

ESTUDO DE INTERAÇÕES HIPERFINAS ELETROMAGNÉTICAS EM ÓXIDOS PEROVSKITAS DO TIPO RCrO₃ (R = Gd, Tb e Dy)

Renilson Adriano da Silva

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

Orientador: Prof. Dr. *RAJENDRA NARAIN SAXENA*

SÃO PAULO

2009

i

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESTUDO DE INTERAÇÕES HIPERFINAS ELETROMAGNÉTICAS EM ÓXIDOS PEROVSKITAS DO TIPO RCrO₃ (R = Gd, Tb e Dy)

Renilson Adriano da Silva

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

Orientador: PROF. DR. RAJENDRA NARAIN SAXENA

SÃO PAULO

2009

iii

A DEUS. Meus pais e minha família.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que direta e indiretamente colaboraram com o desenvolvimento e finalização desse trabalho. Em especial agradeço:

A DEUS o Grande Arquiteto do Universo que com seu compasso circula nossa vida.

Ao meu orientador Professor Dr. Rajendra Narain Saxena que com paciência me instruiu na elaboração, desenvolvimento e conclusão desse nosso trabalho.

Ao Professor Dr. Artur Wilson Carbonari que foi nosso segundo orientador e consultor.

A minha família que me incentivou desde os primórdios de minha iniciação nos estudos até esse meu mestrado.

Aos amigos Dr. Fabio Cavalcante e Ms. Gabriel Pasca pela colaboração, ajuda e idéias em meu trabalho.

Ao meu amigo Ms Luciano Fabrício e a seu orientador Dr. José Mestnik pelos seus conselhos que me ajudaram muito.

Aos amigos Rodolfo Malavasi, Ms. Andréia, Ms. Moacir cordeiro, Ms. Marcio Mercúrio, Antonio Acleto do Amaral, Dr. André Lapolli (pelos auxílios nas equações), Fabio Toledo, Ms. Claudio (engenheiro) e a todos do Ipen Meu muito obrigado.

E por fim ao CNPq pela ajuda de custo fornecida através de bolsa de estudo.

ESTUDO DE INTERAÇÕES HIPERFINAS ELETROMAGNÉTICAS EM ÓXIDOS PEROVSKITAS DO TIPO RCrO₃ (R = Gd, Tb e Dy)

Renilson Adriano da Silva

RESUMO

Óxidos perovskita do tipo ABO₃ têm estrutura ideal cúbica, mas algumas distorções nesse tipo de estrutura podem produzir mudança da simetria para ortorrômbica ou romboédrica. Na estrutura cúbica, o cátion A (de maior raio atômico) ocupa o centro de cada cubo, os cátions B ocupam os 8 vértices e os ânions situam-se na metade de cada uma das 12 arestas de cada cubo. Distorções ocorridas nessas estruturas produzem o surgimento de novas propriedades elétricas, estruturais e magnéticas, que instigam grande interesse ciêntifico e tecnologico.

Neste trabalho, foram estudados os compostos RCrO₃ (R = Gd, Tb, Dy), conhecidas como ortocromitas. As amostras foram confeccionadas através do processo químico Sol Gel. Após a confecção as amostras foram analisadas pela difração de raios-x na qual foi concluida que as amostras tiveram uma única estrutura pertencente ao grupo espacial Pbnm. Logo foram realizadas medidas de correlação angular gama-gama perturbada utilizando para isso os nucleos de prova ¹⁸¹Hf(¹⁸¹Ta) e ¹¹¹In(¹¹¹Cd) que substituam os átomos A ou B. Os núcleos de prova foram introduzidos durante a fase de preparo das amostras.

Um dos objetivos desse trabalho foi o estudo sobre variação do campo magnético hiperfino nos sítios A e B como função da temperatura, estrutura cristalográfica e a transição de fase antiferromagnética. As medidas foram feitas nas a temperaturas entre 20 e 300K para R = Gd, Tb e 20 a 800 K para R = Dy. Também foi medido o Gradiente de campo elétrico em função da temperatura. Foi possivel observar a transição e comprovar o alinhamento dos Spins do Cr, conforme consta na literatura. As temperaturas de Néel (T_N) para as amostras são ~170 K, ~164 K, e ~148 K, respectivamente para os compostos GdCrO₃, TbCrO₃ e DyCrO₃.

HYPERFINE INTERACTION STUDIES OF THE PEROVSKITE OXIDES OF THE TYPE RCrO₃ (R = Gd, Tb e Dy)

Renilson Adriano da Silva

ABSTRACT

ABO₃ perovskite oxides have ideal cubic structure, however, some distortions in this type of structure may induce changes from cubic to orthorhombic or rombroedric symmetry. The larger atoms A are located at the center of a cube, the B atoms are on 8 vertices and oxygen atoms occupy 12 positions in the middle of each side of the cube. Distortions in this structure may lead to new magnetic and electrical properties, with great scientific and technological interest.

In this work RCrO₃ (R = Gd, Tb, Dy) compounds (also known as orthocromites) were studied. The samples were produced by means of sol-gel chemical procedure and analyzed by X-Ray Diffraction. The results showed a single phase with Pbnm space group. The perturbed gamma-gamma angular correlation (PAC) measurements were carried out using ¹⁸¹Hf(¹⁸¹Ta) and ¹¹¹In(¹¹¹Cd) nuclear probes, which substitute "A" and "B" positions respectively. The probe nuclei were introduced in the samples during the chemical procedures for preparation.

One of the objectives of this work's was to study the hyperfine magnetic field and its variation as a function of temperature, crystallographic structure as well as the antiferromagnetic transition temperature (T_N). The PAC Measurements were carried out in the temperature range of 20 to 300 K for R = Gd, Tb and 20 to 800 K in the case of R = Dy from. Electric field gradient was also measured as a function of temperature. It was possible to observe the expected transition as well as the alignment of Cr spins, as found in literature. The Neél temperatures (T_N) for investigated samples are ~170 K, ~164 K and ~148 K for GdCrO₃, TbCrO₃ and DyCrO₃ respectively.

SUMÁRIO

| LIST# LIST# | A DE FIGURAS A DE TABELAS | ix xii |
|----------------|--|-----------|
| INTR | ODUÇÃO | 1 |
| 1. | ÓXIDOS PEROVSKITAS | 3 |
| 1.1 | PEROVSKITAS E SUA ESTRUTURA | 3 |
| 1.2 | PEROVSKITAS ORTOCROMITAS | 8 |
| 2. | CORRELAÇÃO ANGULAR GAMA-GAMA | 10 |
| 2.1 | CORRELAÇÃO ANGULAR GAMA-GAMA NÃO PERTURBADA | 10 |
| 2.2. | CORRELAÇÃO ANGULAR GAMA-GAMA PERTURBADA | 12 |
| 3. | INTERAÇÕES HIPERFINAS ELETROMAGNÉTICAS | 13 |
| 3.1 | INTERAÇÕES HIPERFINAS ELÉTRICAS E MAGNÉTICAS | 13 |
| 3.2 | INTERAÇÃO DE QUADRUPOLO ELÉTRICO | 13 |
| 3.2.1 | Material policristalino com $\eta = 0$ | 15 |
| 3.2.2 | Material policristalino com $\eta > 0$ | 16 |
| 3.3 | INTERAÇÃO HIPERFINA MAGNÉTICA | 18 |
| 4. | ARRANJOS EXPERIMENTAIS E PROCEDIMENTOS | 20 |
| 4.1 | CONFECÇÃO DAS AMOSTRAS | 20 |
| 4.2 | CARACTERIZAÇÃO DAS ESTRUTURAS CRISTALINAS PELA | |
| | DIFRAÇÃO DE RAIOS-X | 21 |
| 4.2.1 | Difratogramas | 23 |
| | | 23 |
| | COMPOSTO TbCrO3 | 24 |
| | COMPOSTO DyCrO3 | 25 |
| 4.3 | INSERÇÃO DE NÚCLEOS RADIOATIVOS | 25 |
| 4.4 | MEDIDAS DE CORRELAÇÃO ANGULAR γ-γ PERTURBADA | 28 |
| 4.5 | TRATAMENTO DE DADOS DAS MEDIDAS CAP | 29 |
| 5. | RESULTADOS EXPERIMENTAIS DE MEDIDAS(CAP) | 31 |
| 5.1 | MEDIDAS CAP PARA O COMPOSTO GdCrO3 | 31 |
| 5.1.1 | Ponta de Prova ¹⁸¹ Hf \rightarrow ¹⁸¹ Ta | 31 |
| 5.1.1 | Ponta de Prova ¹¹¹ In \rightarrow ¹¹¹ Cd | 34 |

| 5.2 | MEDIDAS CAP PARA O COMPOSTO TbCrO3 | 38 |
|-------|--|----|
| 5.2.1 | Ponta de Prova 181 Hf \rightarrow 181 Ta | 38 |
| 5.2.2 | Ponta de Prova ¹¹¹ In \rightarrow ¹¹¹ Cd | 39 |
| 5.3 | MEDIDAS CAP PARA O COMPOSTO DyCrO3 | 43 |
| 5.3.1 | Ponta de Prova ¹⁸¹ Hf \rightarrow ¹⁸¹ Ta | 43 |
| 5.3.2 | Ponta de Prova ¹¹¹ In \rightarrow ¹¹¹ Cd | 49 |
| 6. | ANALISE DOS RESULTADOS E DISCUSSÕES | 52 |
| 6.1 | GdCrO ₃ | 52 |
| 6.1.1 | $GdCrO_3 - {}^{181}Hf \rightarrow {}^{181}Ta$ | 52 |
| 6.1.2 | $GdCrO_3 - {}^{111}In \rightarrow {}^{111}Cd$ | 53 |
| 6.1.3 | Campo hiperfino do composto GdCrO3 | 54 |
| 6.2 | TbCrO ₃ | 58 |
| 6.2.1 | TbCrO ₃ - ¹⁸¹ Hf \rightarrow ¹⁸¹ Ta | 58 |
| 6.2.2 | $TbCrO_{3} - {}^{111}In \rightarrow {}^{111}Cd$ | 59 |
| 6.2.3 | Campo hiperfino do composto TbCrO3 | 59 |
| 6.3 | DyCrO ₃ | 62 |
| 6.3.1 | $DyCrO_3 - {}^{181}Hf \rightarrow {}^{181}Ta$ | 60 |
| 6.3.2 | $DyCrO_3 - {}^{111}In \rightarrow {}^{111}Cd$ | 62 |
| 6.1.3 | Campo hiperfino do composto DyCrO3 | 64 |
| 7. | CONCLUSÃO | 66 |
| 8. | BIBLIOGRAFIA | 67 |

LISTA DE FIGURAS

Capitulo 1

Capitulo 3

| Figura 3.1: Desdobramento de um estado nuclear causado por um gradiente de campo | |
|---|----|
| elétrico em função de η | 17 |
| Figura 3.2: Desdobramento do estado intermediário I = 5/2 devido a um Campo Hiperfino | |
| Magnético | 19 |

Capitulo 4

| Figura 4.1: Esquema de tratamento térmico das estruturas ortocromitas $RCrO_3$ ($R = Gd$, I | Гb |
|--|-----|
| e Dy) preparadas no laboratório de interação hiperfina | 20 |
| Figura 4.2: Difratogramas comparados do composto $GdCrO_3$. Difratograma de dados do | |
| ICSD (Inorganic crystal structure database) e difratograma de amostra preparada no | |
| laboratório de interação hiperfina do IPEN. | 23 |
| | 20 |
| <i>Figura 4.3:</i> Difratogramas comparados do composto DyCrO ₃ . Difratograma de dados do | 20 |
| Figura 4.3: Difratogramas comparados do composto DyCrO ₃ . Difratograma de dados do ICSD (Inorganic crystal structure database) e difratograma de amostra preparada no | .20 |

| Figura 4.4: Difratograma do composto TbCrO $_3$. Difratograma de amostra preparada no | |
|--|----|
| laboratório de interação hiperfina do IPEN | 25 |
| Figura 4.5: esquema de decaimento do ¹¹¹ Cd | 27 |
| Figura 4.6: esquema de decaimento do ¹⁸¹ Ta | 27 |
| Figura 4.7: Esquema dos detectores BaF_2 usados para as medidas CAP e o diagrama de | е |
| blocos do sistema eletrônico para aquisição de dados | 29 |

