 40$ K.

Já no caso do composto NdMn_2Ge_2 o ordenamento dos spins do átomo de Nd ocorre abaixo de 100 K. Tanto para o composto com Pr, quanto para o composto com Nd, a estrutura magnética do Mn passa a ser incrementada com o alinhamento ferromagnético dos spins de terra rara. Assim como ocorre no caso de PrMn_2Ge_2 , o composto NdMn_2Ge_2 a temperatura ambiente, apresenta uma estrutura *Fmc* dos spins do Mn, mas abaixo de 250 K os spins sofrem um reordenamento passando da estrutura *Fmc* para a estrutura cônica *Fmi* ficando estabilizada [18]. A figura 2.4 mostra as estruturas magnéticas apresentadas no composto de NdMn_2Ge_2 .

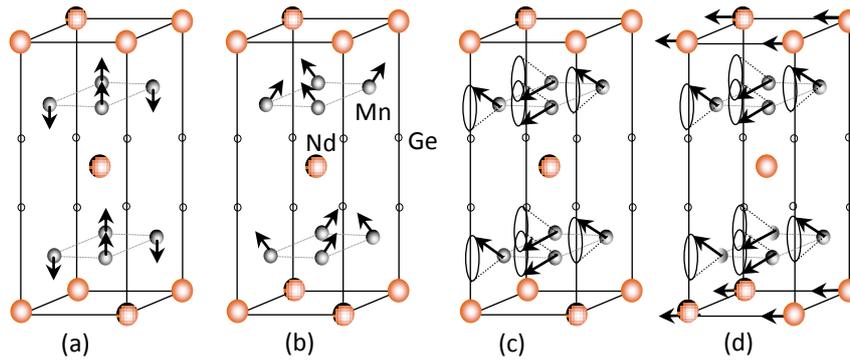


Figura 2.4. Estrutura magnética de NdMn_2Ge_2 . (a) Antiferromagnética AF1 abaixo de $T_N = 420$ K, (b) ferromagnética Fmc em $T = 295$ K, (c) ferromagnética conical Fmi $T = 250$ K, (d) Alinhamento dos spins da rede do Nd, $T = 100$ K.

Capítulo 3

Fundamentos de Magnetismo

Neste trabalho foram estudados compostos que apresentaram quatro comportamentos magnéticos, o paramagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo e o ferrimagnetismo. Esses comportamentos foram estudados, principalmente, através da técnica de espectroscopia de correlação angular gama-gama perturbada (CAP), sendo que, os resultados foram complementados com medições de magnetização e cálculos de primeiros princípios. Os principais comportamentos magnéticos e tipos de interações magnéticas encontradas nos compostos RMn_2X_2 , são apresentadas a seguir.

3.1. Tipos de ordenamento magnético

Existem cinco tipos principais de ordenamento magnético que podem descrever o comportamento de um material, são o diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo e ferrimagnetismo. Nesta sessão serão discutidos, sucintamente, os comportamentos magnéticos observados pelos compostos estudados, e cada um desses ordenamentos magnéticos podem ser vistos esquematicamente na figura 3.1.

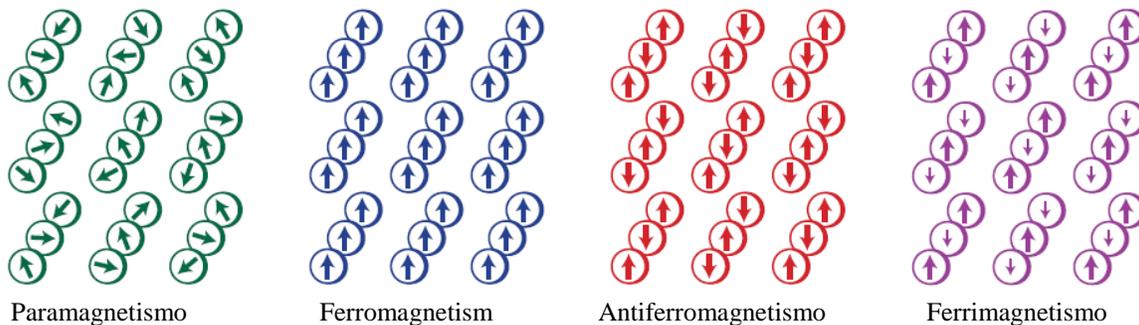


Figura 3.1. Esquema dos tipos principais de interações que ocorrem entre momentos magnéticos dos compostos esquematizando os tipos de magnetismo [21].

O paramagnetismo é um dos tipos fundamentais de magnetismo, sendo que, os outros comportamentos magnéticos, tais como, ferromagnetismo e antiferromagnetismo, podem evoluir a partir desse fenômeno magnético. Em um material paramagnético cada

spin do elétron individual não é afetado por seu vizinho, possuindo uma distribuição aleatória dos momentos magnéticos. Mas os spins de um material paramagnético podem ser alinhados pela aplicação de um campo magnético externo. Esse alinhamento é fraco e dura somente na presença do campo magnético externo. Este comportamento surge como resultado de uma interação entre o campo magnético aplicado e os elétrons desemparelhados em orbitais atômicos [22]. Existe um tipo de paramagnetismo específico que é chamado de paramagnetismo de Pauli, e surge dos momentos magnéticos dos elétrons de condução [23].

O ferromagnetismo é caracterizado por um alinhamento paralelo espontâneo dos momentos magnéticos atômicos, com ordem de longo alcance. Assim, como consequência do alinhamento dos spins dos elétrons resulta em um momento não nulo, no interior de um domínio, e na ausência de um campo externo. Esse alinhamento paralelo dos spins desaparece acima da chamada *temperatura de Curie* (T_C). Acima dessa temperatura, o material ferromagnético não apresenta magnetização espontânea, mas se for aplicado um campo externo, surge uma magnetização não-nula, como no caso um material paramagnético. Já no caso do antiferromagnetismo, os spins magnéticos estão alinhados antiparalelamente, e apresentam uma magnetização resultante zero. Esse alinhamento desaparece acima da chamada *temperatura de Néel* (T_N), ocorrendo uma transição de fase da qual o sistema se torna paramagnético [22, 23].

O ferrimagnetismo é um tipo de magnetismo no qual um material é formado por mais de um íon magnético, possuindo magnitudes diferentes, formando duas redes magnéticas diferentes. Esses íons se orientam, em geral, antiparalelamente, assim pode ser considerado um caso especial de antiferromagnetismo. Mas, a magnetização resultante dessas duas redes é diferente uma em relação a outra, resultando em uma magnetização diferente de zero, se assemelhando a um material ferromagnético. E, semelhantemente aos materiais ferromagnéticos e antiferromagnéticos, acima de uma dada temperatura, esses materiais se tornam paramagnéticos [22, 23].

Em materiais paramagnéticos a dependência da susceptibilidade magnética em função da temperatura é a chamada *Lei de Curie*, essa dependência pode ser encontrada em qualquer temperatura, ou acima de uma certa temperatura de ordem magnética, como em

materiais ferromagnéticos ou antiferromagnéticos, que perdem sua magnetização espontânea acima de uma dada temperatura crítica, e, nesse caso, temos a chamada *Lei de Curie-Weiss*. Já a dependência do campo magnético é descrita pela *função de Brillouin*.

A *Lei de Curie* descreve a dependência da temperatura em função da susceptibilidade magnética (χ), para um material paramagnético que possui íons com elétrons desemparelhados. Susceptibilidade magnética é a medida quantitativa da resposta de um material a um campo magnético aplicado. A definição de susceptibilidade magnética é dada pela equação 3.1, onde M é magnetização, e H é o campo magnético aplicado.

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (3.1)$$

No caso, a *Lei de Curie* será descrita por,

$$\chi_m = \frac{C}{T} \quad (3.2)$$

Onde χ_m é a suscetibilidade magnética molar e C é a constante de Curie. Sendo que, C no caso de sólidos pode ser escrito como,

$$C = \frac{1}{3} \frac{N \mu_B^2 p^2}{V \kappa_B T} \quad (3.3)$$

Onde N é o número de elementos magnéticos em um volume V , μ_B é o magnéton de Bohr, κ_B é a constante de Boltzmann e p pode ser dado por,

$$p = g_J [J(J+1)]^{\frac{1}{2}} \quad (3.4)$$

Onde J é o momento angular total do elemento magnético. E o termo g_J é o fator g de Landé, dado pela equação,

$$g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (3.5)$$

A *função de Brillouin* descreve a magnetização ideal de um paramagneto, mas na pratica essa função é utilizada para determinar o estado de spin de um paramagneto através da variação do campo magnético constante aplicado em função da temperatura. A figura 3.2 mostra um gráfico da função de Brillouin para vários estados de spin magnéticos.

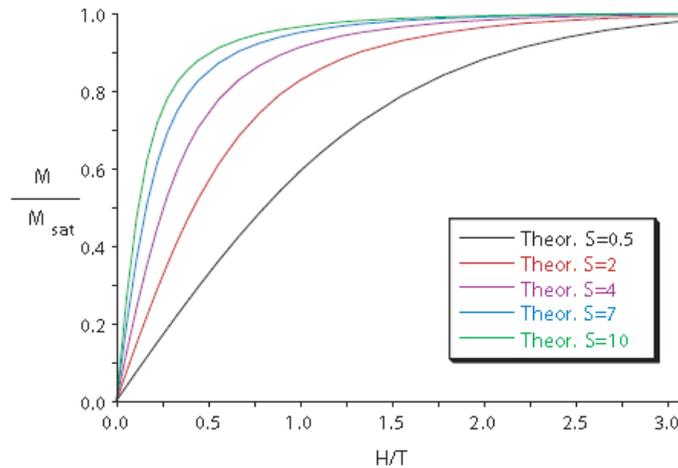


Figura 3.2. Curvas de Brillouin para um paramagneto ideal para os diferentes valores do spin S . Curva da magnetização normalizada pela magnetização na saturação (M/M_{sat}) contra o campo magnético aplicado dividido pela variação da temperatura (H/T) [23].

Dessa forma, a curva da 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 consequente diminuição do campo magnético. 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,

$$\frac{M}{M_s} = B_J(y) \quad (3.6)$$

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

o caso em que $S = J$),

$$B_J(y) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}y\right) - \frac{1}{2J} \coth\frac{y}{2J} \quad (3.7)$$

sendo que $y = \frac{g_J \mu_B JB}{k_B T}$ [23], g_J é o fator de Landé, μ_B é o magnéton de Born, k_B é a constante de Boltzmann e J é o momento angular total.

Para o caso em que os experimentos são realizados com amostras ferromagnéticas, e obtêm-se os valores de B e T das condições experimentais, os valores de $y = \frac{g_J \mu_B JB}{k_B T}$

acabam sendo pequenos e para pequenos argumentos de y , a função de Brillouin pode ser aproximada para $B_J(y) \approx \frac{J+1}{3J}y$. A partir desse resultado também podemos definir a

temperatura de Curie. Lembrando que a magnetização reduzida pode ser expressa como $\frac{M}{M_s} = B_J(y)$, detalhes dessa definição pode ser visto na referencia [23],

$$T_C = \frac{g_J^2 \mu_B^2 n \lambda_m J(J+1)}{3\kappa_B} \quad (3.8)$$

A *lei de Curie-Weiss* foi formulada para explicar o que ocorre quando momentos magnéticos interagem entre si. P. Weiss (1907) formulou uma teoria fenomenológica para explicar o ferromagnetismo, supondo a existência de um campo interno H_w proporcional a magnetização, segunda a equação 3.9,

$$H_w = \lambda M \quad (3.9)$$

Assim, a interação de cada momento magnético atômico com os outros vizinhos é substituída por um campo médio de origem molecular, dado por λM , adicionado ao campo externo aplicado. Para temperaturas altas pode-se substituir o campo externo por este campo total e usar o resultado clássico do paramagnetismo,

$$M = \chi_p(H + \lambda M) = \frac{C(H + \lambda M)}{T} \quad (3.10)$$

Logo para $|\lambda M| \ll H$ muito pequeno, temos a *Lei de Curie-Weiss*,

$$\chi_{cw} = \frac{M}{H} = \frac{C}{(T - C\lambda)} = \frac{C}{(T - \theta_{cw})} \quad (3.11)$$

Sendo $\theta_{cw} = \lambda C$ e a partir daqui é possível determinar a interação de troca J através da equação, $\theta_{cw} = \lambda C = 2zJ C$, onde z é o número de coordenação.

Para $\theta_{cw} > 0$ e $\lambda > 0$ tem-se o comportamento ferromagnético caracterizado pela *Lei de Curie*. E para $\theta_{cw} < 0$ e $\lambda < 0$ tem-se o comportamento antiferromagnético. Qualitativamente essa é a ideia da teoria do campo médio, que supõe a existência de um campo molecular agindo no cristal.

3.2. Interações magnéticas

Em compostos magnéticos os momentos magnéticos interagem entre si resultando em um comportamento coletivo desses momentos, que geralmente se manifesta abaixo de uma temperatura crítica, a partir do aparecimento de acoplamentos magnéticos, tais como, ferromagnetismo e antiferromagnetismo. Em sistemas magnéticos as interações de troca são responsáveis pelo seu comportamento magnético.

Supondo dois átomos (i e j) com spins S_i e S_j e esses átomos sejam adjacentes, o elétron i se move em torno do átomo i e o elétron j em torno do átomo j . Mas esses elétrons, por serem indistinguíveis, podem trocar de posição, e isso gera uma energia de troca dada pela equação,

$$E_{ex} = -2J_{ex}S_i \cdot S_j \quad (3.12)$$

Onde J_{ex} é denominado integral de troca. Se J_{ex} é positivo, a energia de troca é menor para spins paralelos e, portanto os spins tendem a se alinhar paralelamente, gerando o comportamento ferromagnético. Se J_{ex} é negativo, a energia de troca é menor para spins antiparalelos, levando os momentos a se alinharem antiparalelamente resultando em um comportamento antiferromagnético.

Nesse trabalho foram estudados materiais em que a principal fonte do magnetismo vem do elemento manganês, mas para os compostos com o elemento Pr ou Nd, a baixa temperatura, também existe a contribuição da sub-rede magnética desses elementos. Assim, neste tópico serão apresentadas as possíveis interações magnéticas que podem ocorrer nesses materiais. Dessa forma, serão apresentadas a Interação de troca direta, e as interações de troca indiretas, tais como, interação de super troca (*super-exchange*), interação de dupla troca (*Double Exchange*), a troca mediada por portadores do modelo de Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) e a Interação de troca descrita pelo modelo Campbell e Brooks (R-Mn, R-R).

A figura 3.3 apresenta a relação entre esses tipos de interações de troca. Os círculos cheios representam a principal região de aplicação para cada tipo de interação, enquanto os tracejados indicam menos favoráveis para aquele tipo de interação. Em sistemas reais, é possível que várias interações de troca coexistam. A situação mais complicada ocorre em metais de transição $3d$, pois nesses sistemas os elétrons $3d$ são parcialmente delocalizados em relação ao nível de Fermi e parcialmente localizados ao redor dos sítios atômicos, fazendo com que seja possível ocorrer mais de um mecanismo de interação de troca [24].

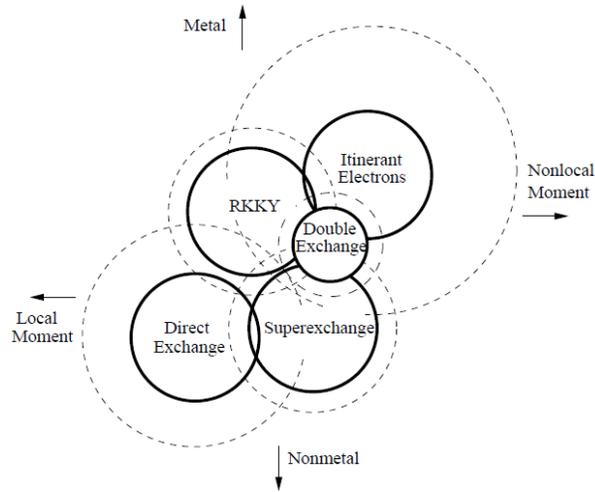


Figura 3.3. Esquema da relação entre os cinco tipos de interação de troca. [24].

3.2.1. Interação de troca direta

A interação de troca direta ocorre entre momentos magnéticos que estejam próximos o suficiente para que ocorra uma sobreposição de suas funções de onda. Resulta em um acoplamento forte, mas de curto alcance e que diminui rapidamente à medida que os íons são separados. De forma geral, para pequenas distâncias, ou seja, distâncias interatômicas a interação ocorre entre spins de elétrons pertencentes ao mesmo íon, ocorrerá um acoplamento antiferromagnético. Já para distâncias maiores, em que a distância é intraatômica irá se tratar de spins de elétrons pertencentes a íons adjacentes ocorrendo um acoplamento ferromagnético. E para grandes distâncias o acoplamento desaparece tornando-se um material paramagnética. Para um sistema com muitos elétrons a troca de energia é dada pelo valor de Hamiltoniano de Heisenberg,

$$H_{ex} = -2 \sum_{i < j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (3.13)$$

Onde J_{ij} é o integral de troca que descreve a ligação entre dois ou mais momentos magnéticos representados pelos operadores de spin S_i e S_j . Dependendo das distâncias interatômicas os valores de J_{ij} podem ter um sinal positivo ou negativo, resultando em um

acoplamento ferromagnético ou antiferromagnético, respectivamente. A figura 3.4 mostra como varia a interação de troca direta em função da distância.

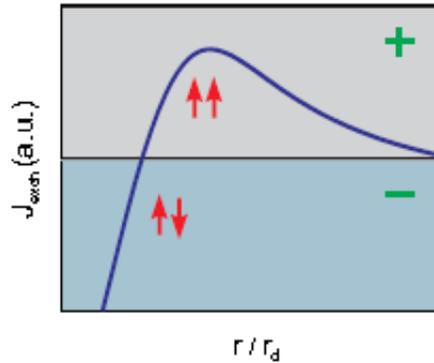


Figura 3.4. Energia da interação de troca direta como função da distância Inter atômica r dividido pelo raio do orbital r_d . Os valores negativos resultam em um acoplamento antiferromagnético e os valores positivos um acoplamento ferromagnético [23].

3.2.2 Interação de super-troca (“super-exchange” Mn-Si(Ge)-Mn)

A interação de super-troca é uma interação indireta que ocorre entre os momentos magnéticos de dois íons magnéticos não adjacentes, assim essa interação é mediada através de um íon não magnético intermediário. Para a maioria dos compostos antiferromagnéticos, a interação de troca direta não é favorável, como é o caso de óxidos antiferromagnéticos que são compostos de metais de transição, mas que estão separados por grandes íons de oxigênio, assim a interação direta entre os orbitais d fica muito improvável e a interação acaba ocorrendo através de um intermediário, que no caso seria um orbital p . Uma forma esquemática para explicar essa interação pode ser vista na figura 3.5. [25]

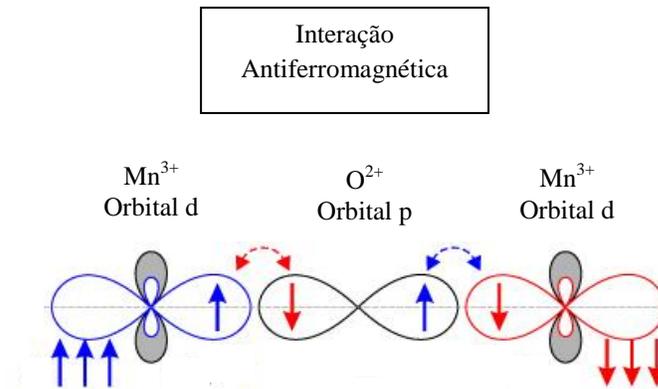


Figura 3.5. Esquema da interação de Super Troca entre os elétrons d intermediados pelo orbital p para o composto MnO .

Para entender a interação de super-troca, pode-se considerar dois orbitais d e um orbital p entre eles, assim pode ocorrer um salto entre o orbital d e o p . Quando os íons magnéticos possuem os spins antiparalelos ocorrem dois saltos consecutivos e pode ser de dois possíveis tipos diferentes, e acaba resultando ou em um orbital p vazio ou em um orbital d vazio. Já no caso em que os spins estão alinhados paralelamente o processo de um segundo salto não ocorre e os orbitais acabam ficando incompletos. A figura 3.6 ilustra esquematicamente esse mecanismo. [25]

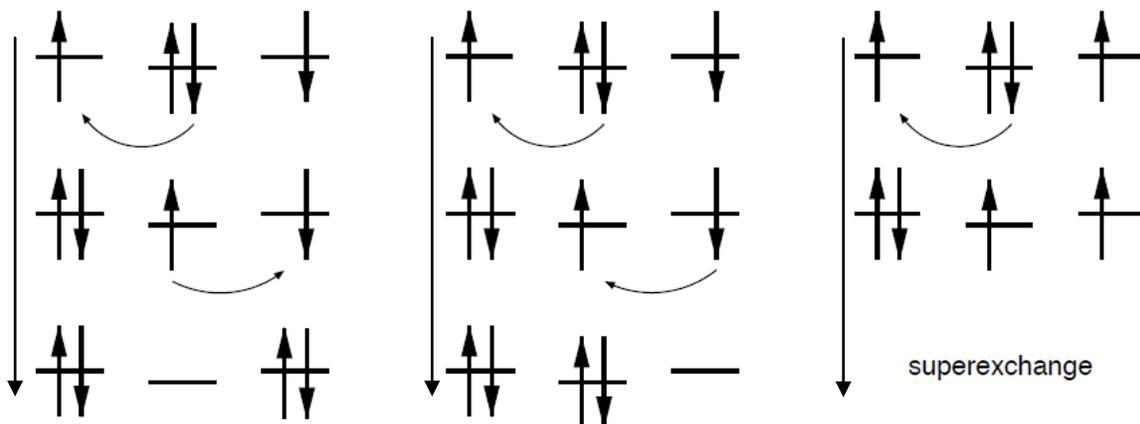


Figura 3.6. Esquema da interação de super troca no caso dos spins dos íons magnéticos estarem alinhados antiparalelamente ou paralelamente.

A interação de super troca depende do grau de hibridização, da ocupação dos orbitais d dos metais de transição e do ângulo de ligação entre os orbitais semi preenchidos. Assim, para o caso específico dos compostos $\text{RMn}_2\text{Si}(\text{Ge})_2$ pode-se observar o esquema da figura 3.7. Nesse esquema pode ser observada como se dá a interação antiferromagnética e ferromagnética. Sendo os elétrons do orbital d do Mn intermediados pelos elétrons do orbital p do Si ou Ge. De acordo com a ocupação dos elétrons e o ângulo de ligação, o acoplamento pode ser do tipo antiferromagnético ou ferromagnético. [25]

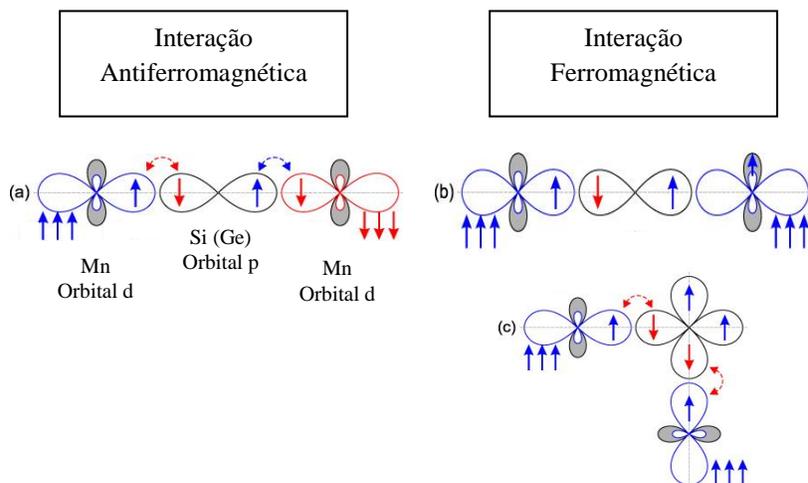


Figura 3.7. Esquema da dependência do ângulo de ligação e da ocupação para a interação de Super Troca entre os elétrons d intermediados pelo orbital p .

No caso em que a interação ocorre em um ângulo de 180° , como mostrado na figura 3.6, seria energeticamente mais favorável uma interação antiferromagnética, já no caso de uma interação perpendicular entre os orbitais semi-preenchidos energeticamente é mais favorável que os spins se acoplem ferromagneticamente.

3.2.3. Interação de dupla troca (“double exchange”)

A interação de dupla troca, foi proposta inicialmente por Clarence Zener [26] para explicar as propriedades do óxido de Mn (LaMnO_3), e em seguida foi reformulada por Anderson e Hasegawa e De Gennes [27]. Essa interação é baseada no acoplamento de íons

magnéticos que possuem diferentes valências, ocorrendo através da transferência de um elétron do íon magnético para o íon central não magnético e simultaneamente para o outro íon magnético de diferente valência.

No mecanismo proposto por Zener a dupla troca envolve a transferência dos elétrons do sítio do Mn^{3+} para o íon central de oxigênio e, simultaneamente, ocorre a transferência de um elétron do íon de oxigênio para o sítio do íon de Mn^{4+} , como pode ser visto na figura 3.8.

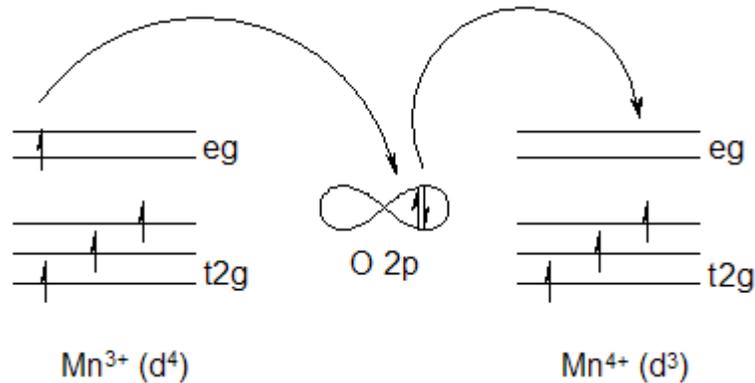


Figura 3.8. Esquema do mecanismo da interação de dupla troca entre os íons Mn^{3+} e Mn^{4+} via átomo de oxigênio proposto por Zener.

Esse mecanismo é similar ao mecanismo de interação de super troca, mas na super troca o acoplamento ferromagnético ou antiferromagnético ocorre entre dois átomos que possuem a mesma valência, diferentemente do caso da dupla troca, que pode ocorrer entre átomos de valências distintas. Mas esse mecanismo é mais favorável se os dois íons de Mn estiverem acoplados ferromagneticamente, pois o spin do elétron que salta não muda de um íon para o outro íon, favorecendo o ordenamento ferromagnético.

3.2.4. Interação de troca indireta pelo mecanismo RKKY (Mn-Mn)

O mecanismo RKKY de interação de troca indireta foi desenvolvido por Ruderman *and* Kittel [28], Kasuya [29] e Yosida [30], sendo que, o nome RKKY é devido à primeira letra dos nomes destes quatro autores. De modo geral, esse mecanismo ocorre em metais onde existem átomos com momentos magnéticos bem localizados, como nas terras raras. Esses átomos polarizam os elétrons da nuvem eletrônica (elétrons de condução) que estão

próximo a eles, os elétrons dessa nuvem levam a informação a outro átomo magnético fazendo com que ele se polarize também. Essa interação é de longo alcance e possui um valor oscilatório com a distância, fazendo com que os spins se alinhem de forma “up” ou “down”, podendo ocorrer uma interação ferromagnética ou antiferromagnética. Essa interação é indireta porque não envolve um acoplamento direto entre os momentos magnéticos. [23, 31].

A 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.

Para o caso específico do íon de Mn os spins da camada *d* estão fortemente acoplados com os elétrons *s* da banda de condução ocorrendo assim o acoplamento, como pode ser visto no mecanismo da figura 3.9.



Figura 3.9. Representação do modelo da interação de toca indireta Mn-Mn. Interação ferromagnética pelo mecanismo de acoplamento RKKY.

A função oscilatória RKKY pode ser dada pela equação,

$$F(x) = \frac{[x \cos(x) - \text{sen}(x)]}{x^4} \quad (3.14)$$

O acoplamento indireto resultante pode ser descrito pela Hamiltoniana,

$$H_{nm} = -j_{nm} \vec{S}_n \cdot \vec{S}_m \quad (3.15)$$

Sendo que, a polarização do spin \vec{S}_n interage com um segundo spin \vec{S}_m deixando-o polarizado [23, 31].

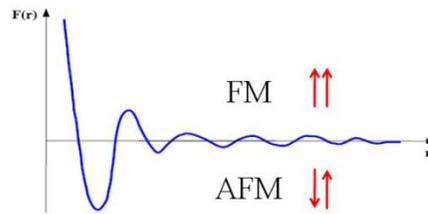


Figura 3.10. Esquema da interação de troca indireta entre íons de Mn via buracos com polarização uniforme dos íons dos portadores (RKKY).

A interação RKKY decai a medida que os momentos se distanciam resultando em uma polarização não uniforme. Essa polarização é repetida todas as vezes que os elétrons de condução passam pelos sítios magnéticos, resultando em um comportamento oscilatório dentro do cristal. Assim, dependendo do sinal de J_{ij} o sistema pode ser ferromagnético para $J_{ij} > 0$ ou antiferromagnético para $J_{ij} < 0$, como pode ser visto na figura 3.10 [23, 31].

3.2.5 Interação de troca pelo modelo Campbell e Brooks (R-Mn, R-R)

Esse é um conceito alternativo que foi proposto por Campbell [32] e Brooks [33], ele é baseado em argumentos heurísticos e cálculos de primeiros princípios. Campbell e Brooks mostraram que, o acoplamento indireto pode ser proporcionado pela interação de troca inter-atômica entre o momento de spin $3d$ de um metal de transição e um momento de spin $5d$ de um lantanídeo e é uma interação ferrimagnética (fig. 3.11). O momento $4f$ da terra rara é localizado e não pode interagir diretamente com seus vizinhos, mas pode ser produzida uma interação de troca intra-atômica ferromagnética com o momento $5d$ da terra rara. O resultado é uma rede com acoplamento ferrimagnético entre o momento $4f$ da terra rara e o momento $3d$ do metal de transição. 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 3.10 [34].

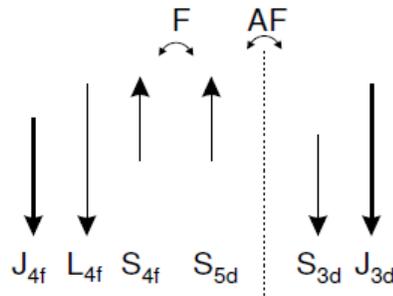


Figura 3.11. Representação do modelo proposto por Campbell e Brooks do acoplamento intra-atômico 4f-5d ferromagnético e inter-atômico 5d-3d antiferromagnético entre os momentos.

3.3. Campo cristalino

Em amostras magnéticas, o efeito da interação de campo cristalino é misturar estados excitados ao estado fundamental, o que conduz a uma redução no momento angular. Esse efeito de atenuação (chamado de “quenching”) causa uma redução na magnetização e no campo hiperfino que age sobre o núcleo do íon respectivo. Dessa forma, o campo cristalino é responsável por remover a degenerescência diminuindo o momento magnético orbital. Sob a influência do campo cristalino, a orientação dos orbitais eletrônicos varia continuamente com o tempo, o que faz com que a projeção do momento orbital ao longo de qualquer direção seja nula. Resumidamente, o campo cristalino é o campo eletrostático que uma rede cristalina cria sobre os íons. Esse campo influencia as propriedades magnéticas dos materiais e seus efeitos são diretamente relacionados à simetria da rede cristalina [23].

A interação do Campo Cristalino é classificada em três intensidades, da seguinte forma,

- 1- Interação de Campo Cristalino Forte que ocorre nos elementos da série de transição 4d e 5d (não é o caso para este trabalho).
- 2- Interação de Campo Cristalino Média que é observada na série 3d (como no caso do Mn). Esse campo cristalino é mais forte que a interação spin-orbita e

menos importante que a interação entre os elétrons de valência do íon livre. Para o caso específico do Mn, a degenerescência ou separação do campo cristalino depende do número de elétrons no orbital d , do estado de oxidação do metal e da disposição dos ligantes ao redor do íon metálico. O Mn possui elétrons que orbitam a camada d e possui degenerescência 5, tais como, d_z^2 , $d_{x^2-y^2}$, d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} , como mostra a figura 3.12.

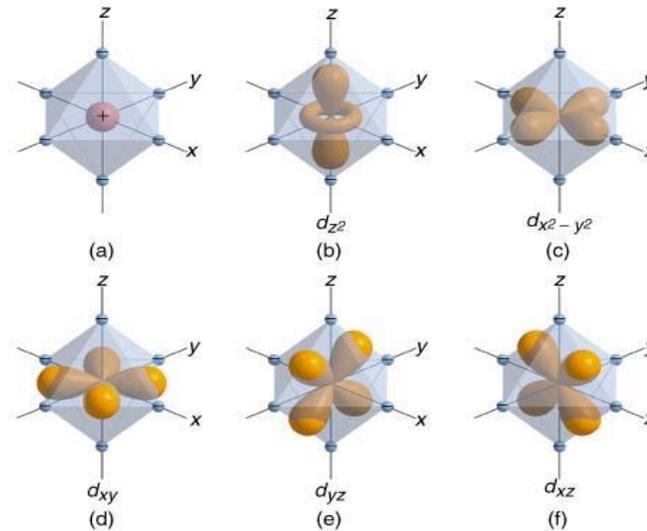


Figura 3.12. (a) Matriz octaédrica de cargas negativas que se aproxima de um íon de metal. (b – f) Distribuição angular dos orbitais “d” [35].

O campo cristalino faz com que as energias dos elétrons d do íon metálico aumentem, mas os orbitais d não se comportam todos da mesma forma sob a influência do campo cristalino, devido a forma dos orbitais e como seus lobos são orientados em relação ao ligante. Devido a orientação dos orbitais d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$ irão sentir repulsões mais fortes que dos orbitais d_{xy} , d_{xz} , e d_{yz} , ao se aproximarem dos ligantes. Dessa forma, o campo cristalino pode agir de diferentes maneiras dependendo do tipo de simetria em que o Mn será incorporado [35].

- 3- Interação de Campo Cristalino Fraca é observada na série $4f$ (terras raras). Nesse caso, o campo cristalino é gerado por cargas pontuais que se encontram ao redor das terras raras. 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 [23].

O entendimento dos comportamentos magnéticos e dos mecanismos possíveis para que ocorra as interações magnética, que foram descritos neste capítulo, irão auxiliar na investigação do mecanismo de interação magnética que pode ocorrer com nos compostos intermetálicos $RMn_2Si(Ge)_2$. Esta é a principal motivação para a realização das medições de interações hiperfinas, sendo de fundamental importância o entendimento de cada um desses mecanismos de troca, bem como, os efeitos do campo cristalino e o comportamento da função de Brillouin para auxiliar na definição das temperaturas de Curie e Néel.

Capítulo 4

Interações Hiperfinas

As interações hiperfinas são aquelas entre multipolos nucleares magnéticos e elétricos, ocorrendo entre os núcleos e os campos eletromagnéticos externos ao núcleo, gerados pelos elétrons 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 [36].

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

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

A componente elétrica aparece para o caso de compostos com simetria diferente da cúbica, e essa interação 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 [23].

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 [23]:

$$H_{mag} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_{hf} \quad (4.2)$$

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. Então, o campo hiperfino magnético pode ser escrito da seguinte forma:

$$\vec{B}_{hf} = \vec{B}_{hf}^{orb} + \vec{B}_{hf}^{dip} + \vec{B}_{hf}^c \quad (4.3)$$

Cada uma dessas contribuições será explicada brevemente a seguir.

4.1.1. Contribuição orbital

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 4.4, 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 [37].

Essa contribuição pode ser escrita pela seguinte equação:

$$B_{hf}^{orb} = \frac{\mu_0}{4\pi} 2\mu_B \frac{-e\vec{r} \times \vec{v}}{r^3} = \frac{\mu_0}{4\pi} 2\mu_B \frac{\vec{l}}{r^3} \quad (4.4)$$

Onde m é a massa de um elétron, v é a sua velocidade, \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. Uma representação esquematizada pode ser vista na figura 4.1.

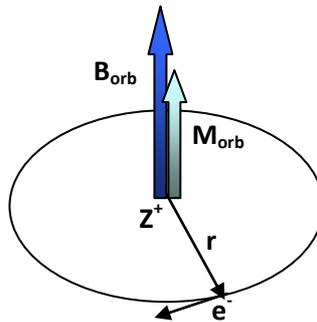


FIGURA 4.1 - Contribuição orbital ao campo hiperfino magnético (B_{orb} = campo orbital, M_{orb} = Momento orbital, r = raio dos elétrons) [34].

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.

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 (s), a uma distância \vec{r} do núcleo:

$$\vec{A} = \frac{\mu_0}{4\pi} \vec{\mu}_s \times \frac{\vec{r}}{r^3} \quad (4.5)$$

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

$$\vec{B}_{hf}^{dip} = \frac{\mu_0}{4\pi} 2\mu_B \left[-\frac{\vec{s}}{r^3} + \frac{\vec{r}(\vec{r} \cdot \vec{s})}{r^5} \right] \quad (4.6)$$

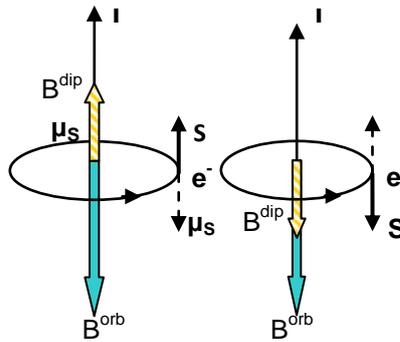


FIGURA 4.2 – Esquema da contribuição dipolar ao campo hiperfino magnético campo magnético dipolar sempre deve estar na mesma direção do spin S .

Essa contribuição pode ser entendida como sendo gerada pelo momento magnético intrínseco dos elétrons. Essa contribuição desaparece para uma distribuição de spin com simetria cúbica [37].

4.1.3. Contribuição de contato de Fermi

Essa contribuição 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 [38]. 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 prevê que o ordenamento magnético com a temperatura é proporcional ao fator de Gennes $J_{sf}^2 (g - 1)^2 J(J + 1)$ [38, 31].

4.2. Interação Quadropolar Elétrica

A interação de quadropolo elétrico ocorre quando há a interação entre o momento de quadropolo 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 sitio nuclear um gradiente de campo elétrico (GCE), $V_{a,b}$ (a, b sendo as coordenadas cartesianas), que interage com o momento de quadropolo elétrico do núcleo, Q , e contribui para o campo hiperfino.

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

$$E = \int \rho(r) \phi(r) d^3 r \quad (4.7)$$

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:

$$V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0 \quad (4.8)$$

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,

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (4.9)$$

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 :

$$H_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[3I_z^2 - I(I+1) + \frac{\eta}{2}(I_+^2 + I_-^2) \right] \quad (4.10)$$

onde os operadores I_+ e I_- são operadores de momento angular definidos por $I_{\pm} = I_x \pm iI_y$ [23].

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 [23].

Capítulo 5

Correlação Angular γ - γ

Os parâmetros hiperfinos serão medidos pela técnica de Correlação Angular Gama-Gama Perturbada (CAP), que investiga interações hiperfinas em núcleos de prova específicos colocados artificialmente em uma rede cristalina. A técnica é baseada na observação de interações hiperfinas magnéticas e elétricas entre os momentos nucleares do núcleo de prova e campos magnéticos ou elétricos extra nucleares que estiverem ao redor desse núcleo de prova. Estas interações provocam um desdobramento dos níveis de energia do núcleo em seus sub-níveis. A detecção das transições entre estes sub-níveis de energia por meio da radiação gama emitida fornece informações sobre os campos elétricos e magnéticos gerados na vizinhança do núcleo de prova. Experimentalmente, a técnica CAP mede a dependência temporal do padrão de emissão dos raios gama. Esta dependência pode ser criada por uma rotação ou precessão da distribuição angular da radiação gama, sendo que, a origem desta precessão é a interação hiperfina.

5.1. Correlação angular γ - γ não perturbada

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. Para simplificar, primeiramente pode-se explicar a metodologia da técnica para correlações não perturbadas.

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. 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 influência de um campo eletromagnético externo e ainda ser resfriado a uma temperatura muito baixa, próxima do zero absoluto.

Entretanto, o método utilizado para obter este alinhamento, ou seja, esta distribuição anisotrópica 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, e uma correlação angular em relação a direção da radiação γ_1 . A distribuição angular que se forma com o subconjunto do estado intermediário é chamada de correlação angular $\gamma - \gamma$ [39].

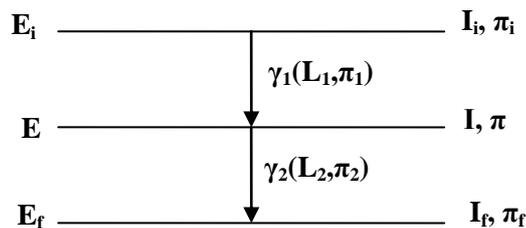


FIGURA 5.1 - Esquema de decaimento em cascata [2].

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 . Dessa forma, com a aquisição dos fótons γ_1 - γ_2 de um mesmo núcleo tem-se uma função de probabilidade para observar uma coincidência entre as detecções dos dois fótons segundo um ângulo θ entre as suas direções de emissão, então, a probabilidade de γ_2 ser emitido em um elemento de ângulo sólido $d\Omega$, pode ser escrita da forma:

$$W(\theta) = \sum_k A_{kk} P_k(\cos \theta) \tag{5.1}$$

onde θ é o ângulo entre as duas radiações, $W(\theta)$ é o número de coincidências entre γ_1 e γ_2 , $0 < k < \text{mín}$ mínimo entre $(2I, 2L_1, 2L_2)$, onde I é o spin do estado intermediário, L_1, L_2 são as multipolaridades das transições, $P_k(\cos \theta)$ são os polinômios de Legendre de ordem par, pois há conservação da paridade em transições eletromagnéticas, os coeficientes de correlação A_{kk} dependem dos spins e das multipolaridades. $A_k(\gamma_1)$ depende da primeira transição, I_i, I e L_1 , $A_k(\gamma_2)$ depende da segunda transição, I, I_f e L_2 , sendo escritos como, $A_{kk} = A_k(\gamma_1)A_k(\gamma_2)$, chamado de coeficiente de correlação angular gama-gama. Geralmente dois coeficientes são utilizados para descrever a correlação angular, podendo ser escrita como,

$$W(\theta) = 1 + A_{22}P_2(\cos \theta) + A_{44}P_4(\cos \theta) \quad (5.2)$$

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, ou seja, 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, no caso de amostras policristalinas, é representada por:

$$W(\theta, t) = \sum_k A_{kk} G_{kk}(t) P_k(\cos \theta) \quad (5.3)$$

O coeficiente $G_{kk}(t)$, chamado coeficiente de perturbação, contém informação detalhada sobre a interação eletromagnética. Para perturbações estáticas, tem-se a 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 [39].

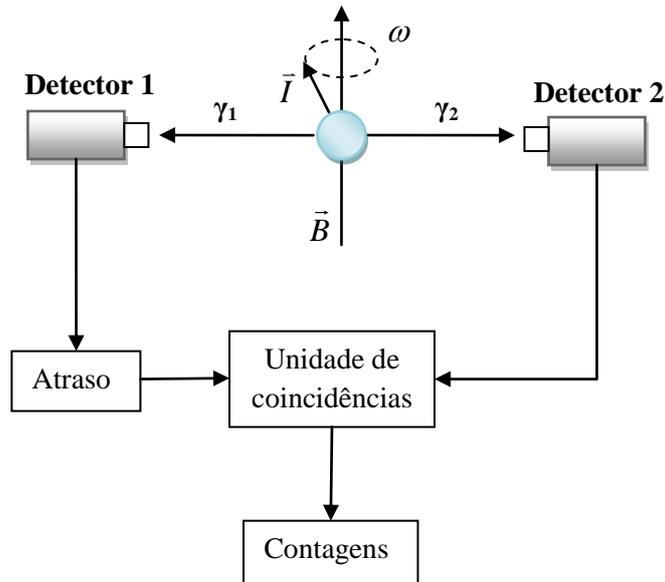


FIGURA 5.2 - Princípios básicos da correlação angular γ - γ perturbada. Precessão do spin produzida pela interação dos momentos nucleares com os campos extranucleares [2].

A figura 5.2 esquematiza a influência 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.

5.2.1. 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 . 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 [40].

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

$$\hat{H} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -g\mu_N \vec{I}_z \vec{B}_z \quad (5.4)$$

então, os autovalores podem ser dados por $E_m = -g\mu_N \vec{B}_z m$ ($m = -I, \dots, +I$). A interação magnética produz um desdobramento Zeeman (figura 5.3) energeticamente equidistante $(2I+1)$. Neste caso, a frequência de Larmor ω_L é dada por $\Delta E = -g\mu_N \vec{B}_z = \hbar\omega_L$.

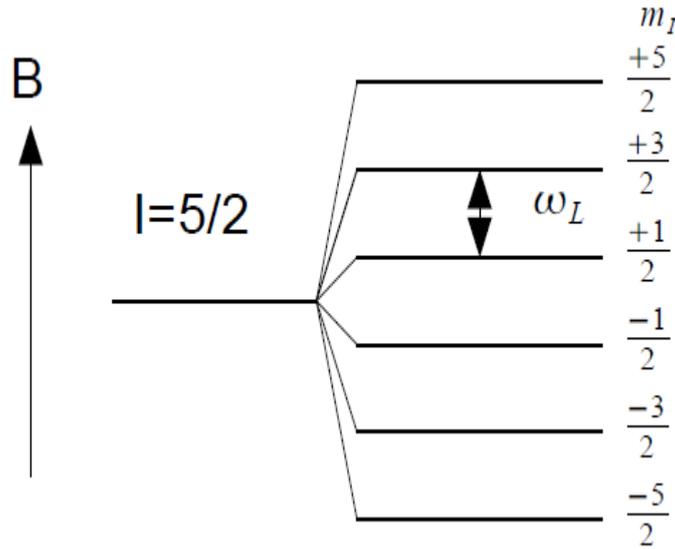


FIGURA 5.3. Desdobramento equidistante do spin nuclear $I = 5/2$ sob o efeito de um campo hiperfino magnético mostrando a separação dos níveis em seis componentes Zeeman.

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

$$G_{kk}(t) = \frac{1}{2k+1} \sum_{N=-k}^k \cos(N\omega_L t) \quad (5.5)$$

Considera-se apenas os termos com $k = 2, 4$ temos:

$$G_{22}(t) = \frac{1}{5} [1 + 2\cos(\omega_L t) + 2\cos(2\omega_L t)] \quad (5.6)$$

e

$$G_{44}(t) = \frac{1}{9} [1 + 2\cos(\omega_L t) + 2\cos(2\omega_L t) + 2\cos(3\omega_L t) + 2\cos(4\omega_L t)] \quad (5.7)$$

Mas em muitos casos, $A_{44} \ll A_{22}$, então, considera-se apenas $G_{22}(t)$ para determinar experimentalmente o campo magnético.

5.2.2. Interação 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. Assim, podemos obter informações sobre a distribuição de cargas elétricas na vizinhança do sítio da ponta de prova. O GCE causa a separação dos níveis de energia nuclear não equidistante. O GCE ocorre se houver uma distribuição de cargas não esfericamente simétrica presente em uma vizinhança de núcleos. 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:

$$H = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[3I_z^2 - I(I+1) + \frac{\eta}{2}(I_+^2 + I_-^2) \right] \quad (5.8)$$

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

$$E_m = [3m^2 - I(I+1)] \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \quad (5.9)$$

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:

$$\Delta E_m = E_m - E_{m'} = \hbar\omega = \frac{3eQV_{zz}}{4I(2I-1)} |m^2 - m'^2| \quad (5.10)$$

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

$$\omega_0 = \frac{3eQV_{zz}}{4I(2I-1)\hbar} = 3\omega_Q \quad (I \text{ inteiro}) \quad (5.11)$$

e

$$\omega_0 = \frac{6eQV_{zz}}{4I(2I-1)\hbar} = 6\omega_Q \text{ (I semi-inteiro)} \quad (5.12)$$

A frequência de interação quadrupolar é normalmente definida por

$$\nu_Q = \frac{eQV_{zz}}{h} \quad (5.13)$$

Nesse caso, o fator de perturbação é dado por:

$$G_{kk}(t) = \sum_{n=0}^{n \text{ máx}} S_{kn} \cos \omega_{0n} t \quad (5.14)$$

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:

$$G_{22}(t) = S_{20} + S_{21} \cos(\omega_0 t) + S_{22} \cos(2\omega_0 t) + S_{23} \cos(3\omega_0 t) \quad (5.15)$$

onde os coeficientes S_{2n} são as amplitudes das frequências de transição, que dependem principalmente do spin do estado intermediário I [2, 40].

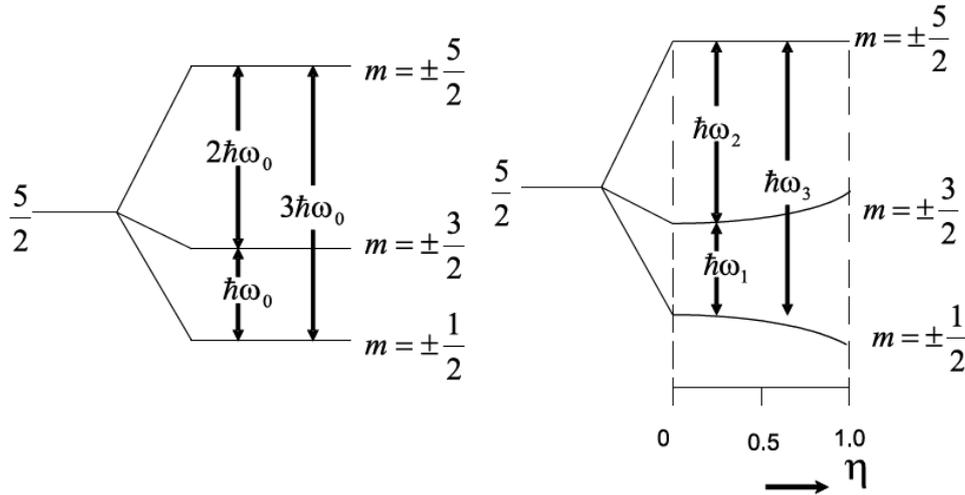


FIGURA 5.4. Desdobramento equidistante do spin nuclear $I = 5/2$ sob o efeito de GCE. (a) $\eta = 0$ e (b) $\eta > 0$.

No caso de $\eta > 0$ a hamiltoniana deve ser diagonalizada para cada valor de η pois os operadores de momento angular $I_{\pm} = I_x \pm iI_y$ projetam transições entre sub-estados m diferentes, como consequência as frequências de transição ω_n mudam com o valor de η como mostra a figura 5.4.

Capítulo 6

Metodologia experimental

Neste capítulo será apresentada a metodologia experimental para a confecção dos compostos intermetálicos estudados neste trabalho, bem como os difratogramas de raios X, o método de análise dos dados CAP, os métodos de inserção dos núcleos de prova (^{111}In (^{111}Cd) e ^{140}La (^{140}Ce)), o espectro da radiação gama, para as amostras que foram irradiadas no reator nuclear de pesquisa IEA-R1, e uma breve explicação das técnicas de magnetização e cálculos de primeiros princípios utilizados para uma complementação e corroboração dos resultados CAP.

6.1 Confecção das amostras $\text{LaMn}_2(\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x)_2$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$), PrMn_2Ge_2 e NdMn_2Ge_2

A metodologia utilizada para a confecção dos compostos $\text{LaMn}_2(\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x)_2$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$), PrMn_2Ge_2 e NdMn_2Ge_2 foi a mesma descrita por Carbonari et al. [8]. Os elementos metálicos, com alto grau de pureza (99,999 % de pureza para as terras raras e 99,99 % de pureza para Mn, Si e Ge), foram pesados em quantidades estequiométricas, mas com excesso de aproximadamente 5 % de Mn. O átomo de Mn em excesso é necessário devido ao Mn possuir o ponto de ebulição bem menor e uma pressão de vapor maior, em uma temperatura menor, do que dos outros elementos contidos na amostra (ver tabela 6.1), dessa forma, o Mn evapora mais do que os outros elementos no momento da fusão utilizando o forno de arco.

Tabela 6.1. Ponto de ebulição dos elementos utilizados para a confecção das amostras [42].

Elemento	Ponto de ebulição (K)	Pressão de vapor (Pa)
La	3737	1 (2005 K)
Pr	3793	1 (1771 K)
Nd	3347	1 (1595 K)
Si	3538	1 (1908 K)
Ge	3106	1 (1644 K)
Mn	2334	100 (1493 K)

A fusão desses elementos foi realizada no forno de arco voltaico (ver figura 6.1), onde, dentro do forno as amostras são submetidas a pressão de $0,2 \text{ kgf/cm}^2$ de argônio, e a uma temperatura de mais de 1200°C . Em seguida as amostras foram seladas em vácuo, separadamente, em tubos de quartzo, para que fosse realizado um tratamento térmico à 800°C por 24 horas em um forno de resistência.

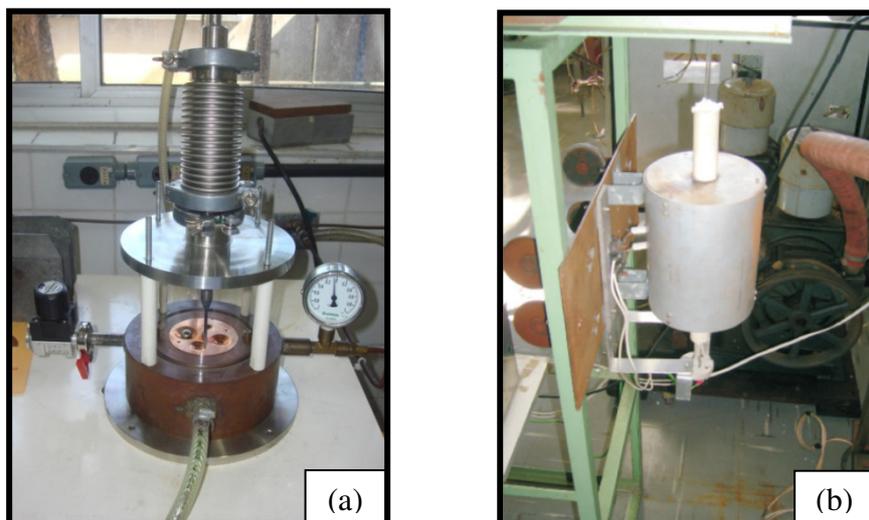


Figura 6.1. (a) Forno de arco voltaico utilizado para a confecção das amostras. (b) Forno de resistência utilizado para o tratamento térmico das amostras após a fusão. Fornos do Laboratório de Interações Hiperfinas do CRPq/IPEN.

6.2. Caracterização da estrutura cristalina por difração de raios X

Após o processo de confecção, as amostras foram caracterizadas por difração de raios X. Os dados obtidos foram analisados pelo método de Rietveld através do programa Rietica [43]. A figura 6.2 mostra os difratogramas de raios X dos compostos $\text{LaMn}_2(\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x)_2$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$). Pela análise pode ser observada apenas uma fase, inclusive nos compostos em que houve a substituição parcial do Si pelo Ge, correspondente à estrutura tetragonal do tipo I_4/mmm , estando de acordo com dados literários.

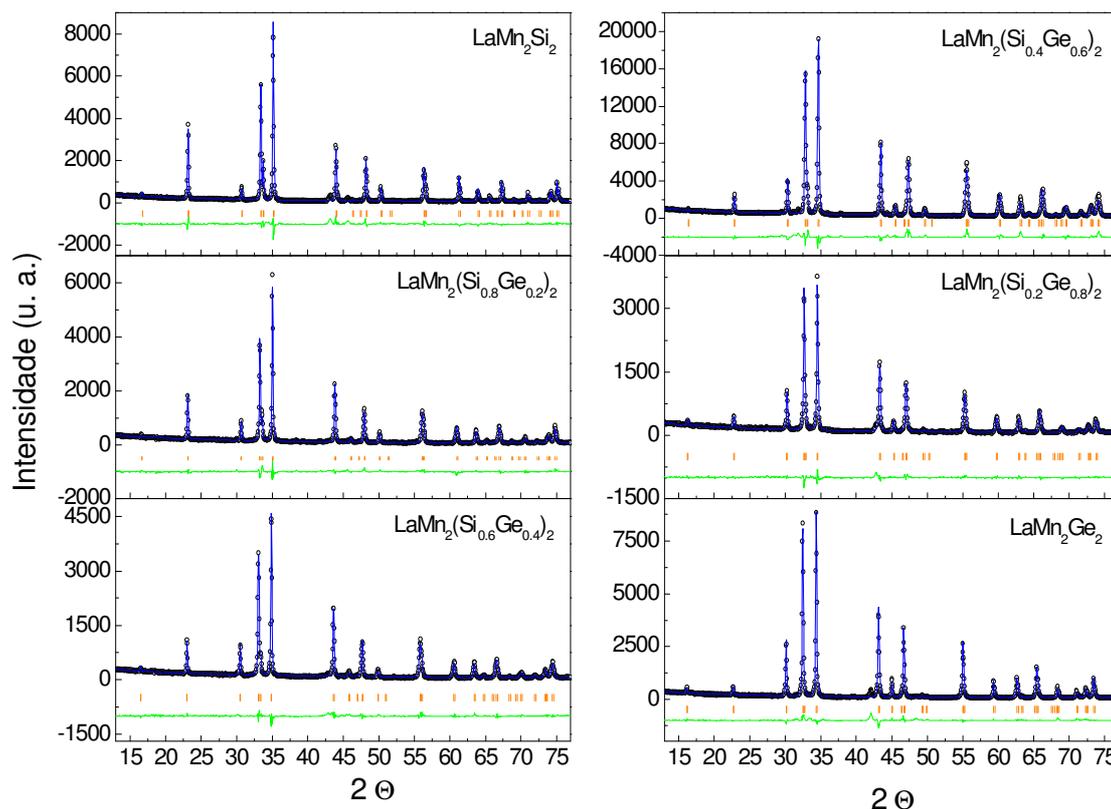


Figura 6.2. Padrão de difração de raios X para os compostos $\text{LaMn}_2(\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x)_2$ ($x = 0, 0,2, 0,4, 0,8, 1$). As linhas azuis representam o padrão calculado com o método de Rietveld, as linhas verde representam a diferença entre o resultado experimental e o ajustado, e os traços em laranja representam a posição dos picos de acordo com a literatura.

A figura 6.3 apresenta a análise do difratograma das amostras de PrMn_2Ge_2 e NdMn_2Ge_2 , sendo que, na análise dos resultados foi observada apenas uma fase. Todos os difratogramas de raios X foram obtidos a temperatura ambiente e realizados no Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. A radiação utilizada pelo equipamento de difração de raios X é gerada por um anodo de $\text{Cu } K\alpha$ com comprimento 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 substrato de silício.

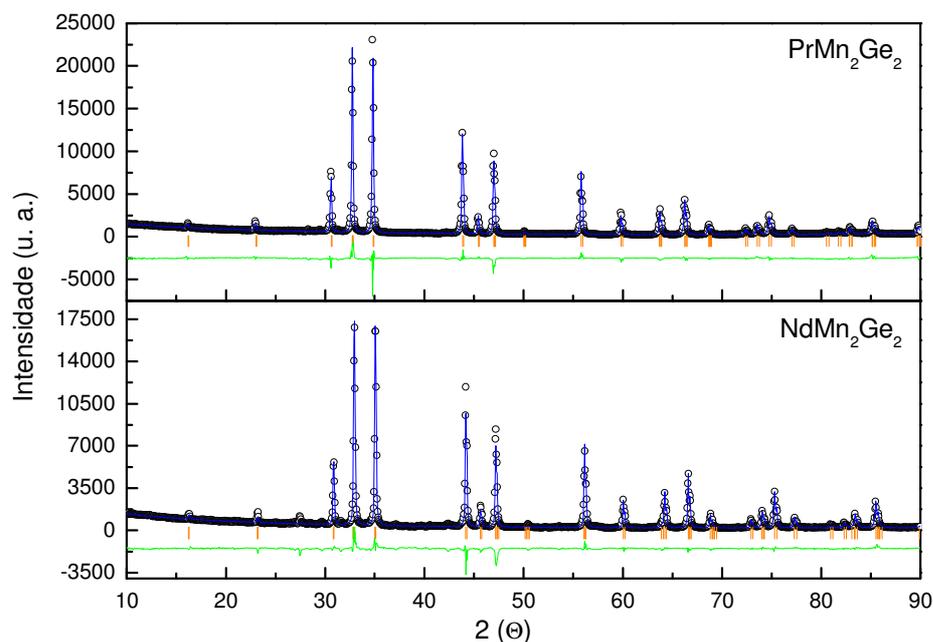


Figura 6.3. Padrão de difração de raios X para os compostos PrMn_2Ge_2 e NdMn_2Ge_2 . As linhas azuis representam o padrão calculado com o método de Rietveld, as linhas verdes representam a diferença entre o resultado experimental e o ajustado, e os traços em laranja representam a posição dos picos de acordo com a literatura.

A tabela 6.2 apresenta alguns dos parâmetros que foram obtidos a partir da análise pelo método de Rietveld. O fator R_p , chamado de Fator de Perfil, indica a qualidade do ajuste. Quanto mais próximo de zero esse valor, melhor é o ajuste.

Tabela 6.2. Dados experimentais dos parâmetros de rede a , b e c e valores desses parâmetros extraídos da literatura para $x = 0, 1$, bem como o volume “ v_c ” da célula convencional, a d_{Mn-Mn} , d_{La-Mn} e o Fator de Perfil (R_p).

Composto	Parâmetro de rede (Å) Literatura*	Parâmetro de rede (Å) Experimental	v_c (Å ³) Experimental	R_p	d_{Mn-Mn}	d_{La-Mn}
LaMn₂Si₂	$a = b = 4,111$ $c = 10,597$	$a = b = 4,114$ $c = 10,608$	179,573	8,49	2,909(1)	3,356(1)
LaMn₂(Si_{0.8}Ge_{0.2})₂	-----	$a = b = 4,129$ $c = 10,6699$	181,898	7,84	2,919(1)	3,373(1)
LaMn₂(Si_{0.6}Ge_{0.4})₂	-----	$a = b = 4,145$ $c = 10,739$	184,549	7,54	2,931(1)	3,392(1)
LaMn₂(Si_{0.4}Ge_{0.6})₂	-----	$a = b = 4,159$ $c = 10,802$	186,867	7,38	2,941(1)	3,408(1)
LaMn₂(Si_{0.2}Ge_{0.8})₂	-----	$a = b = 4,176$ $c = 10,885$	189,844	7,25	2,953(1)	3,430(1)
LaMn₂Ge₂	$a = b = 4,195$ $c = 10,974$	$a = b = 4,194$ $c = 10,973$	193,027	6,41	2,965(1)	3,453(1)
PrMn₂Ge₂	$A = b = 4,124$ $c = 10,918$	$a = b = 4,126$ $c = 10,924$	185,996	7,62	2,917(1)	3,423(1)
NdMn₂Ge₂	$a = b = 4,102$ $c = 10,908$	$a = b = 4,099$ $c = 10,903$	183,239	7,07	2,898(1)	3,410(1)

*Parâmetros de rede segundo a referência do Portal da Pesquisa [44].

6.3. Análise dos dados CAP

As medidas CAP foram realizadas no laboratório de interações hiperfinas (LIH) do IPEN. Medidas com o núcleo de prova ^{140}La (^{140}Ce) foram feitas em um espectrômetro com 6 detectores (fig. 6.4) e as medidas com o núcleo de prova ^{111}In (^{111}Cd) foram feitas em um espectrômetro com 4 detectores (fig. 6.5). O espectrômetro de 4 detectores possui uma geometria planar gerando simultaneamente 12 espectros de coincidência, sendo 4 espectros com os detectores em 90° e 8 espectros com os detectores em 180° . Já o espectrômetro de 6 detectores possui uma geometria cúbica sendo capaz de gerar 30 espectros de coincidência gama-gama, sendo que 6

espectros com detectores em 180° e 24 espectros com detectores em 90° . Os dois espectrômetros possuem detectores cintiladores de BaF_2 .

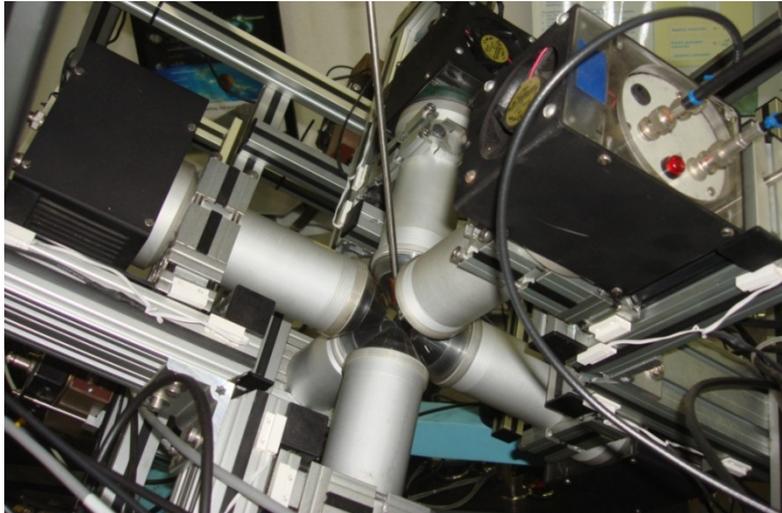


Figura 6.4. Espectrômetro de 6 detectores mostrando a geometria cúbica.

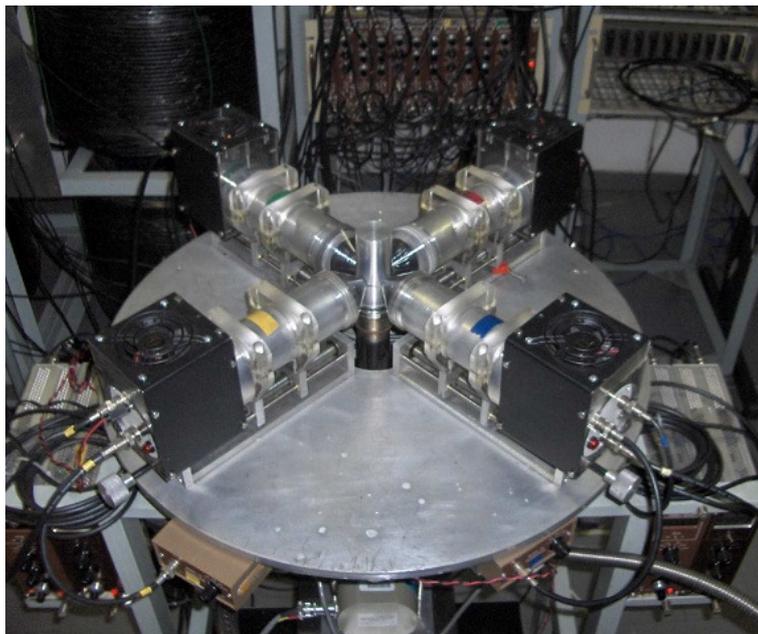


Figura 6.5. Espectrômetro de 4 detectores distribuídos em uma geometria quadrada.

O principal objetivo nas medições com a espectroscopia PAC é analisar as modulações na taxa de contagem da coincidência armazenada em um multicanal na forma de histogramas para cada par de detectores. A figura 8 ilustra o processo utilizado para se obter o espectro PAC.

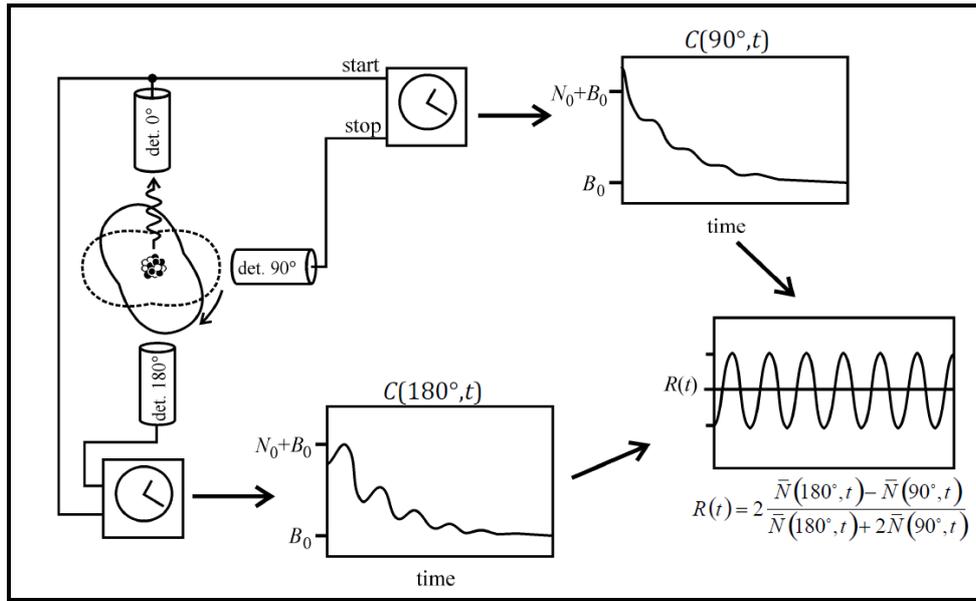


Figura 6.6. Esquema para obter um espectro PAC [45].

Os espectros de coincidência gerados pela combinação dos detectores são acumulados em um multicanal, sendo que o número de contagens correspondentes a um tempo t para a ocorrência de eventos entre os detectores i e j é dada por $C_{ij}(\theta_{ij}, t)_{\text{exp}} = N_{ij}(\theta_{ij}, t) + B_{ij}(\theta_{ij}, t)$, onde θ_{ij} é o ângulo entre os detectores i e j , $N_{ij}(\theta_{ij}, t)$ é o número de coincidências verdadeiras com ângulo θ_{ij} . $B_{ij}(\theta_{ij}, t)$ é o número de coincidências acidentais (que forma o “Background”). As coincidências verdadeiras ocorrem quando ambos os raios gama detectados são originados de um mesmo núcleo, sendo que $N_{ij}(\theta_{ij}, t)$ é proporcional à função correlação angular $W_{ij}(\theta_{ij}, t)$. As coincidências acidentais ocorrem quando os raios gama originados em diferentes núcleos são detectados. Portanto, $B_{ij}(\theta_{ij}, t)$ é independente de $W_{ij}(\theta_{ij}, t)$ e pode-se escrever $N_{ij}(\theta_{ij}, t)$ como $N_{ij}(\theta_{ij}, t) = N_{0,ij} \exp(-t/\tau_N) W_{ij}(\theta_{ij}, t)$, onde $N_{0,ij}$ é o número de contagens em $t = 0$ e τ_N é a vida média do estado nuclear intermediário. $N_{0,ij}$ depende basicamente da taxa de decaimento do núcleo pai, da eficiência do detector, do tempo de resolução e dos fatores de absorção gama. Assim, pode-se obter a equação,

$$C_{ij}(\theta_{ij}, t)_{\text{exp}} = N_{0,ij} \exp(-t/\tau_N) W_{ij}(\theta_{ij}, t) + B_{ij}(\theta_{ij}, t) \quad (6.1)$$

As modulações na taxa de contagem das coincidências estão contidas inteiramente em $W_{ij}(\theta_{ij}, t)$. Sabendo que $B_{ij}(\theta_{ij}, t)$ é causado pela detecção das coincidências acidentais de raios gama não correlacionados (que não pertencem ao mesmo núcleo) e é determinado como a média aritmética das contagens armazenadas na região antes do tempo zero e na região posterior a aproximadamente 10 meias-vidas do estado intermediário, deve ser subtraído do espectro medido para assim obter um espectro de coincidências verdadeiras.

$$C_{ij}(\theta_{ij}, t) = C_{ij}(\theta_{ij}, t)_{\text{exp}} - B_{ij}(\theta_{ij}, t) \quad (6.2)$$

Feita essa subtração pode-se então calcular a função perturbação experimental utilizando as diversas combinações dos detectores. A configuração mais comum para os espectrômetros é de quatro detectores arranjados em intervalos de 90° no plano, então tem-se $C(90^\circ, t)$ e $C(180^\circ, t)$. Assim, obtém-se a curva $R(t)$ dada por uma combinação de espectros de coincidência:

$$R(t) = 2 \left[\frac{\overline{C(180^\circ, t)} - \overline{C(90^\circ, t)}}{\overline{C(180^\circ, t)} + 2\overline{C(90^\circ, t)}} \right] \quad (6.3)$$

Onde:

$$\overline{C(180^\circ, t)} = \sqrt[8]{\prod_{i=1}^8 W_i(180^\circ, t)} \quad \text{e} \quad \overline{C(90^\circ, t)} = \sqrt[4]{\prod_{i=1}^4 W_i(90^\circ, t)} \quad (6.4)$$

Para uma amostra policristalina a equação de $R(t)$ pode ser dada por,

$$R(t) = \sum_{\substack{k=2 \\ \text{par}}}^{k_{\text{max}}} Q_{kk} A_{kk} \overline{G_{kk}}(t) \quad (6.5)$$

Onde Q_{kk} são fatores de atenuação que surgem devido ao tamanho finito do detector.

\overline{G}_{kk} é a média da função perturbação e A_{kk} é o parâmetro de anisotropia. Geralmente os resultados são mostrados em termos dos parâmetros da anisotropia efetiva, $A_{kk}^{eff} = Q_{kk} A_{kk}$. Para espectros obtidos de amostras policristalinas $R(t) = A_{22}^{eff} G_{22}$ [45].

A curva de $R(t)$ obtida para as interações hiperfinas em amostras policristalinas são ajustadas pelo programa PACFIT baseado em algoritmos de regressão não linear utilizando as seguintes equações:

- Para interação dipolar magnética

$$A_{22}G_{22}(t) = A_{22} \left[0,2 + 0,4 \sum_{n=1}^2 \cos(n\omega_L) \right] \Delta(\omega_L, \tau) \Delta(\omega_L, \delta, \tau) \quad (6.6)$$

Onde δ é a distribuição da frequência, τ é um termo que leva em consideração a resolução em tempo do espectrômetro, $\Delta(\omega_L, \tau) = \exp(-\frac{\omega_L^2 \tau^2}{2})$ e

$$\Delta(\omega_L, \delta, \tau) = \exp(-\frac{\omega_L^2 \delta^2, t}{2}).$$

- Para interações quadrupolar elétrica

$$A_{22}G_{22}(t) = S_{20} + \sum_{n=1}^3 S_{2n} \cos(g_{2n} \nu_Q t) \Delta(\nu_Q t, \tau) \Delta(g_{2n}, \delta, \tau) \quad (6.7)$$

Onde S_{2n} e g_{2n} são coeficientes relacionados com o parâmetro de assimetria η [46, 45].

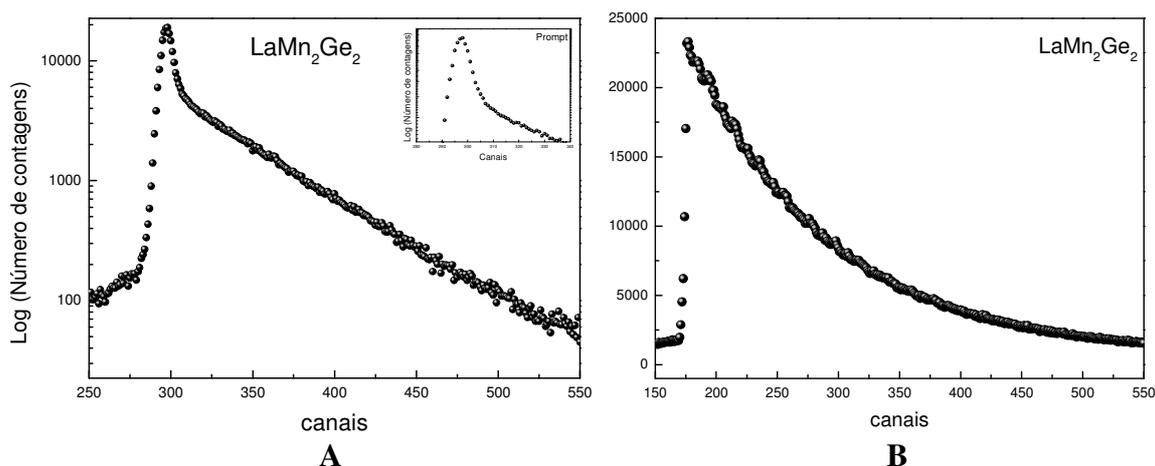


Figura 6.7. (A) Gráfico de um dos 30 espectros de coincidência da medida de LaMn_2Ge_2 com o núcleo de prova ^{140}Ce . Na parte superior à direita está sendo mostrado o “prompt” ampliado do espectro de coincidência. (B) Espectro de coincidência para a medida com o núcleo de prova ^{111}Cd realizada no espectrômetro de 4 detectores.

Nos espectros de coincidência (figura 6.7) gerados pelas medidas com o núcleo do prova ^{140}Ce , tem-se uma região chamada de “prompt” que é onde são armazenados os raios gama que não pertencem à cascata, mas atingem o detector quase ao mesmo tempo e também devido ao efeito Compton (quando ocorre a diminuição da energia de um fóton). [48].

Como pode ser visto, a partir da função $A_{22}G_{22}(t)$, determinada experimentalmente, é possível obter os parâmetros hiperfinos através de um ajuste por mínimos quadrados dos dados experimentais com funções teóricas. Os parâmetros obtidos são a frequência Larmor (ω_L), a partir da qual pode-se determinar o campo hiperfino magnético no caso de interação magnética, e a frequência quadrupolar (ν_Q) e o parâmetro de assimetria do GCE (η), que permitem a determinação do valor do V_{zz} . Estes resultados poderão ser então relacionados às condições de medida (temperatura) e características da amostra (estequiometria, composição, etc), sendo interpretados e discutidos dentro do contexto das propriedades exibidas para cada composto.

6.3.1 Núcleos de prova

Uma das características importantes de um experimento CAP é a habilidade de observar a perturbação dependente do tempo de uma correlação angular γ - γ . Para isso é necessário utilizar um isótopo radioativo que emita dois raios γ consecutivos, marcados pelas suas energias E_{γ_1} e E_{γ_2} . Então, para um isótopo ser adequado para o experimento CAP, além de decair em cascata γ , deve possuir as seguintes propriedades:

- A vida média do estado intermediário τ_M (núcleo filho) determina a janela de tempo pela qual a precessão do spin é observada e deve estar entre alguns ns até μ s. O limite inferior é dado pelo tempo de resolução do equipamento de medida e o limite superior é dado pela razão entre as coincidências reais e aleatórias que depende da atividade da fonte.
- o momento de quadrupolo nuclear Q e a magnitude do momento dipolar magnético devem ser altos, pois a intensidade da interação hiperfina é proporcional a essas grandezas, o que faz com que a detecção de campos fracos seja possível;
- o coeficiente de anisotropia A_{22} deve ser grande, pois é importante para determinar a amplitude de modulação, tornando mais fácil a observação da perturbação;
- A população da cascata deve ser suficientemente grande. Idealmente as energias dos raios γ devem estar na faixa de resolução dos detectores utilizados (BaF_2);
- Se for possível, a vida média do isótopo pai deve ser de muitos dias, para possibilitar um tempo adequado para as medidas CAP;
- O spin do estado intermediário não deve ser muito alto (não maior que $\frac{5}{2}$ para spin semi-inteiro e 2 para spin inteiro) já que rapidamente aumentaria os termos que contribuem com a função de perturbação e dificultaria a análise dos dados. Se o spin, por outro lado, for muito baixo (menor que $I=1$ ou $\frac{3}{2}$), o parâmetro de assimetria (η) não poderia ser determinado para amostras policristalinas.

É importante também que o núcleo de prova escolhido tenha 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. Assim, os núcleos radioativos utilizados para a realização desse trabalho foram ^{111}In (^{111}Cd), ^{140}La (^{140}Ce).

6.3.1.1 $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$

O ^{111}In possui meia-vida de 2,83 dias e decai para os níveis excitados do ^{111}Cd por captura eletrônica (CE) populando o nível de 416 keV. Este nível decai para o estado fundamental através da cascata gama 171 – 245 keV. Seu nível intermediário tem meia-vida de 84 ns, spin $5/2$ e momento de quadrupolo elétrico $Q = 0,775 b$ [49]. A figura 6.8 mostra o esquema de decaimento e algumas de suas propriedades. Uma vantagem deste núcleo é que o seu fator g do estado intermediário de 245 keV da cascata de ^{111}Cd é bem conhecido ($g = 0.306 \pm 0.001$), o qual é necessário para a determinação do campo hiperfino magnético. No LIH o ^{111}In vem na forma de InCl_3 e é importado da empresa MS Nordion, Canadá [9, 50].

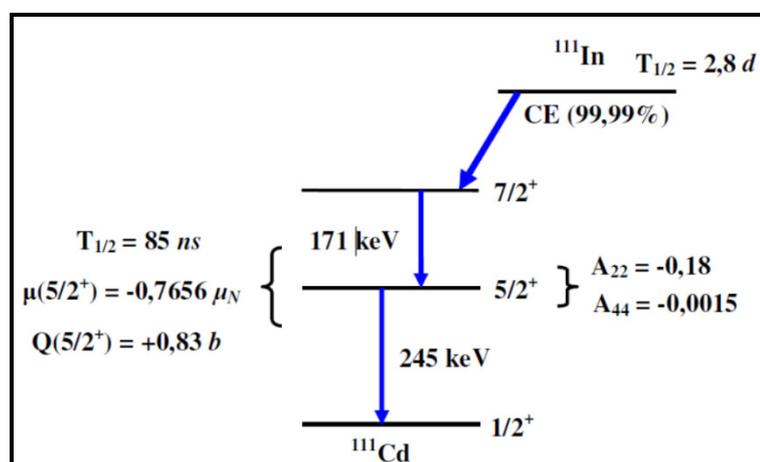


Figura 6.8. Esquema de decaimento do núcleo de prova $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$.

6.3.1.2 $^{140}\text{La}(^{140}\text{Ce})$

O ^{140}La tem meia-vida de 40 h e decai para os estados excitados do ^{140}Ce . A cascata gama utilizada para o experimento CAP é formada pelos níveis de energia de 329 e 487 keV. A meia-vida do estado intermediário é de 3,4 ns, seu spin é 4 e o fator g utilizado é $g = 1.014 \pm 0.038$ [51]. Na figura 6.9 pode ser visto algumas das propriedades desse núcleo bem como seu esquema de decaimento. O ^{140}Ce possui momento de quadrupolo nuclear Q muito baixo ($Q(5/2^+) = 0.3 b$) e uma meia vida do estado intermediário que também é baixa (3,4 ns), 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 [8]. O ^{140}La é irradiado no Reator Nuclear de Pesquisa IEA-R1 do IPEN com nêutrons térmicos.

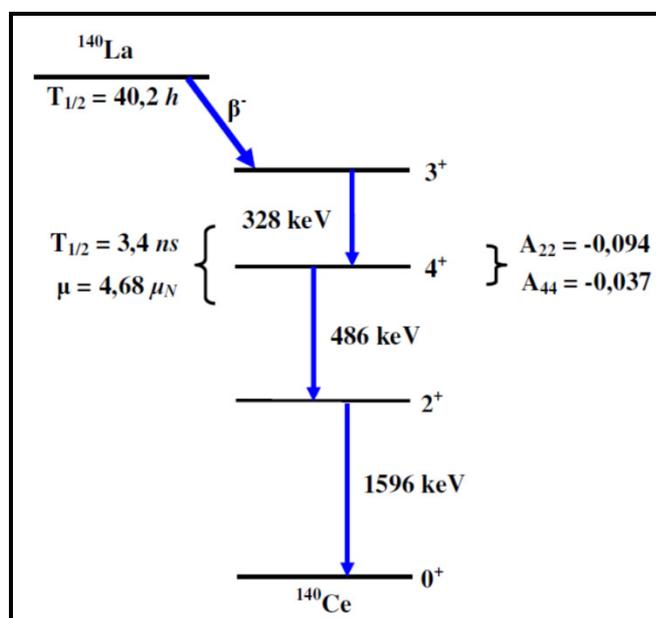


Figura 6.9. Esquema de decaimento do núcleo de prova ^{140}La (^{140}Ce).

6.3.2 Inserção dos núcleos de prova nas amostras

Em primeiro lugar, para que se possa inserir o núcleo de prova, as amostras são cortadas em discos com uma serra diamantada. Esses discos são separados e guardados em baixa pressão para que seja inserido cada núcleo de prova separadamente. Para cada núcleo de prova é realizado um procedimento, como descrito a seguir.