Capitulo 5

| Figura 5.1: Espectros de função perturbação para a perovskita GdCrO3 com a ponta de |
|--|
| prova ¹⁸¹ Ta. As medidas foram realizadas em um intervalo de temperatura de 20 a 300 |
| К |
| Figura 5.2: Parâmetros hiperfinos do sistema GdCrO ₃ , sonda de ¹⁸¹ Ta33 |
| Figura 5.3: Espectros de função perturbação para a perovskita GdCrO₃ com a ponta de |
| prova ¹¹¹ Cd |
| Figura 5.4: Parametros hiperfinos de frequência quadrupolar elétrica para os sitios 1 e 2 da |
| amostra de GdCrO ₃ com a sonda de ¹⁸¹ Ta35 |
| Figura 5.5: Parâmetros hiperfinos do sistema GdCrO3, sonda de ¹¹¹ Cd para o primeiro |
| sítio37 |
| Figura 5.6: Espectros de função perturbação para a perovskita TbCrO3 com a ponta de |
| prova ¹⁸¹ Ta |
| Figura 5.7: Parâmetros hiperfinos do sistema TbCrO ₃ com a sonda ¹⁸¹ Ta39 |
| Figura 5.8: Espectros de função perturbação para a perovskita TbCrO3 com a ponta de |
| prova ¹¹¹ Cd41 |
| <i>Figura 5.9:</i> Parâmetros hiperfinos do sistema TbCrO ₃ com a sonda 111 Cd para o sitio de |
| maior fração42 |
| Figura 5.10: Espectros de função perturbação para a perovskita DyCrO3 com a ponta de |
| prova ¹⁸¹ Ta. As medidas foram feitas em um intervalo de 325 a 800 K. Acima da temperatura |
| ambiente44 |
| Figura 5.11: Espectros de função perturbação para a perovskita DyCrO3 com a ponta de |
| prova ¹⁸¹ Ta. As medidas foram feitas em um intervalo de 20 a 130 K |
| <i>Figura 5.12:</i> Parâmetro hiperfino de frequência quadrupolar do sistema DyCrO $_3$ e |
| distribuição das fracões para os três sitios de ajuste.Com a sonda ¹⁸¹ Ta46 |
| <i>Figura 5.13:</i> Parâmetros hiperfino do sistema DyCrO $_3$ para o primeiro e terceiro sitio de |
| ajustes com um intervalo de 20 a 130K com a sonda ¹⁸¹ Ta47 |

Capitulo 6

| Figura 6.1 : Distribuição das frações para os dois sítios no sistema GdCrO ₃ - ¹¹¹ Cd54 |
|--|
| Figura 6.2: Campo hiperfino magnético para o sistema do $GdCrO_3$ com as pontas de provas |
| ¹⁸¹ Ta e ¹¹¹ Cd |
| Figura 6.3: Ajuste do campo hiperfino magnético com a curva de Brillouin ¹⁸¹ Ta e ¹¹¹ Cd55 |
| Figura 6.4: Espectro de perturbação das temperaturas 150 K e 170 K para o sistema |
| $TbCrO_3$ com a sonda ¹⁸¹ Ta |
| Figura 6.5: Distribuição das frações para os dois sítios no sistema TbCrO ₃ . ¹¹¹ Cd60 |
| Figura 6.6: CHM ajustados com a função de Brillouin para as amostras GdCrO $_3$ e |
| $TbCrO_3$ e CHM para o sistema do $TbCrO_3$ com as pontas de provas ¹¹¹ Cd61 |
| Figura 6.7: Ajuste do campo hiperfino magnético da estrutura TbCrO $_3$ com a curva de |
| Brillouin. ¹¹¹ Cd |
| Figura 6.8: Parâmetros hiperfinos e magnéticos para os dois sítios 1 e 2 no sistema DyCrO ₃ |
| com a ponta de prova ¹¹¹ Cd. Mudança de ocupação de sítios65 |
| Figura 6.9: Campo hiperfino para o sistema do DyCrO $_3$ com a ponta de provas |
| ¹¹¹ Cd |

TABELAS

Tabela 4.1: Dados de difração de raios-x para as pervskitas estudadas. Dados extraidos da literatura ICSD e dados de ajustes com aplicativo Rietiveld. Unidades em Angstrons Tabela 5.1: Parâmetros hiperfinos para as temperaturas 20 K com uma fração de ~48 % e Tabela 5.2: Parâmetros hiperfinos para as temperaturas 20 K com uma fração de ~52 % e **Tabela 6.1:** Parâmetros hiperfinos do composto GdCrO₃ com a sonda ¹⁸¹Ta......52 **Tabela 6.2:** Campo hiperfino Inicial da estrutura GdCrO₃, para as sondas ¹⁸¹Ta e ¹¹¹Cd.....56 **Tabela 6.3:** Parâmetros hiperfinos para as temperaturas 323 K e 800 K com a sonda ¹⁸¹ Ta para o sítio 1, com uma fração de aproximadamente 70 % para 323 K e 35 % para 800 K.....61 **Tabela 6.4:** Parâmetros hiperfinos para as temperaturas 20 K e 130 K com a sonda ¹⁸¹Ta para o sítio 1, com uma fração de aproximadamente 92 % para 20 K e 69 % para 130 K.....61 **Tabela 6.5:** Parâmetros hiperfinos para as temperaturas 20 K e 130 K com a sonda ¹⁸¹Ta

para o sítio 3, com uma fração de aproximadamente 6 % para 20 K e 26 % para 130 K......61

INTRODUÇÃO

O nome perovskita se refere a um minério CaTiO₃ que na temperatura ambiente se apresenta na estrutura cristalina ortorrômbica, uma forma distorcida da estrutura cúbica. Essa perovskita foi descoberta por Gustav Rose e recebeu essa denominação em homenagem ao um físico russo L.A. Perovski. Para os compostos químicos que possuem estrutura semelhante a esse mineral também foi adotado a mesma nomenclatura da perovskitas com composição química ABX₃, sendo A e B cátions onde A é o maior dos átomos, e X um ânion formado geralmente por menbros da família dos halogêneos, como Fluor, Cloro, Bromo ou Oxigênio.

Entre as perovskita, as de estrutura ABO₃ têm grandes números de aplicações e tem dado a esse tipo de composto um grande destaque na área de pesquisa. Enquanto que, em geral, uma dada estrutura cristalina está associada a uma propriedade elétrica específica, os óxidos perovskita abrangem desde isolantes até semicondutores [1]; transições de fase isolante para condutora em função da temperatura [1]; cristais ferro elétricos [2,3], condutores semelhantes a metais até supercondutores de alto T_C [4]; propriedades de Magnetoresistência Gigante (alteração da resistência elétrica num material devido à aplicação de um campo magnético [5] entre outras. Os estudos até o momento sugerem que pequenos desvios na estrutura e composição ideal dos óxidos são responsáveis por estas propriedades. Entretanto não há até o momento compreensão suficiente dos mecanismos responsáveis que permitam afirmar que uma dada modificação na composição e estrutura cristalina resultará em propriedades desejadas. Por esta razão faz-se necessária uma investigação exaustiva destes materiais com o objetivo de revelar mais detalhes sobre o seu comportamento.

No presente trabalho estudamos propriedades elétricas e magnéticas das perovskitas GdCrO₃, DyCrO₃ e TbCrO₃ através da técnica de correlação angular gama-gama perturbada (CAP) utilizando núcleos de prova de ¹¹¹Cd e ¹⁸¹Ta. A técnica CAP é bastante adequada para investigação de perovskitas, pois permite estudo sistemático de uma série de compostos com substituição de um ou mais

componentes com diferentes elementos em sua composição. Também permite utilização de diferentes núcleos de prova que podem substituir diferentes sítios atômicos do composto. A técnica fornece informações precisas sobre os campos hiperfinos e a simetria local ao redor do núcleo de prova, ordem magnética, ligações químicas e transição de fase [6]. As medidas de CAP foram realizadas em diferentes temperaturas na faixa de 20-850 K.

1. ÓXIDOS PEROVSKITAS

1.1 PEROVSKITAS E SUA ESTRUTURA

As perovskitas, são compostos cerâmicos que possuem um arranjo atômico particular. Na sua forma ideal a perovskita [6,7,8] possui composição estequiométrica ABX₃, onde A e B são cátions metálicos e X é um ânion (em geral um átomo de oxigênio) [7]. A estrutura ideal da perovskita é cúbica, na qual o cátion A (de maior raio atômico) ocupa o centro de cada cubo, os cátions B ocupam os 8 vértices e os ânions situam-se na metade de cada uma das 12 arestas do cada cubo. A figura 1.1 mostra a estrutura cristalina ideal da perovskita (ABO₃). Um grande número de elementos pode ser combinado para formar perovskitas com estrutura ideal ou ligeiramente deformada.



Figura 1.1: Unidade estrutural básica do perovskita é constituída de um átomo **A** no centro do cubo. Oito átomos **B** ocupando os vértices do cubo e doze de oxigênio no meio de cada arestas do cubo.

Os elementos como Li, K, Cs, Ca, Ba, Sr, Pb e terras raras são alguns dos mais de 20 elementos que tipicamente podem ocupar o sítio A, enquanto vários elementos da tabela periódica incluindo os elementos de transição como Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ti, Zr, Ta, Nb, etc, podem ocupar o sítio B. O sítio X pode ser ocupado não somente pelo oxigênio, mas também pelos elementos da família dos halogênios, embora as perovskitas com oxigênio são os mais comuns. Alguns dos exemplos típicos dos óxidos tipos perovskitas são BaTiO₃, PbZrO₃, LiTaO₃, LaFeO₃, LaMnO₃.

As perovskitas com estrutura ideal são isolantes elétricos. Todos os sítios estão ocupados e as ligações químicas iônicas fortes mantêm os átomos e elétrons em seus lugares. Como conseqüência, a mobilidade dos elétrons pelo cristal é muito pequena. Além disso, como as ligações iônicas ao longo de cada um dos três eixos do cubo são muito parecidas, as propriedades da cerâmica, tais como compressibilidade e condutividade elétrica, são isotrópicas. Por outro lado, muitas perovskitas têm sua estrutura ligeiramente deformada, principalmente por razão de o cátion central A ser muito pequeno em relação ao cátion B nos vértices do cubo. Com isto os átomos de oxigênio e, algumas vezes, os átomos B são levemente deslocados de suas posições. Estes movimentos serão melhor visualizados se considerarmos a estrutura da perovskita como sendo formada por um conjunto de octaedros. Cada átomo B, centro do octaedro, é rodeado por 6 átomos de O, cada um situado sobre as 6 arestas que convergem para o vértice do cubo onde está o átomo B. Os ânions definem os vértices do octaedro (Fig 1.2).

O cátion A, anteriormente visualizado como no centro de um cubo, está agora cercado por 8 destes octaedros, tendo cada um deles um cátion B no centro. Se o cátion A é muito pequeno em relação ao cátion B, os octaedros cujos eixos estão todos alinhados à aresta do cubo numa perovskita ideal, inclinam-se e giram-se fazendo com que a estrutura ao redor de A seja modificada, distorcendo a simetria espacial de cúbica para tetragonal, romboedral ou ortorrômbica (Fig 1.3). E assim, são alteradas as propriedades físicas (elétricas, óticas, elásticas, etc.) da perovskita [6]. A estrutura já foi identificada em dezenas de perovskitas.



Figura 1.2: A unidade estrutural básica do perovskita também pode ser descrita da seguinte realção no texto forma, cada átomo B, centro do octaedro é rodeado por 6 átomos de oxigênio, cada situado sobre as 6 arestas que convergem para o vértice do cubo onde está o átomo (a). Os ânions definem os vértices do octaedr (a). Cátion A, anteriormente visualizado como o centro de um cubo, está agora cercado por 8 destes octaedros cada um deles com um cátion B no centro (b).



Figura 1.3: Quando o cátion **A** é muito pequeno em relação ao cátion **B**, os octaedros cujos eixos estão todos alinhados numa perovskita ideal, inclinam-se e giram-se fazendo com que a estrutura ao redor do átomo **A** seja modificada, distorcendo a simetria espacial de cúbico para tetragonal, romboedral ou ortorrômbico. Como nas perovskitas ideais os cátions B estão no centro dos octaedros, nas perovskitas deformadas, os cátions B são ligeiramente deslocados em relação ao centro do octaedro. Um deslocamento de cargas positivas neste caso pode dar origem a uma polarização elétrica, com uma extremidade carregada positivamente e a outra negativamente. Além disso, a direção do deslocamento da carga positiva no centro do octaedro, às vezes, pode ser alterada simplesmente submetendo a amostra a um campo elétrico. Em materiais que adquirem este tipo de polarização espontânea, essa polarização pode ser alterada pela presença de um campo elétrico, esses materiais são conhecidos como ferroelétricos e são amplamente aplicados em dispositivos eletrônicos. Como exemplo tem-se o titaneto de bário (BaTiO₃) que é provavelmente a mais bem conhecida electrocerâmica de uso comercial. As perovskitas hoje formam base de uma indústria electrocerâmicas de algumas dezenas de bilhões de dólares.