Para as amostras LaMn_2Si_2 e LaMn_2Ge_2 foi feita uma variante na inserção de núcleos de prova ^{140}Ce , diferentemente do que será feito para os outros compostos. Esta metodologia consiste em obter o núcleo de prova ínsito via uma reação nuclear. Dada a presença do isótopo de ^{139}La nas amostras, quando irradiado com nêutrons térmicos se ativa o isótopo ^{140}La , o qual decai para os estados excitados do ^{140}Ce . O ^{139}La possui uma abundância de 99,9119 % na natureza, então pode-se dizer que praticamente todo o ^{139}La irradiado irá se transformar em ^{140}La . De fato, os nêutron também interagem com os outros elementos, Mn e Ge, porém possuem meia vida muito curta em relação ao ^{140}La , sendo que após 24 horas esses elementos decaem quase que totalmente, assim não interferindo nas medições de correlação angular. Para a irradiação foram utilizadas

amostras com massa de aproximadamente 15 mg de LaMn_2X_2 ($\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}$). As amostras foram irradiadas na estação pneumática do reator nuclear de pesquisa (ver figura 6.10), IEA-R1 do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/CNEN – SP, com um fluxo de nêutrons térmicos de aproximadamente $6 \times 10^{12} \text{ n.cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, e um tempo de 4 minutos. Após a irradiação as amostras foram submetidas a um tratamento térmico à 800°C por 1 dia [52].

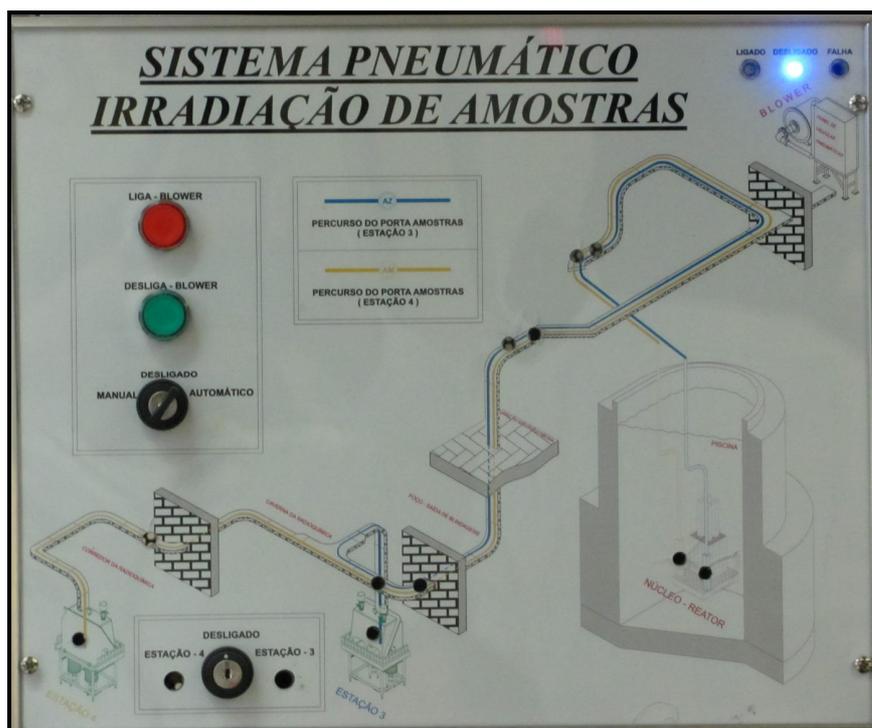


Figura 6.10. Sistema pneumático para irradiação de amostras na estação 4 do reator nuclear de pesquisa IEA-R1 do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/CNEN – SP.

Para os outros compostos, que não possuem o elemento La, foi utilizada a metodologia descrita por Carbonari et. al [8]. Essa metodologia consiste em irradiar uma pequena quantidade de ^{139}La metálico, aproximadamente 0,1 % da quantidade do sítio atômico que se deseja substituir, dando origem ao ^{140}La . Este deve ser introduzido na amostra através de uma fusão, mas em seguida é necessário um tratamento térmico para que a estrutura cristalina se reorganize.

Para as medidas CAP com o radioisótopo ^{111}In (^{111}Cd) foi utilizada uma pequena quantidade, aproximadamente 20 – 30 μCi , pelo processo de fusão em um forno de arco voltaico sob pressão de 0,4 kgf/cm^2 de argônio. Após esse processo, primeiramente, foi

realizado um tratamento térmico, sob baixa pressão, em um forno de resistência por 20 horas à 900°C. Em um segundo teste, foi realizado o tratamento térmico, após a fusão no forno de arco voltaico, em atmosfera de gás He por 20 horas à 900°C e percebeu-se que o núcleo de prova teve uma melhor difusão.

6.4. Espectrometria da radiação gama

Como explicado anteriormente, praticamente todo o ^{139}La irradiado irá se transformar em ^{140}La , mas os elementos Mn e Ge, também podem ser ativados ao serem irradiados. Assim, as características dos elementos contidos nos compostos estão descritas na tabela 6.3.

Tabela 6.3. Característica dos elementos contido nos compostos.

Elemento	Abundância (%)	Seção de choque (barns)	Após irradiação	Meia vida ($t_{1/2}$)	Núcleo filho
^{139}La	99,9119	9,041	^{140}La	1,68 d	^{140}Ce
^{55}Mn	100	13,41	^{56}Mn	2,57 h	^{56}Fe
^{70}Ge	20,57	3,052	^{71}Ge	11,43 h	^{71}Ga
^{72}Ge	22,45	0,886	^{73}Ge	Estável	---
^{73}Ge	7,75	14,70	^{74}Ge	Estável	---
^{74}Ge	36,50	0,519	^{75}Ge	82,75 min	^{77}As
^{76}Ge	7,73	0,154	^{77}Ge	11,30 h	^{77}As

Assim, foi realizada a espectrometria da radiação gamas emitida pelas amostras após a irradiação para a verificação das energias gama dos outros elementos que podem ser ativados, chamados de contaminantes, e que podem interferir nos resultados das medidas CAP com a ponta de prova $^{140}\text{La} \rightarrow ^{140}\text{Ce}$.

Os espectros gama foram obtidos com um detector de Germânio hiperpuro modelo GC 3020 ligado ao analisador de espectro digital DAS 1000, ambos da marca Canberra. O software utilizado para a aquisição e processamento do espectro foi o Gennie 2000 versão 3.1, da Canberra. Essas medidas foram realizadas no laboratório de espectroscopia e espectrometria das radiações (LEER) do IPEN. As contagens foram realizadas com a amostra na prateleira 3. Nessa posição a amostra fica a 9 cm do detector, e o tempo de contagem foi de 600 s. As medidas dos espectros gama foram

realizadas após os tempos da irradiação de 1 h, 24 h, 72 h, como pode ser visto na figura 6.11.

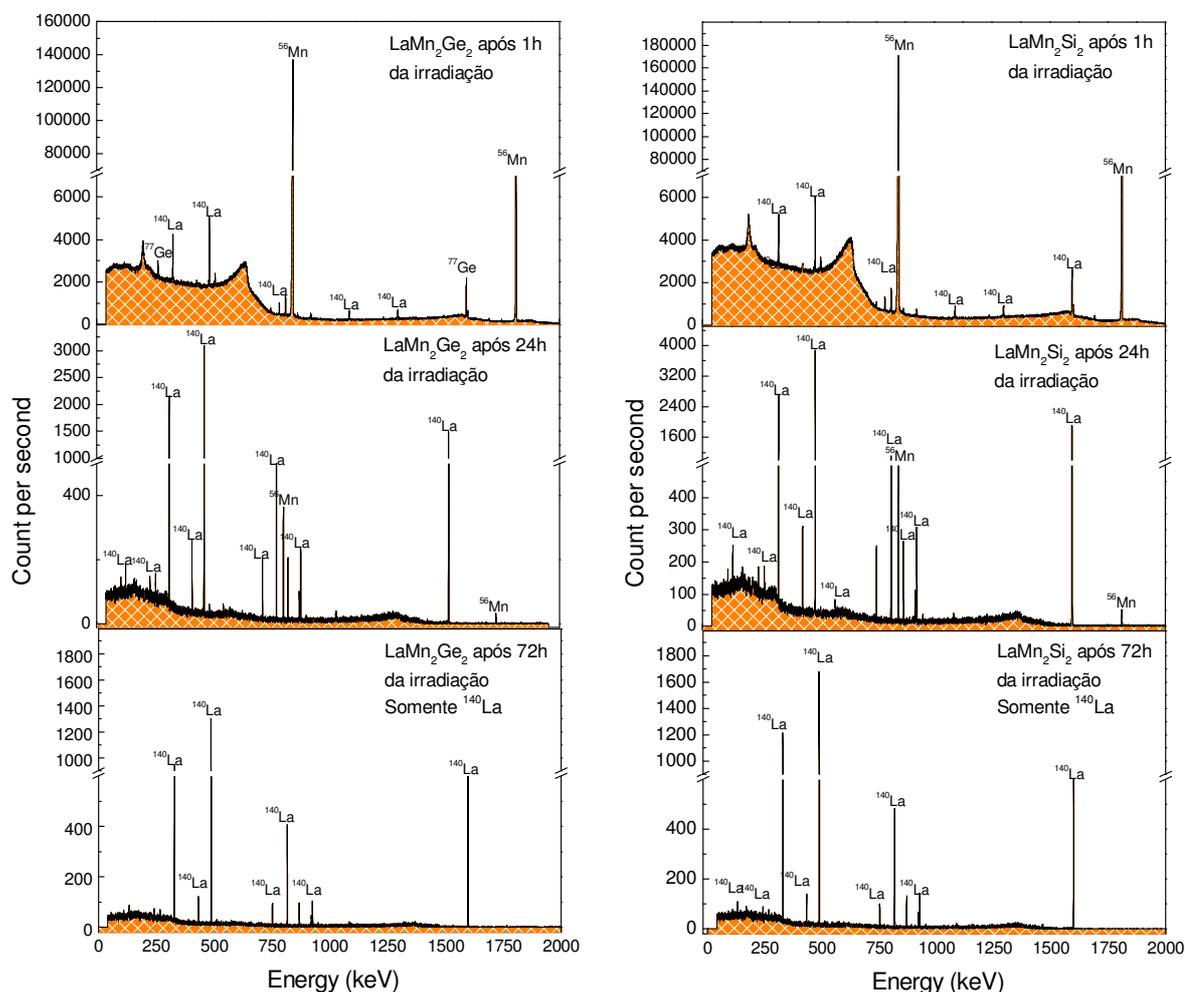


Figura 6.11. Espectros da radiação gama, medidas com um detector de Ge hiperpuro, dos compostos $LaMn_2Si_2$ e $LaMn_2Ge_2$, ativados no IEA-R1, realizados após um tempo da irradiação de 1, 24 e 72 horas.

Após uma hora de irradiação observa-se os picos dos dois principais gamas do ^{140}La , 328,762 keV e 487,021 keV, utilizados para as medidas CAP, dois gamas do ^{77}Ge de energia 264,7 keV e 1603,8 keV, e também pode-se identificar dois gamas do ^{56}Mn de energia 847,3 keV e 1812,9 keV. Após 24 horas da irradiação não foram identificadas mais energias do Ge e a intensidade da energia do ^{56}Mn já estava bem menor. Assim, após 24 horas podem ser iniciadas as medidas de espectroscopia CAP

com a certeza de que não haverá gamas de outros elementos que não o da ponta de prova ^{140}Ce .

6.5 Magnetização

Para as medidas de magnetização foi utilizado o método da amostra vibrante (VSM - Vibrating Sample Magnetometer). Nesse método a amostra é colocada em vibração e sob a aplicação de um campo magnético que a magnetiza. A vibração da amostra produz um campo magnético oscilante que gera uma força eletromotriz induzindo uma corrente elétrica que é detectada por uma das bobinas do VSM. Esse sinal elétrico é proporcional à derivada temporal da magnetização da amostra para cada valor de campo magnético aplicado pela bobina e, então, um sistema eletrônico faz a integração do sinal para obter a magnetização. (figura 6.12). Foram realizadas medidas da magnetização em função do campo aplicado e da magnetização em função da temperatura [53].

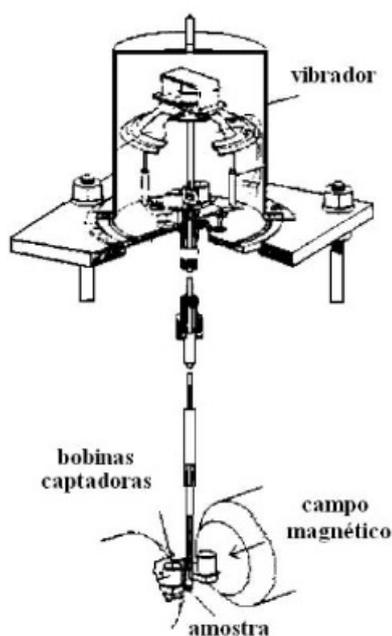


Figura 6.12. Esquema de um magnetômetro VSM [53].

As medições de magnetização para os compostos $\text{LaMn}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ com $x = 0.2, 0.4, 0.8$ e 1 foram realizadas com um campo aplicado de 1 kOe , utilizando o magnetômetro VSM do laboratório de Caracterização Magnética do Instituto de Física da UnB (IF – UnB). Essas medições foram realizadas em cooperação com o mestre José André Filho, sob orientação do Prof. Dr. José Antonio Huamaní Coaquira.

Já as medições para os compostos PrMn_2Ge_2 e NdMn_2Ge_2 foram realizadas no Instituto de física da Universidade de São Paulo com orientação do Prof. Dr. Rafael Sá de Freitas. Nesse caso, utilizou-se o equipamento VSM do sistema PPMS-QD (Physical Properties Measurements System – Quantum Design), com um campo aplicado de 100 Oe. As medições foram realizadas em função da temperatura.

6.6 Cálculos de Primeiros Princípios

Os cálculos de Primeiros Princípios foram realizados utilizando o pacote computacional WIEN2k [54]. Esse estudo complementar foi feito para os compostos LaMn_2Si_2 e LaMn_2Ge_2 através da análise da Densidade de Estados (DOS – Density of States). Os cálculos foram realizados pelo Prof. Dr. José Mestnik Filho do IPEN/USP.

Capítulo 7

Resultados Experimentais

As primeiras medições PAC foram realizados em amostras de LaMn_2Ge_2 e LaMn_2Si_2 para dar continuidade aos trabalhos já iniciados pelo grupo com os compostos de CeMn_2Ge_2 e CeMn_2Si_2 , segundo publicação de Carbonari et. al. [8]. Como os resultados dessas primeiras medições foram interessantes e satisfatórios, foram iniciadas medições PAC da série $\text{LaMn}_2(\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x)_2$ com o objetivo de investigar o comportamento anômalo ao da função de Brillouin observado nas amostras com o átomo de Ge e não observado nas amostras com o átomo de Si. Em seguida foram realizadas as medições com as amostras PrMn_2Ge_2 e NdMn_2Ge_2 , não somente para continuar a investigação da origem do comportamento anômalo, mas também para auxiliar a potencializar a técnica na detecção de transições, bem como, investigar a sensibilidade de cada núcleo de prova quanto as transições magnéticas.

Já as medições de magnetização foram realizadas para auxiliar na interpretação do comportamento do campo hiperfino magnético encontrado com os resultados PAC e também como se dá a transição de ferromagnético para antiferromagnético, bem como, no alinhamento dos spins do Pr e Nd a baixa temperatura, como descrito na literatura. Os cálculos de primeiros princípios foram realizados para as amostras LaMn_2Ge_2 e LaMn_2Si_2 para auxiliar na interpretação e investigação do comportamento anômalo ao da função de Brillouin apresentada por esses compostos.

Assim, com a junção dessas técnicas pretende-se descrever os comportamentos físicos que ocorrem nessa família de compostos.

7.1. Resultados para os compostos $\text{LaMn}_2(\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x)_2$

Nesta sessão apresentam-se os resultados das medições PAC realizadas com os núcleos de prova ^{140}La (^{140}Ce) e ^{111}In (^{111}Cd) para a série $\text{LaMn}_2(\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x)_2$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$), em uma faixa de temperatura de 20 K a 500 K.

Os primeiros resultados apresentados, que podem ser vistos na figura 7.1, são os testes que foram feitos para difundir o ^{111}In em LaMn_2Si_2 . Para o **teste 1**, após pingar o $^{111}\text{InCl}$ na amostra, foi feito um tratamento térmico à 700°C por 6 horas. Para o **teste 2**, após pingar a ponta de prova na amostra, fundiu-se a amostra, com o $^{111}\text{InCl}$, no forno de arco e em seguida foi feito um tratamento térmico à 900°C por 2 horas. Já para o

teste 3, após a fusão no forno de arco, com a ponta de prova, foi feito um tratamento térmico à 900⁰C por 50 horas. Com esse último teste percebe-se que o ¹¹¹In difundiu melhor, pois a frequência magnética ficou bem mais nítida, e a anisotropia aumentou.

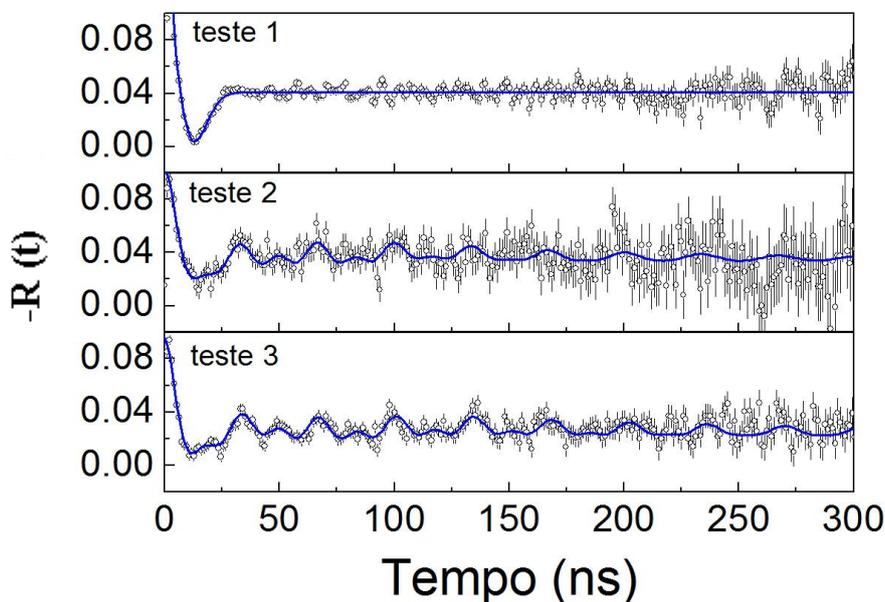


Figura 7.1. Espectro de perturbação obtido pela espectroscopia PAC utilizando o núcleo de prova ¹¹¹In (¹¹¹Cd) no composto LaMn₂Si₂ para a temperatura ambiente (295 K). As linhas sólidas (azul) são o ajuste da função teórica e bolas abertas são os dados experimentais

7.1.1. Medições PAC com a ponta de prova ¹¹¹In(¹¹¹Cd)

Após a caracterização, inserção e difusão do núcleo de prova nos compostos, as amostras são levadas ao espectrômetro para que se inicie as medições PAC em várias temperaturas. Em primeiro lugar é realizado um teste a temperatura ambiente, para que se tenha a certeza de que o núcleo de prova difundiu na rede cristalina e está substituindo a posição de um átomo ao invés de uma posição intersticial ou um defeito da rede cristalina. A figura 7.2 mostra os espectros da série LaMn₂(Si_(1-x)Ge_x)₂ na temperatura ambiente.

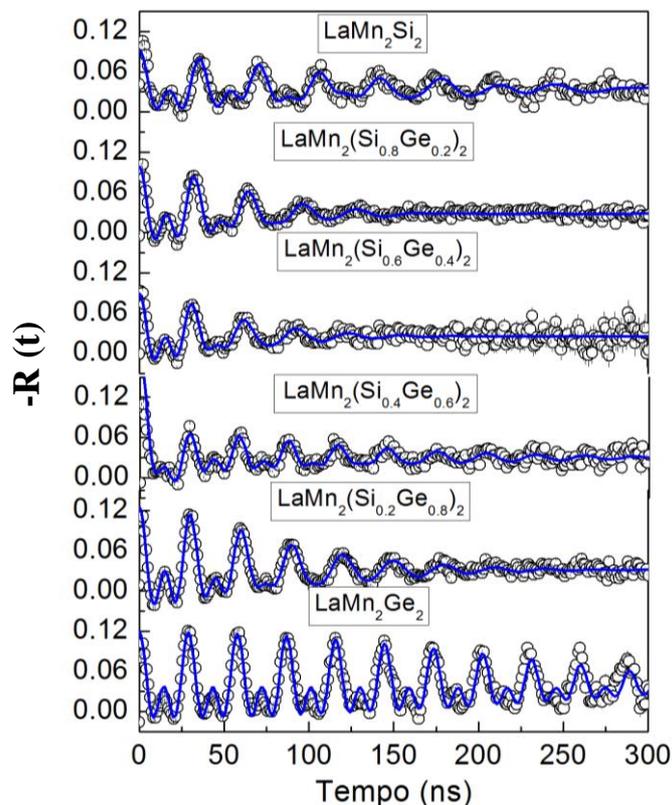


Figura 7.2. Espectro de perturbação obtido pela espectroscopia PAC para $\text{LaMn}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ com o núcleo de prova ^{111}Cd . As linhas sólidas (azul) são o ajuste da função teórica e bolas abertas são os dados experimentais. Medições realizadas a temperatura ambiente.

Nos espectros PAC os pontos representam os dados experimentais e as linhas sólidas representam o ajuste com o modelo de interação hiperfina combinada, elétrica e magnética, definidas pelas equações 6.6 e 6.7. Pela figura 7.2 pode ser observado como a anisotropia diminui e a amplitude da função $-R(t)$ apresenta uma atenuação conforme se substitui o átomo de Si pelo de Ge, mas quando a quantidade de Ge fica maior que a quantidade de Si, até que se tenha 100% do átomo de Ge, observa-se que a anisotropia aumenta e a atenuação da frequência praticamente desaparece. Isso, provavelmente, se deve a desordem que ocorre na rede cristalina quando se tem o átomo de Si junto com o átomo de Ge. Mas comparando os espectros das amostras puras, percebe-se que na amostra de LaMn_2Ge_2 o ^{111}In consegue difundir melhor, tem-se uma maior anisotropia para a amostra com Ge, provavelmente porque a rede cristalina da amostra com Ge é maior que a da amostra com Si. Essa justificativa também serve para as amostras da mistura, pois quanto maior a quantidade de Ge maior a rede cristalina da amostra, como

pode ser visto na tabela 6.2 do capítulo 6. Para todas essas amostras, na análise dos espectros, foram encontrados dois sítios. Para os casos em que foram encontrados dois sítios, o ajuste foi feito levando em consideração a presença dos núcleos de prova em sítios distintos e utiliza-se o seguinte modelo, $R(t) = A_{22}^{eff} G_{22}(i) \cdot f(i)$, onde $f(i)$ é a fração do sítio ocupado pelo núcleo de prova.

O sítio 1, que apresentou uma frequência magnética, possui uma maior fração, é axialmente simétrico ($\eta = 0$), possui uma frequência quadrupolar baixa e com uma baixa distribuição. Já o sítio 2, não apresentou frequência magnética, possui uma menor fração, uma frequência quadrupolar mais alta que a do sítio 1 e é altamente distribuído. Tais resultados podem ser vistos mais claramente na tabela 7.1, que apresenta resultados obtidos das medições a temperatura ambiente.

Tabela 7.1. Valores das frequências magnéticas e quadrupolar, delta δ e η para os sítios 1 e 2, obtidos a partir da técnica de espectroscopia PAC com o núcleo de prova ^{111}Cd . Dados das medições realizadas a temperatura ambiente.

Composto	Fração	Sítio 1			Sítio 2		
		ν_M (MHz)	ν_Q (MHz)	δ (%)	ν_Q (MHz)	η	δ (%)
LaMn₂Si₂	0.9(1)	28.5(1)	1.2(1)	0.03(1)	138.5(1)	0(1)	0.1(1)
LaMn₂(Si_{0.8}Ge_{0.2})₂	0.8(1)	31.1(1)	4.8(1)	0.06(1)	79.1(1)	0.6(1)	0.6(1)
LaMn₂(Si_{0.6}Ge_{0.4})₂	0.7(1)	32.3(1)	5.6(1)	0.06(1)	106.8(1)	0.6(1)	0.6(1)
LaMn₂(Si_{0.4}Ge_{0.6})₂	0.7(1)	32.5(1)	3.9(1)	0.06(1)	124.6(1)	0.4(1)	0.6(1)
LaMn₂(Si_{0.2}Ge_{0.8})₂	0.8(1)	33.1(1)	2.1(1)	0.04(1)	129.6(1)	0.3(1)	0.6(1)
LaMn₂Ge₂	0.8(1)	34.5(1)	2.9(1)	0.02(1)	80.8(1)	0(1)	0.1(1)

As figuras 7.3 – 7.8 apresentam alguns dos espectros PAC obtidos abaixo da temperatura de 500 K para a série das amostras $\text{LaMn}_2(\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x)_2$. Pelos espectros PAC obtidos observa-se que a frequência magnética se acentua conforme a temperatura diminui, mostrando que está ocorrendo um ordenamento ferromagnético do spin nuclear.

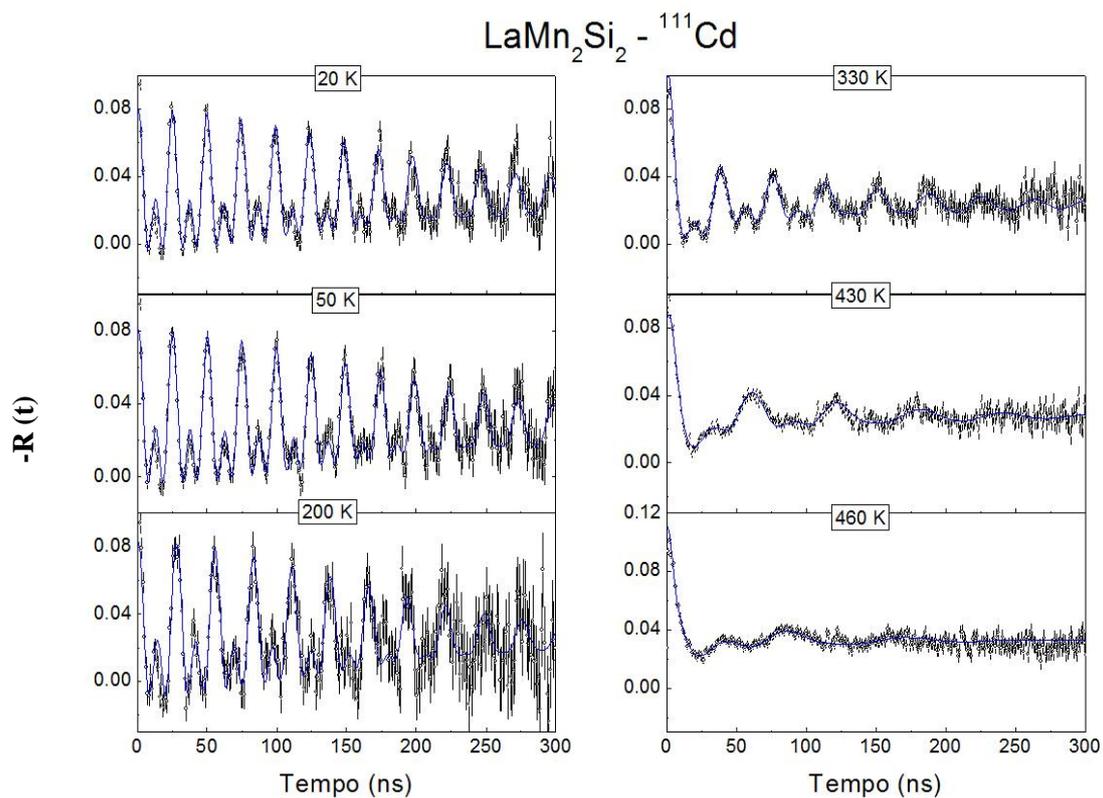


Figura 7.3. Espectro de perturbação para LaMn_2Si_2 com o núcleo de prova ${}^{111}\text{Cd}$ em várias temperaturas utilizando a espectroscopia PAC. As linhas sólidas são o ajuste da função teórica para os dados experimentais.

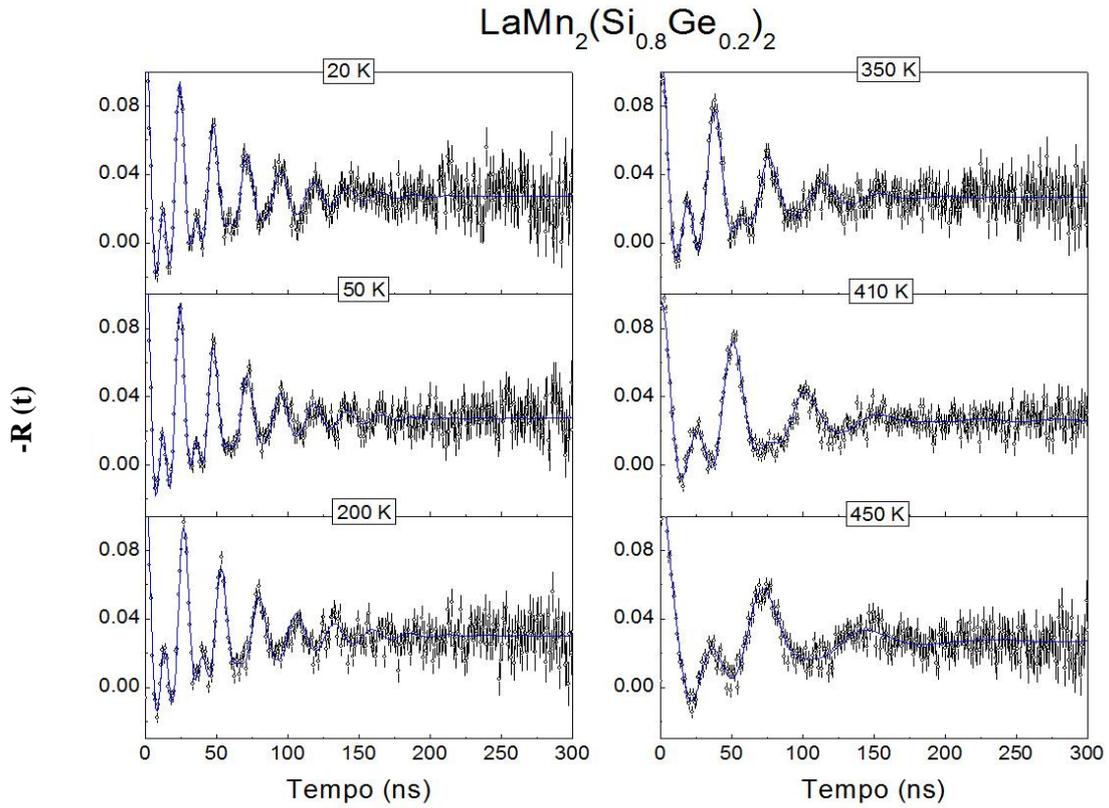


Figura 7.4. Espectro de perturbação para $\text{LaMn}_2(\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2})_2$ com o núcleo de prova ^{111}Cd em várias temperaturas utilizando a espectroscopia PAC. As linhas sólidas o ajuste da função teórica para os dados experimentais.

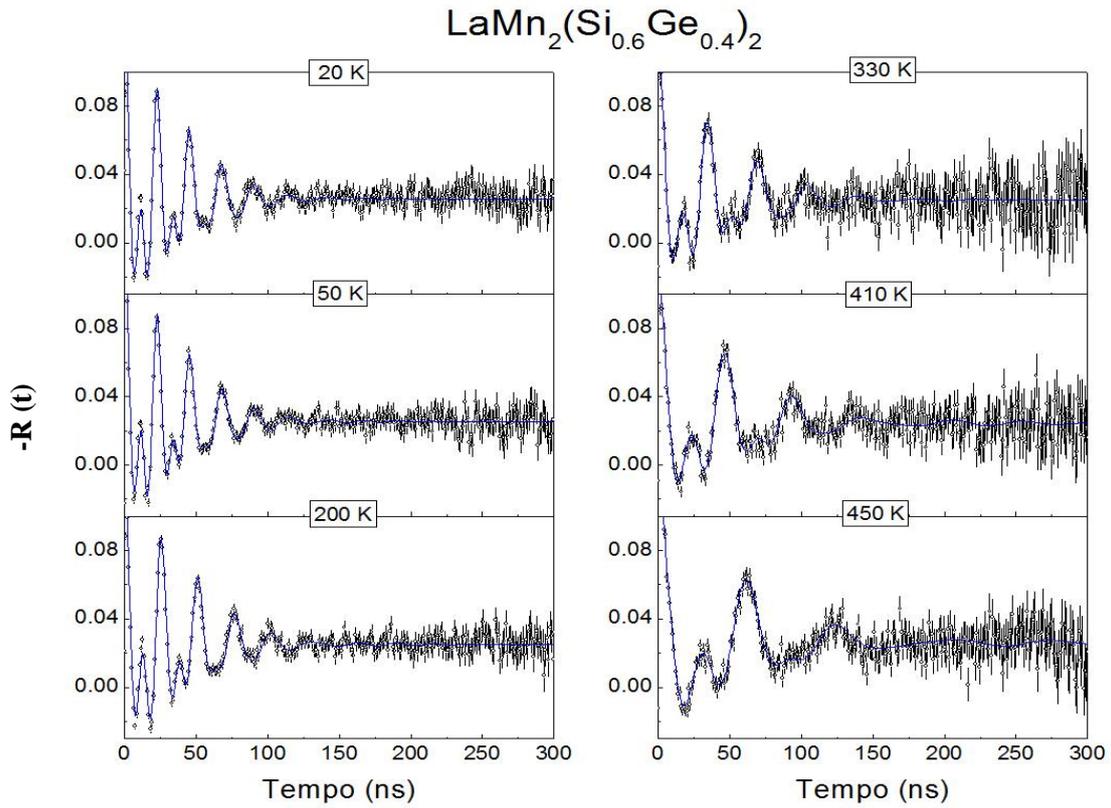


Figura 7.5. Espectro de perturbação para $\text{LaMn}_2(\text{Si}_{0.6}\text{Ge}_{0.4})_2$ com o núcleo de prova ^{111}Cd em várias temperaturas utilizando a espectroscopia PAC. As linhas sólidas o ajuste da função teórica para os dados experimentais.

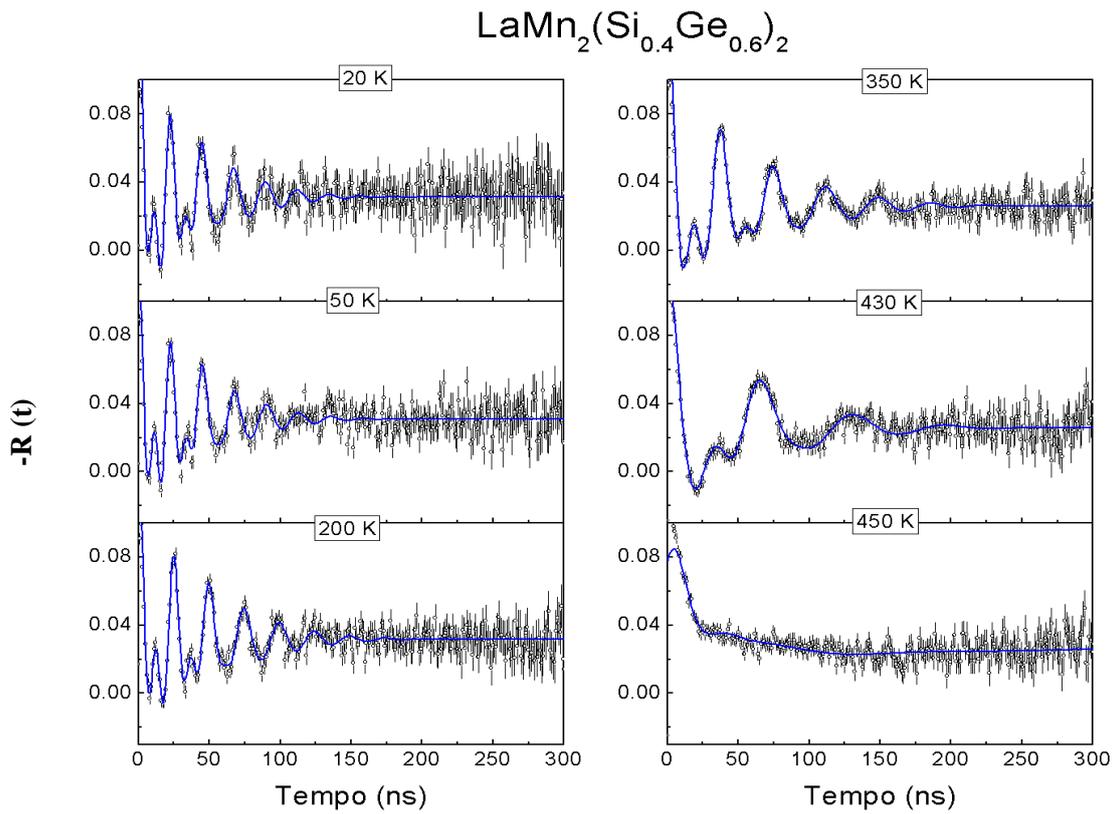


Figura 7.6. Espectro de perturbação para $\text{LaMn}_2(\text{Si}_{0.4}\text{Ge}_{0.6})_2$ com o núcleo de prova ^{111}Cd em várias temperaturas utilizando a espectroscopia PAC. As linhas sólidas são o ajuste da função teórica para os dados experimentais.

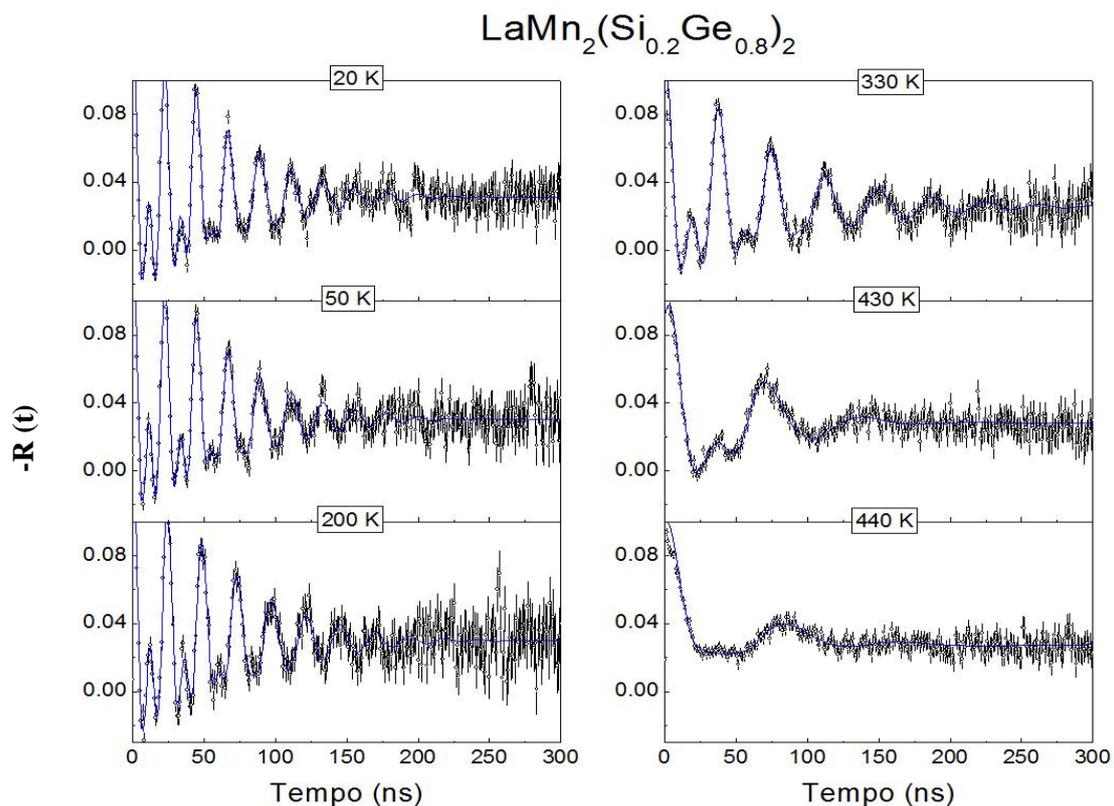


Figura 7.7. Espectro de perturbação para $\text{LaMn}_2(\text{Si}_{0.2}\text{Ge}_{0.8})_2$ com o núcleo de prova ^{111}Cd em várias temperaturas utilizando a espectroscopia PAC. As linhas sólidas são o ajuste da função teórica para os dados experimentais.

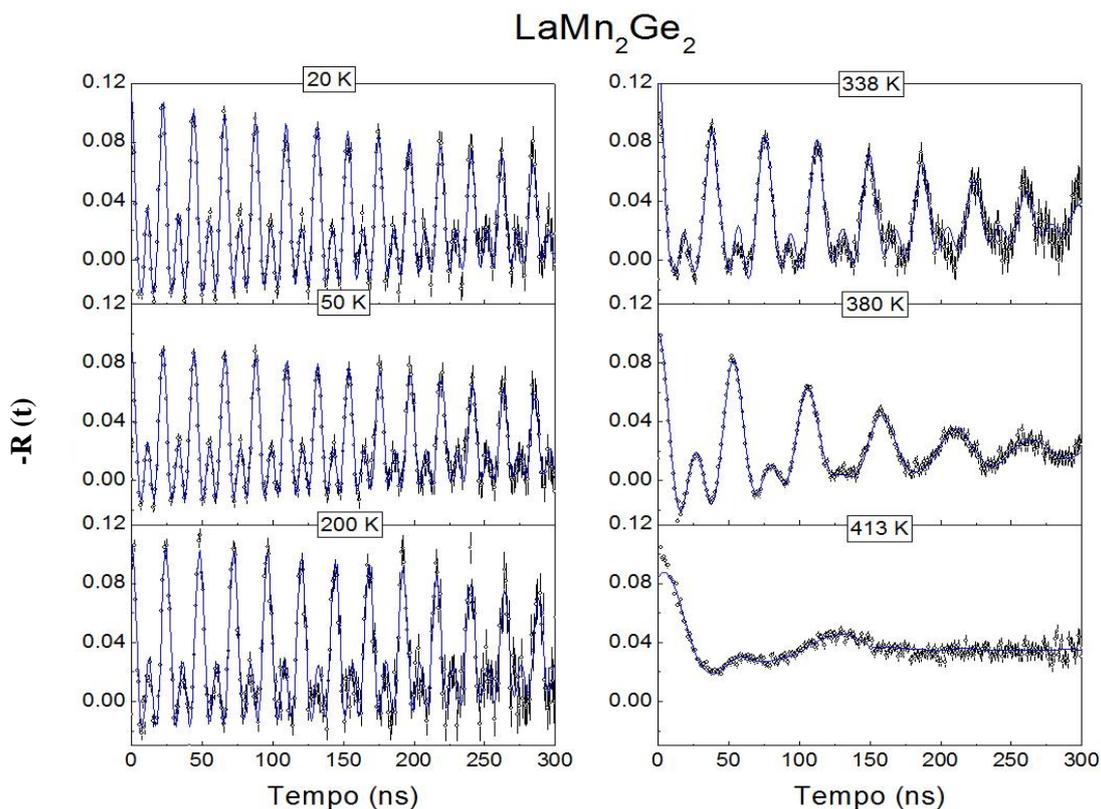


Figura 7.8. Espectro de perturbação para LaMn_2Ge_2 com o núcleo de prova ^{111}Cd em várias temperaturas utilizando a espectroscopia PAC. As linhas sólidas são o ajuste da função teórica para os dados experimentais.