Além de desviar da estrutura ideal, as perovskitas podem ter sua composição ideal ABO₃ alterada. Os sítios A e B podem ser ocupados por 2 ou mais tipos de cátions. O composto BaPbO₃, que é uma perovskitas que se comporta como um metal condutor demonstra bem o caso em que pequenas variações no elemento que ocupam o sítio B mudam drasticamente suas propriedades [1,2]. A substituição do Pb por quantidades crescentes de Bi cria uma série de compostos BaPb_{1-x}Bi_xO₃ ($0 \le x \le 1$) e quando a composição se aproxima de BaPb_{0.8}Bi_{0.2}O₃ os compostos se tornam semicondutores, enquanto alguns compostos intermediários são supercondutores a temperaturas próximas do zero absoluto. A substituição do cátion B também é usada em um dos grupos de perovskitas, comercialmente importantes, chamadas coletivamente de PZT ("lead-zirconate-titanate"). Estas perovskitas percorrem um série de compostos PbZr_{1-x}Ti_xO₃ ($0 \le x \le 1$), sendo que todos os cristais *PZT* exibem efeito piezoeletrico e tem aplicações em diversos dispositivos como relê elétricos, transdutores para medição de pressão, ignição por *spark*, entre muitos outros.

Para os sistemas perovskitas distorcidos, pode-se esperar certa tolerância de preenchimento da célula unitária pelos íons de diferentes tamanhos, que pode ser expressa por um fator de tolerância t' (1) [9], calculado num sistema perovskita ABO₃ pela expressão:

$$t' = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$$
(1)

Onde : r_A , r_B e r_O são os raios iônicos dos elementos A, B e O, respectivamente. Este fator possui valor unitário para íons de tamanho ideal numa estrutura cúbica, Goldschimidt [10] . No entanto, estruturas perovskitas poderiam ainda ocorrer para valores no intervalo 0,89 < t'< 1,02 [9].

A compreensão destas propriedades estruturais nos sistemas perovskitas torna-se muito importante, pois as propriedades magnéticas estão diretamente relacionadas com as direções das ligações químicas e, portanto, com as distorções dos octaedros ocorridas nestes materiais de oxigênio e cátion B . As funções de onda quânticas de um elétron, ou orbitais, quando ligados a um núcleo atômico num sistema perovskita pela força de Coulomb, podem ter várias formas. Um átomo de transição (nd) no cristal perovskita tem como vizinhos, como já descrito, seis íons de oxigênio O^{2-} (formando o octaedro BO_6). Este distribuição de carga (octaedro) dá origem ao potencial de campo cristalino que divide o nível local *d* de um determinado elétron em níveis tripla e duplamente degenerados dos elétrons contidos na camada d, chamados t_{2g} e e_g respectivamente. O nível triplamente degenerado, com orbitais t_{2g}, tem seus lóbulos direcionados entre os oxigênios vizinhos e o nível duplamente degenerado, com seus orbitais e_g, tem direções orientadas para os oxigênios.

As funções de onda dos orbitais e_g que apontam na direção dos íons de oxigênio (funções de onda formado pelos seguintes sub orbitais $d_x^2 - y^2 = d_{3z}^2 - r^2$) possuem energia muito maior em comparação com aquelas dos orbitais t_{2g} , que são formados entre os íons de oxigênio (composta por: d_{xy} , d_{yz} , d_{zx}) [10-12].

Para um entendimento mais aprofundado dos mecanismos que dão origem a esta variedade de propriedades nas perovskitas, faz-se necessária uma investigação mais ampla nestes materiais com o objetivo de revelar detalhes sobre os seus diversos comportamentos. As técnicas de Interações Hiperfinas são ideais para o estudo das propriedades elétricas e magnéticas das perovskitas por fornecerem informações sobre o ambiente local de um determinado sítio do material. Entre elas,

em especial, há a técnica de Correlação Angular Perturbada γ - γ perturbada (CAP), que consiste no estudo das interações entre os Momentos Nucleares de um núcleo de prova (como por exemplo, ¹⁸¹Ta ou ¹¹¹Cd) inserido no material e os Campos Hiperfinos Elétrico e Magnético gerados pela distribuição de cargas na vizinhança do sítio em que se encontra este núcleo. Esta técnica é especialmente adequada para o estudo de perovskitas por: a) permitir o estudo de diferentes tipos de compostos; b) poder utilizar diferentes núcleos de prova com diferentes valências que podem substituir átomos diferentes sítios do cristal e c) fornecer informações sobre os campos hiperfinos locais e a simetria pontual ao redor do núcleo de prova.

Para sítios cristalinos com simetria cúbica, os valores do Gradiente de Campo Elétrico (GCE) e do parâmetro de assimetria η (relacionado com a simetria em volta do sítio) obtidos pela técnica se anulam. No entanto, com as distorções que ocorrem nas perovskitas, podem surgir valores não-nulos, permitindo relaciona-los com as propriedades destes óxidos pode-se também fazer uma investigação das interações combinadas (interações magnética e elétrica que ocorrem simultaneamente num sítio) desde que a amostra apresente magnetismo. Desta forma, os compostos serão investigados pela técnica de CAP, sendo usados como núcleos de prova ¹⁸¹Ta e ¹¹¹Cd, que podem ocupar os sítios A e B das perovskitas. Investigamos a variação com a temperatura do GCE e do parâmetro de assimetria n no sítio dos cátions A e B de sistemas cujas propriedades mudam sistematicamente em função da composição dos elementos que compõem cada óxido. Nas amostras com ordenamento magnético foi medido o Campo Hiperfino Magnético (CHM) e se correlacionaram estes resultados com o comportamento das propriedades características de cada composto, tentando entender os mecanismos microscópicos que dão origem a estes fenômenos.

1.2 PEROVSKITAS ORTOCROMITAS

As estruturas das cerâmicas do tipo $RCrO_3$ (R = Terra rara), formam uma série de compostos que são de grande interesse para a investigação do comportamento magnético e elétrico das estruturas tipo perovskita [13-14]. Essas

estruturas são formas distorcidas de perovskitas e são conhecidas como ortocromitas; os fatores de tolerância paras essas estruturas são de aproximadamente 8,9. Cristalizam-se na forma ortorrômbica a temperatura ambiente e pertencem ao grupo espacial Pbnm (D_{2h}^{16}) [15].

Essas estruturas apresentam ordem paramagnética à temperatura ambiente e ordenamento antiferromagnético com momento magnético localizado no sitio do Cr⁺³, com temperatura de Néel T_N de 112 a 282 K [16-17]. A transição magnética ocorre por causa do ordenamento dos spins do Cr a temperatura T_N. Outros tipos de transições ocorrem a baixas temperaturas próximas de zero absoluto por causa do ordenamento dos spins da terra rara e da interação Terra rara – Metal de transição.

O compotamento da transição de fase magnética de algumas ortocromitas têm sido investigados por outras técnicas [16-21]. No entanto poucos estudos microscópicos tem sido reportado. Recentes investigações microscópicas de perovskitas ABO₃ [6] possibilitaram a determinação do Gradiente de Campo Elétrico (GCE) e Campo Hiperfino Magnético (CHM) e a localização das pontas de prova nos sitios A e B, usando a técnica de Correlação Angular Pertubada (CAP) usando pontas de prova de ¹¹¹Cd e ¹⁸¹Ta.

Nesse presente trabalho, foram feitas medidas CAP em (Gd, Tb e Dy)CrO₃, em diferentes temperaturas, usando ponta de prova ¹⁸¹Hf \rightarrow ¹⁸¹Ta e ¹¹¹In \rightarrow ¹¹¹Cd obtendo a dependência dos parâmetros hiperfinos com a temperatura.

2. CORRELAÇÃO ANGULAR GAMA-GAMA

2.1 CORRELAÇÃO ANGULAR GAMA-GAMA NÃO PERTURBADA

A probabilidade de emissão de fóton por um núcleo depende, em geral, do ângulo entre o eixo do *spin* nuclear e a direção de emissão. A direção de emissão da radiação gama é, portanto, diretamente dependente da orientação do spin do estado excitado do núcleo emissor. A relação entre o vetor de momento angular e a direção de propagação de um fóton gama pode em princípio, ser usado para obter informações sobre a orientação do spin nuclear devido à conservação do momento angular. Este fato é de fundamental importância para determinação do spin dos níveis de energia de um núcleo. Estudo deste tipo pode ser realizado, por exemplo, pela medida da distribuição angular da radiação gama emitida por uma amostra radioativa. Na prática isto só é possível se todos os núcleos possuem seus spins orientados numa só direção, caso contrário a emissão da radiação terá uma distribuição isotrópica. Uma situação na qual os spins nucleares estejam todos orientados na mesma direção pode ser alcançada, por exemplo, quando uma amostra radioativa é resfriada a uma temperatura muito baixa, próxima do zero absoluto e submetida a um campo magnético externo muito intenso. Outro modo mais fácil de alcançar uma configuração de spins alinhados é obtido quando os estados excitados dos núcleos radioativos decaem por meio da emissão de duas radiações gama sucessiva $\gamma_1 e \gamma_2$ (cascata gama) passando por um nível de energia intermediário com spin I. Escolhendo-se uma direção fixa para a observação de γ_1 , obtém-se um subconjunto de núcleos com spins alinhados devido o fato do momento angular do fóton ter sempre co-linear a sua direção de propagação. Desta forma a radiação γ_2 emitida por este conjunto de núcleos com *spins* alinhados numa mesma direção apresenta um padrão de anisotropia.

Experimentalmente a técnica de correlação angular gama-gama consiste em escolher uma direção de emissão, $\vec{k_1}$, pela detecção da radiação γ_1 num detector 1. A segunda radiação γ_2 , emitida em cascata, é detectada por outro detector 2, colocado num mesmo plano, formando um ângulo θ com a direção $\vec{k_1}$. Para assegurar que cada fóton γ_2 observado pelo detector 2 corresponde àquele emitido pelo mesmo núcleo que emitiu γ_1 , é feita uma coincidência, através de um módulo eletrônico, entre os pulsos dos detectores 1 e 2, ou seja, somente serão registrados os pulsos correspondentes a γ_2 se estes chegaram numa unidade de coincidência dentro de um dado intervalo de tempo muito pequeno após a chegada de γ_1 . Nesta situação o importante é determinar a probabilidade relativa $W(\theta)d\Omega$ de que a segunda radiação γ_2 seja emitida na direção $\vec{k_2}$, dentro de um ângulo sólido d Ω em ângulo θ relativo à direção $\vec{k_1}$. Assim, o número de coincidências entre as radiações γ_1 e γ_2 são registradas em função do ângulo θ formado pelos detectores. A função correlação angular é escrita na forma:

$$W(\theta) = \sum_{k} A_{kk} P_k(\cos \theta)$$

Onde k é par e 0 < k < min(2I,2L₁,2L₂), com L₁ e L₂ sendo respectivamente os momentos angulares de γ_1 e γ_2 e P_k(cos θ) é o polinômio de Legendre de ordem k e A_{kk} são os coeficientes de correlação angular gama-gama que dependem dos *spins* nucleares e multipolaridades das transições gama envolvidos.

Usualmente somente dois coeficientes são necessários para descrever a função correlação angular. Costuma-se normalizar a expressão em relação a A₀₀, obtendo-se:

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

2.2. CORRELAÇÃO ANGULAR GAMA-GAMA PERTURBADA

Se o núcleo emissor da cascata gama está inserido dentro de um material, por exemplo, um sólido cristalino, os momentos nucleares (de dipolo magnético e quadrupolo elétrico) podem interagir com os campos eletromagnéticos gerados pelas distribuições de cargas e *spins* ao seu redor. Se a meia-vida do nível intermediário da cascata gama for longa o suficiente (dezenas de nanosegundos), a interação hiperfina entre os momentos nucleares e os campos hiperfinos provoca um realinhamento no *spin* durante permanência do núcleo no nível intermediário. Com a mudança de direção do *spin*, a *população* dos subestados magnéticos são alteradas. Isto provoca mudanças na direção de emissão de γ_2 , causando uma modulação na função correlação angular, que passa a ser perturbada pela interação hiperfina e no caso de amostras policristalinas [16-17], é a função de correlação representada por:

$$W(\theta, t) = \sum_{k} G_{kk}(t) A_{kk} P_{k}(\cos \theta)$$

Onde $G_{kk}(t)$ é a função de perturbação, cuja forma depende do tipo de interação ser elétrica e ou magnética.

3. INTERAÇÕES HIPERFINAS ELETROMAGNÉTICAS

Como discutido no capitulo 2, a forma da função de pertubação depende do tipo de interação hiperfina. Essa interação pode ser elétrica ou magnética.