No caso destes compostos, a alocação do núcleo de prova na rede cristalina para o sítio 1, com maior fração e menor frequência quadrupolar, foi associada ao ^{111}Cd substituindo a posição do átomo de Mn, devido a apresentar a frequência magnética que varia com a temperatura (ver figura 7.9), como foi visto anteriormente o comportamento magnético nesses compostos é associado ao alinhamento dos spins da rede do Mn. Já no caso do sítio 2, com menor fração e maior frequência quadrupolar, associou-se o ^{111}Cd substituindo a posição dos átomos ou de La ou de Si(Ge), sendo mais provável que esteja substituindo a posição dos átomos de Si(Ge), pois pela própria simetria da estrutura cristalina não espera-se obter uma frequência quadrupolar alta para a posição do átomo de La, mas sim na posição dos átomos de Si(Ge). Esses resultados estão de acordo com o trabalho de Carbonari, et. al. [8], em que foram feitas medidas experimentais com os compostos CeMn_2Si_2 e CeMn_2Ge_2 com os núcleos de prova ^{111}Cd e ^{140}Ce e cálculos *ab initio* utilizando o método do potencial linear total (FP-LAPW), onde foi calculado o gradiente de campo elétrico na posição do Mn em ambos

compostos, sendo que, este gradiente de campo elétrico é bem menor quando comparado com aqueles encontrado para a posição do átomo de Ce e Si(Ge). Já, o gradiente de campo elétrico na posição dos átomos de Si(Ge) é maior que na posição do átomo do Ce. Os valores calculados do EFG para os átomos Ce e Si(Ge), ou não apresentaram, ou apresentaram uma interação magnética muito pequena nesses sítios, comparada com a encontrada para o sítio do átomo de Mn.

Foi visto também em medidas de Mössbauer com o núcleo de ^{57}Fe que este núcleo ocupa principalmente a posição do sítio do átomo de Mn em compostos do tipo RMn_2X_2 ($\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}$), apresentando uma frequência quadrupolar pequena ($\nu_Q \leq 0.7$ MHz) e, também, interações hiperfinas magnéticas quando a sub-rede do Mn é magneticamente ordenada. O ^{57}Fe no sítio do Ge apresentou somente uma frequência quadrupolar de $\nu_Q \sim 3.5$ MHz e, no sítio do Si mostrou uma interação quadrupolar e uma interação magnética pequena em todo intervalo de temperatura medido [15]. Assim, tem-se mais uma evidência do ^{111}Cd ocupando principalmente o sítio do Mn.

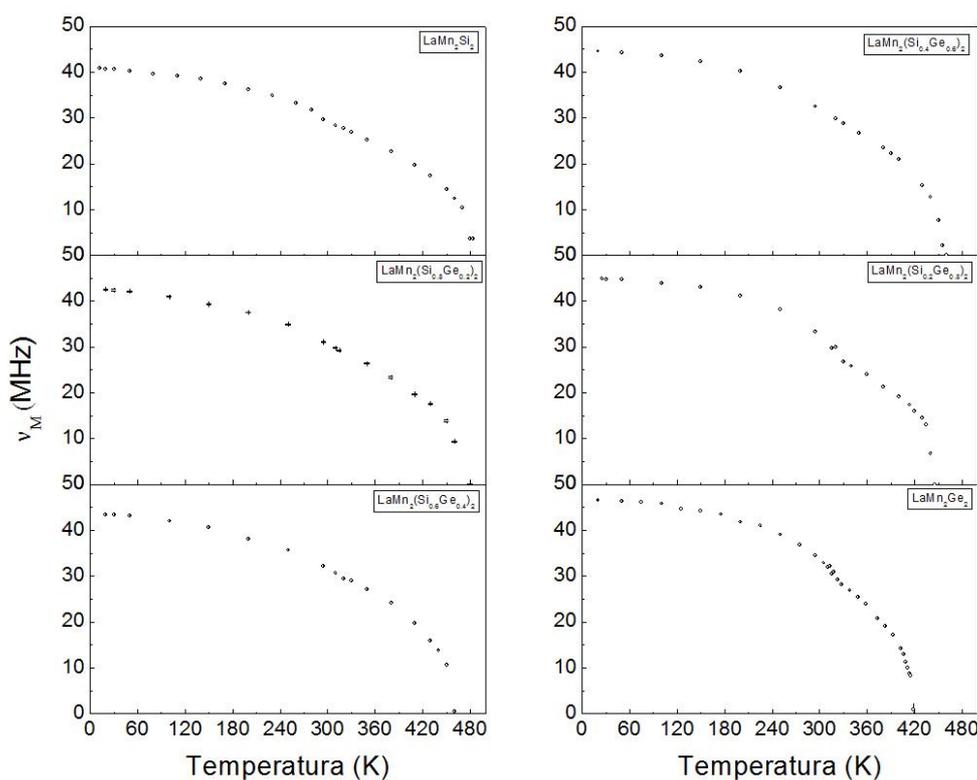


Figura 7.9. Dependência da frequência hiperfino magnético (ν_M) com a temperatura no sítio do Mn utilizando a espectroscopia PAC com o núcleo de prova ^{111}Cd em $\text{LaMn}(\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x)_2$.

Pela figura 7.9 pode ser observada a transição de fase antiferromagnética para a ferromagnética conforme diminui a temperatura de medida. Por esses gráficos fica nítida a temperatura de Néel para cada um dos compostos da série e pode ser definida com exatidão, pois o alinhamento antiferromagnético só é identificado pelo núcleo de prova abaixo desta temperatura, confirmando a sensibilidade da técnica PAC para definir transições de fase magnética.

7.1.2. Medições CAP com a ponta de prova ^{140}Ce

No caso do núcleo de prova ^{140}Ce , como já foi explicado no capítulo 6, por não identificar a frequência quadrupolar é ideal para medidas do campo hiperfino magnético, não sofrendo interferências do gradiente campo elétrico.

Nos gráficos da figura 7.10 são mostrados os espectros obtidos a temperatura ambiente após 24 horas da irradiação, como no caso do núcleo de prova ^{111}In (^{111}Cd) também é feita uma primeira medição a temperatura ambiente, assim, pode-se observar a mudança na frequência magnética a medida que se substitui o átomo de Si pelo de Ge.

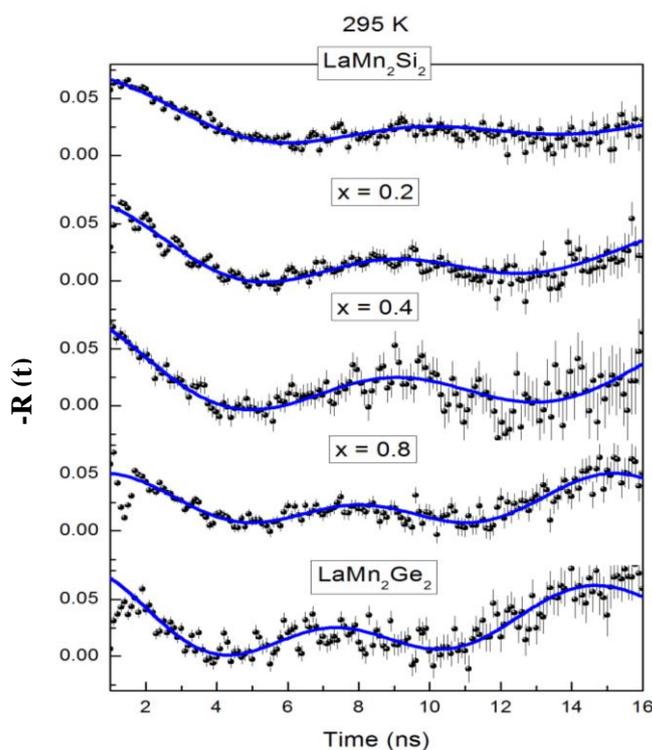


Figura 7.10. Espectro de perturbação utilizando a espectroscopia PAC para o núcleo de prova ^{140}Ce na temperatura ambiente. As linhas sólidas são o ajuste da função teórica para os dados experimentais. Para as amostras $\text{LaMn}_2(\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x)_2$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.8, 1$).

Nas figuras 7.11 – 7.15 são apresentados espectros PAC com o núcleo de prova ^{140}Ce , que foram obtidos numa ampla faixa de temperatura de 15 - 330 K. Para todos os casos, os ajustes foram feitos com apenas um sítio constando somente a frequência hiperfina magnética (ν_M), a qual apresenta um aumento gradativo com a diminuição da temperatura.

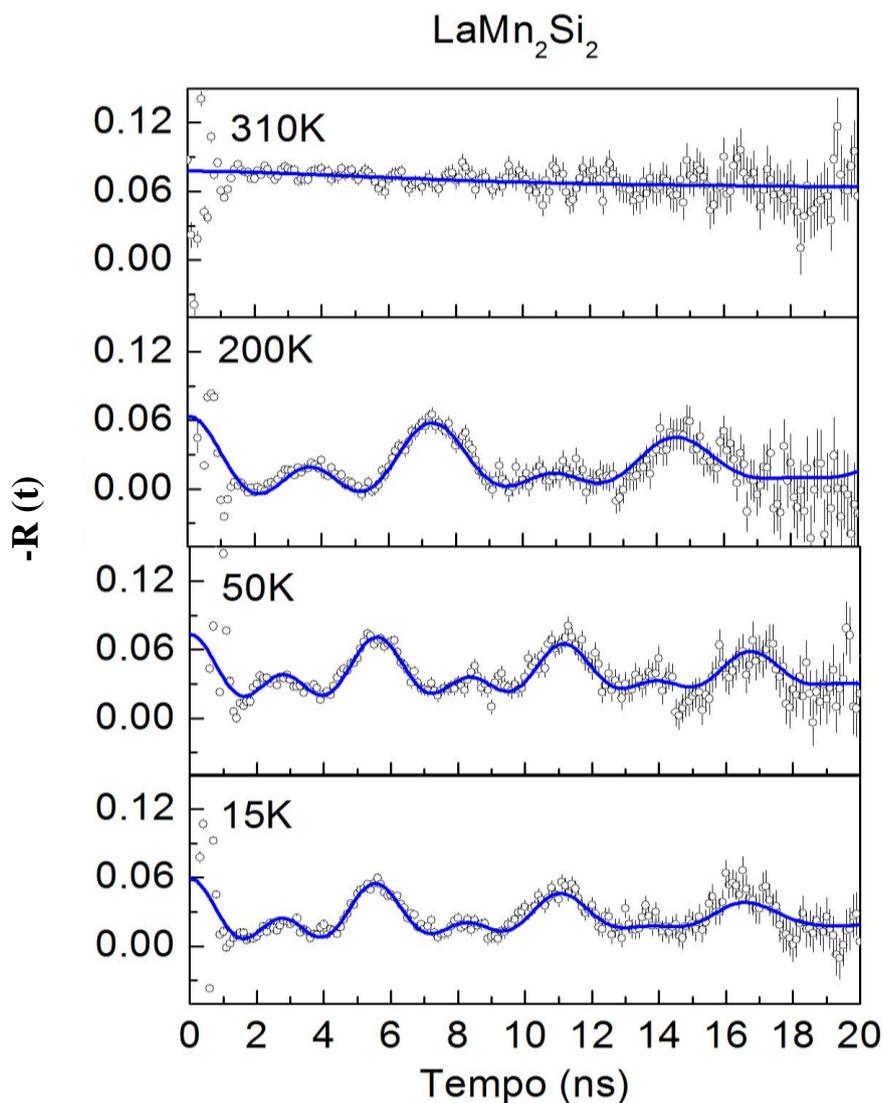


Figura 7.11. Espectro de perturbação obtido pela espectroscopia PAC para o núcleo de prova ^{140}Ce em várias temperaturas. As linhas sólidas são o ajuste da função teórica para os dados experimentais.

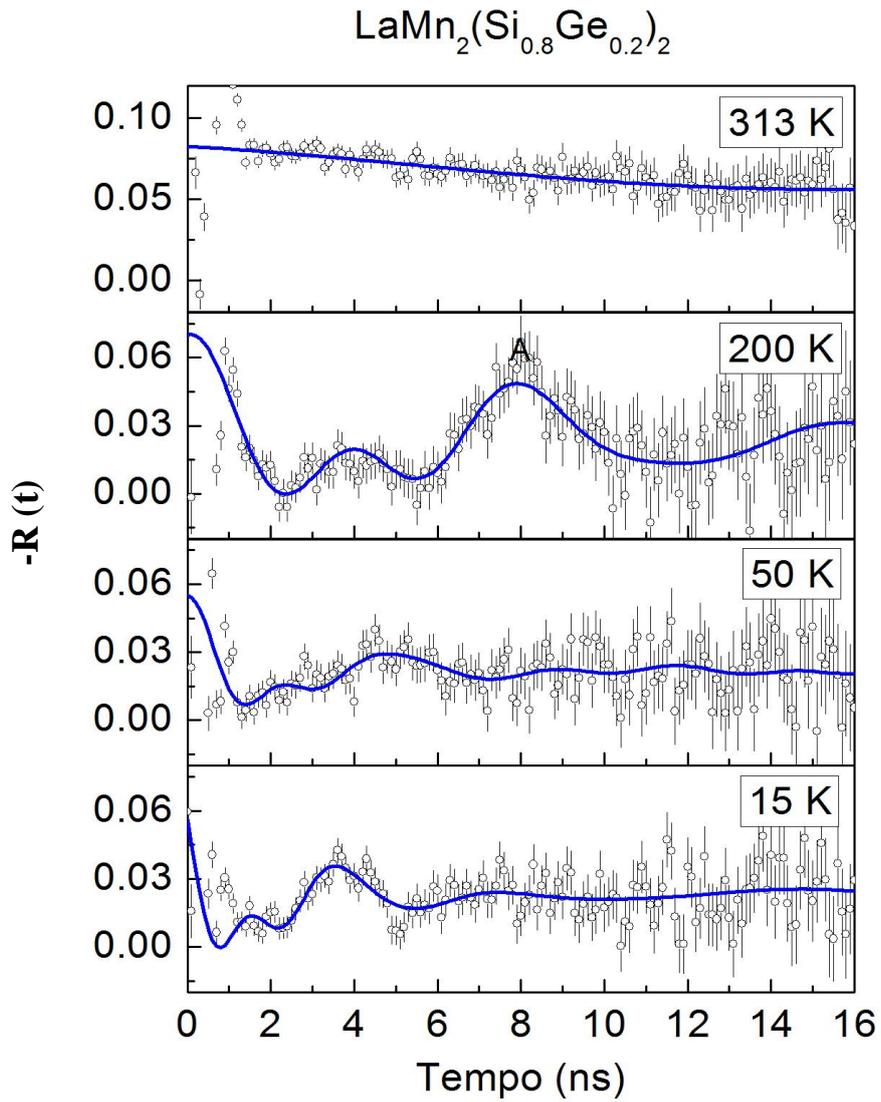


Figura 7.12. Espectro de perturbação obtido com a espectroscopia PAC para o núcleo de prova ^{140}Ce em várias temperaturas. As linhas sólidas o ajuste da função teórica para os dados experimentais.

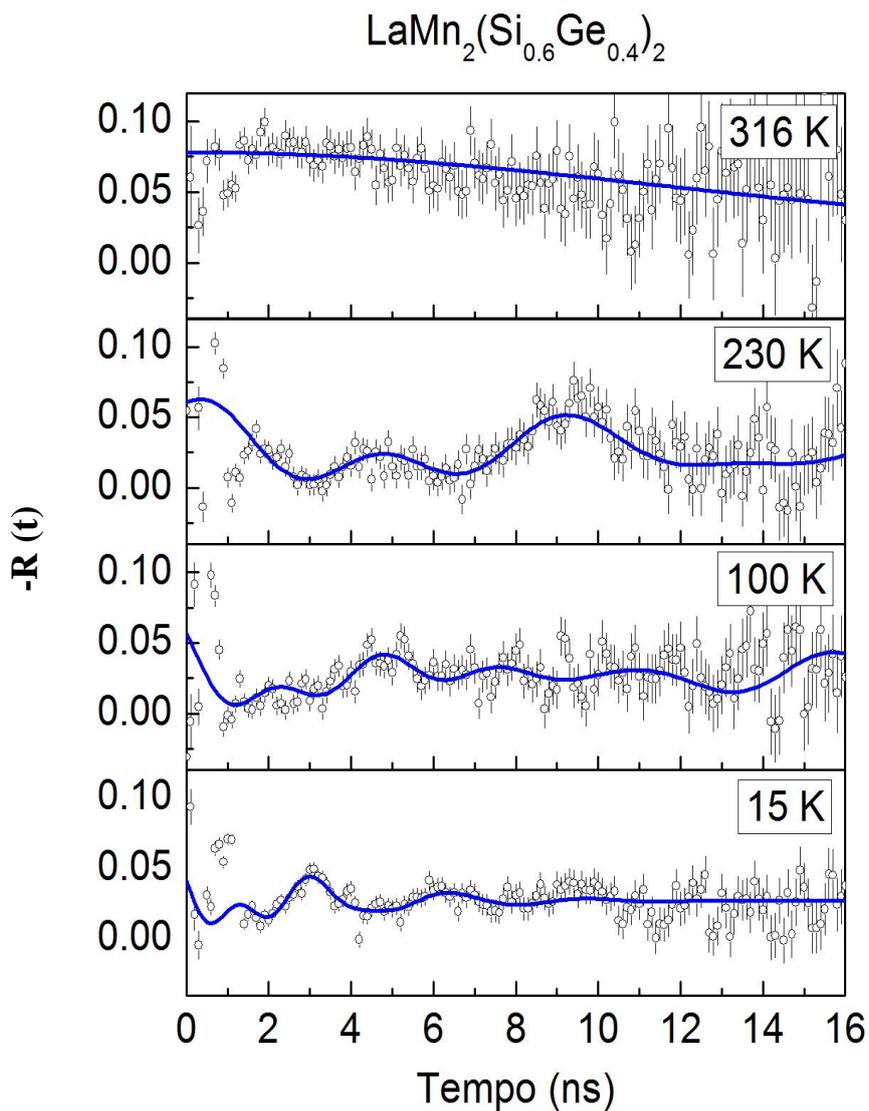


Figura 7.13. Espectro de perturbação obtido a partir da espectroscopia PAC para o núcleo de prova ^{140}Ce em várias temperaturas. As linhas sólidas são o ajuste da função teórica para os dados experimentais.

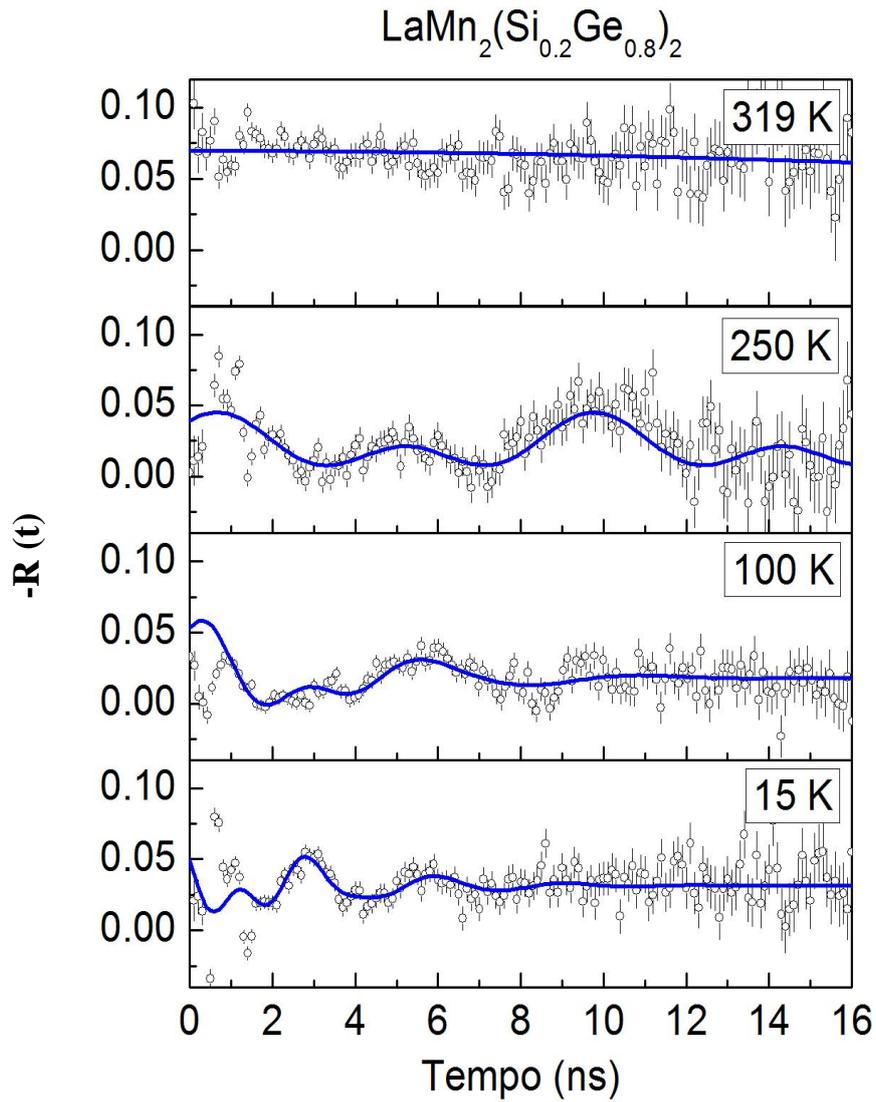


Figura 7.14. Espectro de perturbação obtido a partir da espectroscopia PAC para o núcleo de prova ^{140}Ce em várias temperaturas. As linhas sólidas são o ajuste da função teórica para os dados experimentais.

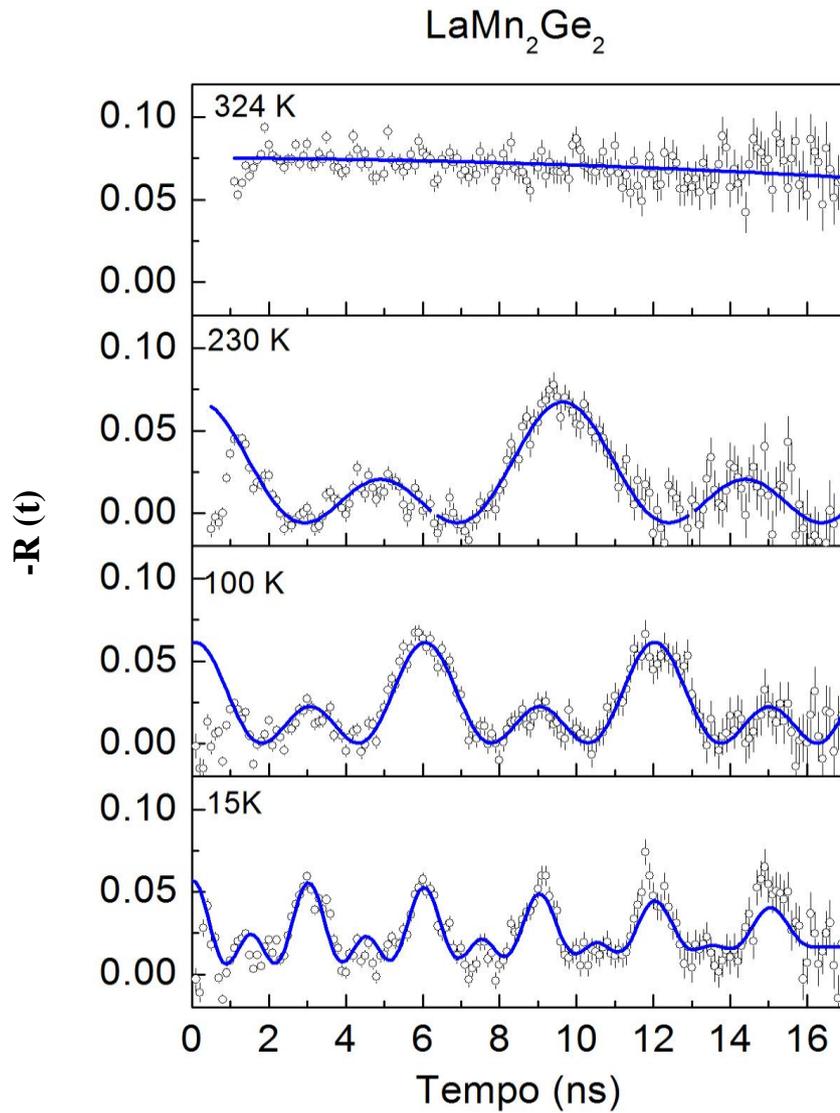


Figura 7.15. Espectro de perturbação obtido a partir da espectroscopia PAC para o núcleo de prova ^{140}Ce em várias temperaturas. As linhas sólidas são o ajuste da função teórica para os dados experimentais.

Para todos os casos, acima da temperatura de transição ferromagnética não foi observada nenhuma interação magnética na posição do núcleo de prova, o qual substituiu a posição do átomo de La na rede cristalina.

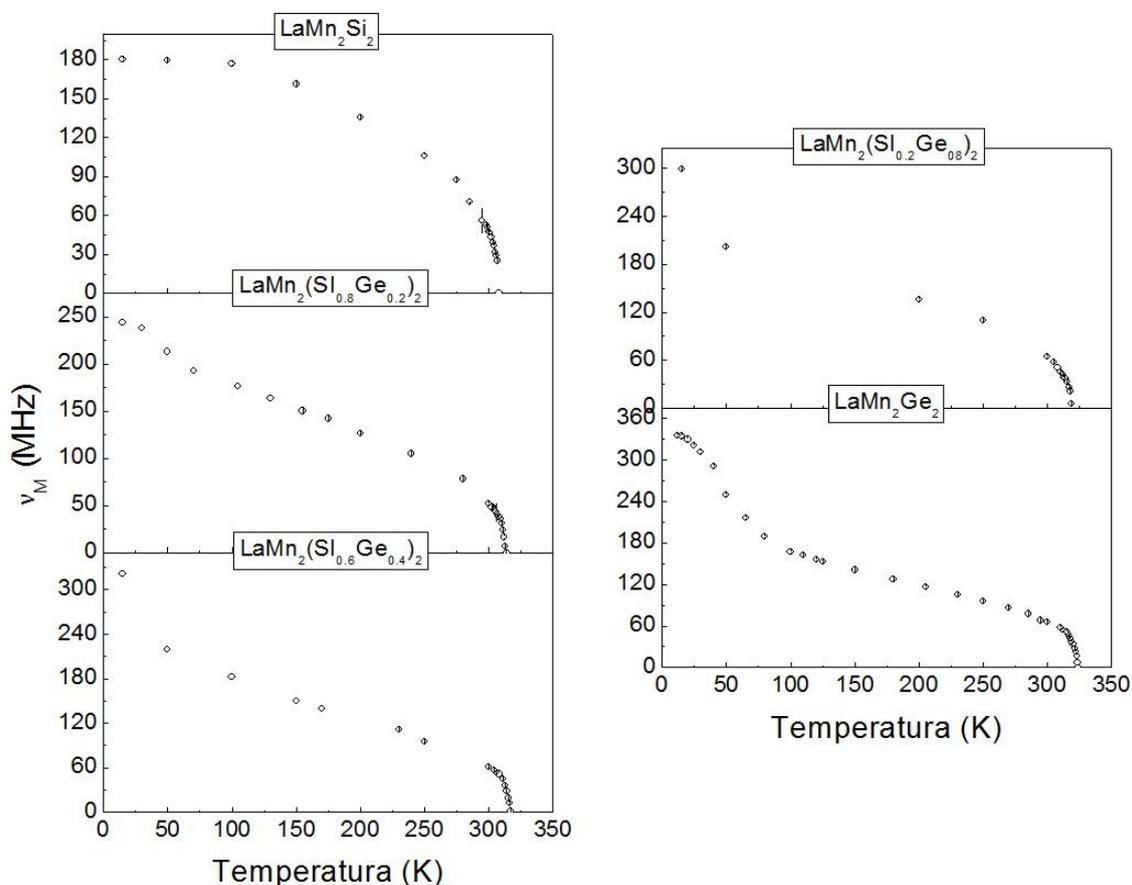


Figura 7.16. Dependência frequência hiperfino magnético (ν_M) com a temperatura no sitio do Mn utilizando a espectroscopia PAC com o núcleo de prova ^{140}Ce em $\text{LaMn}(\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x)_2$.

A figura 7.16 mostra a variação da frequência hiperfina magnética em função da temperatura, onde, pode ser visto, com nitidez qual a temperatura de Curie. Nestes gráficos, pode ser observado, também, a diferença no comportamento magnético entre a amostra de LaMn_2Si_2 e as outras amostras da série que foram estudas neste trabalho, sendo que, a amostra de LaMn_2Si_2 apresenta um alinhamento progressivo dos spins da rede do Mn e as outras apresentam um comportamento diferente deste, esta diferença no será discutido no capítulo 8.

7.1.3. Medições de magnetização para a série $\text{LaMn}_2(\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x)_2$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.8, 1$)

A medida de magnetização, não foi realizada para a amostra com $x = 0.6$, pois na época em que foi feita a parceria com a IF – UnB, essa amostra não estava devidamente caracterizada. Na figura 7.17 pode ser observado os resultados para as medições de magnetização realizadas com um campo aplicado de $H = 1$ kOe. Fica evidenciada a diferença nas intensidades da magnetização conforme foi substituído o átomo de Si pelo de Ge.

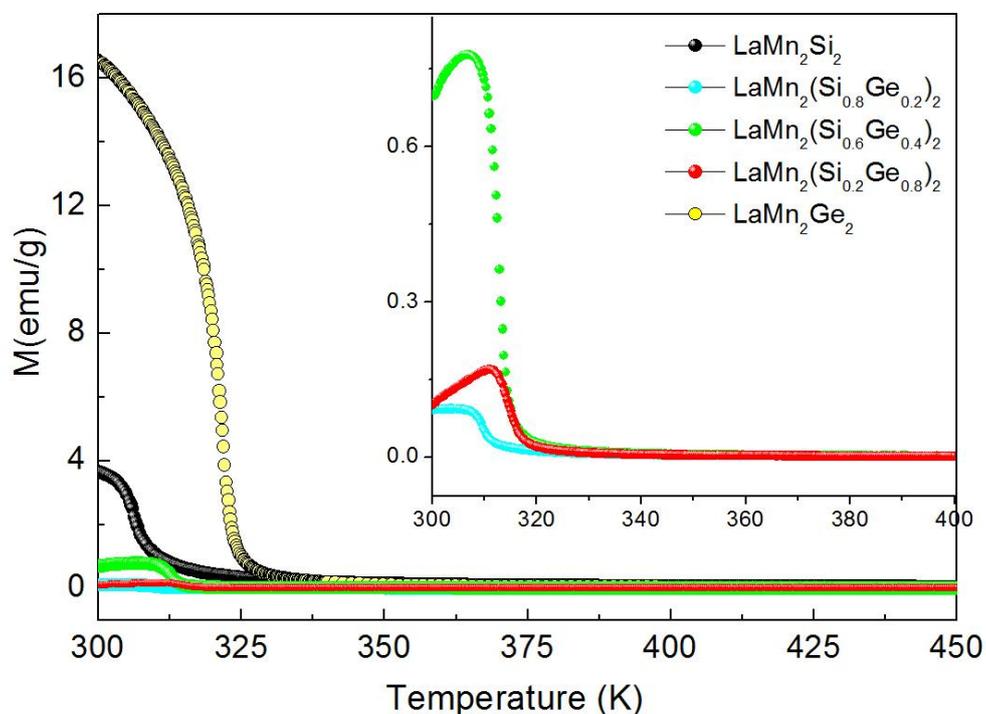


Figura 7.17. Gráfico da magnetização em função da temperatura para a série de compostos $\text{LaMn}_2(\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x)_2$ ($x = 0.2, 0.4, 0.8, 1$). Medidas realizadas em campo magnético de 1 kOe.

Pela figura 7.18, que mostra os traços de histerese na temperatura de 300 K, pode ser observado que todas as amostras da série $\text{LaMn}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ ($x = 0.2, 0.4, 0.8, 1$) apresentam um comportamento ferromagnético.

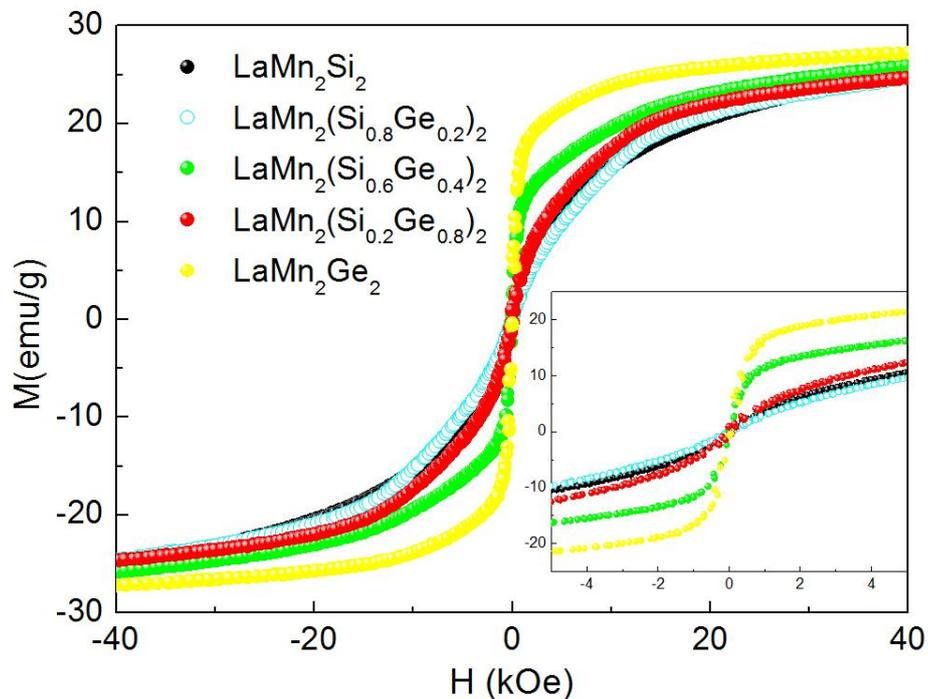


Figura 7.18. Curva da histerese magnética á 300 K para a série de compostos $\text{LaMn}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ ($x = 0.2, 0.4, 0.8, 1$).

7.1.4. Cálculos de Primeiros Princípios para as amostras LaMn_2Ge_2 e LaMn_2Si_2

Para um melhor entendimento do que ocorre com a distribuição eletrônica quando se varia os elementos s-p, foram realizados cálculos de primeiros princípios nos compostos LaMn_2Ge_2 e LaMn_2Si_2 dopados com o átomo de Ce. A densidade de estados (DOS) correspondente a cada composto pode ser visualizada na figura 7.19. Observa-se que a maior diferença entre os dois compostos esta na curva da densidade de estados do Mn-*d*, quando o átomo de Si é substituído pelo átomo de Ge. A densidade de estados do Mn-*d* para o composto LaMn_2Ge_2 possui mais estados ocupados do que para o composto LaMn_2Si_2 , para o qual boa parte da densidade de estados do Mn-*d* está desocupada.

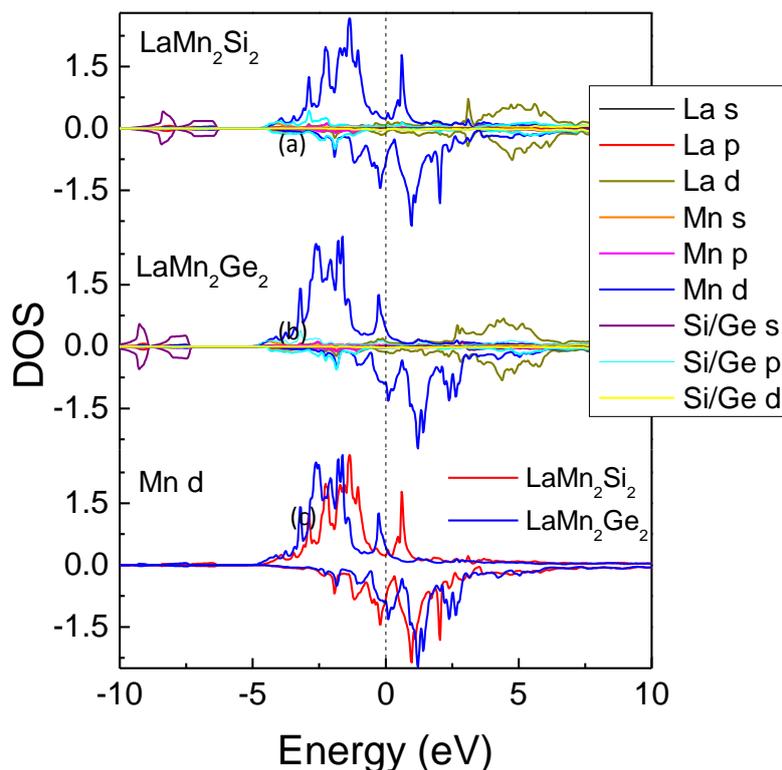


Figura 7.19. Curva da densidade de estados (DOS) em função da energia para os compostos LaMn_2Si_2 (a) e LaMn_2Ge_2 (b). São mostrados os estados s, p, d, dos átomos de La, Mn, Si e Ge. (c) DOS do estado d do átomo de Mn. A curva pontilhada traçada na energia zero representa o nível de Fermi.

Como a maior diferença entre os dois compostos está na curva de densidade de estados do Mn-d, foram feitas curvas de DOS somente para os estados dz^2 , dxy , dx^2-y^2 e $dxz+dyz$ do átomo de Mn, em ambos compostos (ver fig. 7.20 (A)). Com esses resultados, é evidenciada a diferença entre os estados dz^2 e dx^2-y^2 . Em uma análise qualitativa pode-se dizer que os estados dz^2 e dx^2-y^2 do composto de LaMn_2Ge_2 estão mais ocupados do que para o composto de LaMn_2Si_2 , provavelmente sendo esses os responsáveis pelas diferenças magnéticas encontradas para os dois compostos. Assim, quando aumentamos o volume da célula (trocando Si por Ge) a maior diferença ocorre no plano xy e no eixo z, como pode ser visto na figura 7.20. Da figura 7.20 (B) pode ser observado a localização da banda 4f do Ce, que no caso do composto LaMn_2Si_2 está praticamente desocupada, e já no caso do composto LaMn_2Ge_2 a banda 4f do Ce possui uma maior quantidade de estados ocupados, assim como ocorre com o estado do Mn-d

para este composto. Comparando com o resultado da figura 7.20 (A), têm-se que a banda 4f do Ce em LaMn_2Si_2 , tanto para spin up, como para spin down, está hibridizada com os estados d_{z^2} e dx^2-y^2 do Mn acima do nível de Fermi. Já no caso de LaMn_2Ge_2 a banda 4f do Ce, tanto para spin up, como para spin down, está hibridizada, mas para o spin up, os estados d_{z^2} e dx^2-y^2 do Mn estão abaixo do nível de Fermi, ou seja, estão ocupados. E para o spin down, os estados d_{z^2} e dx^2-y^2 do Mn estão acima do nível de Fermi, ou seja, estão desocupados.

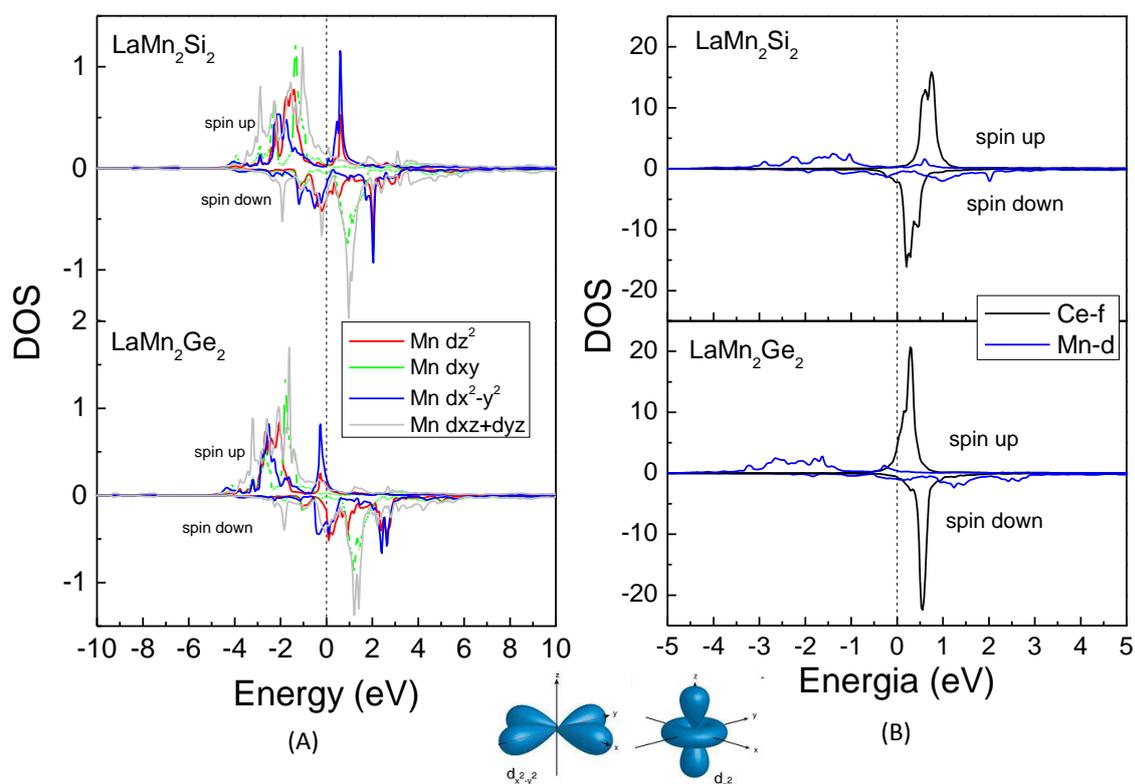


Figura 7.20. Curva do DOS em função da energia para os compostos LaMn_2Si_2 e LaMn_2Ge_2 . (A) São mostrados os estados dz^2 , d_{xy} , dx^2-y^2 e $dxz+dyz$ do átomo de Mn. (B) DOS dos compostos com a impureza de Ce dos estados d do Mn e f do Ce. A curva pontilhada traçada na energia zero representa o nível de Fermi.