3.1 INTERAÇÕES HIPERFINAS ELÉTRICAS E MAGNÉTICAS

As interações hiperfinas são as interações que ocorrem entre os momentos nucleares e os campos eletromagnéticos externos ao núcleo, gerados pelos elétrons e íons da sua vizinhança. A Hamiltoniana da interação hiperfina total (interação combinada) pode ser escrita como sendo a soma de 2 componentes, uma componente magnética e outra elétrica:

$$H_{\rm hf} = H_{\rm mag} + H_{\rm el}$$

Na qual H_{mag} representa a interação magnética e H_{el} representa a interação elétrica.

3.2 INTERAÇÃO DE QUADRUPOLO ELÉTRICA

Esse tipo de interação ocorre entre o momento de quadrupolo elétrico nuclear Q e gradiente de campo elétrico (GCE) devido as cargas ao redor do núcleo. O GCE é obtido aplicando-se o operador gradiente aos três componentes do vetor campo elétrico. Conseqüentemente GCE é um tensor 3x3 que, no entanto pode ser reduzido numa forma diagonal no sistema de coordenados apropriados e especificado completamente pelos três componentes $\partial^2 V/\partial x^2$, $\partial^2 V/\partial y^2$, $\partial^2 V/\partial z^2$ (geralmente abreviados como V_{xx}, V_{yy}, V_{zz}). Os três componentes, porém, não são

independentes, pois devem obedecer as equações do Laplace na região onde a densidade de carga é nula:

$$V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0 (3.1)$$

Desta forma ficam apenas dois componentes independentes, usualmente escolhidos como V_{zz} e o parâmetro de assimetria η , definido como:

$$\eta = \frac{V_{XX} - V_{YY}}{V_{ZZ}}$$
(3.2)

 $\label{eq:com} \text{com } |V_{zz}|\!\geq\!|V_{yy}|\!\geq\!|V_{xx}|\,,\,\text{de forma que }0\leq\eta\leq1.$

Podemos descrever a Hamiltoniana da interação elétrica em função de V_{zz} e η :

$$H_{Q} = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[3I_{z}^{2} - I(I+1) + \frac{\eta}{2}(I_{+}^{2} + I_{-}^{2}) \right]$$
(3.3)

Onde I_z, I₊ e I₋ são operadores de momento angular.

Para sistemas policristalinos (orientação de campo aleatório) existe a necessidade de se fazer um tratamento distinto para GCE axialmente simétricos ($\eta = 0$) e não-simétricos ($\eta > 0$).

3.2.1 MATERIAL POLICRISTALINO COM η = 0

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

$$E_{\rm m} = \frac{e Q V_{zz}}{4 I (2 I - 1)} [3 m^2 - I (I + 1)]$$
(3.4)

Que produz um desdobramento nos subníveis de energia, sendo que o espaçamento de energia entre eles é dado por:

$$\Delta E = E_{m} - E_{m'} = \hbar \omega = \frac{3eQV_{zz}}{4I(2I-1)} |m^{2} - m'^{2}|$$
(3.5)

A menor freqüência de precessão entre os subníveis m é dada por:

$$\omega_{0} = \frac{3 e Q V_{zz}}{4 I (2I - 1)\hbar} = 3 \omega_{Q} \qquad \text{para I} = \text{inteiro}$$
(3.6)

$$\omega_{0} = \frac{6eQV_{zz}}{4I(2I-1)\hbar} = 6\omega_{Q} \quad \text{para I} = \text{semi-inteiro}$$
(3.7)

Onde
$$\omega_{\varrho} = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)\hbar}$$
. frequência quadrupolar

A freqüência quadrupolar que independente do spin nuclear I é definida por:

$$v_{\rm Q} = \frac{\mathrm{e}\mathrm{Q}\mathrm{V}_{zz}}{h} \tag{3.8}$$

3.2.2 MATERIAL POLICRISTALINO COM $\eta > 0$

O valor $\eta > 0$ significa um GCE sem simetria axial, tornando mais complexos os cálculos, porque neste caso a hamiltoniana (equação 3.3) precisa ser diagonalizada para cada η , devido aos operadores de momento angular $I_{+}=I_{x} + iI_{y}$ e $I_{-}=I_{x} - iI_{y}$ serem mediadores de transições entre diferentes estados m, modificando desta forma as freqüências de precessão ω_{0n} e suas amplitudes s_{kn} em função de η . A amplitude mostra ter uma dependência menos intensa em relação a η , enquanto o valor absoluto para cada ω_{0} e suas razões varia acentuadamente. Assim, pode-se determinar η através da razão entre ω_{01} e ω_{02} obtidos do espectro de correlação angular e também a freqüência quadrupolar (equação 3.8) da igualdade $\omega_{01} = \omega_{0}$ usando a equação 3.7.

O Fator de Perturbação para um tal sistema com I = 5/2 conduz à expressão

$$G_{22} = s_{20} + \sum_{i=1}^{3} s_{2i} \cos \omega_i t$$
(3.9)

Com o coeficiente s₂₀ dado por $s_{20} = \frac{1}{2} \sum_{n=1/2}^{5/2} s(n,n)$

Como resultado, os valores de energia são expressos como:

$$E_{\pm\frac{5}{2}} = 2\alpha\hbar\omega_Q \cos\frac{1}{3}\arccos\beta ,$$

$$E_{\pm\frac{3}{2}} = -2\alpha\hbar\omega_Q \cos\frac{1}{3}(\pi + ar\cos\beta)$$
(3.10)

16

$$E_{\pm\frac{1}{2}} = -2\alpha\hbar\omega_Q \cos\frac{1}{3}(\pi - \arccos\beta)$$

em que
$$\alpha = \sqrt{\frac{28}{3}(3+\eta^2)}$$
 e $\beta = \frac{80(1-\eta^2)}{\alpha^3}$. (3.11)

Desta forma resulta, para a menor das freqüências de transição, a expressão:

$$\omega_1 = \frac{eQV_{ZZ}}{4I(2I-1)}\sqrt{7(3+\eta^2)}\operatorname{sen}\left(\frac{1}{3}\operatorname{arccos}\beta\right)$$



Figura 3.1: Desdobramento de um estado nuclear causado por um gradiente de campo elétrico em função de η

3.3 INTERAÇÃO HIPERFINA MAGNÉTICA

Essa interação ocorre entre o momento de dipolo magnético $\mu = \gamma \hbar I$ do núcleo com *spin* I e o campo magnético **B** dada por:

$$H_{\rm max} = -\mu \cdot \mathbf{B} = -\gamma \hbar \mathbf{B} \cdot \mathbf{I}$$

Onde γ representa o fator giro magnético e é dado pela expressão $\gamma = g\mu_N/\hbar$, com g = fator de landé do núcleo e μ_N o magneton nuclear. Os autovalores de energia proveniente da interação hiperfina magnética são dados por $E_m = -\gamma \hbar Bm_I = g\mu_N Bm_I$, com $m_I = -I$, ..., +I, que representa a projeção do momento angular de spin sobre o eixo de quantização, dado pela direção do campo hiperfino magnético. Desta forma, a interação magnética produz um desdobramento Zeeman do nível nuclear com spin I em 2I+1 subníveis energeticamente eqüidistante. A freqüência de transição entre níveis sucessivos, chamada freqüência de Larmor, é dado pelo $\omega_L = g \mu_N B/\hbar$. Através da equação anterior, podemos obter o valor para o campo hiperfino magnético de ω_L determinados por CAP. Esse valor é obtido através do parâmetro hiperfino ν_m , que representa a frequência de precessão do spin I em torno do campo hiperfino magnético (CHM) gerado pelo núcleo.

Na figura 3.2, por exemplo pode-se observar este desdobramento de Zeemam para um núcleo com spin 5/2 no estado intermediário. As transições ocorrem de modo a haver as diferenças de energia:

$$\Delta E = E_{m+1} - E_m = -\gamma \cdot \hbar \cdot B_Z$$



Figura 3.2: Desdobramento do estado intermediário I = 5/2 devido a um Campo Hiperfino Magnético

4. ARRANJOS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 CONFECÇÃO DAS AMOSTRAS:

Os elementos metálicos componentes das amostras foram pesados na proporção estequiométricas e dissolvidos em ácidos (HCI, HNO₃ ou água-régia). Os Lantanídeos Gd e Tb foram dissolvidos em HNO₃ enquanto o Dy foi dissolvido em uma solução de 3 partes de HCI e uma parte de HNO₃. O Cr foi dissolvido em HCI. A solução de cada Lantanídeo foi misturada com solução do Cr em um béquer e foi adicionado ácido cítrico e etileno glicol (com 50 % em excesso). A solução resultante foi misturada por um agitador magnético para a obtenção de uma maior homogeneização ao mesmo tempo em que era aquecida numa chapa quente em temperatura de até 100º C e um tempo de 10 horas até a formação do gel. Depois de formado o gel a substância foi levada ao forno para ser feito a desidratação e a calcinação a uma temperatura de aproximadamente 500⁰ C por um período de aproximadamente 12 horas.

Após a calcinação o material é colocado em forma de pó para um novo tratamento térmico de aproximadamente 17 horas, em alta temperatura para fazer a sinterização (O tempo depende do composto que se pretende formar). Para os diversos compostos foram aplicados os tratamentos:



Figura 4.1: Esquema de tratamento térmico das estruturas ortocromitas RCrO₃ (R = Gd, Tb e Dy) preparadas no laboratório de interação hiperfina.

Amostra depois de esfriar é prensada para formar pastilha e levado ao forno mais uma vez para melhor formação dos grãos.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS ESTRUTURAS CRISTALINAS PELA DIFRAÇÃO DE RAIOS-X:

As amostras foram caracterizadas pela determinação de sua estrutura cristalina por meio de difração de raios-x. As medidas de difração com raios-x foram realizados no Laboratório de Caracterização Tecnológica - LCT da POLI-USP que utiliza tubos de raios-x com radiação de CuK_a com comprimento de onda de $\lambda_{K\alpha 1}$ = 1.54060 $\stackrel{\scriptscriptstyle 0}{\mathrm{A}}$ e $\lambda_{K\alpha 2}$ = 1.54443 $\stackrel{\scriptscriptstyle 0}{\mathrm{A}}$. As medidas foram realizadas em temperaturas ambiente no intervalo $2\theta = 10 - 90$ graus com passo angular de 0,05 graus e tempos de exposição de 10s. Os dados experimentais foram analisados e ajustados através de um ajuste feito com o aplicativo Rietiveld DBWS9807. Esse programa utiliza o método conhecido como Rietveld, que faz uma análise dos dados obtidos de raios-X a partir das caracteristicas dos instrumentos utilizados e da estrutura cristalográfica a ser ajustada tais como o grupo espacial, posições atômicas, parâmetros de rede e número de fases cristaloraficas (até no máximo 8). Apartir dos pârametros iniciais introduzidos pelo usuário no programa, o refinamento era realizado em ciclos, em que os valores iniciais do ciclo seguinte era aqueles obtidos do ajuste no anterior. A qualidade de ajuste em cada ciclo era informada pelo programa através de indices que estavam relacionados com as intensidades experimentais e as calculadas, o número de pontos experimentais, o número de pârametros ajustados e o de vinculos: R_{wp}, R_{BRAGG} e R_{EXP}. Para um ajuste de máxima qualidade, o programa deve obter a razão S = R_{WP}/R_{EXP} = 1. No entanto, de maneira geral, realizavamos os ajustes até que esta razão estar compreendida entre os valores 1 e 2.

Os refinamentos dos dados de difração por raios-X revelaram uma fase única nos compostos analisados. Adotamos como parâmetros iniciais nos ajustes os valores encontrados em literatura. No refinamento das estruturas (Gd,Tb e Dy)CrO₃, todas elas com simetria ortorrômbica, usamos o modelo com parâmetros de rede *a*, *b*, *c*, grupo espacial *Pbnm* (número 62) [15, 20, 24]. Na tabela 4.1 mostramos os

parâmetros de rede retirados do refinamento de nossos dados e os de literatura, além do fator S, que é uma medida da qualidade dos ajustes realizados. Podemos notar que os valores ajustados para nossas amostras estão bem próximos daqueles das referências de literatura. Os difratogramas dos três materiais comparados com os difratogramas da literatura são apresentados nas figuras (4.2, 4.3, 4.4).