7.1.5. Medições PAC para o composto PrMn_2Ge_2 com o núcleo de prova $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$

Os espectros PAC são mostrados na figura 7.21 e foram obtidos abaixo da temperatura de Néel. Os ajustes foram feitos com um único sítio, que possui uma frequência magnética que varia com a temperatura e é axialmente simétrico ($\eta = 0$), com uma frequência quadrupolar baixa e com uma baixa distribuição. Os parâmetros hiperfinos encontrados a temperatura ambiente foram, $\nu_Q = 3,413 (0,221)$ MHz, $\nu_M = 32,701 (0,045)$ MHz e $\delta = 1,86 (0,52) \%$. Da mesma forma que para as amostras de $\text{LaMn}_2(\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x)_2$, o ^{111}Cd foi atribuído substituindo a posição do átomo de Mn na rede cristalina.

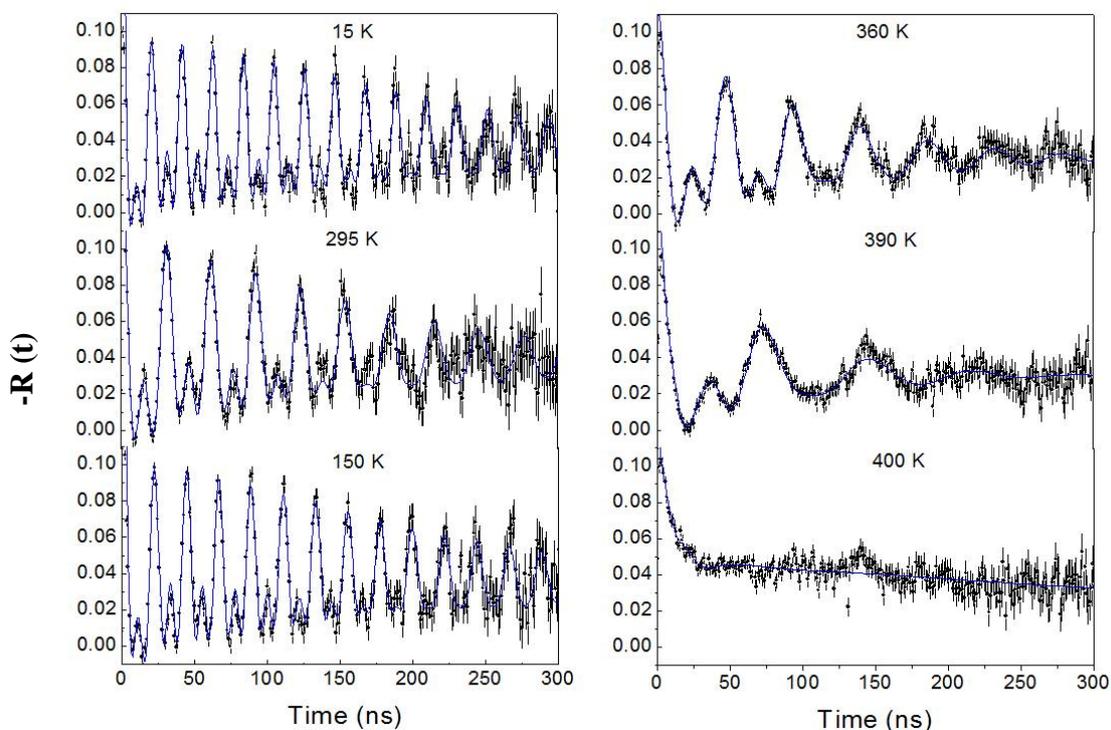


Figura 7.21. Espectro de perturbação obtido a partir da espectroscopia PAC para PrMn_2Ge_2 com o núcleo de prova ^{111}Cd em várias temperaturas. As linhas sólidas são o ajuste da função teórica para os dados experimentais.

A figura 7.22 mostra o comportamento da frequência hiperfina magnética em função da temperatura, ocorre um ordenamento progressivo magnético dos spins conforme se diminui a temperatura até próximo a saturação. Nesse caso, a transição antiferromagnética para ferromagnética, que ocorre em aproximadamente 326 K, não

fica evidente, assim como, também não é evidente o alinhamento dos spins da rede do Pr.

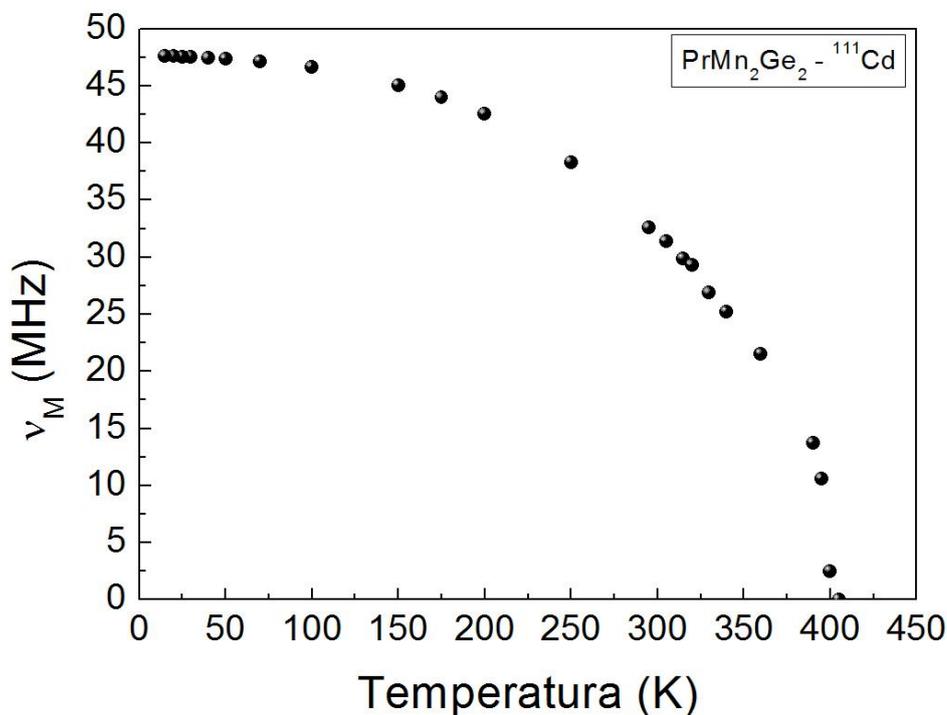


Figura 7.22. Frequência hiperfina magnética em função da temperatura obtida com a espectroscopia PAC para o composto PrMn_2Ge_2 utilizando o núcleo de prova ^{111}Cd .

7.1.6. Medições PAC para o composto PrMn_2Ge_2 com o núcleo de prova ^{140}La (^{140}Ce)

A figura abaixo 7.23 mostra os espectros para várias temperaturas obtidos com medições CAP utilizando o núcleo de prova ^{140}Ce . Os espectros apresentam somente a fase ferromagnética da amostra, como já explicado anteriormente. Os ajustes, representados pela linha azul, foram realizados com um único sítio contendo apenas a frequência magnética.

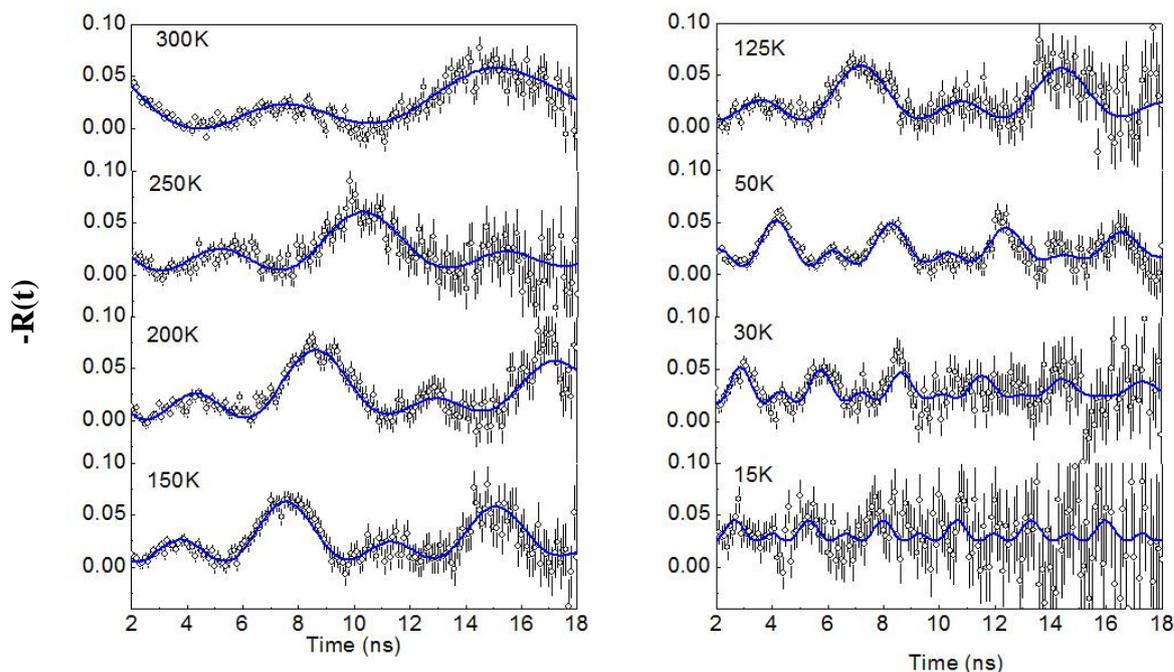


Figura 7.23. Espectro de perturbação obtido a partir da espectroscopia PAC da amostra de PrMn_2Ge_2 com o núcleo de prova ^{140}Ce em várias temperaturas. As linhas sólidas representam o ajuste da função teórica com os dados experimentais.

Os parâmetros hiperfinos encontrados a temperatura ambiente foram único sítio, $\nu_M = 68,501$ (0,698) MHz e $\delta = 6,58$ (0,51) %. Percebe-se que abaixo da temperatura de 30 K os espectros sofrem atenuação na amplitude, como está evidenciado na temperatura de 15 K. Esta atenuação na amplitude é observada em todas as medidas com ^{140}Ce e também, em varias medidas com ^{111}Cd , e está associada com uma instabilidade de spin proxima da temperatura de transição magnética. Foi associado o núcleo de prova ^{140}Ce substituindo a posição do átomo de Pr, pois como o átomo de La é uma terra rara e o átomo de Pr também, possuem uma maior afinidade química e, assim, uma maior probabilidade do La substituir a posição do Pr. O comportamento magnético apresentado no gráfico da figura 7.24 não é o comportamento do alinhamento progressivo apresentado pela amostra de LaMn_2Si_2 , assim como ocorreu no caso das amostras da série $\text{LaMn}_2(\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x)_2$.

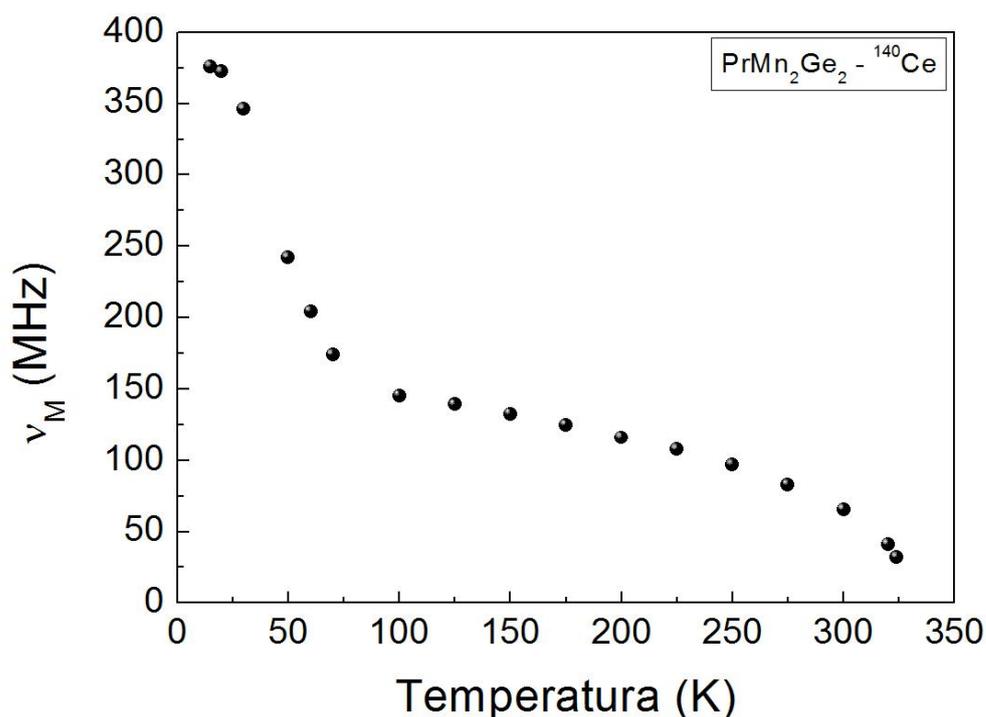


Figura 7.24. Frequência hiperfina magnética em função da temperatura obtida a partir das medições de espectroscopia PAC para a amostra de PrMn_2Ge_2 com o núcleo de prova ^{140}Ce em várias temperaturas.

7.1.7. Medições de magnetização

Na figura 7.25 pode ser observado os resultados para as medições de magnetização realizadas com um campo aplicado de $H = 100$ Oe. Pode ser visto, claramente, a temperatura de transição ferromagnética para a rede do Mn, em aproximadamente $T_C \sim 326$ K e também o alinhamento dos spins da rede do Pr em aproximadamente $T_{Pr} \sim 36$ K. Já a temperatura de transição antiferromagnética não pode ser determinada.

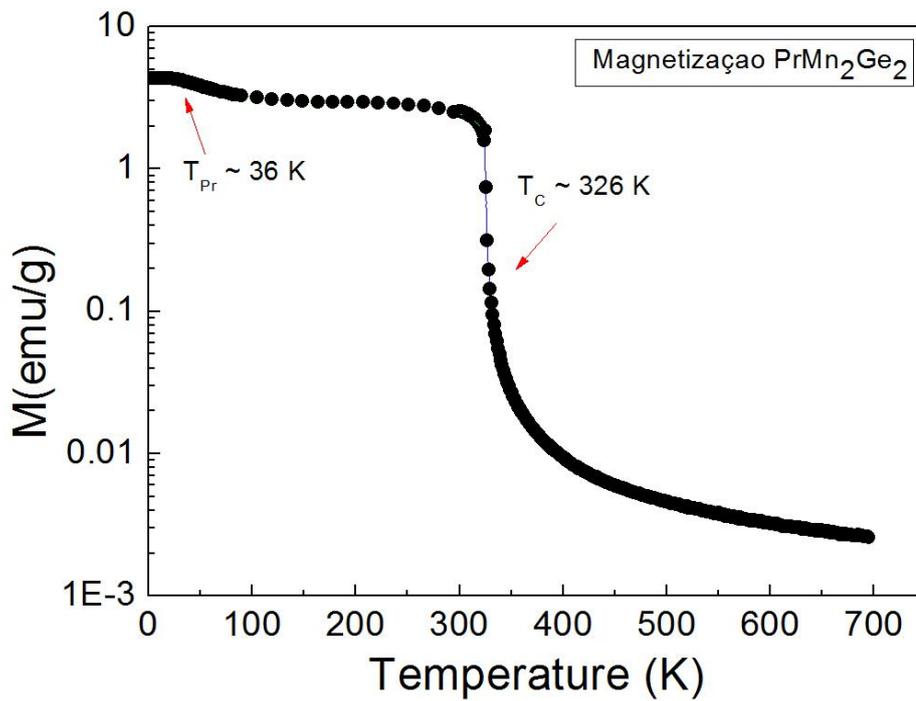


Figura 7.25. Magnetização em função da temperatura para a série de compostos PrMn₂Ge₂. Medidas realizadas em campo magnético de $H = 100 \text{ Oe}$.

No gráfico da figura 7.26 é apresentada a medida de susceptibilidade AC, onde fica evidente o ordenamento magnético dos spins do Pr em aproximadamente 45 K.

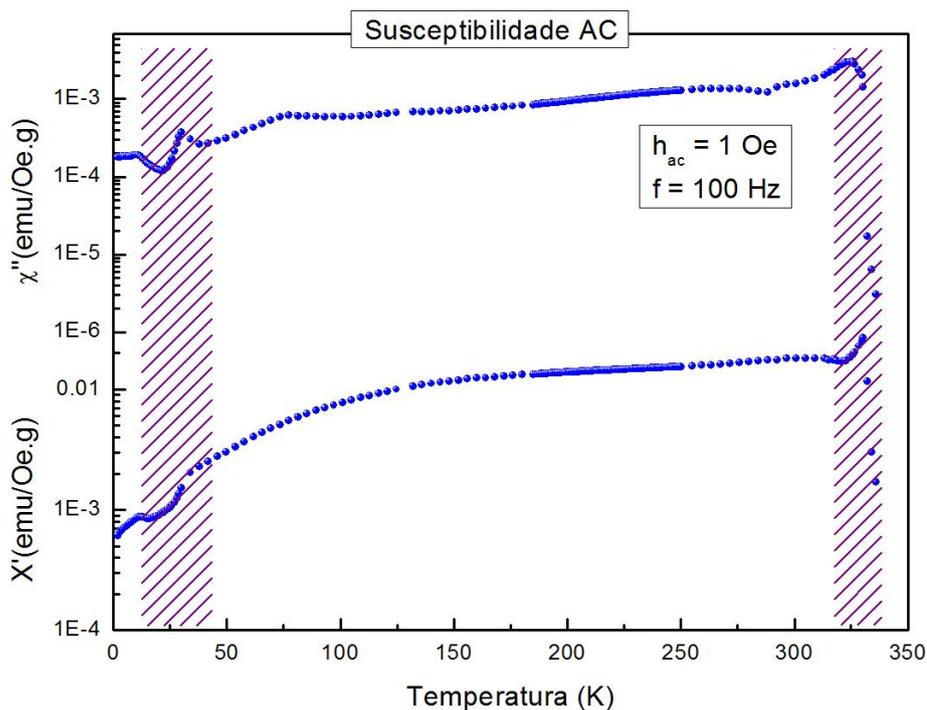


Figura 7.26. Medida de susceptibilidade AC, mostrando a parte real (χ') e a parte imaginária (χ''), em função da temperatura para o composto PrMn_2Ge_2 com campo de $H = 1 \text{ Oe}$.

7.1.8. Medições PAC para o composto NdMn_2Ge_2 com o núcleo de prova $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$

Neste caso, assim como para as amostras anteriores, também foram feitos os ajustes dos espectros com dois sítios. O sítio 1, de maior fração $\sim 90\%$, possuindo uma frequência magnética que varia com a temperatura, sendo axialmente simétrico ($\eta = 0$), com uma frequência quadrupolar baixa ao redor de $\nu_Q \sim 5 \text{ MHz}$, se mantendo praticamente constante, e uma baixa distribuição delta = 2,20 (0,5) %, a temperatura ambiente a frequência hiperfina magnética é $\nu_M = 32,634 (0,654) \text{ MHz}$. Já o sítio 2, não apresentou frequência magnética que varia com a temperatura, possui uma menor fração, uma frequência quadrupolar mais alta e é altamente distribuído, a temperatura ambiente, o sítio 2 apresenta os seguintes parâmetros hiperfinos, $\nu_Q = 143,987 (5,901) \text{ MHz}$, delta = 112,28 (5,14) %. Sendo que, neste caso, o sítio 1 também foi atribuído ao

^{111}Cd substituindo a posição do átomo de Mn, pois o sítio 2 não apresentou frequência magnética. Os espectros são apresentados na figura 7.27.

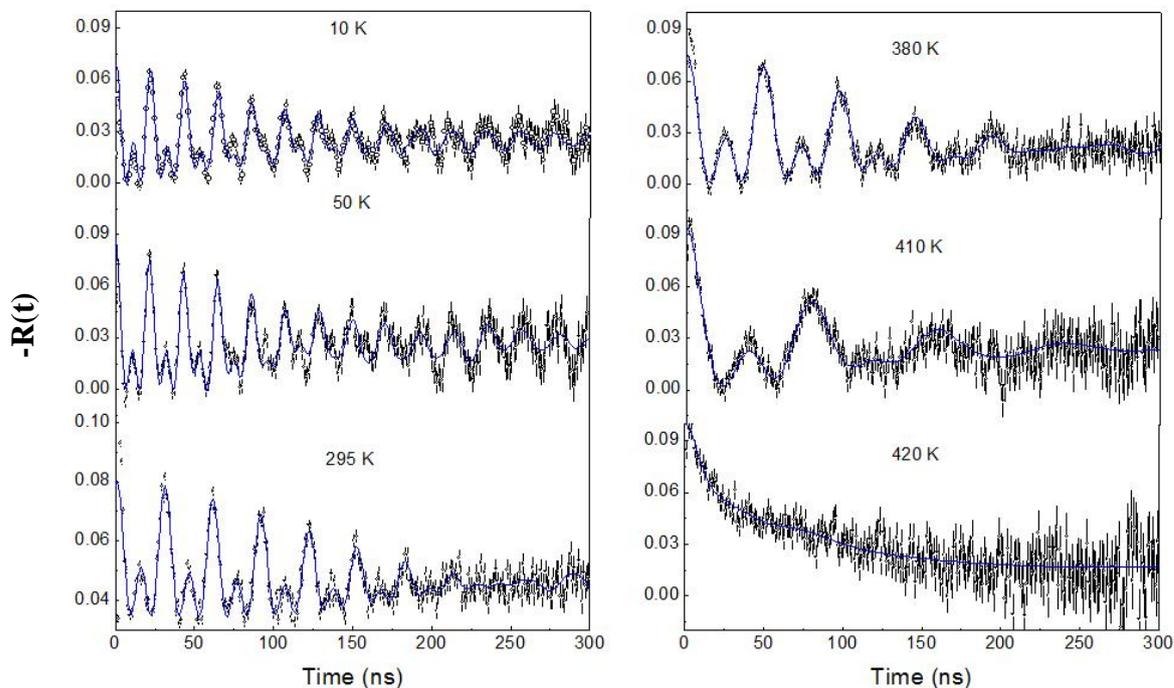


Figura 7.27. Espectro de perturbação obtida da espectroscopia PAC para NdMn_2Ge_2 com o núcleo de prova ^{111}Cd em várias temperaturas. As linhas sólidas são o ajuste da função teórica para os dados experimentais.

A figura 7.28 apresenta a frequência hiperfina magnética em função da temperatura para o sítio 1. Assim, como para as outras amostras, pode ser observado o alinhamento progressivo dos spins da rede do Mn, mas neste caso, a transição antiferromagnética para ferromagnética, aproximadamente em 335 K, não é evidente, da mesma forma que ocorreu com a amostra de PrMn_2Ge_2 . Ao redor de 215 K pode ser observada uma pequena descontinuidade na curva da frequência hiperfina magnética, provavelmente, evidenciando uma mudança na direção de alinhamento dos spins do Mn.

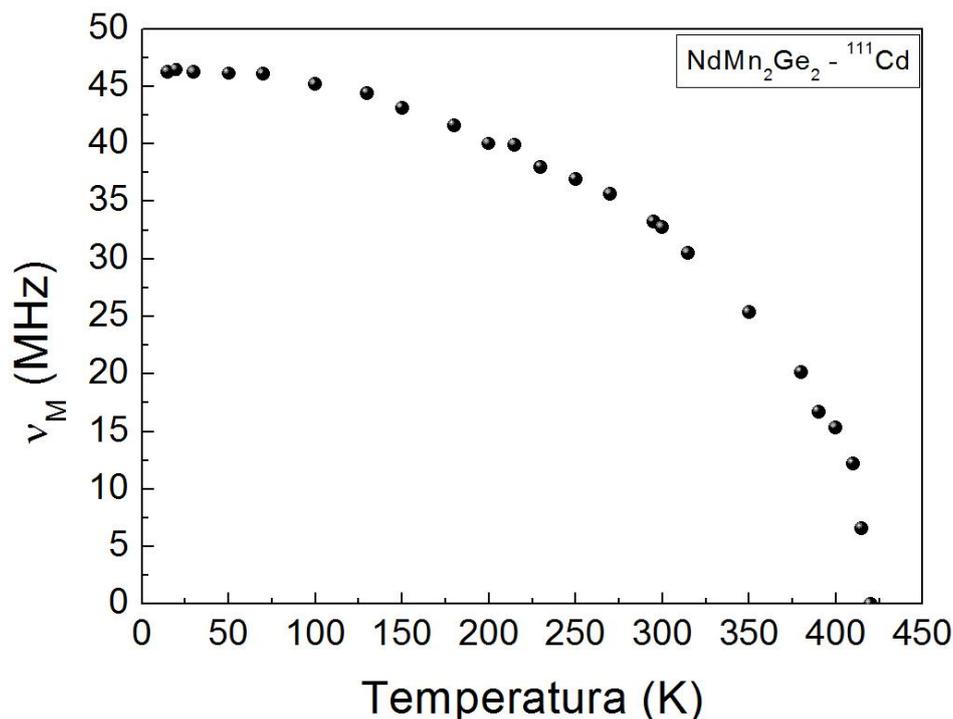


Figura 7.28. Frequência hiperfina magnética em função da temperatura para o composto PrMn_2Ge_2 com o núcleo de prova ^{111}Cd obtida a partir da espectroscopia PAC.

7.1.9. Medições PAC com para o composto NdMn_2Ge_2 com o núcleo de prova ^{140}La (^{140}Ce)

A figura 7.29 apresenta os espectros PAC para o núcleo de prova ^{140}Ce . Os ajustes foram feitos com apenas um sítio, em que foi associado o ^{140}Ce substituindo a posição do átomo de Nd. Os parâmetros hiperfinos encontrados a temperatura ambiente foram $\nu_M = 72,839(0,699)$ MHz, $\delta = 2,17(0,52)$ %. Observa-se a frequência magnética hiperfina que aumenta com a diminuição da temperatura, mas nos espectros de 200 K e 150 K, essa frequência magnética diminui praticamente pela metade e volta a aparecer em 70 K, as frequências magnéticas com as temperaturas correspondentes são mostradas na tabela 7.2. Assim, como para as medições com o núcleo de prova ^{111}Cd , essa mudança na frequência magnética, provavelmente, se deve a uma mudança na direção dos spins do Mn. Essas suposições serão discutidas no capítulo 8.

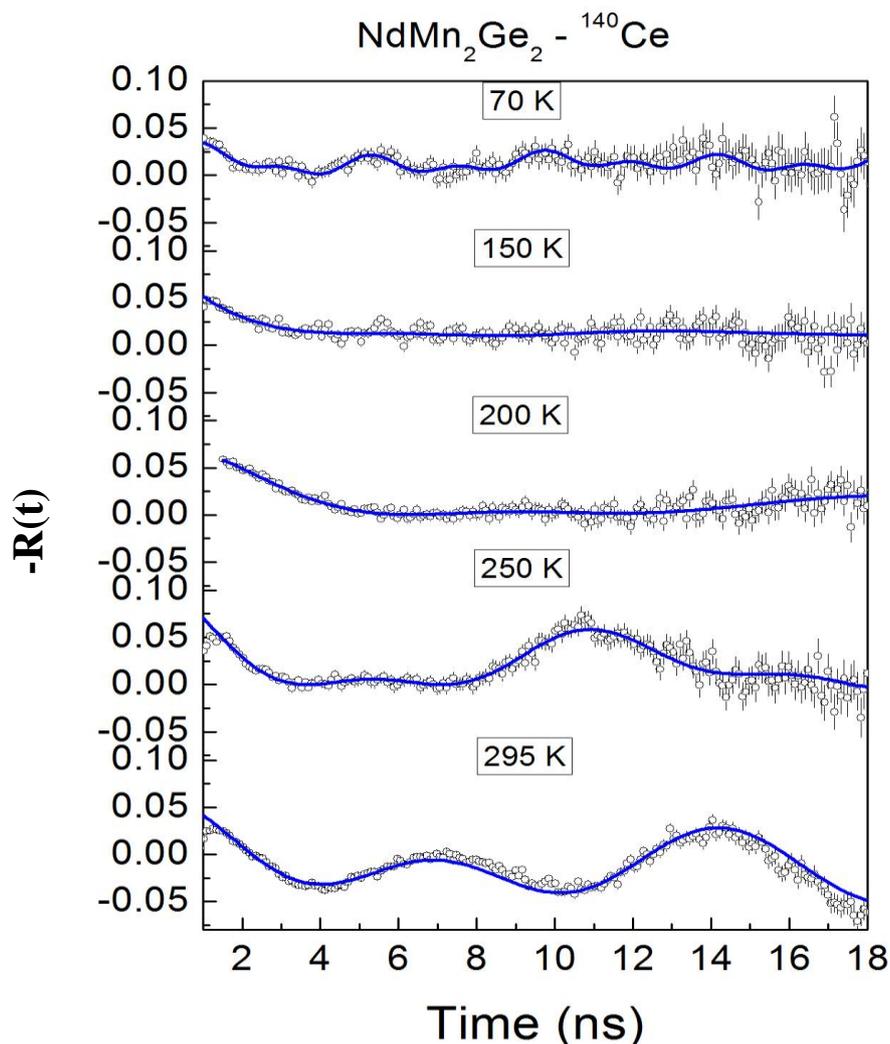


Figura 7.29. Espectro de perturbação obtido a partir da espectroscopia PAC para NdMn_2Ge_2 com o núcleo de prova ^{140}Ce em várias temperaturas. As linhas sólidas o ajuste da função teórica para os dados experimentais.

Esse comportamento, apresentado pelos espectros em 200 K e 150 K, fica bem evidente na curva da frequência hiperfina magnética em função da temperatura, mostrada na figura 7.30. Além disso, também se pode observar o mesmo comportamento, observados nas outras amostras, de um alinhamento não progressivo dos spins da rede do Mn. No caso de NdMn_2Ge_2 e PrMn_2Ge_2 , não é evidente o alinhamento dos spins da rede do Nd ou do Pr, então a rede do Nd e do Pr também podem ter contribuído para esse comportamento. Mas, como já foi dito, discussões sobre o assunto serão vistas no capítulo 8.

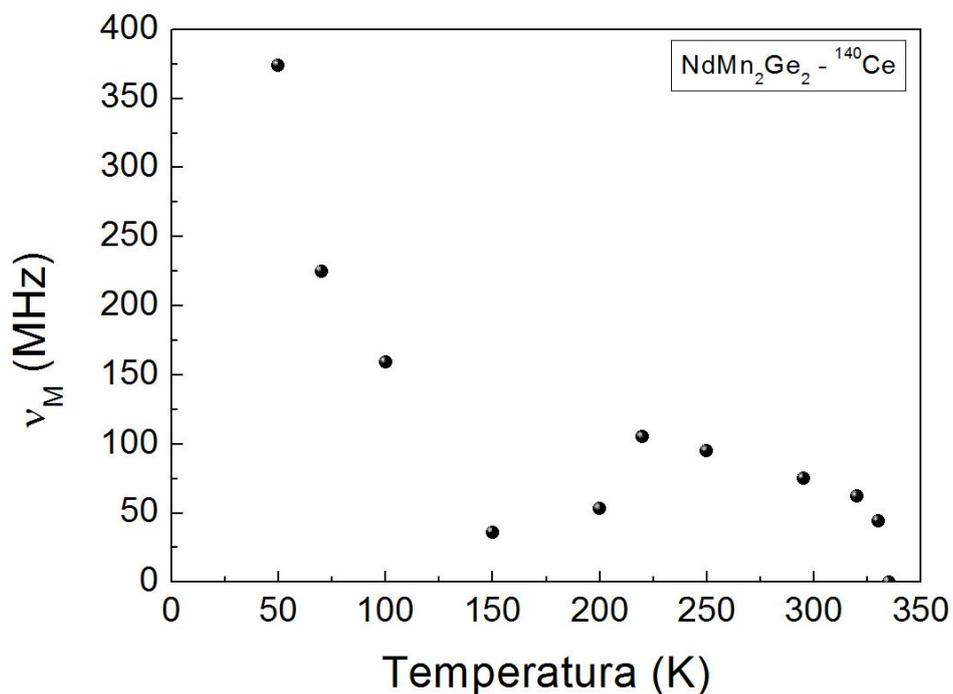


Figura 7.30. Frequência hiperfino magnético em função da temperatura para $NdMn_2Ge_2$ medida com o núcleo de prova ^{140}Ce .

Tabela 7.2. Valor da frequência hiperfina magnéticas (ν_M) e as temperaturas correspondentes.

Temperatura (K)	ν_M (MHz)
335	0
330	62,06
320	44,26
295	72,02
250	95,23
220	105,43
200	53,04
150	36,52
100	159,07
70	225,36
50	374,27

7.1.10. Medições de magnetização

Os resultados das medições de magnetização podem ser vistos nos gráficos das figuras 7.31 e 7.32.

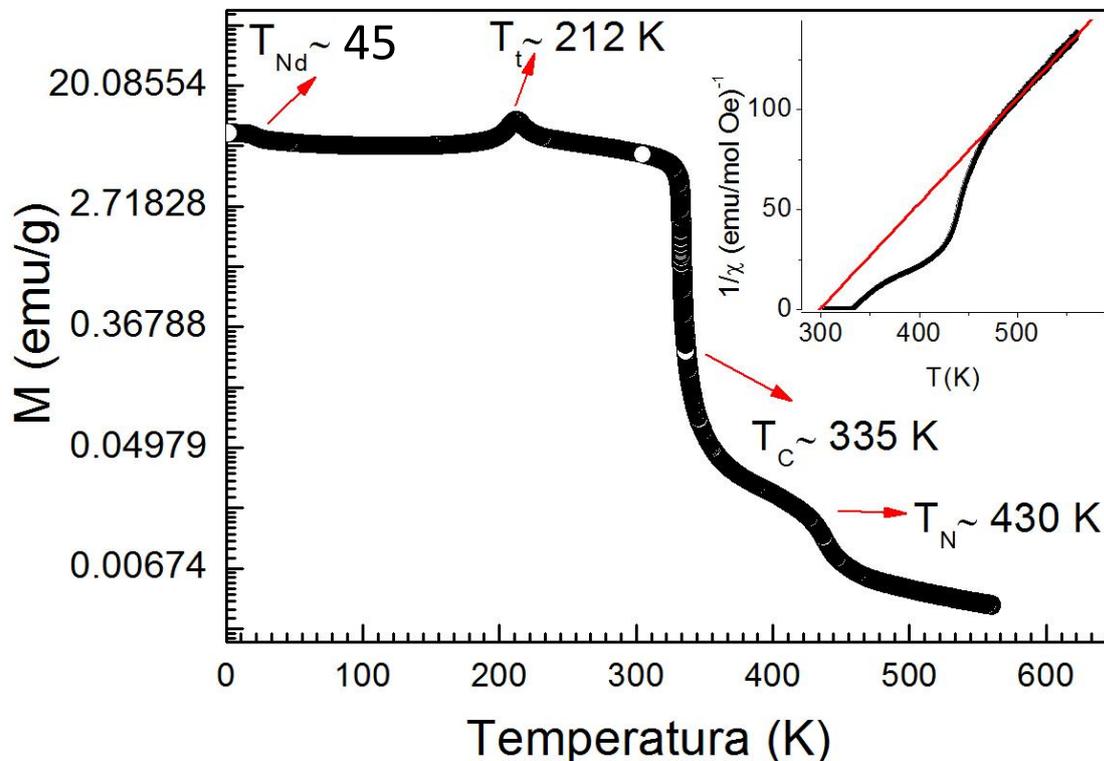


Figura 7.31. Medida de magnetização em função da temperatura para o composto NdMn_2Ge_2 com campo de $H = 100$ Oe.

Na curva da magnetização podem ser observadas quatro transições magnéticas que estão em destaque na figura 7.31. Fica evidente a transição do comportamento paramagnética para o antiferromagnético e em seguida o ferromagnético. Observa-se também a possível mudança na direção do alinhamento dos spins do Mn, já vista nas medições PAC, e por último o alinhamento dos spins da rede do Nd. Essas duas últimas transições são mais claramente vistas no gráfico, da susceptibilidade AC em função da temperatura, da figura 7.32.

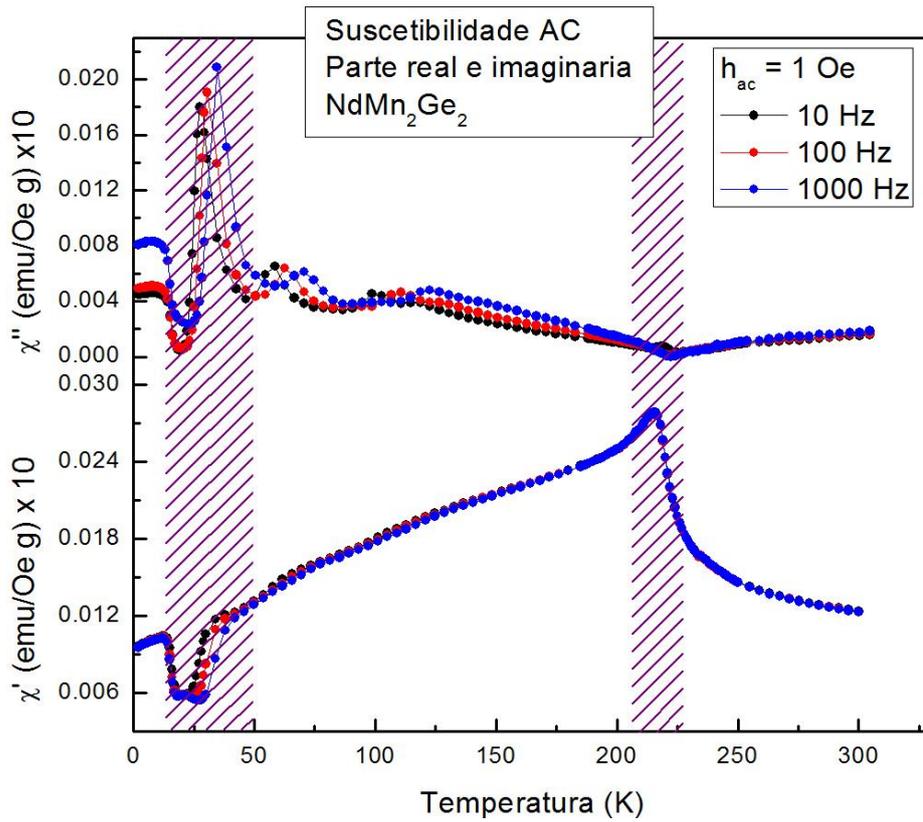


Figura 7.32. Medida de susceptibilidade AC em função da temperatura para o composto $NdMn_2Ge_2$ com campo de $H = 1 \text{ Oe}$.

Dessa forma, com os resultados das medições PAC, magnetização e cálculos de primeiros princípios, no próximo capítulo serão feitas as análises dos resultados apresentados neste capítulo e também às devidas discussões.

Capítulo 8

Análise e Discussão dos Resultados

Neste capítulo são discutidos os resultados apresentados no capítulo anterior, sendo feita uma conexão entre as técnicas utilizadas, bem como uma comparação da eficiência e sensibilidade dessas técnicas. A análise física dos resultados foi feita com o auxílio do estudo teórico apresentado no capítulo 3.

8.1. Difração de raios X

A partir dos resultados dos parâmetros de rede obtidos da análise da difração de raios X, obteve-se um gráfico (figura 8.1(a)) dos parâmetros de rede experimentais, a e c , da distância Mn-Mn (d_{Mn-Mn}) e do volume da célula unitária (v), de cada um dos compostos da série $LaMn_2(Si_{(1-x)}Ge_x)_2$ estudados neste tese. Pela figura 8.1 (a) pode-se observar que conforme se aumenta a concentração do átomo de Ge na estrutura, o valor do parâmetro c e da d_{Mn-Mn} aumenta linearmente. Isso ocorre porque em compostos do tipo RT_2X_2 , com estrutura tetragonal, é formada uma estrutura chamada de “*framework structures*”, são camadas formadas pelos elementos T_2X_2 . Sendo que, o elemento crucial neste tipo de estrutura é o X, neste caso, os átomos de Si ou Ge. Estes átomos formam dentro da estrutura cristalina um tetraedro não regular. O aumento desses parâmetros ocorre porque o raio atômico do átomo de Ge é maior do que o raio atômico do átomo de Si, o que causa esse aumento. Pela figura 8.1 (b) pode ser observado o deslocamento da posição e a diminuição da intensidade dos picos à medida que se aumenta a concentração de Si na amostra.

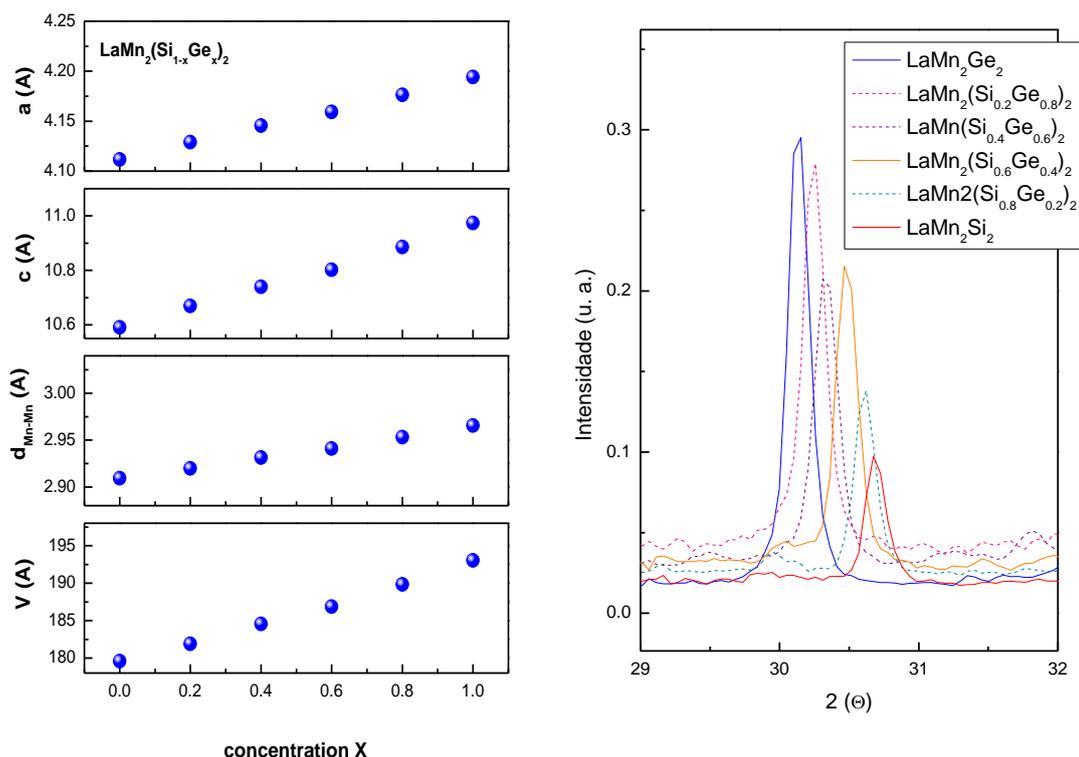


Figura 8.1. (a) Variação dos parâmetros de rede a e c , v , d_{Mn-Mn} , como função da concentração x . (b) Observa-se, da direita para a esquerda, um aumento e deslocamento do pico (110) de todos os compostos conforme se aumenta a quantidade do átomo de Ge. Os dados de difração de raio X foram obtidos a temperatura ambiente.

Pode-se ressaltar que para essa série RMn_2X_2 foi estipulado o número de Goodenough $d_{Mn-Mn} = 2,85 \text{ \AA}$ (valor definido á temperatura ambiente), que define se o composto apresenta estado antiferromagnético ou ferromagnético. Para distâncias maiores que $d_{Mn-Mn} > 2,85 \text{ \AA}$ irá ocorrer uma interação interplanar ferromagnética, mas se $d_{Mn-Mn} < 2,85 \text{ \AA}$ levará a interações interplanares antiferromagnéticas entre os átomos de Mn [17, 14]. Assim, pelo gráfico fica claro que estes compostos possuem $d_{Mn-Mn} > 2,85 \text{ \AA}$ apresentando uma interação interplanar ferromagnética, estando de acordo com dados da literatura. O gráfico da variação do volume, na figura 8.2, evidencia a consequência da contração lantanídica, pois o volume dos compostos diminui conforme o número atômico da terra rara utilizada é agregado, com exceção do composto $LaMn_2Si_2$ pois neste caso o volume do átomo de Si é menor do que o volume do átomo de Ge.

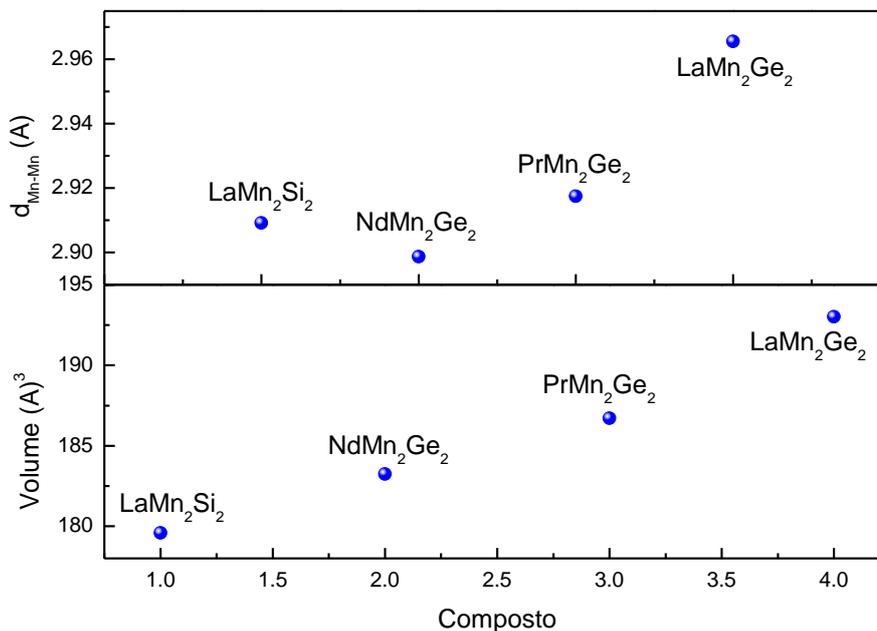


Figura 8.2. Variação dos parâmetros de rede v , d_{Mn-Mn} , como função do composto.

8.2. Discussão do Campo Hiperfino Magnético para a série $LaMn_2(Si_{(1-x)}Ge_x)_2$

O campo hiperfino magnético foi calculado a partir da equação 5.5 da frequência de Larmor dada no capítulo 5, $\omega_L = -g \frac{\mu_N}{\hbar} \vec{B}_z$, e utilizando o fator-g para cada núcleo de prova, dado no capítulo 6, que no caso do ^{111}Cd é $g = 0.306 \pm 0.001$ e no caso do ^{140}Ce é 1.014 ± 0.038 . Salientamos que o sitio 2, para o caso do núcleo de prova ^{111}Cd , de fração menor, em todos os casos não apresentaram interação magnética, desta forma, toda a análise é feita no sitio de maior fração (sitio 1). Assim, os resultados da determinação do campo hiperfino magnético medido com o ^{111}Cd , podem ser vistos na figura 8.3, onde é apresentado a curva do campo hiperfino magnético em função da temperatura e também as curvas ajustadas pela função de Brillouin. Nota-se que foi ajustada uma função de Brillouin na fase ferromagnética e outra na fase antiferromagnética. Esse ajuste foi feito segundo equação 3.7 apresentada no capítulo 3.

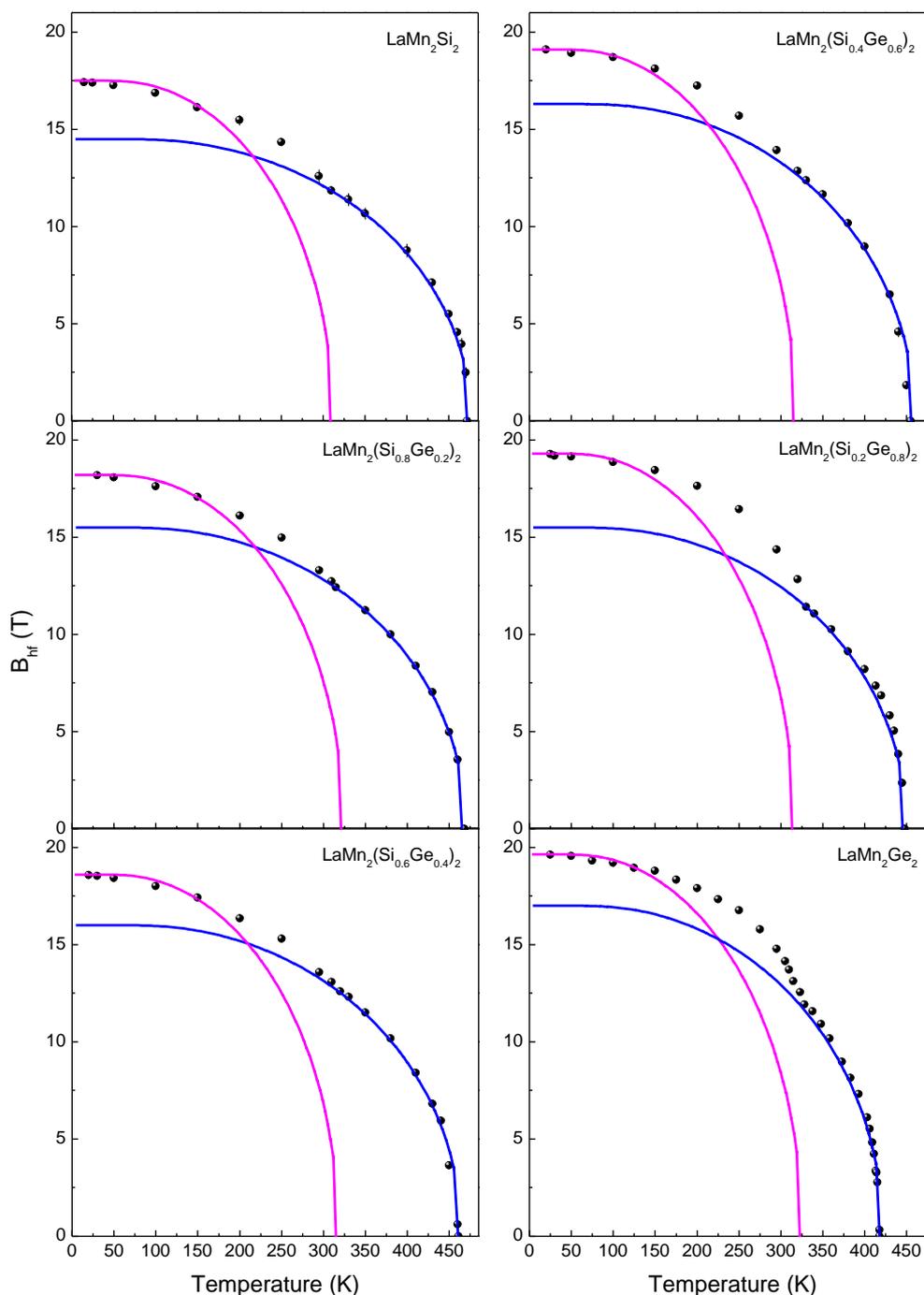


Figura 8.3. Dependência da temperatura com o campo hiperfino magnético (B_{hf}) no sítio do Mn utilizando o núcleo de prova ^{111}Cd em $\text{LaMn}(\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x)_2$. As linhas sólidas representam o ajuste para a função de Brillouin com $J_{Mn} = 3/2$. Linhas vermelhas para a fase ferromagnética e linhas azuis para a fase antiferromagnética.

O ajuste da função de Brillouin é feito com o valor do momento angular total (J), neste caso, o valor respectivo ao átomo de Mn, pois o magnetismo nesses compostos tem origem no alinhamento dos spins do Mn. Neste trabalho, para os todos os compostos da série, utilizou-se $J_{\text{Mn}} = 3/2$ ao invés de $J_{\text{Mn}} = 5/2$, pois o Mn pode apresentar duas valências, +3 e +2, respectivamente, sendo que a valência do Mn nessa série de compostos ainda está sendo explorada e em muitos trabalhos é descrito que na verdade o Mn apresenta uma valência que seria a média dessas duas [55]. Como esse é um ponto que ainda esta sendo estudados, foi testado qual valor do momento angular total se ajustaria melhor as curvas do B_{hf} em função da temperatura, e nesse caso foi $J_{\text{Mn}} = 3/2$. O ajuste foi feito, tanto na parte ferromagnética (linha vermelha) como na parte antiferromagnética (linha azul). Sendo que foi feito dessa forma porque a curva toda do B_{hf} (parte antiferromagnética e parte ferromagnética) não possui um comportamento que se ajuste a função de Brillouin, devido a desordem dos spins na região em que existe a transição de fase antiferromagnética para ferromagnética.

Os ajustes do modelo da curva de Brillouin na fase antiferromagnética possibilitaram caracterizar com precisão a T_N para cada um dos compostos. Já com o ajuste na fase ferromagnética permite extrapolar o gráfico e determinar o valor do B_{hf} em 0 K, além de permitir fazer uma estimativa do valor de T_C . Os valores estipulados a partir deste ajuste são apresentados na, e são mostradas na tabela 8.1.

Tabela 8.1. Valores apresentados do ajuste da função de Brillouin para campo hiperfino magnético (B_{hf}), temperatura de Néel (T_N) e temperatura de Curie (T_C) [56].

Composto	B_{hf} (T) ^a	T_N (K)	T_C (K)
LaMn₂Si₂	17.5 (1)	470.0 (1)	308.5 (1)
LaMn₂(Si_{0.8}Ge_{0.2})₂	18.2 (2)	465.6 (1)	313.1 (1)
LaMn₂(Si_{0.6}Ge_{0.4})₂	18.6 (1)	460.2 (1)	315.6 (1)
LaMn₂(Si_{0.4}Ge_{0.6})₂	19.1 (1)	455.0 (1)	317.5 (1)
LaMn₂(Si_{0.2}Ge_{0.8})₂	19.3 (2)	444.5 (1)	319.1 (1)
LaMn₂Ge₂	19.6 (2)	418.0 (1)	323.3 (1)

a) Valores de B_{hf} extrapolados a 0 K.

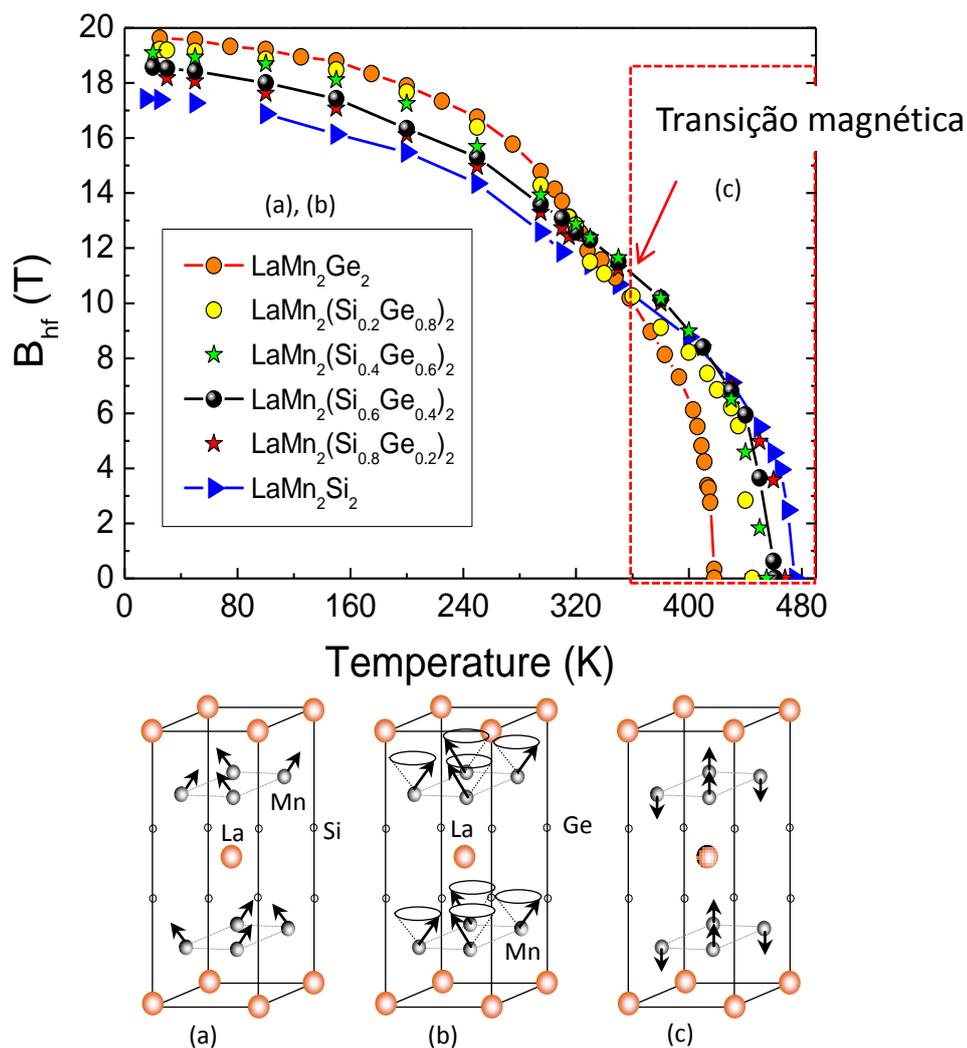


Figura 8.4. Dependência da temperatura com o campo hiperfino magnético (B_{hf}) no sítio do Mn utilizando o núcleo de prova ^{111}Cd em $\text{LaMn}(\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x)_2$. Abaixo do gráfico são apresentadas as estruturas cristalinas correspondentes a cada fase magnética mostrada no gráfico.

Na região ferromagnética, o acréscimo na intensidade de B_{hf} é devido tanto aos primeiros vizinhos magnéticos, os átomos de Mn que estão dentro da mesma camada (*intralayer*), quanto aos vizinhos que estão em camadas diferentes (*interlayer*), e assim, todos os átomos de Mn tem momento magnético na mesma direção e, portanto, contribuem para o B_{hf} (ver figura 8.4 e 8.5 (a)). Já na região antiferromagnética somente os primeiros vizinhos, que possuem momento magnético na mesma direção, ou seja, da “*intralayer*”, contribuem para o B_{hf} na posição do Cd (que está ocupando um sítio do Mn). Já os átomos de segundos vizinhos do Mn, ou seja, da “*interlayer*”, possuem

momentos magnéticos na direção oposta contribuem negativamente (ver figura 8.5 (b)). Dessa forma, o B_{hf} possui um valor mais alto na fase ferromagnética que na fase antiferromagnética.

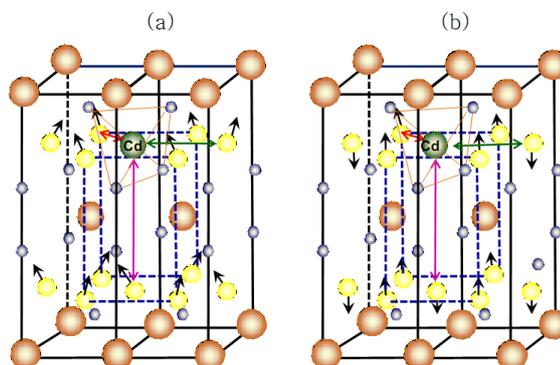


Figura 8.5. Vizinhança ao redor do núcleo de prova que substitui a posição de Mn no plano para uma configuração: (a) ferromagnética Fmc ($LaMn_2Si_2$) similar ao conical Fmi de $LaMn_2Ge_2$ e (b) Antiferromagnética AF1 para ambos os compostos $X=Si, Ge$.

No caso do núcleo de prova ^{140}Ce , com a curva do B_{hf} em função da temperatura, podem ser observados dois tipos de comportamentos, (1) É observado um comportamento anômalo do B_{hf} em $LaMn_2(Si_{(1-x)}Ge_x)_2$ com $x = 0.2, 0.4, 0.8$ e 1 , similar ao observado em medições feitas em $CeMn_2Ge_2$, já reportado na literatura, desviando das previsões do campo molecular [8] e (2) Um comportamento do B_{hf} em função da temperatura de $LaMn_2Si_2$ que segue as previsões do campo molecular, semelhante ao comportamento da função de Brillouin.

Assim, ajustou-se a curva da função de Brillouin na curva do B_{hf} da amostra de $LaMn_2Si_2$ e utilizou-se a lei do expoente crítico β (ver equação 8.1 abaixo), para determinar as temperaturas de transição ferromagnética, para cada um dos compostos.

$$B(T) = B(0) \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^\beta \quad (8.1)$$

onde β é o expoente crítico.

Os valores dos ajustes, tanto da curva da função de Brillouin, como da curva da lei do expoente crítico, estão na tabela 8.2. Pela tabela pode ser visto que os valores de β estão próximos ao valor esperado do expoente crítico tridimensional de Heisenberg (o

modelo de Heisenberg descreve sistemas ferromagnéticos que apresentam magnetização espontânea abaixo de T_C , mas a medida que a temperatura se aproxima de T_C a magnetização espontânea vai diminuindo até se anular espontaneamente em T_C) $\beta = 0.38$ mostrando que esses expoentes críticos dependem da dimensão espacial do sistema [57]. Fica claro que o valor do expoente β sofre uma pequena variação com o aumento da porcentagem de Ge nas amostras, dessa forma, pode-se concluir que a origem do ordenamento magnético é similar nesses compostos. Os gráficos com os ajustes podem ser vistos nas figuras 8.6 – 8.9.

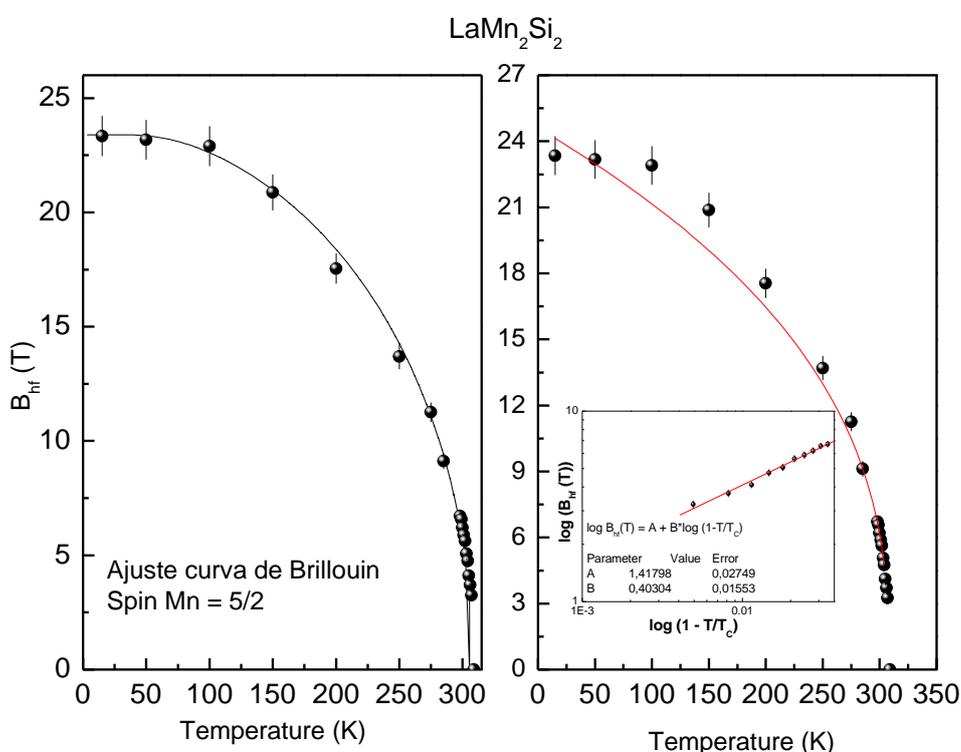


Figura 8.6. Dependência da temperatura com o campo hiperfino magnético (B_{hf}) no sítio do átomo de La utilizando o núcleo de prova ^{140}Ce em LaMn_2Si_2 . O gráfico do lado esquerdo mostra o ajuste com a função de Brillouin $J_{Mn} = 5/2$ (linha contínua preta). O gráfico a direita mostra o ajuste a lei do expoente crítico (linha em vermelho).

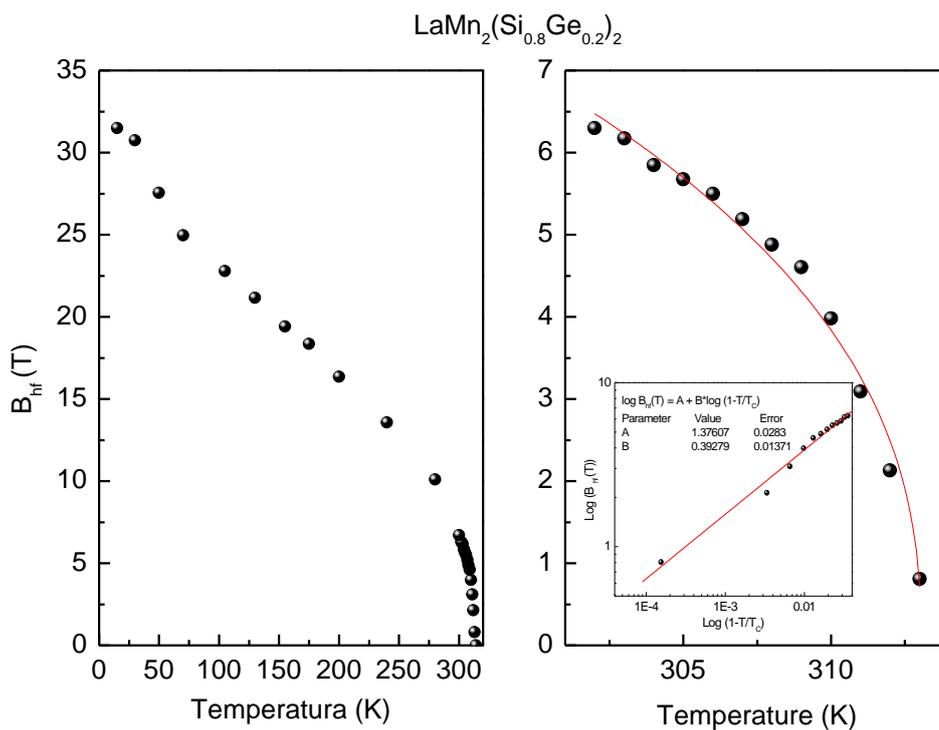


Figura 8.7. Dependência da temperatura com o campo hiperfino magnético (B_{hf}) no sítio do átomo de La utilizando o núcleo de prova ^{140}Ce em $\text{LaMn}_2(\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2})_2$. O gráfico do lado esquerdo mostra a curva completa do B_{hf} em função da temperatura. O gráfico a direita mostra o ajuste a lei do expoente crítico (linha em vermelho).

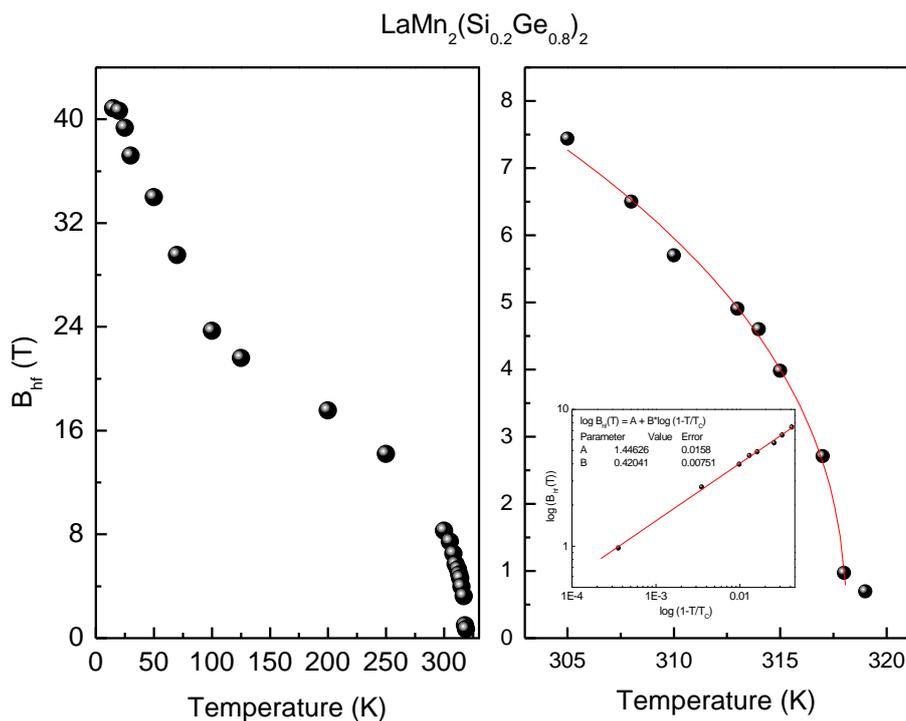


Figura 8.8. Dependência da temperatura com o campo hiperfino magnético (B_{hf}) no sítio do átomo de La utilizando o núcleo de prova ^{140}Ce em $\text{LaMn}_2(\text{Si}_{0.2}\text{Ge}_{0.8})_2$. O gráfico do lado esquerdo mostra a curva completa do B_{hf} em função da temperatura. O gráfico a direita mostra o ajuste a lei do expoente crítico (linha em vermelho).

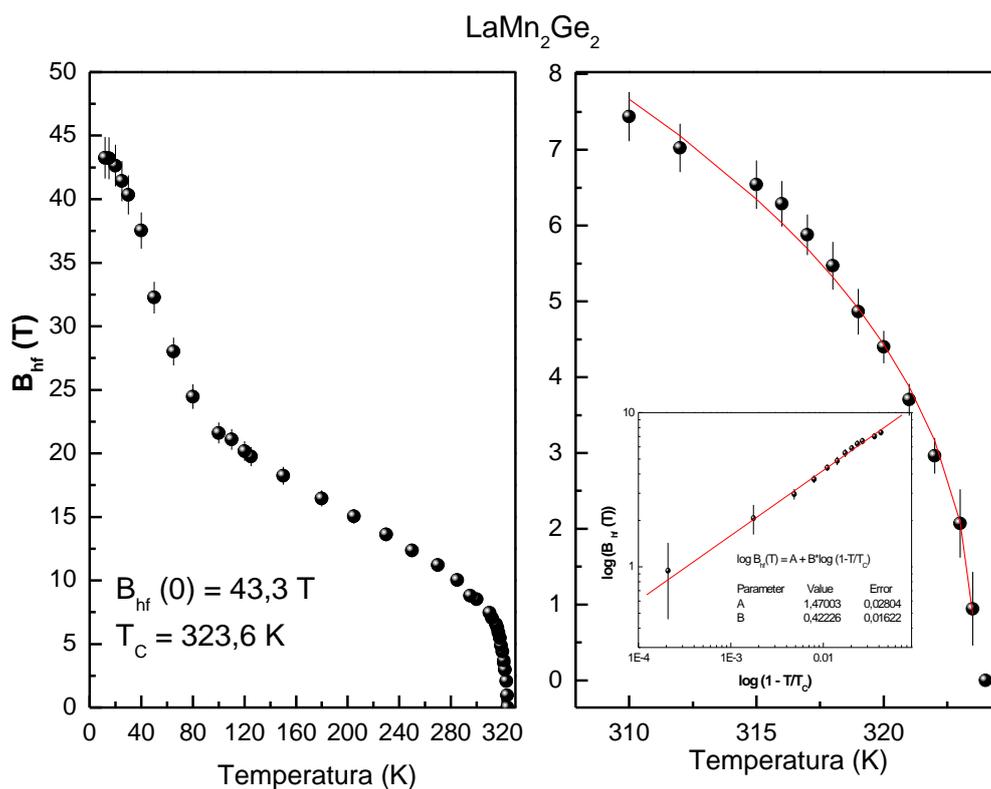


Figura 8.9. Dependência da temperatura com o campo hiperfino magnético (B_{hf}) no sítio do átomo de La utilizando o núcleo de prova ^{140}Ce em LaMn_2Ge_2 . O gráfico do lado esquerdo mostra a curva completa do B_{hf} em função da temperatura. O gráfico a direita mostra o ajuste a lei do expoente crítico (linha em vermelho).

Tabela 8.2. Valores apresentados para campo hiperfino magnético (B_{hf}), temperatura de Currie (T_C) e coeficiente β [58].

Composto	B_{hf} (T)	T_C (K)	β
LaMn_2Si_2	23.4(6)	308.5(2)	0.384(1)
$\text{LaMn}_2(\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2})_2$	31.5(8)	313.1(2)	0.406(1)
$\text{LaMn}_2(\text{Si}_{0.6}\text{Ge}_{0.4})_2$	37.8(9)	317.5(2)	0.408(1)
$\text{LaMn}_2(\text{Si}_{0.4}\text{Ge}_{0.6})_2^*$	---	---	---
$\text{LaMn}_2(\text{Si}_{0.2}\text{Ge}_{0.8})_2$	40.8(9)	319.1(2)	0.400(1)
LaMn_2Ge_2	43,3(1.0)	323.3(2)	0.410(1)

*Medida não realizada devido ao reator IEA-R1 ter parado suas atividades.

Lembrando que, a impureza de Ce se encontra extremamente diluída (traços), motivo pelo qual a interação de $Ce^{imp}-Ce^{imp}$ é desprezada. Assim, acima de T_C , devido a simetria magnética em que se encontram as impurezas de ^{140}Ce , seus primeiros vizinhos magnéticos, que são de 8 átomos de Mn, possuem os spins magnéticos numa configuração antiferromagnética, esta estrutura é dominada *AFl*, como pode ser visto na figura 8.10 (c). Dessa forma, o núcleo de prova ^{140}Ce identifica o B_{hf} somente da fase ferromagnética, sendo possível determinar com exatidão o T_C , pois neste caso os vizinhos magnéticos (8 átomos de Mn) da impureza contribuem para o B_{hf}^{Ce} ; tanto na *Fmi*, para o $LaMn_2Ge_2$ (figura 8.10 (a)), como na estrutura *Fmc*, no caso de $LaMn_2Si_2$ (figura 8.10 (b)), que além de transferir campo hiperfino polarizam o elétron $4f$ do Ce.

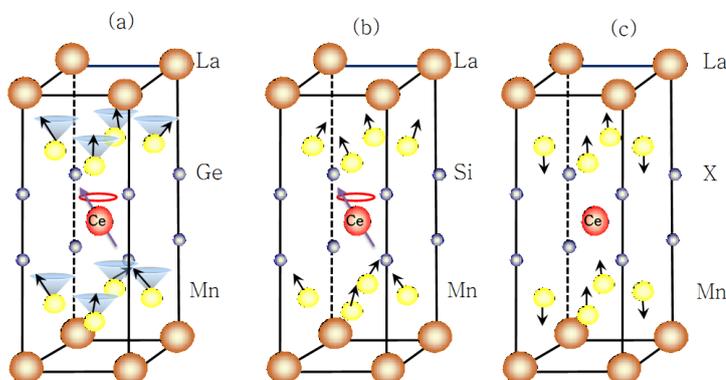


Figura 8.10. Estruturas magnéticas ao redor da impureza Ce do tipo *Fmi* (a) correspondente ao $LaMn_2Ge_2$, (b) corresponde á estrutura *Fmc* correspondente ao $LaMn_2Si_2$ e (c) Correspondente á estrutura antiferromagnética (*AFl*) correspondente a ambos compostos.

A diferença no comportamento magnético medido pelo núcleo de prova ^{140}Ce também pode ser visto pela figura 8.11, onde foi feita uma comparação entre as amostras da série $LaMn_2(Si_{(1-x)}Ge_x)_2$ estudadas neste trabalho. Pelo gráfico também fica nítido que quanto maior a concentração de Ge mais acentuado é o comportamento anômalo ao da função de Brillouin, o B_{hf} próximo a zero também aumenta e a T_C também aumenta.

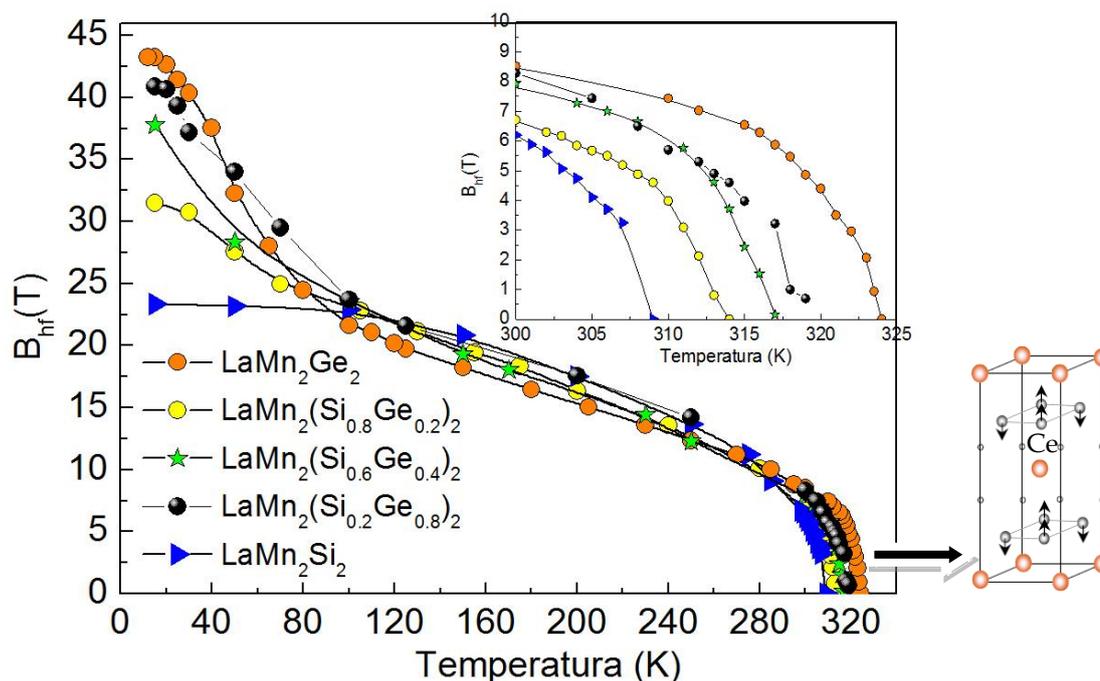


Figura 8.11. Campo hiperfino magnético em função da temperatura a partir de medições PAC com o núcleo de prova ^{140}Ce para a série das amostras $\text{LaMn}_2(\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x)_2$. Do lado direito da figura é mostrada a estrutura cristalina da fase antiferromagnética, acima de 320 K.

A figura 8.11 apresenta a dependência das T_C e T_N em função da concentração do átomo de Ge. A temperatura de Curie foi obtida através das medições PAC com o núcleo de prova ^{140}Ce , já a temperatura de Néel foi obtida das medições PAC com o núcleo de prova ^{111}Cd . Para a amostra $\text{LaMn}_2(\text{Si}_{0.4}\text{Ge}_{0.6})_2$ a T_C foi estimada a partir do ajuste da curva de Brillouin na fase ferromagnética do campo hiperfino magnético obtido com o núcleo de prova ^{111}Cd .

Pelo gráfico da figura 8.12, pode ser observado que, a medida que a $d_{\text{Mn-Mn}}$ aumenta, T_C também aumenta. Mas o que se esperaria seria uma diminuição de T_C com o aumento da $d_{\text{Mn-Mn}}$, pois como a estrutura cristalina e os íons magnéticos são os mesmos na serie $\text{LaMn}_2(\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x)_2$, um aumento na distancia Mn-Mn resulta em um enfraquecimento do acoplamento magnético e portanto em uma diminuição de T_C . No entanto, T_C também é diretamente proporcional à constante troca J_{ex} , que é fortemente dependente da distância entre os íons magnéticos vizinhos. Pode-se dizer que J_{ex}

aumenta com o aumento da concentração de Ge, assim, esse é o parâmetro predominante para o comportamento magnético dos compostos estudados.

Mas, vimos que ocorre o contrário no caso da T_N , ou seja, com o aumento da distância Mn-Mn a T_N diminui, sendo que o maior valor de T_N é quando temos a amostra puramente de Si e esse valor vai diminuindo conforme aumentamos a quantidade de Ge. Isso ocorre devido ao aumento da distância Mn-Mn.

Comparando os resultados do comportamento de T_C e T_N , pode-se dizer que as temperaturas de transições são diretamente proporcionais à constante da interação de troca J_{ex} , sendo esta fortemente dependente da distância entre os íons magnéticos vizinhos. Portanto, J_{ex} altera fortemente o seu comportamento quando passa da região antiferromagnéticos para ferromagnética com o aumento da concentração de Ge. Uma explicação alternativa seria, devido à força da interação super troca através de Mn-Si (Ge) -Mn que depende do ângulo de ligação entre dois íons de Mn. No entanto, este ângulo aparentemente não muda com a concentração de Ge, como pode ser visto na Tabela 8.3.

Tabela 8.3. Ângulo entre Mn – X – Mn (X = Si, Ge) para os compostos estudados.

Composto	Mn-X-Mn Ângulo (deg)
LaMn₂Si₂	111,87
LaMn₂(Si_{0,8}Ge_{0,2})₂	112,12
LaMn₂(Si_{0,6}Ge_{0,4})₂	111,99
LaMn₂(Si_{0,4}Ge_{0,6})₂	111,84
LaMn₂(Si_{0,2}Ge_{0,8})₂	111,66
LaMn₂Ge₂	111,33

Então, percebe-se que quando a amostra passa de antiferromagnética para ferromagnética muda completamente seu comportamento.

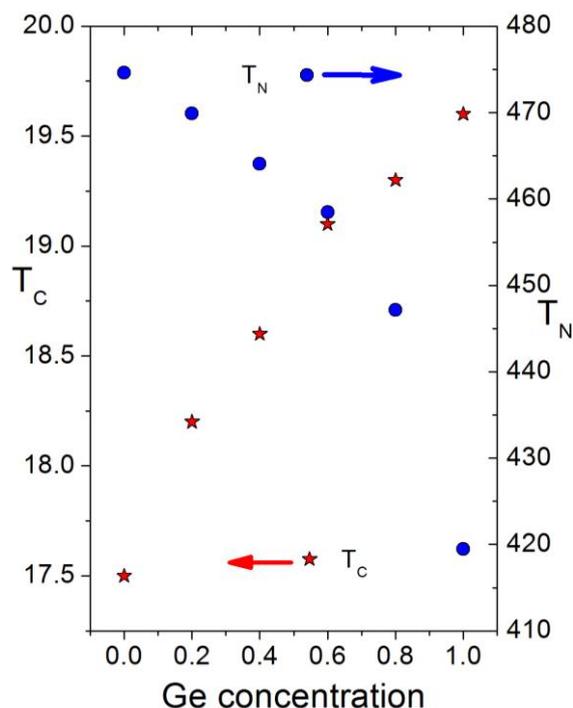


Figura 8.12. Na escala da esquerda do gráfico pode ser visto o comportamento da temperatura de Curie (T_C obtido das medições com o núcleo de prova ^{140}Ce) e na escala da direita é mostrada a temperatura de Néel (T_N obtido das medições com o núcleo de prova ^{111}Cd), ambas em função da concentração de Ge.

Outro fato importante observado é em relação ao valor do campo hiperfino magnético. Ao comparar os valores do B_{hf} apresentados nas tabelas 8.1 e 8.2, pode ser visto que, o valor do campo medido com ^{140}Ce é maior do que o valor do campo medida com ^{111}Cd . Lembrando que o ^{140}Ce fica na posição do La e que o La não contribui para o valor do campo e o ^{111}Cd fica na posição do Mn. O valor do B_{hf} medido com ^{140}Ce deveria ser menor na posição do La, pois a distância La-Mn é maior que a distância Mn-Mn (ver tabela 6.2), assim, em uma primeira análise pode-se dizer que o spin da impureza do ^{140}Ce está contribuindo positivamente para o B_{hf} . Fazendo uma comparação dos dados desta tese com valores encontrados por Sampathkumaran, L. C. [13], no artigo em que foram feitas medições do B_{hf} no sítio do La utilizando ^{139}La e no sítio do Mn utilizando ^{55}Mn em RMn_2X_2 ($\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}$), no caso do composto LaMn_2Si_2 foi encontrado $B_{\text{hf}} = 8,8 \text{ T}$ (4 K) e $B_{\text{hf}} = 8.5 \text{ T}$ (77 K) no sitio do La e $B_{\text{hf}} = 16,4 \text{ T}$ (4 K) e $B_{\text{hf}} = 16,1 \text{ T}$ (77 K) no sitio do Mn. Para o LaMn_2Ge_2 foi encontrado $B_{\text{hf}} = 8,4 \text{ T}$ (77 K) no sitio do La e $B_{\text{hf}} = 20 \text{ T}$ (77 K) no sitio do Mn. Então, tem-se que para o sitio do Mn os valores do B_{hf} são muito próximos para ^{111}Cd e ^{55}Mn , mas para o sitio do La os

valores são bem diferentes. Essa diferença pode vir da contribuição do próprio host, no caso o Ce.

A figura 8.13 ilustra uma comparação entre as medições de magnetização e as medições PAC com o núcleo de prova ^{111}Cd para as amostras de LaMn_2Si_2 e LaMn_2Ge_2 . Pelos resultados de magnetização fica evidente a transição ferromagnética, mas a transição de fase antiferromagnético para a fase ferromagnética, é evidenciada pelas medidas PAC, e pela comparação feita na figura 8.13 os valores de TC encontrados pelas duas técnicas são bem próximos fazendo com que o resultado de uma técnica valide o resultado da outra.