Tabela 4.1: Dados de difração de raios-x para as perovskitas estudadas. Dados extraidos da literatura [15, 19-20, 23-24] e dados de ajustes com aplicativo Rietiveld.

| Parâmetros de rede ([°] A)* | GdCrO ₃ (Literatura) | TbCrO₃ (Literatura) | DyCrO₃ (Literatura) |
|--|------------------------------------|------------------------|------------------------|
| а | 5,341(2) | 5,292(7) | 5,292(1) |
| b | 5,533(1) | 5,171(3) | 5,461(4) |
| С | 7,594(5) | 7,574(1) | 7,743(3) |

| Parâmetros de | GdCrO ₃ | TbCrO₃ | DyCrO ₃ |
|---|--------------------|----------------|--------------------|
| rede ($\stackrel{\scriptscriptstyle 0}{\mathrm{A}}$)* | (Experimental) | (Experimental) | (Experimental) |
| а | 5,223(3) | 5,345(3) | 5,305(1) |
| b | 5,574(3) | 5,183(3) | 5,537(2) |
| С | 7,712(1) | 7,601(4) | 7,572(5) |
| S (R _{WP} /R _{EXP}) | 1,82 | 2,05 | 1,73 |

*Medidos a temperatura ambiente
4.2.1 Difratogramas

COMPOSTO GdCrO₃

Através dos difratogramas da figura 4.2, observamos que a amostra preparada e a amostra padrão extraida da literatura e do ICSD *(Inorganic crystal structure database)* [23-24] os picos assumem os mesmos valores para 20.

Pelos ajustes por meio de método Rietveld (tabela 4.1) e pelos difratogramas das amostras, concluimos que esse composto apresentou a mesma estrutura da amostra $GdCrO_3$ da literatura[23].



Figura 4.2: Difratogramas comparados do composto GdCrO₃. Difratograma de dados do ICSD (Inorganic crystal structure database) e difratograma de amostra preparada no laboratório de interação hiperfina do IPEN

COMPOSTO DyCrO₃

A mesma comparação foi feita para a amostra DyCrO₃.

Os difratogramas da amostra padrão da literatura [23-24] e da amostra preparada em laboratório de interação hiperfina do IPEN são mostrados na figura 4.3.



Figura 4.3: Difratogramas comparados do composto DyCrO₃. Difratograma de dados do ICSD (Inorganic crystal structure database) e difratograma de amostra preparada no laboratório de interação hiperfina do IPEN

COMPOSTO TbCrO₃

Abaixo difratograma do sistema TbCrO₃ que não foi comparado com o difratograma da literatura, essa comparação não foi possivel por causa da dificulade de encontrar os dados de difração na literatura para essa estruturas, No entanto seus dados aproximam-se dos dados do ICSD com uma diferença entre os valores dos parâmetros de rede que varia de 0,1 a 0,2 %, Ver tabela 4.1 [19].



Figura 4.4: Difratograma do composto TbCrO₃. Difratograma de amostra preparada no laboratório de interação hiperfina do IPEN.

4.3 INSERÇÃO DE NÚCLEOS RADIOATIVOS NAS AMOSTRAS

O processo químico onde uma mistura de solução de nitratos de metais é usada como o passo inicial tem sido adotado em nosso laboratório para sintetizar as perovskitas [27-29]. Este método fornece amostras com boa homogeneidade, estequiometria e alta densidade, além de oferecer maneira única de introduzir o núcleo de prova radioativo na amostra de forma homogênea e esta homogeneidade permanecem mesmo após a sinterização da amostra a alta temperatura. Neste método, pequena quantidade (~ 20 μ Ci) dos núcleos radioativos ¹¹¹In obtidos na forma de solução diluída e sem carregador, ou ¹⁸¹Hf que pode ser dissolvido em ácido fluorídrico formando solução diluída, são adicionados a misturas de soluções de nitratos e processado de forma descrita acima.

As pontas de prova usadas foram ¹¹¹In \rightarrow ¹¹¹Cd e ¹⁸¹Hf \rightarrow ¹⁸¹Ta. Escolheu-se ¹⁸¹Ta e ¹¹¹Cd pela suas características físico-químicas em relação à composição química dos perovskitas a serem estudados e a facilidade de produção de alguns com reator IEA-R1 do IPEN. O isótopo ¹⁸¹Hf é produzidos através de irradiação do Hf metálico com nêutrons no reator nuclear IEA-R1. O radioisótopo ¹¹¹In é adquirido da empresa Canadense Nordion. Nas perovskitas ABO₃ onde B é um metal de transição do grupo 3d, geralmente o núcleo de prova ¹⁸¹Ta substitui o elemento metal de transição para algumas amostras e para outras o sitio de terra rara enquanto que ¹¹¹Cd pode substituir tanto o átomo de terra rara R como o elemento de transição dependendo da teperatura na qual a amostra é sintetizada [6]. O esquema de decaimento das sonda são mostrados nas figuras 4.5 e 4.6.



Figura 4.5: esquema simplificado de decaimento do ¹¹¹In



Figura 4.6: esquema simplificado de decaimento do ¹⁸¹Hf

4.4 MEDIDAS DE CORRELAÇÃO ANGULAR γ-γ PERTURBADA

As medidas CAP (correlação angular perturbada) foram feitas no espectrômetro de correlação angular gama-gama perturbada do Laboratório de Interações Hiperfinas do IPEN. O espectrômetro é composto de 4 detectores de BaF₂ colocados sobre uma mesa circular formando ângulos de 90° entre eles e uma eletrônica "slow-fast" associada. Os pulsos eletrônicos gerados por cada detector na detecção das radiações gama emitidas pela amostra são tratados pela eletrônica de tal modo que para cada detector seleciona-se tanto a radiação proveniente da primeira transição da cascata (γ_1), chamada gama de "start" quanto a radiação proveniente da segunda transição da cascata (γ_2), chamada gama de "stop". É feita uma coincidência "slow-fast" entre o ramo rápido e o ramo lento de cada "start" e "stop". A combinação de cada par "start-stop" dá origem a uma coincidência em tempo. As combinações "start-stop" são feitas numa unidade de "routing" construída no IPEN que envia cada espectro para ser armazenada numa determinada memória de um analisador multicanal acoplado a microcomputador. O sistema permite acumular simultaneamente 12 espectros de coincidências gama-gama atrasadas.

Os 12 espectros de coincidências $W(\theta,t)$ acumulados no analisador multicanal em cada medida são tratados por um programa de computador, denominado TDPAC, para gerar a função $A_{22}G_{22}(t)$, dada por uma combinação dos espectros $W(\theta,t)$:

$$A_{22}G_{22}(t) = 2\frac{C(180^{\circ}, t) - C(90^{\circ}, t)}{C(180^{\circ}, t) + 2C(90^{\circ}, t)}$$

Onde,

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

Onde $W_i(\theta, t)$ são os espectros de coincidências para as diversas combinações de detectores nos ângulos $\theta = 90^\circ$, 180° (total de 4 espectros para 180° e 8 para 90°) descontados de coincidências acidentais.





4.5 TRATAMENTO DE DADOS DAS MEDIDAS CAP

A partir da função A₂₂G₂₂(t) determinada experimentalmente é possível obter os parâmetros hiperfinos através de um ajuste por mínimos quadrados dos dados experimentais com funções teóricos. Os parâmetros obtidos são a freqüência Larmor (α_L) a partir do qual pode se determinar o campo hiperfino magnético no caso de interação magnética e freqüência quadrupolar (v_Q) e parâmetro de assimetria do GCE (η) permitindo a determinação do valor do V_{zz} no caso de interação quadrupolar. Estes resultados poderão ser então relacionados às condições de medida (temperatura) e características da amostra (estequiometria, composição, estrutura eletrônica etc), sendo interpretados e discutidos dentro do contexto das propriedades exibidas por cada composto.

Os dados de A₂₂G₂₂(t) foram ajustados utilizando o programa PACFIT [25] que utiliza métodos de ajustes por algoritmos de Levenberg-Marquadt, que é um algoritmo para ajustamento de comportamentos não-lineares baseado no método do mínimo-quadrado que procura encontrar o melhor ajustamento para um conjunto de dados tentando minimizar a soma dos quadrados das diferenças entre a curva ajustada e os dados (tais diferenças são chamadas de resíduos). Através desses ajustes foi possível obter parâmetros hiperfinos. São obtidas por esse ajuste as freqüências de larmor pela qual se pode determinar o campo hiperfino magnético, e freqüência quadrupolar da qual extrai o GCE e parâmetro de assimetria.

5. RESULTADOS EXPERIMENTAIS DE MEDIDAS CAP

Neste capitulo são apresentados os resultados obtidos através das medidas CAP para os materiais estudados nesse trabalho.

Foram medidas no espectrômetro as amostras de DyCrO₃, GdCrO₃ e TbCrO₃.

Os núcleos radioativos usados como pontas de prova foram ¹⁸¹Ta e ¹¹¹Cd.

5.1 MEDIDAS CAP PARA O COMPOSTO GdCrO₃

5.1.1 Ponta de Prova ¹⁸¹Hf \rightarrow ¹⁸¹Ta

A amostra de GdCrO₃ com a ponta de prova de ¹⁸¹Ta foi medida numa faixa de temperatura de 20 a 300 K. Os espectros de perturbação para essa medida são apresentados na figura 5.1

Os espectros para as respectivas temperaturas foram ajustados usando um modelo de interação hiperfina combinada (Interação quadrupolar e magnética). Os resultados mostraram uma interação quadrupolar bem definida com fração de ocupação de aproximadamente 100% para a sonda ¹⁸¹Ta. Resultado desse tipo em outras ortocromitas utilizando essa sonda também apresentaram valores de interação bem definidos e valores com frações inferiores a 10% [6]. As interações combinadas na medida correspondem a faixa de temperatura de 20 K a 170 K. Isto acontece por causa da transição de fase antiferromagnética para paramagnética [17,18,31,32].

Os dados de parâmetros hiperfinos magnéticos para as temperaturas 160 e 200 K (temperaturas em um intervalo menor e maior que T_N) apresentam interação combinada para 160 K ($v_m = 2,63(1)$ MHz e $v_Q = 287,26(1)$ MHz) e interação somente quadrupolar elétrica para temperatura de 200 K ($v_Q = 285,20(2)$ MHz), mostrando a relação com a transição de fase antiferromagnética. Essa combinação pode ser verificada na figura 5.2, que apresenta os parâmetros hiperfinos após ajuste com o programa PACFIT [30].



Figura 5.1: Espectros de função perturbação para a perovskita GdCrO₃ com a ponta de prova ¹⁸¹Ta. As medidas foram realizadas em um intervalo de temperatura de 20 a 300 K.



Figura 5.2: Parâmetros hiperfinos do sistema GdCrO₃, sonda de ¹⁸¹Ta.

5.1.2 Ponta de Prova ¹¹¹In \rightarrow ¹¹¹Cd

O intervalo de temperatura para essa medida foi de 20 a 300 K. Para essa amostra com a sonda ^{111}Cd os ajustes dos dados foram feitos com dois sitios.

As medidas realizadas na amostra de GdCrO₃ com a ponta de prova de ¹¹¹Cd geraram os experctros de perturbação em diferentes temperaturas que fazem parte da figura 5.3. Realizamos uma análise dos dados com um modelo de interação combinada, com um sitio, até temperatura de Neél e um modelo de somente interação quadrupolar elétrica para temperaturas acima de T_N e para temperaturas de 20 K a 300 K para um segundo sitio. As frequências quadrupolar elétrica entre os dois sitios mostram valores muitos próximos para intervalos de mesma temperatura (figura 5.3) com uma razão ^{Sitio2}vq/^{Sitio1}vq que varia de 0,78 para 20 K, 0,74 para 100 K, 0,7 para 170 K e 0,63 para 200 K. Um padrão que varia 4% de 20 K a 100 K, 4% de 100 K a 170 K (T_N) e 7 % de 170 K a 200 K. Essa diferença entre os valores de razão diminuem com o decréscimo para temperaturas abaixo de T_N. Isso acontece devido a tendência de ocupação da sonda a um sítio somente conforme o aumento da temperatura.

Na figura 5.5 são mostrados os dados de parâmetros hiperfinos de frequência quadrupolar elétrica e magnética para o primeiro sitio . Com frações de ocupações que varia de 30% a 70%, mostrando uma tendência de ocupação das sondas a esse sitio com o aumento da temperatura..

Para as temperaturas 160 e 200 K (temperaturas em um intervalo menor e maior que T_N) os parâmetros hiperfinos são respectivamente: $v_m = 1,82(0)$ MHz, $v_Q = 71,02(1)$ MHz para 160 K (apresenta uma interação combinada, frequência quadrupolar elétrica e frequência magnética) e $v_Q = 59,08(0)$ MHz para 200 K (sem interação combinada, somente interação quadrupolar elétrica), esses dados corresponde ao primeiro sitio de ajuste com uma fração de aproximadamente 66 % e 63 % para as respectivas temperaturas. Essa interação combinada abaixo de T_N e a presença de somente interação quadrupolar elétrica acima de T_N também acontecem por causa da transição de fase antiferromagnética devido ao ordenamento dos *spins* de Cr para esse tipo de ortocromita [17-18]. Essas

combinações podem ser verificadas na figura 5.5, que apresenta os parâmetros hiperfinos após ajuste com o programa PACFIT [30].



Figura 5.3: Espectros de função perturbação para a perovskita GdCrO₃ com a ponta de prova ¹¹¹Cd.



Figura 5.4: Parâmetros hiperfinos de frequência quadrupolar elétrica para os sitios 1 e 2 da amostra de GdCrO₃ com a sonda de ¹¹¹Cd.



Figura 5.5: Parâmetros hiperfinos do sistema GdCrO₃, sonda de ¹¹¹Cd para o primeiro sítio

5.2 MEDIDAS CAP PARA O COMPOSTO TbCrO₃

5.2.1 Ponta de Prova 181 Hf \rightarrow 181 Ta

A amostra foi medida com o intervalo de temperatura de 20 a 295 K. Apresenta nesse intervalo apenas a interação quadrupolar elétrica. Os resultados mostraram uma fração de ocupação de um sitio somente de aproximadamente 100% para a sonda ¹⁸¹Ta.



Figura 5.6: Espectros de função perturbação para a perovskita TbCrO₃ com a ponta de prova ¹⁸¹Ta.

Os dados de parâmetro hiperfino η para essa amostra nesse intervalo de temperatura (20 a 295 K) apresentam valores muito próximos da unidade. Observamos, na figura 5.7, os erros elevados para as frequências quadrupolar elétrica nesses intervalos, devido a grande dificuldade de ajuste. Isso acontece por causa da falta de simetria axial do GCE.

A ausência de frequência do campo hiperfino magnético nesse ajuste está associada à localização dessa sonda em um sitio onde esse campo sentido é muito pequeno, ou nulo.



Figura 5.7: Parâmetros hiperfinos do sistema TbCrO₃ com a sonda ¹⁸¹Ta.

5.2.1 Ponta de Prova ¹¹¹In \rightarrow ¹¹¹Cd

O intervalo de medida para essa amostra foi de 20 a 250 K . A figura 5.8 mostra os diversos expectros de perturbação obtidos nas medidas realizadas com os respectivos valores de temperatura. Da mesma forma que para a amostra GdCrO₃ usamos para os ajustes um modelo de dois sitios. Com tendência de ocupação em um sitio apenas em função do aumento da temperatura.

Essa amostra apresenta para o sitio 1, com fração que varia de aproximadamente 20% para 20 K e aproximadamente 70% para 170 K, uma interação combinada (quadrupolar elétrica e magnética) para temperaturas menores que 170 K e somente interação quarupolar elétrica para temperaturas superiores a $T_{\rm N}$.

Os valores de temperatura 160 e 170 K apresentam valores de interação hiperfina que valem: $v_m = 0,22(2)$ MHz e $v_Q = 141,38(0)$ MHz para 160 K e $v_Q =$ 140,66(0) MHz para 170 K, essas duas temperaturas nos permite observar a interação combinada para 160 K (Temperatura abaixo de T_N) e a interação a 170 K somente com a presença da frequência quadrupolar elétrica. Isso acontece porque a temperatura de transição de fase magnética para esse composto é de aproximadamente 164 K [19]. Essa transição de fase paramagnética para antiferromagnética é devido ao ordenamento dos spins do Cr a T_N. Na figura 5.9 são mostrados os parâmetros de interação hiperfina para essa amostra.



Figura 5.8: Espectros de função perturbação para a perovskita TbCrO₃ com a ponta de prova ¹¹¹Cd



Figura 5.9: Parâmetros hiperfinos do sistema TbCrO₃ com a sonda ¹¹¹Cd para o sítio de maior fração.

5.3 MEDIDAS CAP PARA O COMPOSTO DyCrO₃

5.3.1 Ponta de Prova ¹⁸¹Hf \rightarrow ¹⁸¹Ta

Para DyCrO₃ com a sonda ¹⁸¹Ta, a medida foi realizada em um intervalo de temperatura de 20 a 800 K. Na figura 5.10 é mostrado o espectro de pertubação para o intervalo 325 a 800 K e na figura 5.11 para o intervalo de 20 a 130 K.

O ajuste dessa amostra foi feito com um modelo de três sitios. Para essa estrutura, com a sonda ¹⁸¹Ta, não existe a interação combinada, somente a quadrupolar elétrica. Na figura 5.13 mostramos as frequências de interações hiperfinas do sitio 1 e 3 devido às frações do sitio 2 serem insignificantes conforme vemos na figura 5.12.

Observamos uma frequência de quadrupolo elétrico com tendência crescente relativamente elevada para o sitio 1 no intervalo de 20 a 130 K (figura 5.13). E também elevada para o sitio 2 no intervalo de 325 a 800 K com tendência decrescente (figura 5.12).

Essa amostra apresenta frequência de quadrupolo elétrico na faixa de aproximadamente 900 a 1200 MHz para o sitio 1 no primeiro intervalo de temperatura (20 a 130 K) e aproximadamente 1400 a 1100 MHz no sitio 2 para o segundo intervalo.



Figura 5.10: Espectros de função perturbação para a perovskita DyCrO₃ com a ponta de prova ¹⁸¹Ta. As medidas foram feitas em um intervalo de 325 a 800 K. Acima da temperatura ambiente.



Figura 5.11: Espectros de função perturbação para a perovskita DyCrO₃ com a ponta de prova ¹⁸¹Ta. As medidas foram feitas em um intervalo de 20 a 130 K.



Figura 5.12: Parâmetros hiperfino de frequência quadrupolar do sistema DyCrO₃ e distribuição das fracões para os três sitios de ajuste.Com a sonda ¹⁸¹Ta.



Figura 5.13: Parâmetros hiperfino do sistema DyCrO₃ para o primeiro e terceiro sítio de ajustes com um intervalo de 20 a 130 K, com a sonda ¹⁸¹Ta.



Figura 5.14: Distribuição das frações para os três sítios de ajuste para o sistema DyCrO₃ com a sonda ¹⁸¹Ta em um intervalo de temperatura de 20 a 130K.

5.3.2 Ponta de Prova ¹¹¹In \rightarrow ¹¹¹Cd

Medimos com essa ponta de prova a estrutura DyCrO₃, em um intervalo de temperatura de 20 a 130 K. A figura 5.15 mostra os diversos expectros de perturbação obtidos nas medidas realizadas com os respectivos valores de temperatura. Da mesma forma que para as amostras GdCrO₃ e TbCrO₃ usamos para os ajustes um modelo de dois sitios, com tendência de ocupação em um sitio apenas em função do aumento da temperatura. Essa amostra mostrou uma fração de ocupação de aproximadamente 50% para os dois sitios, no intervalo de temperatura de 20 K a 80 K. Acima dessa temperatura a sonda assume a sua tendência de ocupar um sitio apenas com uma fração de aproximadamente 90%. Isso pode ser observado na figura 5.17

Diferente da mesma estrutura, com a sonda ¹⁸¹Ta, essa amostra apresenta interação hiperfina combinada (quadrupolar elétrica e de dipolo magnético) para esse intervalo. Nas tabela 5.1 e 5.2 selecionamos dois valores de temperatura para mostrar essa interação nos dois sitios.

Tabela 5.1: Parâmetros hiperfinos para as temperaturas 20 K com uma fração de ~48 % e130 K com uma fração de 18 % com a sonda ¹¹¹Cd para o sitio 1.

| T(K) | ν _m (MHz) | ν _Q (MHz) | η | δ (%) |
|------|----------------------|----------------------|---------|-------|
| 20K | 12,85(3) | 111,70(5) | 1 | ≅ 62 |
| 130K | 0,97(1) | 102,55(0) | 0,85(5) | ≅ 8 |

Tabela 5.2: Parâmetros hiperfinos para as temperaturas 20 K com uma fração de ~52% e130 K com uma fração de ~82 % com a sonda ¹¹¹Cd para o sitio 2.

| T(K) | ν _m (MHz) | v _Q (MHz) | η | δ (%) |
|------|----------------------|----------------------|---------|-------|
| 20K | 1,05(0) | 84,97(2) | 0,80(3) | ≅ 5,2 |
| 130K | 0 | 81,30(2) | 0,86(5) | ≅ 6,1 |



Figura 5.15: Espectros de função perturbação para a perovskita DyCrO3 com a ponta de prova ¹⁸¹Cd. As medidas foram feitas em um intervalo de 20 a 130 K.



Figura 5.16: Parâmetros hiperfinos do sistema DyCrO₃, sonda de ¹¹¹Cd para o primeiro sítio.



Figura 5.17: Distribuição das frações para os dois sítios no sistema DyCrO₃ com a ponta de prova ¹¹¹Cd

6. ANÁLISE DOS RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse capitulo apresentamos as medidas experimentais efetuadas nos sistemas ortocromitas estudados nesse trabalho com a técninca CAP, argumentando principalmente sobre a localização das sondas radioativas ¹⁸¹Hf e ¹¹¹Cd na rede cristalina e as possíveis transições de fase magnética.

6.1 GdCrO₃

6.1.1 GdCrO₃ - 181 Hf \rightarrow 181 Ta

A primeira amostra desse composto foi preparada com a sonda de ¹⁸¹Ta e a segunda com a sonda de ¹¹¹Cd. Foram medidas no intervalo de temperatura de 20 a 300 K. A partir desse intervalo, para a sonda de ¹⁸¹Ta, observamos através de ajustes uma combinação entre as interações hiperfinas magnética e elétrica para as temperaturas abaixo da temperatura de Neel (próximo de 170 K) [17-18]. Acima dessa temperatura foi observada somente a interação elétrica.

Para temperaturas acima de 80 K ajustamos os parâmetros hiperfinos com um único sítio até a temperatura de 300 K, indicando que esta sonda tem apenas uma localização na estrutura.

Na tabela 6.1 apresentamos alguns valores dos parâmetros hiperfinos para essa sonda.

| T(K) | ν _m (MHz) | v_{Q} (MHz) | η | δ (%) |
|------|----------------------|---------------|---------|-------|
| 40 | 10,67(1) | 326,78(3) | 0,91(1) | ≅ 1 |
| 160 | 2,63(1) | 287,26(0) | 0,59(0) | ≅ 6 |
| 200 | 0 | 285,20(2) | 0,64(0) | ≅ 9 |
| 300 | 0 | 276,83(0) | 0,63(1) | ≅ 9 |

| Tabela 6.1: Parâmetros | hiperfinos do | composto GdCrO₃ com a | sonda ¹⁸¹ Ta. |
|------------------------|---------------|-----------------------|--------------------------|
|------------------------|---------------|-----------------------|--------------------------|

Em estudos já realizados em nosso laboratório [6, 33-34] com perovskitas ortocromitas, (LaCrO₃ e NdCrO₃) usando a sonda ¹⁸¹Ta, foi concluído que a localização dessas pontas de prova na rede cristalina, nesse tipo de estrutura, está associada ao sítio do metal de transição. A posição das sondas no composto GdCrO₃ apresenta o mesmo padrão das demais ortocromitas. O que não acontece com as outras amostras estudadas nesse trabalho. Isto acontece porque a densidade de spin transferida das vizinhanças dos sítios de Cr, por meio de supertroca, para a vizinhança das terras raras é muito pequeno. Um exemplo disso é o composto TbCrO₃ que apresentou CHM nulo para todos os valores de temperatura de medida. E o CHM sentido nesse tipo de estrutura é devido ao ordenamento dos *spins* do Cr³⁺ a T_N [6, 17-20,31,33-34]. A posição de ocupação por substituição das sondas ¹⁸¹Ta para essas amostras (B_{hf} = nulo) está associado ao sitio das terras raras. Essa substituição afeta os valores de frequência quadrupolar e assimetria de GCE que apresentam valores elevados em relação aos valores de frequência de interação quadrupolar elétrica da estrutura GdCrO₃ (figura 5.2 e figura 5.7) e das demais estrutras já estudadas em nosso laboratório [34].

6.1.2 $GdCrO_3 - {}^{111}In \rightarrow {}^{111}Cd$

As medidas na amostra confeccionada com essa sonda foram ajustadas com dois sitios em todo o intervalo de temperatura usados na medida. Na figura 6.1, que corresponde, a fração de cada sítio, podemos observar que as sondas tendem a ocupar os sitios 1 e 2. Com o aumento da temperatura sua preferência ao sítio 1 se torna mais nítido. Para o intervalo de 100 a 140 K essa sonda ocupa aproximadamente 50 % de cada sítio. Sua posição pode estar associada a um defeito pontual ou a um defeito de superfície como contornos de grão. Isto acontece devido a migração das sondas de um sitio para o outro (figura 6.1). Esse tipo de migração se mostrou dependente dos valores de temperatura. Com o aumento da temperatura essas sondas tendem a migrar de um sítio para o outro tendendo a ocupar aproximadamente 43% a 70% do sítio do Cr nos intervalo de medidas de 20 a 200 K e 57% a 30% do sitio das terras raras para as mesmas medidas de temperatura. Essa conclusão foi possível devido a presença de frequência magnética no sítio 1(figura5.5). E esse tipo de interação magnética é devido ao ordenamento dos *spins* dos Cr^{3+} a T_N .