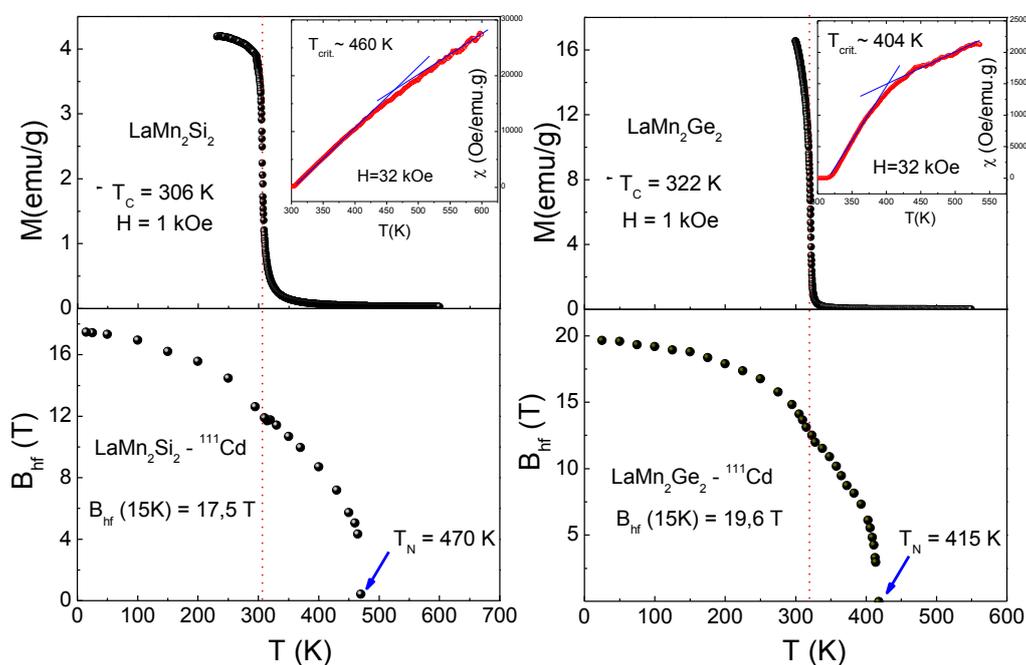


Figura 8.13. A figura apresenta as seguintes medidas: Curva de magnetização em função da temperatura realizada na faixa de temperatura de 220 – 480 K. Campo hiperfino magnético em função da temperatura para uma faixa de 15 – 480 K para a posição do átomo de Mn ocupada pelo núcleo de prova ^{111}Cd . (Inset, medidas de suscetibilidade magnéticas com campo de 32 kOe).

A partir das medições de magnetização foi calculado o derivativo em função da temperatura (ver figura 8.14), na faixa da transição ferromagnética, para cada composto, definindo assim, o valor das temperaturas de transição ferromagnética, como pode ser

visto na tabela 8.4. O gráfico da figura 8.14 faz uma comparação entre as técnicas de magnetização e PAC com o núcleo de prova ^{140}Ce para se definir a temperatura de transição ferromagnética. A técnica PAC apresentou uma sensibilidade maior quando se inicia o alinhamento dos spins, pois para todas as amostras a T_C definida com PAC é maior que a definida com magnetização, pela figura 8.14 essa diferença fica bem nítida.

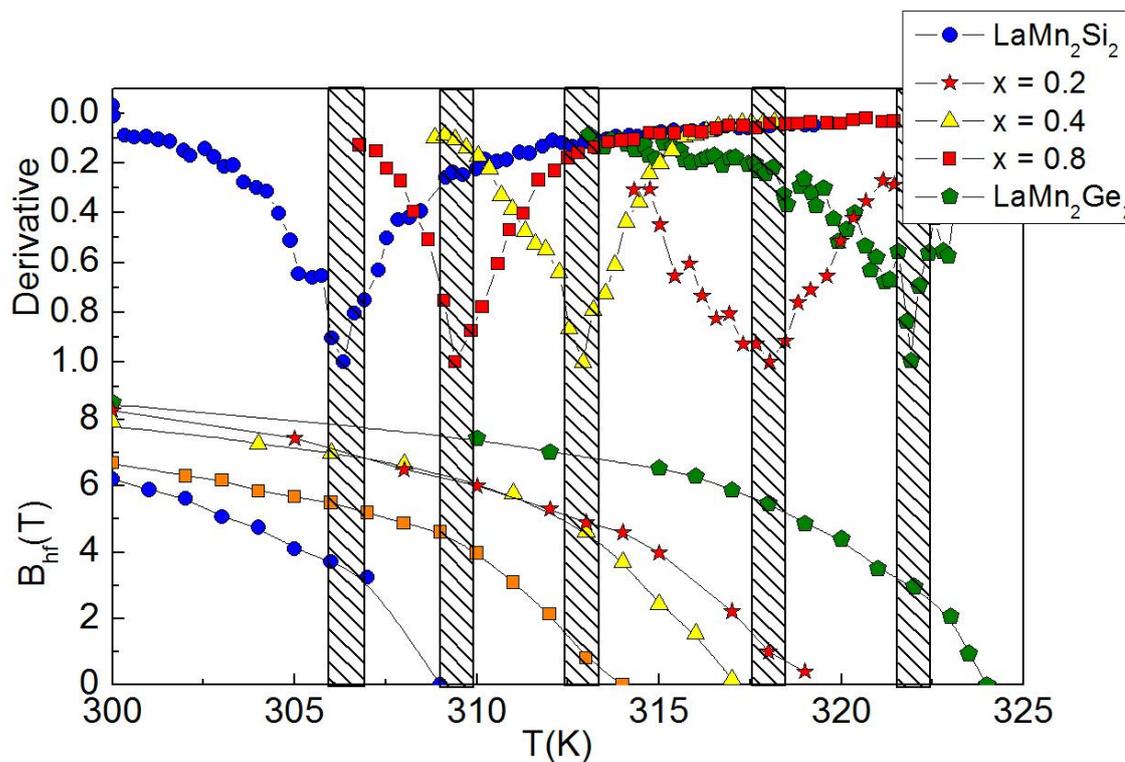


Figura 8.14. Na parte de cima, curva do derivativo da magnetização para a série de compostos $\text{LaMn}_2(\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x)_2$ ($x = 0.2, 0.4, 0.8, 1$). E na parte de baixo, curva do campo hiperfino magnético, com o núcleo de prova ^{140}Ce , em função da temperatura.

Pelos resultados observados na tabela 8.4 tem-se um aumento gradativo do T_C e μ_{ef} conforme aumentamos a porcentagem de Ge, estando de acordo com as medições PAC e comparando o dados de μ_{ef} com dados da literatura, ver tabela 2.1, tem-se $\mu_{ef} = 3.00$ para LaMn_2Ge_2 e $\mu_{ef} = 3.08$ para LaMn_2Si_2 . Assim, para o caso de LaMn_2Ge_2 o valor de μ_{ef} é coerente, mas no caso de LaMn_2Si_2 o valor de μ_{ef} difere.

Tabela 8.4. Temperatura de Currie (T_C) e momento efetivo, obtidos a partir das medições de magnetização.

Composto	T_C (K)	μ_{ef} (μ_B)
LaMn₂Si₂	306,6(3)	3,77(1)
LaMn₂(Si_{0.8}Ge_{0.2})₂	309,4(2)	3,40(1)
LaMn₂(Si_{0.6}Ge_{0.4})₂	312,9(3)	3,71(1)
LaMn₂(Si_{0.2}Ge_{0.8})₂	315,1(2)	3,44(1)
LaMn₂Ge₂	321,9(3)	3,01(1)

Analisando os valores do momento magnético efetivo (μ_{eff}) do Mn percebe-se que μ_{eff} é maior no caso de LaMn₂Si₂ quando comparado com LaMn₂Ge₂, sendo um primeiro indicio da influência da $d_{\text{Mn-Mn}}$ ($d_{\text{Mn-Mn}}^{\text{Ge}} > d_{\text{Mn-Mn}}^{\text{Si}}$) devido á redução do volume da célula unitária ($V_{\text{Ge}} > V_{\text{Si}}$). Também foi demonstrado que as distâncias de Mn-X e a natureza dessa ligação são correlacionadas. Efeitos similares são observados em compostos da série RMnX (R = terra e rara, X = elementos de grupos 15 e 16) [18, 15, 14, 19]. Portanto, nota-se que tais efeitos influenciam também na interação magnética, levando a um aumento da transição de temperatura de transição com um aumento do valor do momento magnético efetivo do Mn. Este comportamento tem sido amplamente discutido na [8].

Os resultados PAC mostraram um comportamento similar aquele observado para resultados obtidos com as medições realizadas com espectroscopia Mossbauer, com núcleo de prova ⁵⁷Fe, realizadas por Nowik et al [16]. Desta forma, reforçamos o potencial das medições hiperfinas na determinação de transições de fase, difíceis de serem observadas por técnicas macroscópicas. Já quando analisamos os valores de B_{hf} para ambos os compostos, extrapolando o B_{hf} para 0 K, podemos observar que a relação

$$\frac{B_{\text{hf}}^{\text{Cd}}(\text{LaMn}_2\text{Si}_2)}{B_{\text{hf}}^{\text{Cd}}(\text{LaMn}_2\text{Ge}_2)} = 0.89$$

e a relação momento efetivo, obtido das nossas medidas magnéticas, para ambos compostos é, $\frac{\mu_{\text{eff}}(\text{LaMn}_2\text{Si}_2)}{\mu_{\text{eff}}(\text{LaMn}_2\text{Ge}_2)} = 0.80$. Estes resultados são

similares aos reportados por Venturini et al. [18] quando analisado a relação do momento magnético no Mn, extraídos pela difração de nêutrons

$\frac{\mu_{eff}(LaMn_2Si_2)}{\mu_{eff}(LaMn_2Ge_2)} = 0.79$, e a relação do B_{hf} com núcleo de prova ^{55}Mn realizados por

Sampatukumuram et al. [13] $\frac{B_{hf}^{Mn}(LaMn_2Si_2)}{B_{hf}^{Mn}(LaMn_2Ge_2)} = 0.82$. Sendo assim,

$\frac{B_{hf}^{Cd}(LaMn_2Si_2)}{B_{hf}^{Cd}(LaMn_2Ge_2)} \approx \frac{\mu_{eff}(LaMn_2Si_2)}{\mu_{eff}(LaMn_2Ge_2)}$ e para todos os casos apresentados essa razão

dos momentos devidos ao Mn, tanto pela difração de nêutrons, medidas magnéticas e dos campos hiperfinos medidas com núcleos de prova ^{55}Mn e ^{111}Cd estão de acordo.

Por outro lado, a análise com núcleo de prova ^{140}Ce tem se mostrado sensível à transição ferromagnética, definindo com precisão o T_C , dos compostos estudados neste trabalho, a partir da teoria do expoente crítico (β), estando de acordo com os resultados extraídos das medidas de magnetização. Na figura 8.15 percebe-se que o T_C e B_{hf}^{Ce} mostram um comportamento similar com a variação da d_{Mn-Mn} , devido à variação dos elementos $s-p$ (Si e Ge). Este resultado nos induz a levantar a hipótese de que o mecanismo físico que influencia o T_C , no ordenamento magnético, também influencia no acoplamento da impureza com o Host.

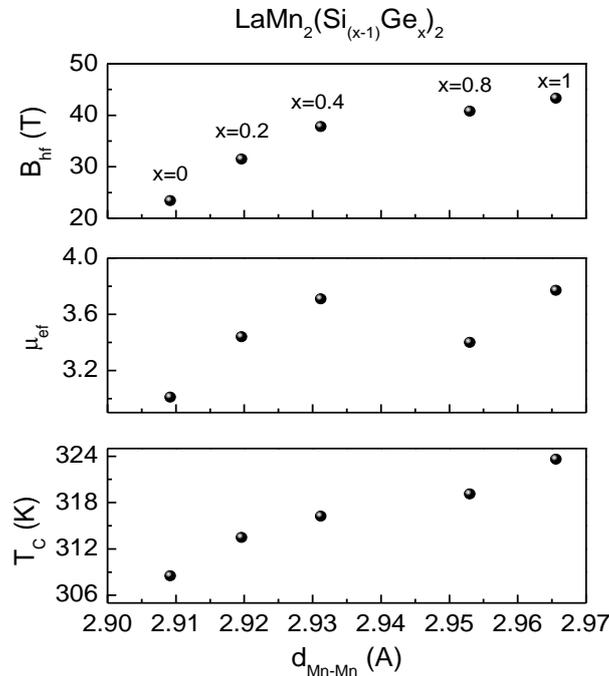


Figure 8.15. Campo hiperfino magnético e temperatura de Curie obtidos das medições PAC com o núcleo de prova ^{140}Ce , momento efetivo de manganês em função da distância mais próxima entre os átomos de Mn (d_{Mn-Mn}).

Quando se analisa a origem do acoplamento magnético deve-se lembrar que a impureza é uma terra rara e provavelmente o acoplamento é via interação $R^{\text{imp}}\text{-Mn}$, sendo que, neste caso, a interação $R^{\text{imp}}\text{-}R^{\text{imp}}$, é desprezado pelo fato ser altamente diluída. Desta forma, em uma primeira discussão os elétrons $4f$ da R^{imp} são localizados e o acoplamento $R^{\text{imp}}\text{-Mn}$ ocorre através da hibridização da camada $5d$ da impureza e com a camada $3d$ do Manganês. Dessa forma, irão existir duas interações relevantes, a interação $R^{\text{imp}}\text{-Mn}$ e Mn-Mn que devem ser consideradas. Neste sentido é de se esperar uma mudança na localização da camada $4f$, quando modificada a $d_{\text{Mn-Mn}}$ e o volume da célula unitária. Assim, como sugerido pelo modelo de Anderson, a banda $4f$ da impureza localizada perto do nível de Fermi apresentaria uma largura a qual é produto do grau de hibridização com os elétrons de condução do host, neste caso via mecanismo $R^{\text{imp}}\text{-Mn}$. Desta forma, o grau de estabilidade do momento $4f$ do íon Ce depende da largura da linha da banda $4f$ perto do nível de Fermi. Assim, o aumento da largura da banda $4f$ é favorecido pela diminuição do volume da célula convencional, pois diminuindo o volume da célula os elétrons de condução do host estarão mais próximos, favorecendo a hibridização $R^{\text{imp}}\text{-Mn}$. Acredita-se que, em princípio, existe uma forte hibridização entre o elétron $4f$ da impureza via banda $5d$ (átomo de ^{140}Ce impureza) e $3d$ dos átomos de Manganês. Como pôde ser visto pelo DOS da figura 7.20 a banda $3d$ do átomo de Mn encontrasse ao redor do nível de Fermi, e mostrou ser sensível a variação do volume da célula (figura 7.20), quando trocamos o átomo de Si pelo de Ge. Assim, a banda $3d$ do Mn é responsável por definir o T_C e estando de acordo com cálculos *ab initio* os quais mostram a existência de uma forte dependência das propriedades magnéticas desses sistemas decorrentes da contribuição da banda $3d$ do Mn como proposto por Di Napoli S., et. al., [15] que mostra uma mudança gradativamente do T_C e do comportamento do μ_{eff} com a $d_{\text{Mn-Mn}}$ e, por sua vez, esta banda $3d$ é acoplada com a banda $5d$ da impureza que hibridizada com a banda $4f$ da impureza.

8.3. Análise do Campo Hiperfino Magnético para a amostra PrMn_2Ge_2

A figura 8.16 (I) apresenta o comportamento do B_{hf} em função da temperatura para os resultados das medições PAC no composto PrMn_2Ge_2 com o núcleo de prova ^{111}Cd , sendo que, o B_{hf} foi calculado utilizando as frequências hiperfinas magnéticas obtidas experimentalmente e a equação da frequência de Larmor dada no capítulo 5, assim como foi feito para a série das amostras $\text{LaMn}_2(\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x)_2$. Também podem ser

vistos os ajustes do modelo da curva de Brillouin para $J_{Mn} = 3/2$, tanto na fase antiferromagnética (curva em azul), com na fase ferromagnética (curva em vermelho), possibilitando extrapolar valor do $B_{hf}(0) = 20,4$ T, obter $T_C = 326,2$ K e obter o valor de $T_N = 400,3$ K com maior precisão.

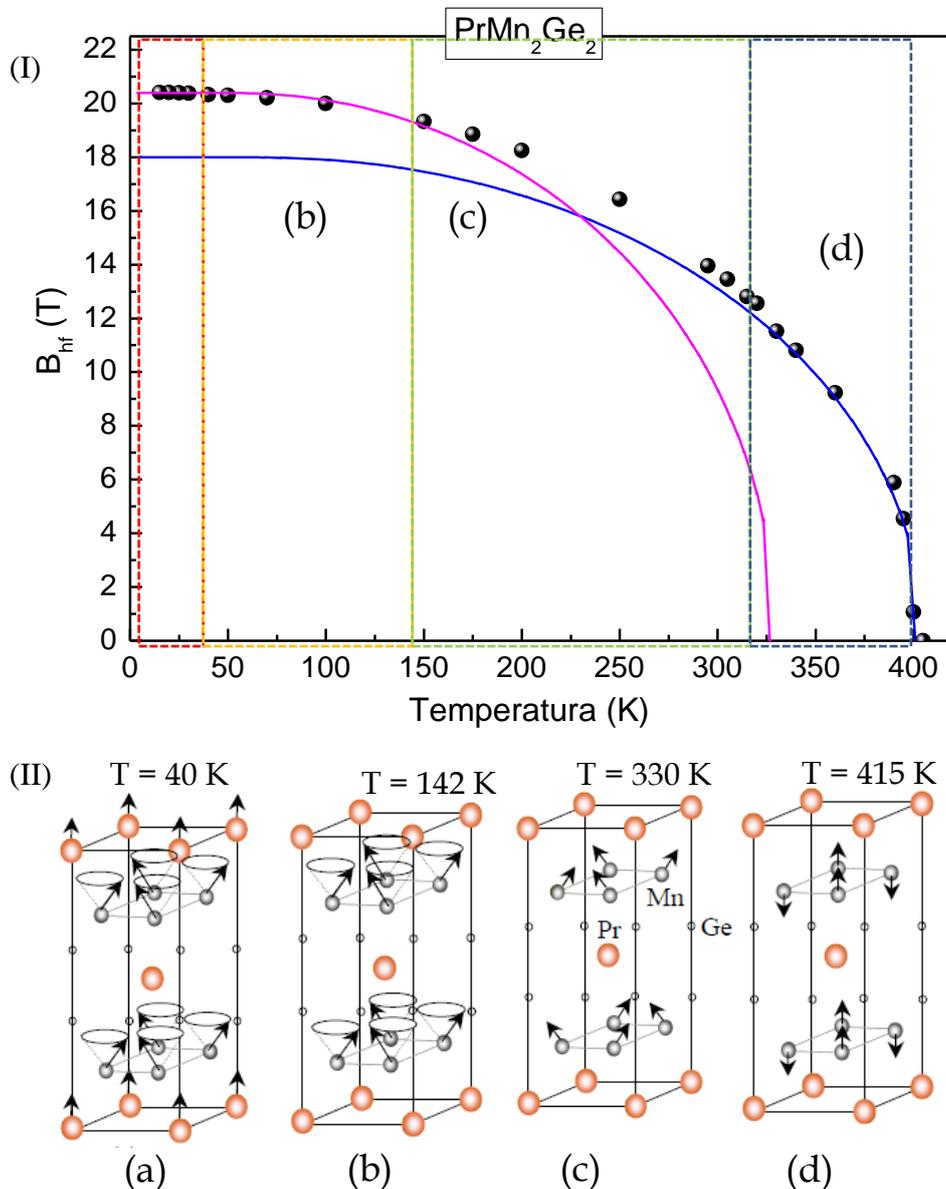


Figura 8.16. (I) Campo hiperfino magnético em função da temperatura para $PrMn_2Ge_2$ com o núcleo de prova ^{111}Cd . As linhas sólidas representam o ajuste para a função de Brillouin com $J_{Mn} = 3/2$. Linhas vermelhas para a fase ferromagnética e linhas azuis para a fase antiferromagnética. (II) Estrutura magnética de $PrMn_2Ge_2$. (a) ferromagnética Fmc, similar a de $LaMn_2Si_2$, em $T = 295$ K, (b) ferromagnética conical Fmi, similar a de $LaMn_2Ge_2$, $T = 142$ K, (c) Alinhamento dos spins da rede do Pr, $T = 40$ K, (d) Antiferromagnética AFl abaixo de $T_N = 400,3$ K.

Pela curva do B_{hf} em função da temperatura, não é visível a transição de fase antiferromagnética para ferromagnética, assim como ficou mais evidente para as amostras $\text{LaMn}_2(\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x)_2$, e no caso de PrMn_2Ge_2 percebe-se que essa transição ocorre de forma suave. Assim, não foi possível definir o T_c com precisão com as medições com núcleo de prova ^{111}Cd . Também não pode ser identificada a temperatura de alinhamento dos spins do átomo de Pr, sendo que, em trabalhos anteriores foi encontrada uma temperatura de alinhamento ao redor de 40 K. No trabalho de R. Welter, et. al., foi descrito que esse alinhamento fica visível somente com a aplicação de um campo magnético externo, sendo citados outros trabalhos em que o alinhamento do Pr fica evidente, devido ao campo externo aplicado não ser suficiente. Segundo R. Welter em 142 K os spins do Mn sofrem um reordenamento passando da estrutura *Fmc* (encontrada a temperatura ambiente) para a estrutura conical *Fmi* [18], mas com a medição PAC utilizando o núcleo de prova ^{111}Cd também não pode ser observada essa transição. As estruturas magnéticas apresentadas por PrMn_2Ge_2 podem ser vistas na figura 8.16 (II).

Essas transições discutidas no trabalho de Welter et. al., não foram identificadas com as medições utilizando o núcleo de prova ^{111}Cd , mas com a medição de magnetização, o alinhamento dos spins da rede do Pr fica evidente, como pode ser visto pelo gráfico da figura 8.17, onde é feita uma comparação entre os resultados dessas duas técnicas. A técnica PAC com o núcleo de prova ^{111}Cd foi ideal para definir a temperatura de Néel, e com a técnica de magnetização tem-se uma maior precisão para se definir a temperatura de Curie e o alinhamento dos spins da rede do Pr. Mas nenhuma das duas técnicas conseguiram identificar a transição da estrutura *Fmc* para *Fmi*.

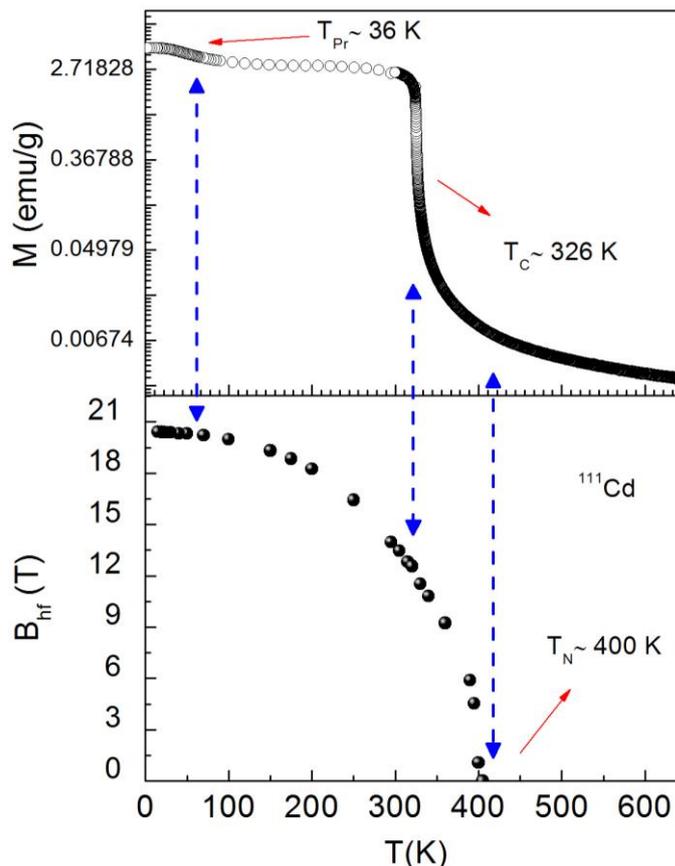


Figura 8.17. A figura apresenta as seguintes medidas para a amostra de PrMn_2Ge_2 : Curva de magnetização em função da temperatura. Campo hiperfino magnético em função da temperatura para a posição do átomo de Mn ocupada pelo núcleo de prova ^{111}Cd .

A análise dos dados das medições PAC com o núcleo de prova ^{140}Ce pode ser vista na figura 8.18. O B_{hf} em função da temperatura possui o mesmo comportamento anômalo ao da função de Brillouin já descrito nas amostras de $\text{LaMn}_2(\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x)_2$ ($x = 0.2, 0.4, 0.8$ e 1). Da análise do gráfico da figura 8.18 pode-se estimar o valor de $B_{\text{hf}} = 48.9$ T em 15 K e o valor para $T_C = 324,5$ K. Mas para definir o valor de T_C , são necessárias mais medições próximas a transição ferromagnética (são necessários pelo menos 10 pontos) para que se possa ajustar a curva da lei do expoente crítico. Essas medições não puderam ser realizadas devido a paralização das atividades do reator nuclear IEA-R1.

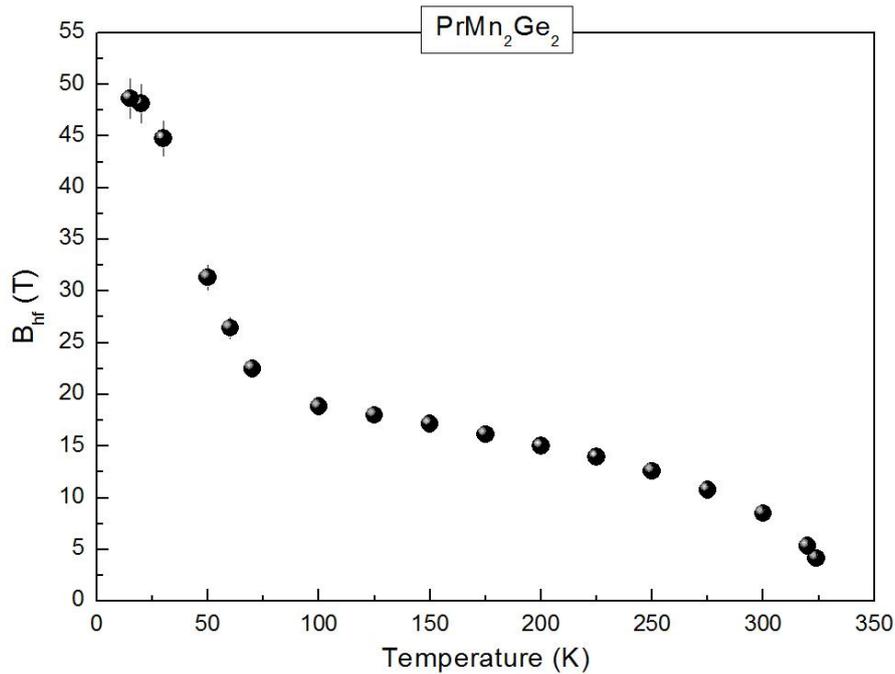


Figura 8.18. Campo hiperfino magnético (B_{hf}) em função da temperatura obtido a partir das medições PAC com o núcleo de prova ^{140}Ce diluído na amostra de PrMn_2Ge_2 .

O gráfico da figura 8.19 apresenta uma comparação entre as medições de susceptibilidade AC, composta pela parte real, que descreve a parte indutiva da amostra, e a parte imaginária, que esta associada com processos dissipativos da amostra, e a curva do B_{hf} em função da temperatura medida pela técnica PAC com o núcleo de prova ^{140}Ce . A transição para a fase ferromagnética ocorre na mesma temperatura para ambas medidas. Já a medida de susceptibilidade AC apresenta o alinhamento dos spins para a rede do Pr, que ocorre em $T_{Pr} = 32 \text{ K}$, mas esse alinhamento não pôde ser visto na curva do B_{hf} com o núcleo de prova ^{140}Ce .

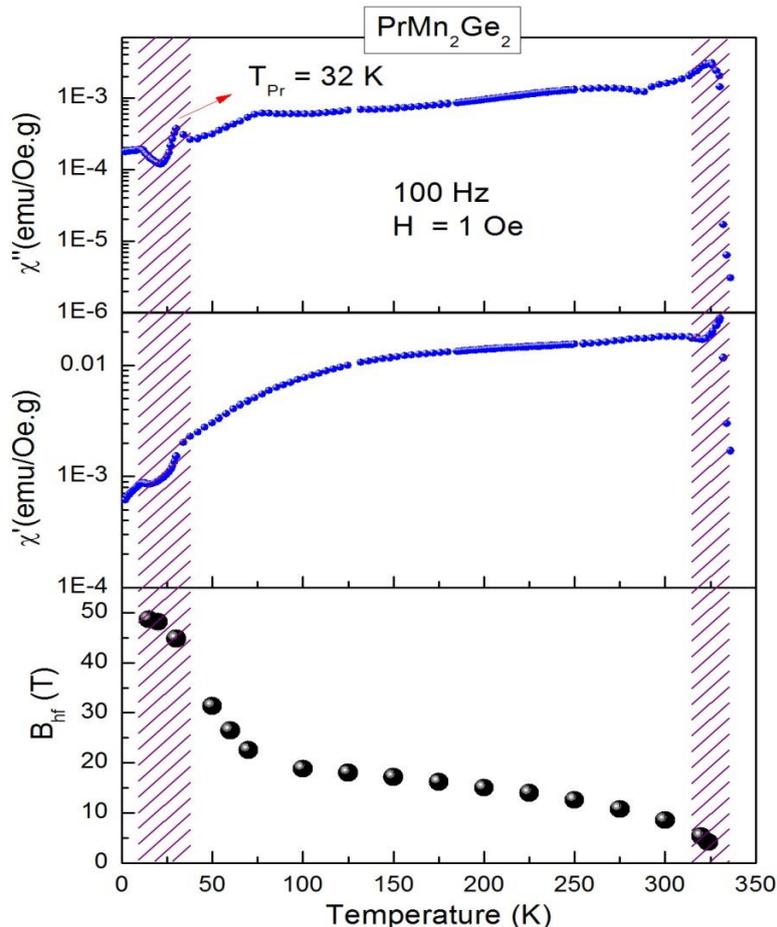


Figura 8.19. Medição de susceptibilidade AC em função da temperatura com campo de $H = 1$ Oe. χ' descreve a parte real, χ'' descreve a parte imaginária. E medição PAC com o núcleo de prova ^{140}Ce para o composto PrMn_2Ge_2 .

8.4. Análise do Campo Hiperfino Magnético para a amostra NdMn_2Ge_2

Com os dados dos ajustes dos espectros de perturbação, pode-se traçar a curva do B_{hf} em função da temperatura (ver figura 8.20), utilizando os dados da frequência hiperfina magnética do sitio 1 e a equação de Larmor dada no capítulo 5. Pelo gráfico da figura 8.20 não fica clara a transição antiferromagnética para a ferromagnética, demonstrando que essa transição deva ocorrer de forma suave, assim como no caso de PrMn_2Ge_2 . Dessa forma, não é possível definir com exatidão o valor de T_C utilizando as medições com o núcleo de ^{111}Cd , reforçando a necessidade de medições com o núcleo de prova ^{140}Ce . Também não fica clara a transição que ocorre abaixo de 40 K, quando os spins do átomo de Nd se alinham de forma ferromagnética, o que poderia contribuir ao B_{hf} total. Foi feito um ajuste a curva da função de Brillouin para $J_{\text{Mn}} = 3/2$, sendo a linha azul para a fase antiferromagnética e a linha vermelha para a fase ferromagnética.

Dessa forma, pôde ser extrapolado o valor do $B_{\text{hf}} = 20$ T, $T_C = 334,7$ K e o valor de $T_N = 419,8$ K.

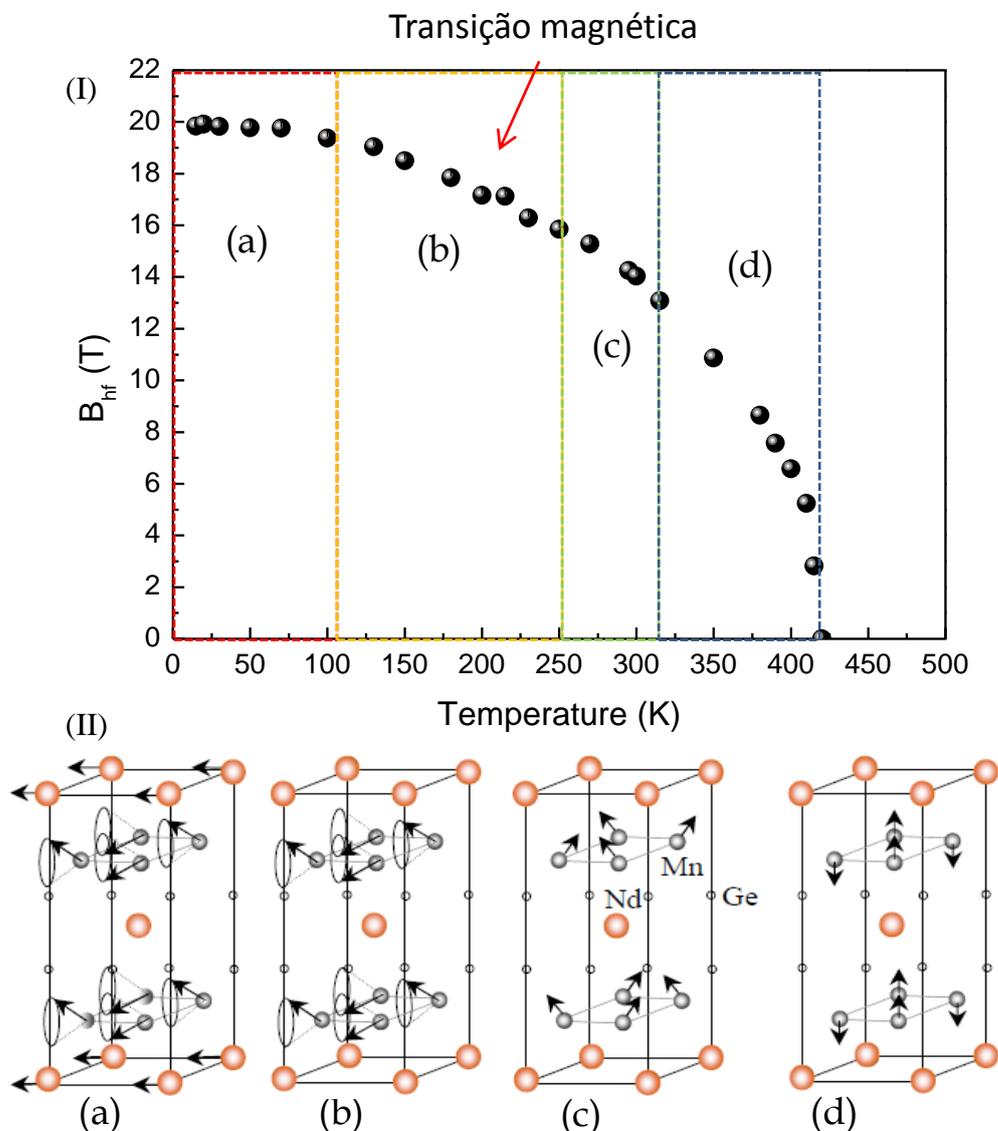


Figura 8.20. (I) Campo hiperfino magnético em função da temperatura para NdMn_2Ge_2 com o núcleo de prova ^{111}Cd . As linhas sólidas representam o ajuste para a função de Brillouin com $J_{\text{Mn}} = 3/2$. Linhas vermelhas para a fase ferromagnética e linhas azuis para a fase antiferromagnética. (II) Estrutura magnética de NdMn_2Ge_2 . (a) ferromagnética Fmc em $T = 295$ K, (b) ferromagnética conical Fmi $T = 250$ K, (c) Alinhamento dos spins da rede do Nd, $T = 100$ K, (d) Antiferromagnética AFl abaixo de $T_N = 420$ K.

A figura 8.20 (II) mostra as estruturas magnéticas encontradas no composto de NdMn_2Ge_2 . Segundo Welter, et. al. [18], a temperatura ambiente os spins do Mn

apresentam a estrutura *Fmc* e orientados no eixo-*c*, abaixo de 250 K os spins sofrem um reordenamento passando da estrutura *Fmc* para a estrutura conical *Fmi* e se orientando no plano-*ab*, ficando estabilizada. Abaixo de 100 K a estrutura magnética passa a ser incrementada com o alinhamento ferromagnético da rede do átomo de Nd.

Essa mudança da estrutura *Fmc* para a estrutura *Fmi* parece ser mais brusca para o composto de NdMn_2Ge_2 do que para o composto PrMn_2Ge_2 , pois além de sofrer essa mudança da estrutura magnética, seus spins também passam a se orientar no plano-*ab*. Então, percebe-se que essa transição fica bem mais clara na curva do B_{hf} em função da temperatura para as medições com o núcleo de prova ^{111}Cd do que para o composto de PrMn_2Ge_2 . E também ficou mais evidente na medição de magnetização, como pode ser visto no gráfico da figura 8.21. Tanto na curva do B_{hf} como na curva da magnetização, observa-se uma descontinuidade próxima a temperatura de 212 K, evidenciando a transição em 250 K observada por Welter et. al. Também pode ser observado o alinhamento dos spins da rede do Nd ao redor de 45 K, nas duas medições, bem como, a transição antiferromagnética. Já a transição de antiferromagnética para ferromagnética é fica evidente na medição de magnetização.

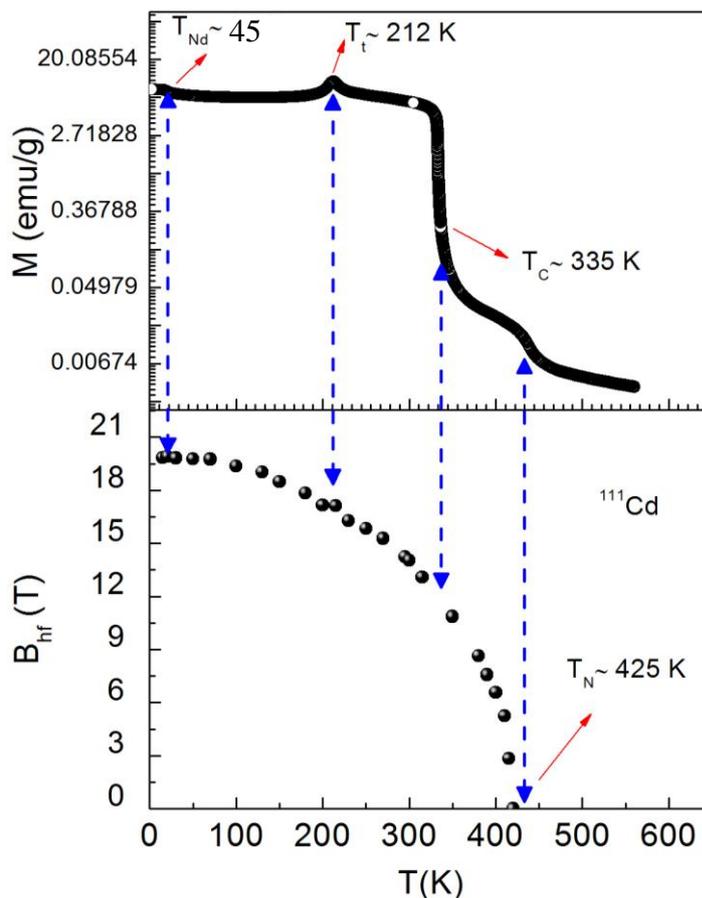


Figura 8.21. A figura apresenta as seguintes medidas: Curva de magnetização em função da temperatura. Campo hiperfino magnético em função da temperatura para uma faixa de 15 – 480 K para a posição do átomo de Mn ocupada pelo núcleo de prova ^{111}Cd para a amostra de NdMn_2Ge_2 [59].

No caso da medição PAC com o núcleo de prova ^{140}Ce , a transição de antiferromagnética para ferromagnética pode ser bem definida, devido a posição do ^{140}Ce na rede cristalina, que nesse caso substitui a posição do átomo de Nd, e como já explicado, nessa posição os spins do Mn na fase antiferromagnética se anulam, resultando em um $B_{\text{hf}} = 0$ T. Assim, a temperatura de Curie pode ser definida com precisão. A figura 8.22 mostra o gráfico do B_{hf} em função da temperatura para os compostos NdMn_2Ge_2 . O B_{hf} não pode ser extrapolado em 0 K, mas em 50 K tem-se um $B_{\text{hf}} = 48,4$ T e a temperatura de transição ferromagnética estimada foi de $T_c = 335$ K.

No caso dessa amostra foi possível somente fazer medições PAC com o núcleo de prova ^{140}Ce até a temperatura de 50 K, devido a paralização do Reator IEA-R1.

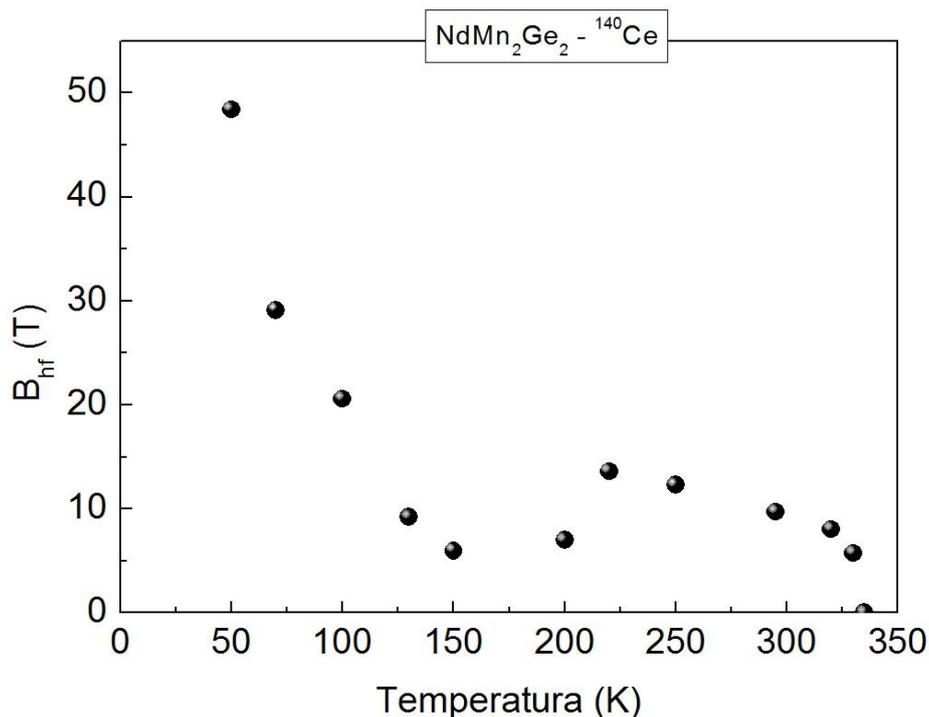


Figura 8.22. Campo hiperfino magnético (B_{hf}) em função da temperatura obtido a partir das medições CAP com o núcleo de prova ^{140}Ce diluído na amostra de NdMn_2Ge_2 .