Figura 6.1: Distribuição das frações para os dois sítios no sistema GdCrO₃.¹¹¹Cd

6.1.3 Campo hiperfino magnético do composto GdCrO₃

Os campos hiperfinos magnéticos observados nos sistemas GdCrO₃, mostram que a razão entre o campo magnético extrapolado para T = 0 K, com a sonda ¹⁸¹Ta, pelo campo extrapolado para T = 0 K, com a sonda de ¹¹¹Cd, é aproximadamente 1/9. E apesar dessa diferença apresentam o mesmo comportamento na distribuição. Contribuindo para a observação de um valor aproximado para a transição de fase paramagnética para antiferromagnética em concordância com a literatura [17,18]. Mas a localização das pontas de prova não são as mesmas para as duas sondas. Para a ponta de prova ¹⁸¹Ta as sondas ocupam aproximadamente 100% o sitio do Cr. Para a ponta de prova ¹¹¹Cd essas sondas podem ocupar tanto o sítio do Cr como o sitio do Gd, tendendo a migrar de um sítio para o outro com o aumento da temperatura. O comportamento magnético para essas estruturas é devido ao ordenamento antiferromagnético dos *spins* do Cr³⁺. Na figura 6.2 é mostrada o comportamento desse campo hiperfino para as duas sondas.



Figura 6.2: Campo hiperfino magnético para o sistema do GdCrO₃ com as pontas de provas ¹⁸¹Ta e ¹¹¹Cd.



Figura 6.3: Ajuste do campo hiperfino magnético com a curva de Brillouin ¹⁸¹Ta e ¹¹¹Cd.

O Campo hiperfino magnético se comporta de forma semelhante ao processo de magnetização em função da temperatura. Uma forma de fazer essa comparação é compar os dados de CHM com a função de brillouin.

Na figura 6.3 os campos hiperfinos magnéticos normalizados para as duas sondas foram comparados com a curva da função de *Brillouin*, Bj(J,x) onde x = $g_J\mu_BB/K_BT$ e *J* é o momento angular total [30]. Esse tipo de ajuste nos possibilita encontrar um valor de campo hiperfino de T = 0 por meio de extrapolação. O valor de *J* nos fornece uma curva que melhor se ajusta aos valores normalizados de CHM ($B_{Hf}/B_{Hf}(0)$), possibilitando reforçar a conclusão do posicionamento das sondas nas estruturas ortocromitas.

O CHM sentido pela sonda ¹¹¹Cd, na amostra GdCrO₃, está associado ao posicionamento dessa ponta de prova nas estruturas ortocromitas, que é a tendência de ocupar o sítio do átomo de Cr. A curva de *Brillouin* para essa amostra foi ajustada com um valor de momento angular total J = 3/2, que é o valor do momento angular total do Cr. Isso reforça a tendência de posicionamento da sonda.

O CHM sentido pela sonda de ¹⁸¹Ta é por causa do ordenamento dos *spins* do Cr³⁺ abaixo a T_N. A curva de *Brillouin* com a sonda ¹⁸¹Ta foi ajustada com o valor do momento angular total do Cr, J = 3/2. E foi obtido um ajuste satisfatório possibilitando obter o valor de B_{hf}(0) extrapolado. Confirmando seu posicionamento no sítio do metal de transição.

Os valores de $B_{hf}(0)$ extrapolados para as duas sondas ¹⁸¹Ta e ¹¹¹Cd respectivamente são : ~1,07 T e ~9,70 T. Esses valores de campo hiperfino com T = 0 K, foram extrapolados para que as curvas tivessem um melhor ajuste com o CHM normalizado ($B_{Hf}/B_{Hf}(0)$).

O campo hiperfino com a sonda ¹¹¹Cd é cerca de aproximadamente 9 vezes maior que o campo com a sonda de ¹⁸¹Ta.

6.2 TbCrO₃

6.2.1 TbCrO₃ - ¹⁸¹Hf \rightarrow ¹⁸¹Ta

A amostra com a sonda ¹⁸¹Ta apresentou frequência quadrupolar elevada em todos as medidas de temperatura. Não observamos a transição de ordem antiferromagnética com essa ponta de prova devido a localização da ponta de prova estar no sítio da terra rara. Assim como todas ortocromitas, o sistema apresenta uma transição de fase por causa do ordenamento dos *spins* do Cr³⁺ a T_N [16-20], Nessa temperatura acontece uma transição de fase de ordenamento paramagnético para antiferromagnético. A ausência de campo hiperfino magnético para essa sonda nessa amostra acontece porque a densidade de *spin* transferida das vizinhanças dos sítios de Cr por meio de supertroca para a vizinhança das terras raras é muito pequeno. O CHM de T = 0 é nulo para esse composto. A posição substituição das sondas ¹⁸¹Ta para essa amostra esta associado ao sitio das terras raras. Esse tipo de substituição afeta os valores de frequência quadrupolar e assimetria de GCE.

No espectro de perturbação ajustado (figura 6.4) notamos que a sonda não sentiu essa mudança de fase devido a sua posição.



Figura 6.4: Espectro de perturbação das temperaturas 150 K e 170 K para o sistema $TbCrO_3$ com a sonda ¹⁸¹Ta.
6.2.2 TbCrO₃ – 111 In \rightarrow 111 Cd

As amostras de ortocromitas com a sonda ¹¹¹Cd preparadas em nosso laboratório, as apresentadas nesse trabalho e as apresentadas em trabalhos anteriores [6, 28-29], apresentam frequência de dipolo magnético, o que não acontece com todas as amostras dopadas com a sonda ¹⁸¹Ta. Todas as medidas que apresentaram essa frequência, junto com a transição de fase paramagnética para antiferromagnética com valores próximo ao da literatura, a posição da sonda se associou a de dois sítos, ao do metal de transição com valores de fração que aumentam com o valor de temperatura e o da terra rara com valores de fração que decrescem. Essa tendência nesse tipo de ortocromita é devido ao ordenamento dos *spins* do Cr nesse tipo de estrutura.

Os parâmetros hiperfinos medidos com a sonda ¹¹¹Cd, para a estrutura TbCrO₃, apresentam a transição de fase antiferromagnética próximo a T_N (figura 5.9), o que nos leva a concluir que a ponta de prova teve tendência de maiores valores de fração para o sítio do metal de transição com o aumento da temperatura (figura 6.5). As sondas migram de um sítio para o outro em função da temperatura com uma fração de ocupação para o sítio das terras raras que varia de aproximadamente 70 % para temperatura de 50 K e 20 % para temperaturas próximos a T_N, e para o sítio do Cr, frações que variam de 30 % para 50 K e 80 % para temperaturas próximo a T_N.

6.2.3 Campo hiperfino magnético do composto TbCrO₃

O campo hiperfino magnético da estrutura TbCrO₃ com a sonda ¹¹¹Cd teve valores pequenos (figura 5.5) em relação ao campo do sistema cristalino GdCrO₃ (figura 6.2). O CHM para GdCrO₃ possui valores de até 8 vezes maior do que os de TbCrO₃ para temperaturas abaixo a 150 K. Essa proporção muda com a aproximação dos valores de temperatura próximos a T_N . As temperaturas de Neél para as amostras GdCrO₃ e TbCrO₃ possuem uma diferença mínima de aproximadamente de 6 K.

A ausência de um campo com sonda de ¹⁸¹Ta deve se ao posicionamento da sonda no sítio do Gd. Para a sonda ¹¹¹Cd, esse campo é observado, mesmo com

um valor de CHM extrapolado para T = 0 de muito pequeno de aproximadamente 1,31 T.

Por causa da razão $B_{hf}^{In}(0)/B_{hf}^{Hf}(0)$ o campo sentido com a sonda ¹⁸¹Ta no sítio da terra rara chega a ser tão pequeno que se torna insignificante. Por hipótese, se as medidas fossem feitas a uma temperatura próxima de 3,5 K [16,19], que é temperatura de ordenamento dos *spins* do Tb, talvez esse campo fosse sentido pela sonda.



Figura 6.5: Distribuição das frações para os dois sítios no sistema TbCrO₃.¹¹¹Cd



Figura 6.6: CHM ajustados com a função de Brillouin para as amostras GdCrO₃ e TbCrO₃ e CHM para o sistema do TbCrO₃ com as pontas de provas ¹¹¹Cd



Figura 6.7: Ajuste do campo hiperfino magnético da estrutura TbCrO₃ com a curva de Brillouin. ¹¹¹Cd.

6.3 DyCrO₃

6.3.1 DyCrO₃ - 181 Hf \rightarrow 181 Ta

A Amostra de DyCrO₃ foi medido em um intervalo de $20K \le T \le 800K$ para a ponta de prova de ¹⁸¹Ta. Para essa amostra foi usado um modelo de ajuste com três sítios para todos os intervalos de temperatura. Não foi verificada através de medidas CAP nenhuma transição de fase cristalográfica ou magnética.

A localização da ponta de prova ¹⁸¹Ta para temperaturas maiores que a ambiente está associada ao sítio do Cr. Essa conclusão foi feita através de comparação com análises já realizadas no mesmo laboratório com perovskitas, LaCrO₃ e NdCrO₃ [6,33-34].

A tendência da ponta de prova para intervalos acima da temperatura ambiente no sistema DyCrO₃ é ocupar o sítio do metal de transição. Essa tendência pode ser observada nas figuras 5.12 e 5.14. Para temperaturas abaixo a T_N , em um intervalo de temperatura de 20 K a 130 K, os valores de fração das sondas variam de 90% a 70% para o sítio do Dy e 5% a 30% para o sítio do Cr. Frações com valores de 2% a 5% são observadas para um terceiro sítio. Esses valores podem ser atribuídos a possíveis distorções na rede devido a dificuldade de formação dos compostos DyCrO₃. O comportamento magnético dessa amostra se assemelha ao do sistema TbCrO3. A localização dessa sonda para esses intervalos está associada ao sítio da terra rara com pequenos valores de fração para o sítio do Cr que aumenta para valores de temperatura próximo a T_N. Para a sonda ¹⁸¹Ta a sua localização no sítio da terra rara é devido também à ausência de campo hiperfino nas análises, porque o campo sentido pelo sítio da terra rara é muito pequeno ou nulo. Para temperaturas abaixo de aproximadamente 4 K, esse campo possivelmente poderá ser observado por medidas CAP devido ao ordenamento dos *spins* do Dy a essa temperatura [20].

Os parâmetros hiperfinos para a ponta de prova de ¹⁸¹Ta no primeiro sítio, o que teve maior fração, para as temperaturas 323 K e 800 K são mostrados na tabela 6.3 e para as temperaturas 20 K e 130 K nas tabelas 6.4 e 6.5 para o primeiro e terceiro sítios respectivamente.

Tabela 6.3: Parâmetros hiperfinos para as temperaturas 323 K e 800 K com a sonda ¹⁸¹Ta para o sítio 1, com uma fração de aproximadamente 70 % para 323 K e 35 % para 800 K.

| T(K) | v_Q (MHz) | η | δ (%) |
|------|-------------|----------|-------|
| 323 | 326,022(2) | 0,690(0) | ≅ 12 |
| 800 | 291,296(0) | 0,730(0) | ≅7 |

Tabela 6.4: Parâmetros hiperfinos para as temperaturas 20 K e 130 K com a sonda ¹⁸¹Ta para o sítio 1, com uma fração de aproximadamente 92 % para 20 K e 69 % para 130 K.

| T(K) | v_{Q} (MHz) | η | δ (%) |
|------|---------------|----------|-------|
| 20 | 547,013(2) | 0,809(2) | ≅ 81 |
| 130 | 476,452(0) | 0,602(0) | ≅ 60 |

Tabela 6.5: Parâmetros hiperfinos para as temperaturas 20 K e 130 K com a sonda ¹⁸¹Ta para o sítio 3, com uma fração de aproximadamente 6 % para 20 K e 26 % para 130 K.

| T(K) | v_Q (MHz) | η | δ (%) |
|------|-------------|----------|-------|
| 20 | 940,060(2) | 0,490(0) | ≅ 7 |
| 130 | 1180,02(2) | 0,316(0) | ≅ 10 |

Para o sítio 1, os valores de frequência quadrupolar elétrica aumentam com a temperatura, o que nos leva a concluir que essa ponta de prova nesse sítio deve estar migrando do sítio de Gd para o sítio do Cr ou pode estar alocado a um interstício ou vacância da estrutura. A fração para a temperatura de 20 K é de aproximadamente 6 % e 26 % para a temperatura de 130 K.

O parâmetro de assimetria da estrutura varia com a temperatura para o primeiro sítio tendendo a uma assimetria com $\eta = 0$. É possível observar pela distribuição da fração e da frequência elétrica que a tendência da sonda é migrar

para o sítio 1 por causa do aumento de sua fração e do comportamento da distribuição. Para o sítio 3 a fração varia de aproximadamente 92 % para 20 K e 70 % para 130 K. O sítio 2 apresenta uma fração muito pequena de 2 % a 5 % aproximadamente.

A localização da sonda para essa estrutura nesse intervalo de temperatura (20 K a 130 K) está associada ao sítio da terra rara por causa da ausência de campo magnético hiperfino. Essa mesma tendência de posição para temperaturas abaixo de T_N ocorre para as estruturas GdCrO₃ e TbCrO₃ com a sonda ¹⁸¹Ta.

6.3.1 DyCrO₃ – ¹¹¹In \rightarrow ¹¹¹Cd

Esse composto com essa sonda apresenta transição de fase magnética. Assumindo as conclusões anteriores admitidas paras as estruturas (Gd, Tb)CrO₃, admitimos que a sonda está localizada em uma fração maior na região do sitio do metal de transição. Para o intervalo de 20 a 80 K essa sonda ocupa aproximadamente 50 % de cada sítio. Sua posição pode estar associada a um defeito pontual ou a um defeito de superfície como contornos de grão. Isto acontece devido a migração das sondas de um sitio para o outro (figura 5.17). Esse tipo de migração se mostrou dependente dos valores de temperatura. Com o aumento da temperatura essas sondas tendem a migrar de um sitio para o outro, tendendo a ocupar aproximadamente 50% a 80% do sitio do Cr nos intervalo de medidas de 20 a 130 K e 50% a 5% do sitio das terras raras para as mesmas medidas de temperatura.

Para os sítios 1 e 2 desse sistema observamos a mudança de sítio para temperaturas superiores a 75 K. Na figura 5.17 é mostrada essa mudança. Essas mudanças afetam tanto o comportamento de frequência quadrupolar elétrica como os valores de CHM. Essas influências dessas mudanças podem ser observadas na figura 6.8.



Figura 6.8: Parâmetros hiperfinos e magnéticos para os dois sítios 1 e 2 no sistema DyCrO₃ com a ponta de prova ¹¹¹Cd. Mudança de ocupação de sítios.

6.3.3 Campo hiperfino magnético do composto DyCrO₃

O campo hiperfino magnético para o sistema DyCrO₃ com a sonda ¹⁸¹Ta é nulo o que era esperado. A mesma conclusão que obtivemos para o sistema TbCrO₃ pode ser aplicado a essa estrutura. O campo sentido pela sonda ¹¹¹Cd é mostrado na 6.9.

Essa amostra não foi ajustada com a curva de Brillouin devido a dificuldade de ajuste com os valor de J dos sítios dessa estrutura (Dy e Cr).



Figura 6.9: Campo hiperfino para o sistema do DyCrO₃ com a ponta de provas 111 Cd.

7. CONCLUSÃO

Neste trabalho as medidas de interações hiperfinas foram realizadas nos óxidos RCrO₃ (R = Gd, Tb, Dy) conhecidas como ortocromitas utilizando a técnica de correlação angular gama-gama perturbada. As medidas foram realizadas numa faixa de temperatura de 20 a 300 K para os compostos GdCrO₃ e TbCrO₃ e numa faixa de 20 a 800 K para DyCrO₃. Os resultados foram analisados em termos de parâmetros hiperfinos em função da temperatura e das características das estruturas cristalinas de cada composto.

Foi observado claramente que o núcleo da prova ¹¹¹Cd substitui tanto átomos de terras raras (30 %) quanto o Cr (60 %) nos compostos GdCrO₃ e TbCrO₃ Desta forma através de variação da freqüência de Larmor com temperatura foram obtidas as temperaturas de transições magnéticas para estas amostras: $T_N \sim 170$ K para GdCrO₃ e $T_N \sim 164$ K para TbCrO3. No caso de DyCrO₃ resultados mostram que a população dos sítios com núcleo de prova muda drasticamente a uma temperatura de 80 K quando maior população é do sitio de Dy. O resultado é consistente com resultados anteriores.

Para o caso do núcleo de prova ¹⁸¹Ta os resultados de CAP mostram que este núcleo substitui principalmente as posições de terras raras nos compostos GdCrO₃, TbCrO₃ e DyCrO₃. Entretanto nas temperaturas menores que T_N os resultados mostram que pequenas frações dos sítios podem estar associadas aos defeitos na rede ou posições intersticiais. O comportamento da interação quadrupolar observada no DyCrO₃ é diferente comparado com GdCrO₃ e TbCrO₃. A freqüência quadrupolar aumenta com a temperatura nas baixas temperaturas (temperaturas menor de T_N) no caso de DyCrO₃. A localização do núcleo de prova ¹⁸¹Hf nos sítios das terras raras também pode ser indicado pelo fato de esses óxidos apresentam ordenamento antiferromagnético devido ao ordenamento dos spins do Cr e por isso a maior magnetização devera estar associada a esse sitio. Como os campos hipefinos observado são muito pequenos isso leva a creditar que sitio ocupado é de terra rara e não o Cr.

A razão dos campos hiperfinos magnéticos extrapolados para as sondas ¹⁸¹Ta e ¹¹¹Cd apresentam entre elas uma razão de até 10 vezes. Isto pode explicar o porquê esse campo não é sentido para algumas estruturas ortocromitas conforme a terra rara que escolhemos. Os resultados de medidas de GCE não mostram transições de fases estruturais. Este resultado é consistente com a literatura.

8. BIBLIOGRAFIA

[1] RAYCHAUDHURI, A. K. *Metal-insulator transition in perovskite oxides: A low-temperature perspective*. **Adv. in Physics**, v. 44, n. 1, p. 21-46 (1995)

[2] EOM, C. B.; PHILLIPS, J. M.; WERDER, D. J.; MARSHAL, J.H.; CHEN, C.
H.; CAVA, R. J. FLEMING, R. M.; FORD, D. K. Fabrications and properties of epitaxial ferroelectric heterostructure with SrRuO3 isotropic metallic oxide electrodes.
Appl. Phys. Lett, v. 63, p. 2570-2572 (1993)

[3] AUCIELLO, O.; SCOTT, J.; RAMESH, R. *The physics of ferroelectrics memory*. **Physics today**, v. 51, p. 22-27 (1998)

[4] BEDNORZ, J. G. MULLER, K. A. *Possible high superconductivity in Ba-La-Cu-O System.* **Z. Phys. B**, v. 64, p. 189-193 (1986)

[5] JIN, S.; MCCORMACK, M.; TIEFEL, T.H.; RAMESH, R. *Colossal Magnetoresistance in La-Ca-Mn-O ferromagnetic thin film*. **Appl. Phys**., v. 76, p. 6929-6933 (1994)

[6] JUNQUEIRA, A. C. Estudo de Interações Hiperfinas em Óxidos do Tipo La(MT)O3 (MT = Fe, Cr, Mn e Co), Tese de Doutorado; IPEN, São Paulo. 2004.

[7] R. M. Hazen, Scientific American, June 1988, p. 52

[8] R. Dogra, A.C. Junqueira, R.N. saxena, A.W. Carbonari, J. Mestinik- filho,M. Moralles, *Phys. Rev.* B, 63 (2001) 224104.

[9] GOLDSCHMIDT, V. M. *Geochemistry*, Oxford Univ. Press, (1958).

[10] GOLDSCHIMIDT, V. M. Skrifter Norse Videnskaps-Akad. Oslo, I Mat.-Naturv. KI No 8 (1926).

[11] ORGEL, L. E. Introdução à química dos metais de transição: Edgard Blücher, São Paulo, 1970

[12] BLUNDELL, S. Magnetism in Condensed Matter: Oxford, New York, 2001.

[13] S. Nomura. In "Landdolt-Bornstein, Group III, Vol. 4: Magnetic and Other Proprieties of Oxides and Related Compounds" p. 126 **Springer-Verlag**. New York, 1970

[14] J. B. Goodenough and J. M. Longo. In "Landdolt-Bornstein, Group III, Vol.
4: Magnetic and Other Proprieties of Oxides and Related Compouds" p. 368
Springer-Verlag. New York, 1978

[15] GELLER S., WOOD E. A. Acta Crystallographic 9 563-8

[16] H. B. LAL, K. GAUR, R. D. DWIVEDI; Magnetic susceptibility of heavy rare-earth orthochromites at higher temperature; Department of Physics, University of Gorakhpur, Gorakhpur, India

[17] K. Yoshii, "*Magnetic Proprieties of Perovskite GdCrO₃*". *J. Solid State Chem.*159, 204-208 (2001).

[18] A H Cooke, "Magnetic interactions in gadolinium orthochromite GdCrO₃" et al 1974 J. Phys. C: Solid State Phys. 7 3133-3144

[19] Gordon, J. D.; Hornreich, R. M.; Shtrikman, S.; Wanklyn, B. M., *"Magnetization studies in the rare-earth orthochromites".* V. TbCrO₃ and PrCrO₃ *Physical Review B (Solid State)*, Volume 13, Issue 7, April 1, 1976, pp.3012-3017

[20] A. V. Laar and B. A. A. Elemans, "On the Magnetic Structure of DyCrO₃" *Ie Journal de Physique*. Tome 32, Avril 1971, page 301

[21] T. Wichert, N. Achtziger, H. Metzner, R. Sielemann, "*Perturbed Angular Correlation*" in Hyperfine interaction of defects in semiconductors ed. G. Langouche. Elsevier Science Publishers B.V., 1992 p.78

[22] E. Karlsson, E. Matthias, S. Siegbahn, "*Perturbed Angular Correlation*" North-Holland, Amsterdam, 1965

[23] LANDOUT-BORNSTEIN- Group III Condensed Matter, Physics, Optical and Electronic Materials and Landolt-Börnstein Volume 41E, *Publisher Springer-Verlag*, SpringerLink Date Thursday, June 15, 2006

[24] ZITSEVA, Z. A.; LITVIN, A. L.; Dopodovidi Akademi Nauk Ukrains 'Koi RSR B: Geolochni, Khimichini ta Biologichini Nauki, 1978, 994 – 997 DANND6.

[25] L. H. Ahrens. Published in 1952 *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2, Pages 155-169

[26] F.S. Galasso, "Structure of Perovskite-Type Compounds": pp3-49 in *Structure, Properties, and Preparation of Perovskite –Type Compounds*. Pergmon, New York, 1969

[27] R. Dogra, A.C. Junqueira, R.N. saxena, A.W. Carbonari, J. Mestinikfilho, M. Moralles, *Phys. Rev.* B, 63 (2001) 224104.

[28] CAVALCANTE, Estudo de Interações Hiperfinas em óxidos RCoO3 (R = Gd, Tb) e Filmes finos de HfO_2 por meio da Técnica de Espectroscopia de

Correlação Angular Gama-Gama Perturbada, Tese de Doutorado; IPEN, São Paulo 2009.

[29] CAVALCANTE, F. H. M.; CARBONARI, A. W.;MALAVASI, R. F. L.; CABRERA-PASCA, G. A.; SAXENA, R. N.; MESTNIK-FILHO, J. *Journal of magnetism and Magnetic Materials*, v.320, p.e32 – e35, 2008

[30] PACFIT, *Whith Spin selection 2.0.0 (Build 342)*, Autores: J. Cavalcante; M. Forker

[31] M. A. Butler, M. Eibschutz, and L.G. van Uitert, "*Cr⁵³ Nuclear Resonance in the Rare-Earth Orthochromites*". *Physical Review B*. Vol 6. Number 1.

[32] YOSHII K.; NAKAMURA A.; ISHII Y.; MORII Y.; Magnetic properties of La_{1-x}Pr_xCrO₃, Journal of solid state chemistry ISSN 0022-4596 CODEN JSSCBI, 2001, vol. 162, n°1, pp. 84-89 (21 ref.)

[33] DOGRA, R.; JUNQUEIRA, A.C.; SAXENA, R.N.; CARBONARI, A.W.; MESTNIK-FILHO, J.;MORALLES, M. *Hyperfine Interaction measurements in LCrO3 and LaFeO3 perovskites using perturbed angular correlation spectroscopy*. **Phys. Rev. B**, v. 63 art. 224104 (2001)

[34] CARBONARI, A.W.; CAVALCANTE, F.H.M.; JUNQUEIRA, A.C.; LEITE, D.M.; SAXENA, R.N.; MESTNIK-FILHO, J. Investigation of hyperfine interactions in RMO_3 (R = La, Nd; M = Cr, Fe) antiferromagnetic perovskite oxides using PAC spectroscopy, **HFI/NQI 2007**, Springer.

[35] KITTEL, C. Introduction to Solid State Physics: Jhon Wiley & Sons, 1978, p.p 427 a 450.