A transição descrita por Welt et. al. em 218 K é evidente com as medições com o núcleo de prova ^{140}Ce , onde pode ser observada uma diminuição do B_{hf} 200 K e 100 K, em toda essa região provavelmente está ocorrendo a reorientação dos spins do Mn, mostrando que a mudança do alinhamento que estava no eixo- c para o plano- ab não ocorre repentinamente e sim gradativamente. Também pode ser observado um pico na curva da susceptibilidade magnética ao redor de 215 K. A comparação entre essas duas curvas podem ser vistas na figura 8.23. Na curva da susceptibilidade AC também fica evidente o alinhamento dos spins da rede do Nd em $T_{Nd} = 45$ K, mas esse alinhamento não pôde ser visto na curva do B_{hf} com o núcleo de prova ^{140}Ce . Essas duas últimas transições são mais claramente vistas no gráfico, da susceptibilidade AC em função da temperatura, da figura 8.24.

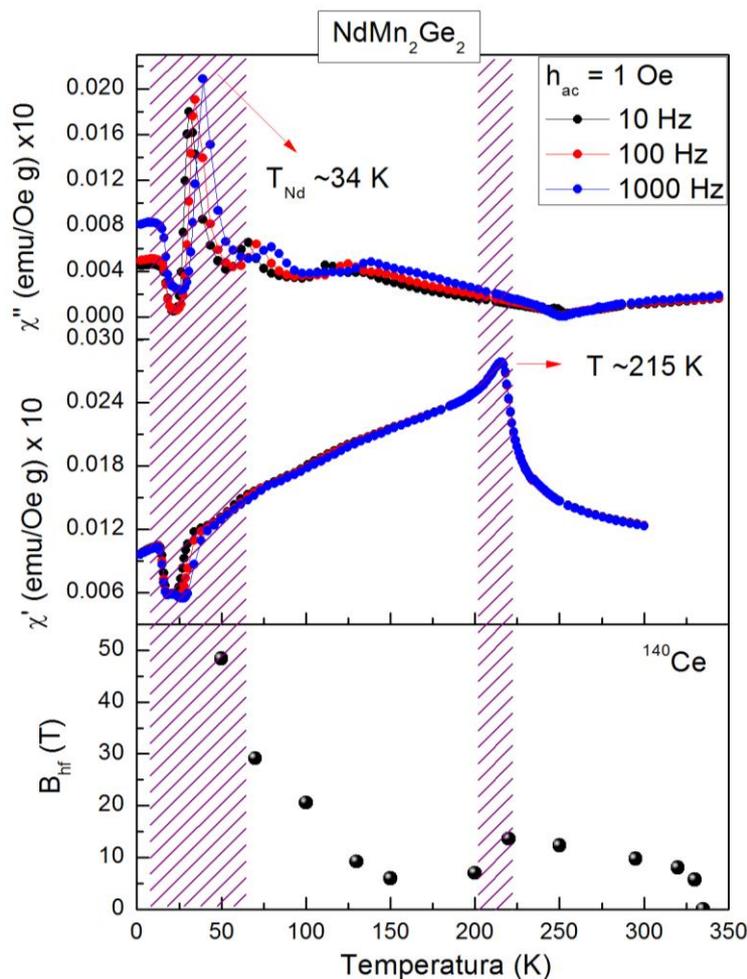


Figura 8.23. Medição de susceptibilidade AC em função da temperatura com campo de $H = 1 \text{ Oe}$. χ' descreve a parte real, χ'' descreve a parte imaginária. E medição PAC com o núcleo de prova ^{140}Ce para o composto NdMn_2Ge_2 .

8.5. Discussões gerais

Para uma melhor análise dos resultados das medições CAP com o núcleo de prova ^{111}Cd , foi feito um gráfico com todas as amostras puras, LaMn_2Si_2 , LaMn_2Ge_2 , PrMn_2Ge_2 , NdMn_2Ge_2 , mostrado na figura 8.24. Fica claro que todas as amostras medidas com o núcleo de prova ^{111}Cd apresentaram o mesmo comportamento do B_{hf} em função da temperatura, seguindo o comportamento da curva da função de Brillouin, assim o núcleo de prova ^{111}Cd para todos os casos substituiu a posição do Mn na rede cristalina.

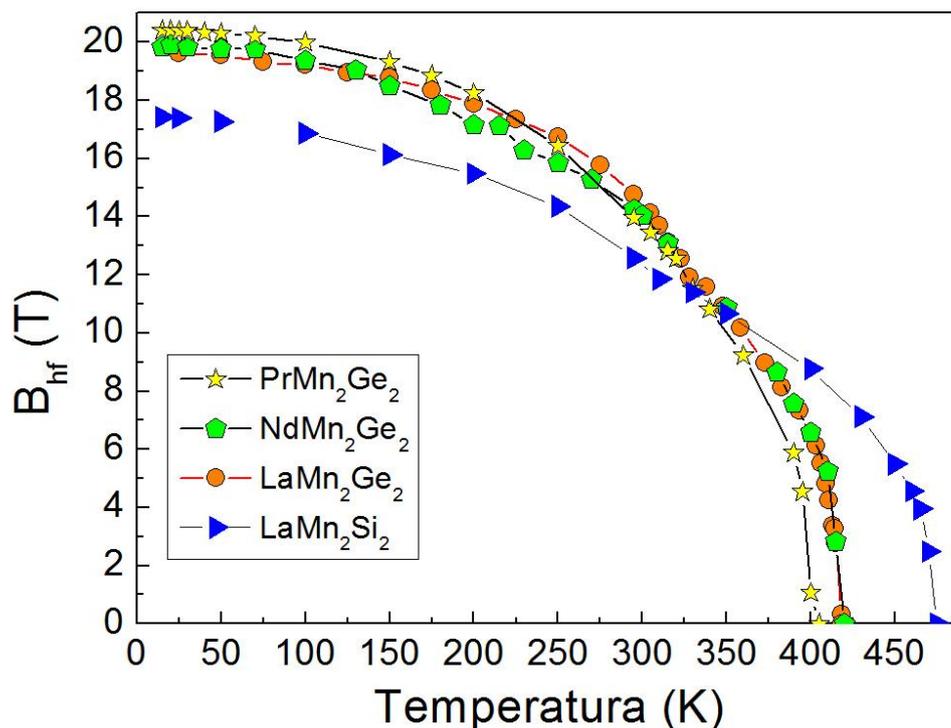


Figura 8.24. Campo hiperfino magnético (B_{hf}) em função da temperatura obtido a partir das medições CAP com o núcleo de prova ^{111}Cd para as amostras de PrMn_2Ge_2 , NdMn_2Ge_2 , LaMn_2Ge_2 , LaMn_2Si_2 .

Pela tabela 8.5 observa-se que o B_{hf} para compostos RMn_2Ge_2 medido com o núcleo de prova ^{111}Cd diminui discretamente conforme a terra rara muda de Pr-Nd-La. O esperado seria que o composto com a maior $d_{\text{Mn-Mn}}$ apresenta-se o menor B_{hf} , no caso, seria LaMn_2Ge_2 , e o composto com a menor $d_{\text{Mn-Mn}}$ deveria apresentar o maior B_{hf} , que no caso seria NdMn_2Ge_2 . Uma explicação é que o ordenamento da terra rara, no caso o Nd e Pr possa influenciar no campo hiperfino magnético na posição do Mn. Como demonstrado no trabalho de Sampathkumaran, L. C., et. al., [13], onde foi medido o campo com ^{55}Mn , e neste trabalho também foi observado que o B_{hf} nos compostos de RMn_2Ge_2 medido com ^{55}Mn é 20 T para LaMn_2Ge_2 , 19 T para CeMn_2Ge_2 , 18 T para PrMn_2Ge_2 , 19 T para NdMn_2Ge_2 , sendo que isto também deve influenciar no comportamento de T_N .

Tabela 8.5. Dados do B_{hf} e T_N extraídos da análise das medições CAP com o núcleo de prova ^{111}Cd .

Composto	B_{hf} (T)	T_N (K)	T_C (K)	$d_{\text{Mn-Mn}}$
NdMn₂Ge₂	20,0(1)	419,8(1)	334,7(2)	2,898(1)
PrMn₂Ge₂	20,4(1)	400,3(1)	326,2(2)	2,917(1)
LaMn₂Ge₂	19,6(2)	418,0(1)	321,9(2)	2,965(1)
LaMn₂Si₂	17,5(1)	470,0(1)	307,2(2)	2,907(1)

Os resultados das medições do B_{hf} nos compostos RMn_2Ge_2 ($R = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) e LaMn_2Si_2 medidos com o núcleo de prova ^{140}Ce são mostrados na figura 8.25. Pelo gráfico da figura 8.26 também fica claro que a amostra de LaMn_2Si_2 é a única que o comportamento do B_{hf} em função da temperatura segue o comportamento da função da curva de Brillouin. Em todas as outras amostras observa-se uma descontinuidade no ordenamento progressivo dos spins, sendo que esse comportamento se deve a uma contribuição do spin da impureza do núcleo de prova ^{140}Ce e para as amostras de PrMn_2Ge_2 e NdMn_2Ge_2 também se tem a contribuição do ordenamento dos spins da rede das terras raras, que provavelmente ocorre de forma a contribuir com a rede magnética do Mn. Pode-se observar que a curva do B_{hf} do NdMn_2Ge_2 é a única que apresenta uma queda do B_{hf} entre 200 K e 100 K devido a mudança na direção dos spins do Mn, estando de acordo com outros trabalhos, pois essa mudança na direção dos spins foi vista somente na amostra com o Nd.

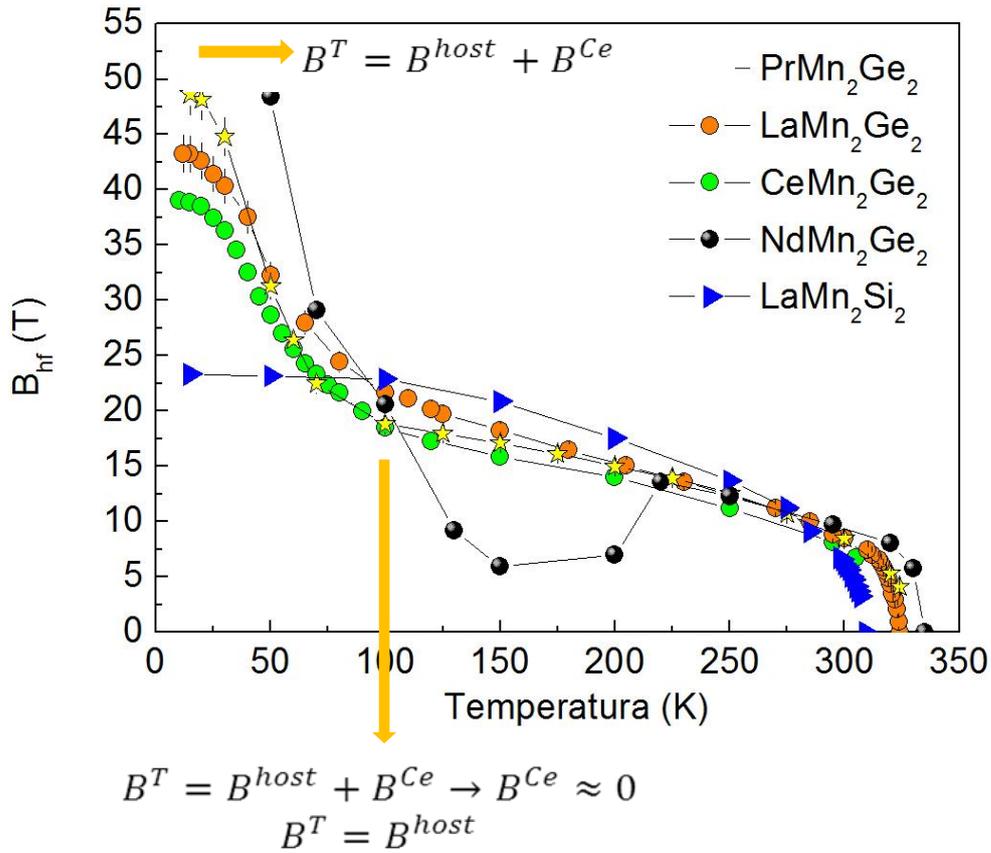


Figura 8.25. Campo hiperfino magnético (B_{hf}) em função da temperatura obtido a partir das medições CAP com o núcleo de prova ^{140}Ce para as amostras de PrMn_2Ge_2 , NdMn_2Ge_2 , CeMn_2Ge_2 , LaMn_2Ge_2 , LaMn_2Si_2 .

Pela tabela 8.6 observa-se que a T_C diminui com o aumento da $d_{\text{Mn-Mn}}$, mostrando que T_C é diretamente proporcional a $d_{\text{Mn-Mn}}$. No caso de T_C se os spins estiverem mais longe um do outro mais difícil que ocorra o acoplamento dos spins, assim quanto mais distante os spins um do outro menor deve ser o T_C . No caso do B_{hf} espera-se que quanto maior a $d_{\text{Mn-Mn}}$ menor deve ser o B_{hf} , mas a análise se torna mais complicada, pois além da contribuição da impureza de ^{140}Ce , também temos um B_{hf} adicional gerado pela rede do Nd e do Pr ao B_{hf} gerado pela rede do Mn, assim o B_{hf} total seria, $B_{hf}^T = B_{hf}^{Ce} + B_{hf}^R + B_{hf}^{Mn}$. O que também pode influenciar no resultado do B_{hf} é a forma que as amostras foram produzidas, pois se a estrutura cristalina de alguma das amostras estiver destorcida ou se há alguma desordem, o B_{hf} irá mudar, e no caso das amostras de CeMn_2Ge_2 e LaMn_2Ge_2 , existe uma outra questão, as amostras foram confeccionadas de formas diferentes, influenciando no resultado do B_{hf} .

Tabela 8.6. Dados do B_{hf} em 15 K e T_N extraídos da análise das medições CAP com o núcleo de prova ^{140}Ce .

Composto	B_{hf} (T)	T_C (K)	$d_{\text{Mn-Mn}}$
$\text{NdMn}_2\text{Ge}_2^*$	48,4(2)	~ 335.0(2)	2,898(1)
PrMn_2Ge_2	48.9(3)	~ 330.0(2)	2,917(1)
LaMn_2Ge_2	43.3(1.0)	323.3(2)	2,965(1)
$\text{CeMn}_2\text{Ge}_2^*$	39.0	320.0	2.932
LaMn_2Si_2	23.4(6)	308.5(2)	2,907(1)

* B_{hf} em 50 K

**Dados fornecidos por A. W. Carbonari et. al.

Comparando todos os resultados e as técnicas diferentes que foram utilizadas, tem-se que para definir a temperatura de transição ferromagnética dessa série de compostos a melhor técnica a ser utilizada seria a técnica PAC com o núcleo de prova ^{140}Ce , já para definir a temperatura de transição antiferromagnética o ideal é a utilização da técnica PAC com o núcleo de prova ^{111}Cd . E no caso de se identificar o alinhamento dos spins da rede das terras raras a técnica mais indicada seria a magnetização.

Uma última discussão que pode ser feita das amostras estudadas neste trabalho, é sobre o porquê que ocorre a transição da fase antiferromagnética para ferromagnética, apresentada em todas as amostras e evidenciada com as medições PAC utilizando o núcleo de prova ^{111}Cd e as medições de magnetização. Provavelmente essa transição ocorre devido ao aumento do parâmetro de rede, quando a temperatura aumenta, pois as interações de troca Mn-Mn são fortemente dependentes da relação dos parâmetros de rede c/a do cristal.

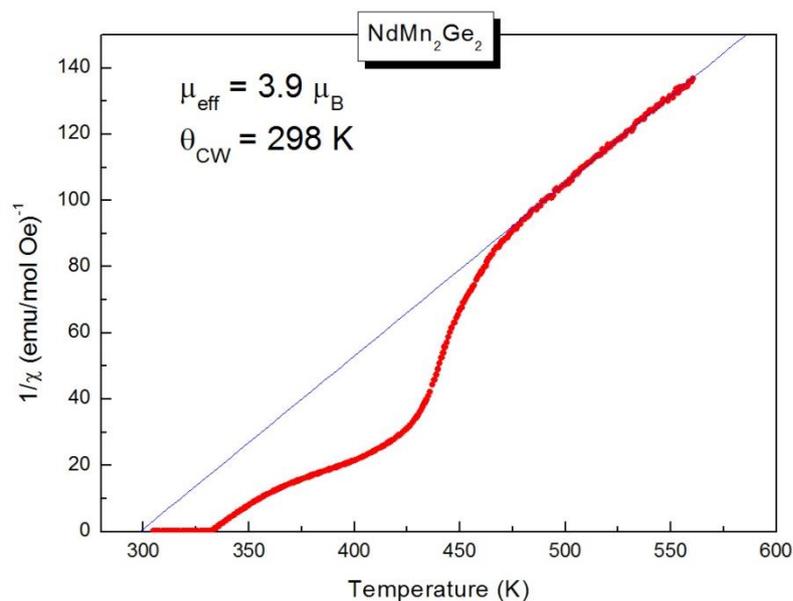


Figura 8.26. Inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura para a amostra NdMn₂Ge₂. Em Azul a curva do ajuste da lei de Curie- Weiss para p átomo de Mn.

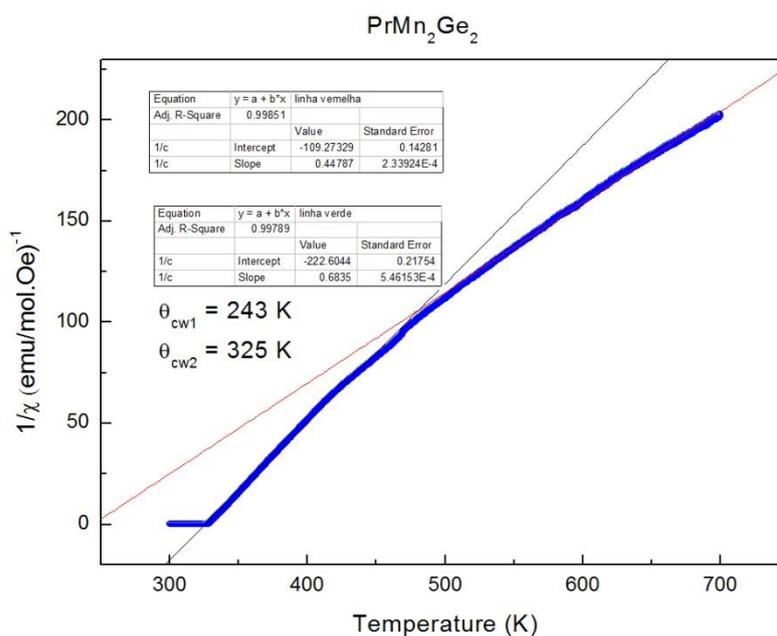


Figura 8.27. Inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura para a amostra PrMn₂Ge₂. Em Azul a curva do ajuste da lei de Curie- Weiss para p átomo de Mn.

As figuras 8.26 e 8.27 apresentam o ajuste da lei de Curie-Weiss, segundo equação abaixo, para calcular o momento magnético das amostras. Esse ajuste foi feito

para todas as amostras e os resultados do momento efetivo magnético são apresentados na tabela 8.7.

$$\chi_{CW} = \frac{C}{(T - \theta_{CW})} \longrightarrow \mu_{eff} = 2.828 \sqrt{C \cdot PM} \mu_B$$

Sendo que, para $\theta > 0$ a amostra apresenta um comportamento ferromagnético e para $\theta < 0$ um comportamento antiferromagnético.

No caso da amostra de PrMn_2Ge_2 foram ajustadas duas curvas de Curie-Weiss, e observa-se que elas apresentam comportamentos diferentes, a curva em verde apresenta um comportamento ferromagnético, já a curva em vermelho apresenta um comportamento antiferromagnético.

Tabela 8.7. Dados da T_C extraídos da análise das medições CAP com o núcleo de prova ^{140}Ce e da análise das medias de magnetização, μ_{ef} (μ_B) extraídos da análise de magnetização.

Composto	T_C (K)	T_C (K)	μ_{ef} (μ_B)
	Magnetização	PAC	Magnetização
LaMn_2Si_2	306,6(3)	308,5	3,77(1)
$\text{LaMn}_2(\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2})_2$	309,4(2)	313,1	3,40(1)
$\text{LaMn}_2(\text{Si}_{0,6}\text{Ge}_{0,4})_2$	312,9(3)	317,5	3,71(1)
$\text{LaMn}_2(\text{Si}_{0,2}\text{Ge}_{0,8})_2$	315,1(2)	319,1	3,44(1)
LaMn_2Ge_2	321,9(3)	323,3	3,01(1)
PrMn_2Ge_2	326(3)	330	4,22(1)*
			3,42(1)**
NdMn_2Ge_2	335(2)	335	3,90(1)

*momento efetivo para a curva em verde.

**momento efetivo para a curva em vermelho.

Com todas essas discussões e suposições no próximo capítulo será feita uma conclusão do estudo realizado nessa tese.

Capítulo 9

Conclusões

Este trabalho teve como principal motivação entender o comportamento anômalo do B_{hf} em relação ao comportamento da curva da função de Brillouin, apresentados por alguns compostos ao serem realizadas medições PAC com o núcleo de prova ^{140}Ce . Dessa forma, foi realizado um estudo com os compostos intermetálicos $\text{LaMn}_2(\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x)_2$, onde ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$), PrMn_2Ge_2 e NdMn_2Ge_2 utilizando como principal técnica de medição a espectroscopia PAC com os núcleos de prova ^{140}Ce e ^{111}Cd . A fim de se ter uma melhor compreensão dos resultados, foram realizadas medições de Magnetização e Cálculos de Primeiros Princípios. Assim, foi possível medir o B_{hf} em diferentes posições cristalográficas e definir as temperaturas de transições, T_C e T_N .

Foi possível encontrar uma metodologia para a confecção dos compostos $\text{LaMn}_2(\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x)_2$, onde ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$), PrMn_2Ge_2 e NdMn_2Ge_2 . A caracterização por difração de raios x mostrou êxito no processo de confecção, pois todos os difratogramas apresentaram estruturas cristalinas do tipo ThCr_2Si_2 com grupo especial I_4/mmm , como visto na literatura, e uma única fase.

Para a inserção do núcleo de prova radioativo, foi desenvolvida uma nova técnica para a produção do núcleo de prova $^{140}\text{La}(^{140}\text{Ce})$ nos compostos de $\text{LaMn}_2(\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x)_2$ e mostrou ser mais eficiente que outras técnicas utilizadas atualmente e citadas anteriormente. Já para a inserção do ^{111}Cd percebeu-se uma melhor difusão desse núcleo de prova nas amostras quando feita em atmosfera de gás He do que quando realizada em atmosfera de vácuo, provavelmente devido ao gás He possuir uma alta condutividade térmica.

Na análise dos dados experimentais, um primeiro ponto em destaque é a facilidade das técnicas de interações hiperfinas em determinar transições de fase, muitas vezes difíceis de serem determinadas macroscopicamente. Como pode ser visto com as medições de magnetização quando comparada com medições PAC têm-se uma maior precisão ao definir as temperaturas de transição, pois a técnica de PAC consegue

identificar a transição assim que os spins começam a se alinhar, já com a técnica de magnetização não é possível essa identificação, como pôde ser visto nas medições de magnetização. Pôde ser visto também, nas medições do composto NdMn_2Ge_2 , que a espectroscopia PAC e a magnetização são técnicas sensíveis as mudança de direção no ordenamento dos spins.

As medições realizadas com o núcleo de prova ^{111}Cd e magnetização permitiram consolidar a qualidade das amostras. Ficou claro que na análise dos dados PAC no sítio principal o ^{111}Cd substituiu a posição do átomo de Mn. Todos os compostos apresentaram um comportamento de acordo com a curva de Brillouin, sendo possível traçar a função da curva de Brillouin para $J_{\text{Mn}} = 3/2$, tanto na parte antiferromagnética, como na parte ferromagnética. Assim, definindo o $B_{\text{hf}}(0)$ na rede magnética do Mn e T_N com boa precisão para cada composto. Foi visto que o ^{111}Cd é sensível a transição da fase paramagnética para antiferromagnética. Com as medições de magnetização foi visto que os valores do momento magnético efetivo (μ_{eff}) é menor em LaMn_2Si_2 do que em LaMn_2Ge_2 , sendo um primeiro indicio da influência da $d_{\text{Mn-Mn}}$, pois $d_{\text{Mn-Mn}}^{\text{Ge}} > d_{\text{Mn-Mn}}^{\text{Si}}$ devido à redução do volume da célula unitária ($V_{\text{Ge}} > V_{\text{Si}}$). Efeitos similares são observados em trabalhos citados anteriormente, e foi demonstrado que as distâncias de Mn-Ge(Si) e a natureza dessa ligação são correlacionadas [13]. Portanto, nota se que tais efeitos influenciam também a interação magnética, levando a um aumento da transição de temperatura com um aumento do valor do momento do Mn. Neste caso não ficou evidente o alinhamento dos spins da rede do Pr e do Nd.

Também pôde ser evidenciada a transição de fase antiferromagnética para a fase ferromagnética pelas medições PAC quando analisado o comportamento do B_{hf} com a temperatura na qual se observa um acréscimo na intensidade do B_{hf} entre 300 e 340 K.

Já, a análise das medições PAC com o núcleo de prova ^{140}Ce , foram realizadas com apenas um sítio associado ao ^{140}Ce substituindo a posição do átomo da terra rara na rede cristalina. O núcleo de prova ^{140}Ce mostrou ser sensível á transição ferromagnética, definindo com precisão a T_C dos compostos. Os dados do B_{hf} segue a teoria do expoente crítico (β) e está de acordo com os resultados extraídos das medições de magnetização. Todas as amostras com exceção da amostra de LaMn_2Si_2 apresentarem o

comportamento anômalo ao da função de Brillouin. A amostra de LaMn_2Si_2 apresentou um comportamento que segue a curva de Brillouin, assim pode ser ajustada com $J_{\text{Mn}} = 5/2$. Dos ajustes realizados foram extraídas as T_C para cada composto. Com as medições dos compostos $\text{LaMn}_2(\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x)_2$, onde ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$) pode-se acompanhar a evolução do comportamento anômalo conforme se acrescentou o átomo de Ge. Assim como nas medidas com ^{111}Cd também não ficou evidente o alinhamento dos spins da rede do Pr.

Em princípio, o comportamento anômalo do B_{hf} em função da temperatura, apresentado pelos compostos, pode ser associado a uma forte hibridização da banda $4f$ do Ce, que possui uma parte de seus spins up localizados, com a banda $3d$ do Mn, como pode ser visto pelo DOS do estado d do átomo do Mn no composto de LaMn_2Ge_2 . Nas medições experimentais, pode ser observado que o comportamento anômalo passa a aparecer com a diminuição da temperatura (aproximadamente 80 K), pois pelos resultados de cálculos de primeiros princípios foi visto que, conforme a temperatura aumenta mais elétrons ficam delocalizados, fazendo com que a contribuição do B_{hf} do elétron $4f$ do Ce se enfraqueça até que, em um determinado ponto, parte dos elétrons $4f$ ficam delocalizados diminuindo a contribuição destes elétrons para o B_{hf} . O que não ocorre com o composto de LaMn_2Si_2 , pois como pode ser visto pelo DOS da matriz (fig. 27 (A)) o estado dz^2 e dx^2-y^2 possuem menos elétrons localizados. Essa suposição é reforçada pelas medições de $\text{LaMn}_2(\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x)_2$ com ^{140}Ce podendo ser visto que, a banda $3d$ do átomo de Mn é sensível a variação do volume da célula. Pode-se dizer também que a banda $3d$ do Mn é responsável por definir o T_C . Tal conclusão está de acordo com resultados apresentados por Di Napoli, et. al., [14], onde foi evidenciado com cálculos *a-b initio* a existência de uma forte dependência das propriedades magnéticas desses sistemas decorrentes da contribuição da banda $3d$ do Mn, e mostrou uma mudança gradativamente do T_c e do comportamento do μ_{eff} com a $d_{\text{Mn-Mn}}$, sendo associada a banda $3d$ do Mn.

Referências bibliográficas

- [1] TARTAKOVSKII, A. I., YACOB, A. Y., BLUHM, H., NOWACK, K. C., VANDERSYPEN, L. M. K.; Nuclear spin effects in semiconductor quantum dots. **Nature Materials**. Vol. 12, p. 494 – 504 (2013);
- [2] MATTHIAS, B. T., PETER, M., WILLIAMS, H. J., CLOGSTON, A. M., CORENZWIT, E., SHERWOOD, R. C.; Magnetic Moment of Transition Metal Atoms in Dilute Solution and Their Effect on Superconducting Transition Temperature. **Physics Review Letter**. Vol. 5. p. 542 (1960);
- [3] CLOGSTON, A. M., MATTHIAS, B. T., PETER, M., WILLIAMS, H. J., CORENZWIT E., SHERWOOD, R. C.; Local Magnetic Moment Associated with an Iron Atom Dissolved in Various Transition Metal Alloys. **Physics Review**. vol. 125, p. 541 (1962);
- [4] ANDERSON, P. W.; Localized Magnetic States in Metals. **Physics Review**. Vol. 124, p. 41 (1961);
- [5] CABRERA-PASCA, G. A., CARBONARI, A. W., BOSCH-SANTOS, B., MESTNIK-FILHO, J., SAXENA, R. N.; J. The effect of hybridization on local magnetic interactions at highly diluted Ce ions in tetragonal intermetallic compounds RERhSi (RE = Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy). **Physics Condensed Matter**. Vol. 24, p. 416002 (2012);
- [6] JACCARINO, V., WALKER, L. R., WERTHEIM, G. K.; Localized Moments of Manganese Impurities in Ferromagnetic Iron. **Physics Review Letter**. Vol. 13, p. 752 (1964);
- [7] CABRERA-PASCA, G. A., CARBONARI, A. W., SAXENA, R. N., BOSCH-SANTOS, B., COAQUIRA, J. A. H., MESTNIK-FILHO, J.; Magnetic hyperfine field at highly diluted Ce impurities in the antiferromagnetic compound GdRh₂Si₂ studied by perturbed gamma angular correlation spectroscopy. **Journal of Alloy Compounds**. Vol. 515, p. 44-48 (2012);
- [8] CARBONARI, A. W., MESTNIK-FILHO, J., SAXENA, R. N., LALIC, M. V.; Magnetic hyperfine interaction in CeMn₂Ge₂ and CeMn₂Si₂ measured by perturbed angular correlation spectroscopy. **Physics Review B**. vol. 69. p. 144425 (2004);
- [9] CAVALCANTE, F. H. M. ; CARBONARI, A.W. ; SAXENA, R.N. ; MESTNIK-FILHO, J. Temperature Dependence of the Magnetic Hyperfine Field at ¹⁴⁰Ce on Gd Sites in GdAg Compound. **Hyperfine Interactions**, v. 158, p. 125-129, (2004);
- [10] CAMPBELL, I. A.; Temperature dependence of impurity hyperfine fields in ferromagnets. **J. PHYS. C: Solid State Phys.** vol. 3 p. 2151 (1970);
- [11] KOLMAKOVA, N. P.; SIDORENKO, A. A.; LEVITIN, R. Z. Strongly Correlated Systems and High Temperature Superconductivity. Features of the magnetic properties

of rare-earth intermetallides RMn_2Ge_2 . **Low Temperature Physics**. Vol. 28, n. 8-9, p. 653 – 668;

[12] LALI, M. L.; MESTNIK-FILHO, J.; CARBONARI, A. W.; SAXENA, R. N.; The low-temperature magnetism of cerium atoms in CeMn_2Si_2 and CeMn_2Ge_2 compounds. **J. Phys.: Condensed Matter**, vol. 16, p. 6685–6693, (2004);

[13] SAMPATHKUMARAN, E. V., GUPTA, L. C., VIJAYARAGHAVAN, R., LE DANG KHOI, VEILLET, P.; Magnetic resonance studies in ferromagnetic REMn_2X_2 (RE=rare earth, X=Si, Ge) materials. **Journal of Physics F.: Metal Physics**, vol. 12, p. 1039-1043 (1982);

[14] DI NAPOLI, S., LHOIS, A. M., BIHLMAYER, G.,BLUGEL, S., ALOUANI, M., DREYSSE, H.; Magnetic structure and transport properties of noncollinear LaMn_2X_2 (X= Ge, Si) systems. **Physics Review B**, vol. 70 (17), p. 174418 (2004);

[15] NOWIK, I., LEVI, Y., FELNER, I., BAUMINGER, E. R.; New multiple magnetic phase transitions and structures in RMn_2X_2 , X=Si or Ge, R=rare earth. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, vol. 147, p. 373 - 384 (1995);

[16] NOWIK, I., LEVI, Y., FELNER, I., BAUMINGER, E. R.; Phase transitions in $\text{RMn}_2\text{Si}_2\text{xGe}_x$. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, p. 140-144 (1995);

[17] VENTURINI, G., WELTER, R., RESSOUCHE, E., MALAMAN, B.; Neutron diffraction studies of LaMn_2Ge_2 and LaMn_2Si_2 compounds: evidence of dominant antiferromagnetic components within the Mn planes. **Journal of Alloy Compounds**, vol. 210. p. 213-220 (1994);

[18] WELTER, R.; VENTURINI, G.; RESSOUCHE, E.; MALAMAN, B.; Neutron diffraction study of CeMn_2Ge_2 , PrMn_2Ge_2 and NdMn_2Ge_2 : evidence of dominant antiferromagnetic components within the (001) Mn planes in ferromagnetic ThCr_2Si_2 -type manganese ternary compounds. **Journal of Alloy Compounds**. Vol. 218, p. 204-215, (1995);

[19] VENTURINI, G.; J. Magnetic study of the compounds RMn_2Ge_2 (R=La, Sm, Gd) and $\text{R}_x\text{Y}_{1-x}\text{Mn}_2\text{Ge}_2$ (R = La, Lu; $0 < x < 1$) above room temperature. **Alloys Compounds**, 232, 133-141 (1996);

[20] GRANOVSKY S. A., GAIDUKOVA I. YU., DOERR M., LOEWENHAUPT M., MARKOSYAN A. S.; The magnetic structures and the magnetic phase diagram of the $\text{TbMn}_2(\text{Ge,Si})_2$ System. **Physics Review B**. vol. 391, p. 79-87 (2007);

[21] MAURER, J. A. **I. Structure-Function Analysis of the Mechanosensitive Channel of Large Conductance. II. Design of Novel Magnetic Materials using Crystal Engineering**. 2003. Tese – California Institute of Technology - Pasadena, California;

[22] STEFANITA, C.-G. Magnetism Basics and Applications. **Springer-Verlag Berlin Heidelberg**. 2012;

- [23] GUIMARÃES, A. P., AND OLIVEIRA, I. S.; **Magnetism and Magnetic Resonance in Solids**. John Wiley & Sons, Inc.;
- [24] SASIOGLU, H. E. **First-principles study of the exchange interactions and Curie temperature in Heusler alloys**. 2006. Dissertação - Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät (mathematisch-naturwissenschaftlicher Bereich) der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg - Antalya, Turkey
- [25] PAVARINI, E.; KOCH, E.; ANDERS, F.; JARRELL, M. Correlated Electrons: From Models to Materials. **Modeling and Simulation**, v. 2, p. 2-30, 2012. Banco de dados disponível em <<http://www.cond-mat.de/events/correl12>>. Último acesso em 08/2015;
- [26] ZENER, C. Interaction between the d-Shells in the Transition Metals. **Physics Review**, vol. 82, n. 3, p. 403-405, 1951;
- [27] DE GENNES, P. G. Effects of Double Exchange in Magnetic Crystals. **Physics Review**, vol. 118, n. 1, p. 141-154, 1960;
- [28] RYDERMAN, M. A.; KITTEL, C.; Indirect Exchange Coupling of Nuclear Magnetic Moments by Conduction Electrons. **Physics Review**, vol. 96, n. 1, p. 99 – 102, 1954;
- [29] KASUYA, T.; A Theory of Metallic Ferro – and Antiferromagnetism on Zener's Model. **Phys. Institute, Nagoya University, Progress of Theoretical Physics**, vol. 16, n. 1, p. 45 – 57. 1956;
- [30] YOSIDA, K. Magnetic Properties of Cu-Mn Alloys. **Physics Review**, vol. 106, n. 5, p. 893-898, 1957;
- [31] BLUNDELL, S. **Magnetism in Condensed Matter**. Department of Physics – University of Oxford. 2001;
- [32] CAMPBELL, I. A.; Indirect Exchange for rare Earth in metals; **Journal of Physics F**. vol. 2, p. L47 – L50 (1972);
- [33] BROOKS, M.S.S.; Eriksson Olle and Borje Johansson.; 3d-5d band magnetism in rare earth transition metal intermetallics: LuFe₂; **Journal of Physics: Condensed Matter**, vol. 1, p. 5861 – 5874 (1989);
- [34] TORUMBA, D., VANHOOF, V., ROTS, M., AND COTTENIER, S.; Hyperfine interactions at lanthanide impurities in Fe. **Physics Review B**, vol. 74, 2006;
- [35] Crystal-Field Theory: banco de dados disponível em: <<http://wps.prenhall.com/wps/media/objects/3085/3159106/blb2406.html>>. Último acesso 08/2015;

- [36] SCHATZ, G., WEIDINGER, A. **Nuclear condensed matter physics**. Ed. Wiley, 2 ed., (1995);
- [37] 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;
- [38] DUBIEL, S. M. Relationship between the magnetic hyperfine field and the magnetic moment. **Journal of Alloy Compounds** (2009);
- [39] ATOMIC ENERGY REVIEW. **The use of selective nuclear techniques for the elucidation of chemical bonding**, vol. 17, n^o 2, p. 479 – 551, (1979);
- [40] WICHERT, T.; **Perturbed Angular Correlation Studies of defects: Identification of defects in semiconductors**. Michael Stavola, K. (Eds). Semiconductors and Semimetals, vol. 51B, cap. 6, p. 297 – 405, (1999);
- [42] Wikipédia – A enciclopédia livre: banco de dados disponível em: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Tabela_peri%C3%B3dica>. Último acesso em 08/2015;
- [43] 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;
- [44] Portal da Pesquisa: banco de dados disponível em: <www.portaldapesquisa.com.br>. Último acesso em 08/2015;
- [45] ZACATE, M., JAEGER, H.; Perturbed Angular Correlation Spectroscopy – A Tool for the Study of Defects and Diffusion at the Atomic Scale. **Defect and Diffusion Form.** vol. 311, p. 3 – 38, 2011;
- [46] DILEEP MAMPALLIL AUGUSTINE. **Perturbed Angular Correlation Spectroscopy** K. U. Leuven, Belgium;
- [48] CATCHEN, GARY L. Perturbed Angular Correlation (PAC) Spectroscopy: A Nuclear Technique for Materials Characterization. **Journal of Materials Education**. v. 12, p. 253-295 (1990);
- [49] ZAWISLAK, F. C., LIVI, R. P., SCHAF, J. Electric quadrupole interactions of ¹¹¹Cd nuclei in the Ag lattice doped with Sn impurity. **Physical Review B**, v. 14, n. 9, p. 3762 - 3764 (1976);
- [50] SIEGBAHN, K.; **Alpha-, Beta- And Gamma- Ray Spectroscopy**. North – Holland Publishing Company – Amsterdam. New York – Oxford, v. 2, pág. 997 – 1165;
- [51] LEVY, R. M., SHIRLEY, D. A.; Hyperfine structure in the 2084 keV State of ¹⁴⁰Ce. **Phys. Rev.** v. 140, p. 811 – 815, 1965;

[52] BOSCH-SANTOS, B., CABREA-PASCA, G. A., CARBONARI, A. W., SAIKI, M., SAXENA, R. N.; Direct Irradiation of LaMn_2Si_2 and LaMn_2Ge_2 Compounds with Thermal Neutrons to Produce ^{140}La (^{140}Ce) Probe Nuclei for PAC Spectroscopy: Analysis of Possible Interferences From ^{56}Mn and $^{75,77}\text{Ge}$ Gamma Rays. **2013 Internacional Nuclear Atlantic Conference – INAC2013**. Recife, Pe, Brazil, November 24 – 29, 2013;

[53] ANDRÉ-FILHO, J.; **PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO COMPOSTO INTERMETÁLICO GdNiIn E AS MODIFICAÇÕES INTRODUZIDAS APÓS A ABSORÇÃO DE HIDROGÊNIO**. 2011. Dissertação – Instituto de Física da Universidade de Brasília – UnB. Brasília, Brasil.

[54] BLAHA, P., SCHWARZ, K., MADSEN, G. K. H., KVASNICKA, D., LUITZ, J. WIEN2k: An Augmented Plane Waves + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties. Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Wien, Austria. 2001. Disponível em : <www.wien2k.at/>;

[55] LIANG, G., XI, H., ROBERTS, E., BINFORD, T., MOCHIZUKI, K., MARKERT, J. T., CROFT, M., Lattice, Ce- L_3 valence, transport and magnetic results on mixed-valent/Kondo system $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$. **Journal of Applied Physics**. 81, 4924-4926, (1997);

[56] BOSCH-SANTOS, B. ; CARBONARI, A. W. ; CABRERA-PASCA, G. A. ; SAXENA, R. N.; Magnetic behavior of $\text{LaMn}_2(\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x)_2$ compounds characterized by magnetic hyperfine field measurements. **Journal of Applied Physics**, v. 115, p. 17E124-17E124-3, 2014;

[57] MIRANDA, E.; **Transições de fase e o grupo de renormalização**. 2005. Tese - Instituto de Física Gleb Wataghin, UNICAMP, Campinas, Brasil;

[58] BOSCH-SANTOS, B. ; CARBONARI, A. W. ; CABRERA-PASCA, G. A. ; COSTA, M. S. ; SAXENA, R. N. . Effect of Ge substitution for Si on the magnetic hyperfine field in LaMn_2Si_2 compound measured by perturbed angular correlation spectroscopy with ^{140}Ce as probe nuclei. **Journal of Applied Physics**, v. 113, p. 17E124, 2013;

[59] BOSCH-SANTOS, B., CARBONARI, A. W., CABRERA-PASCA, G. A., SAXENA, R. N.; Study of the magnetic behavior of the intermetallic compound NdMn_2Ge_2 by magnetic hyperfine field measurements. **Journal of Applied Physics**, v. 117, p. 17E304-1, 2015;