



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ESTUDO DE INTERAÇÕES HIPERFINAS EM COMPOSTOS
INTERMETÁLICOS Gd(Ni,Pd,Cu)In, Tb(Ni,Pd)In,
Dy(Ni,Pd)In E Ho(Ni,Pd)In**

ANDRÉ LUIS LAPOLLI

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

Orientador:
Dr. Artur Wilson Carbonari

**São Paulo
2006**

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

**ESTUDO DE INTERAÇÕES HIPERFINAS EM COMPOSTOS
INTERMETÁLICOS $Gd(Ni,Pd,Cu)In$, $Tb(Ni,Pd)In$, $Dy(Ni,Pd)In$ e
 $Ho(Ni,Pd)In$**

ANDRÉ LUIS LAPOLLI



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

Orientador:
Dr. Artur Wilson Carbonari

São Paulo
-2006-

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

***ESTUDO DE INTERAÇÕES HIPERFINAS EM COMPOSTOS
INTERMETÁLICOS $Gd(Ni,Pd,Cu)In$, $Tb(Ni,Pd)In$, $Dy(Ni,Pd)In$ e
 $Ho(Ni,Pd)In$***

ANDRÉ LUIS LAPOLLI

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

Orientador:
Dr. Artur Wilson Carbonari

São Paulo
-2006-

*Aquelas que só me agüentam
porque me amam!*

Sandra e Carolina

AGRADECIMENTOS

Só para evitar esquecimentos, gostaria de agradecer a todos que participaram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho e em especial à:

Dr. Artur Wilson Carbonari pela orientação, necessária e nos momentos certos permitindo a adaptação dos meus conhecimentos da maneira mais adequada possível.

Dr. Ragendra Narain Saxena pela sua colaboração em toda a minha formação acadêmica.

Dr. José Mestnik Filho pelas discussões relacionadas a interações hiperfina e matéria condensada.

Dr. Astrogildo de Carvalho Junqueira pelas discussões em relação às interações quadrupolares e espectros de raio-X.

Daniela pela análise dos espectros de raio-X e auxílio geral na análise de dados.

Bolsistas:

Fábio (Mestre), Luciano, Gabriel (Mestre), Marcos, Moacir que sempre incentivam e participam dos nossos trabalhos.

Laboratório de Caracterização Tecnológica da Escola Politécnica da USP pelo eficiente atendimento no serviço de difração de raios-X.

*Ganhar ou perder não importa!
O Importante é sobreviver!!!*

Comissão Examinadora

Dr. Artur Wilson Carbonari (Orientador)

Dr. Henrique Saitovich (CBPF)

Dr. Hercílio Rodolfo Rechenberg (IF/USP)

Dr. José Mestnik Filho (IPEN)

Dr. Ragendra Narain Saxena (IPEN)

ESTUDO DE INTERAÇÕES HIPERFINAS EM COMPOSTOS INTERMETÁLICOS $Gd(Ni,Pd,Cu)In$, $Tb(Ni,Pd)In$, $Dy(Ni,Pd)In$ e $Ho(Ni,Pd)In$

ANDRÉ LUIS LAPOLLI

RESUMO

Neste trabalho investigou-se o comportamento sistemático do campo hiperfino magnético nos compostos intermetálicos $Gd(Ni,Pd,Cu)In$, $Tb(Ni,Pd)In$, $Dy(Ni,Pd)In$ e $Ho(Ni,Pd)In$, com a técnica de Correlação Angular γ - γ Perturbada, nos sítios dos elementos terras raras com o núcleo de prova ^{140}Ce e no sítio do In com o núcleo de prova ^{111}Cd . Os resultados obtidos da dependência com a temperatura do Campo Hiperfino Magnético (B_{hf}) de cada composto foram primeiramente comparados com a teoria do campo molecular por meio da função de Brillouin, da qual foram extrapolados os valores de saturação de B_{hf} para cada composto estudado. Os valores extrapolados a zero Kelvin de B_{hf} ($B_{hf}(T=0)$) para os compostos estudados neste trabalho foram usados na comparação com valores de B_{hf} da literatura para outros compostos contendo o mesmo elemento R (R=Terra Rara). O resultado mostrou uma dependência linear com a temperatura de ordenamento magnético, o mesmo previsto pelo modelo RKKY o que indica que a principal contribuição para B_{hf} vem da polarização dos elétrons de condução (CEP) via interação de contato de Fermi. O comportamento de B_{hf} saturado para cada família de compostos de terras raras pesados $RNiIn$ e $RPdIn$ como função da projeção do spin $4f$ do elemento R mostrou também uma relação linear, com exceção dos resultados para os compostos $RNiIn$ obtidos com ^{111}Cd onde foi observado um leve desvio da linearidade.

Foi feita uma investigação dos parâmetros hiperfinos elétricos em função da temperatura para os compostos $RPdIn$ e $GdNiIn$ com o núcleo de prova ^{111}Cd , e os resultados mostram que para o composto $GdPdIn$ pode ocorrer desordem Gd-In a altas temperaturas.

***STUDY OF HYPERFINE INTERACTIONS IN INTERMETALLIC
COMPOUNDS Gd(Ni,Pd,Cu)In , Tb(Ni,Pd)In, Dy(Ni,Pd)In and
Ho(Ni,Pd)In***

ANDRÉ LUIS LAPOLLI

ABSTRACT

Systematic behavior of magnetic hyperfine field (B_{hf}) in the intermetallic compounds Gd(Ni,Pd,Cu)In , Tb(Ni,Pd)In, Dy(Ni,Pd)In and Ho(Ni,Pd)In was studied by Perturbed Gamma-Gamma Angular Correlation spectroscopy. The measurements of B_{hf} were carried out at the rare earth atom and In sites using the nuclear probes ^{140}Ce and ^{111}In respectively. The variation of hyperfine field with temperature, in most cases, follows the Brillouin function predicted from the molecular field theory. The hyperfine field values at rare earth atom sites obtained from ^{140}Ce probe as well as at In sites obtained from ^{111}In probe for each series of compounds were extrapolated to zero Kelvin $B_{hf}(T=0)$ from these curves. These values were compared with the values of the literature for other compounds containing the same rare earth element and all of them show a linear relationship with the ordering temperature. This indicates that the main contribution to B_{hf} comes from the conduction electron polarization (CEP) through Fermi contact interaction and the principal mechanism of magnetic interaction in these compounds can be described by the RKKY type interaction. The values of $B_{hf}(T=0)$ for each family of intermetallic compounds RNiIn and RPdIn when plotted as a function of $4f$ spin projection of rare earth element also shows a linear relationship. Exceptions are the results for the compounds RNiIn obtained with ^{111}Cd probe where a small deviation from linearity is observed.

The results of the measurements carried out with the ^{111}Cd probe were also analyzed to obtain the hyperfine parameters of the quadrupole interaction as a function of temperature for RPdIn and GdNiIn compounds. The results show that for the compound GdPdIn there might be some Gd-In disorder at high temperature.

Sumário

	Página
1. Introdução	1
2. Compostos Magnéticos com Terras Raras	3
2.1. Magnetismo em Terras Raras	5
2.2. Compostos Intermetálicos RMI _n (R=Gd, Tb, Dy, Ho; M=Ni, Pd) e GdCuIn	10
3. Interações Hiperfinas Eletromagnéticas	15
3.1. Correlação Angular γ - γ	15
3.1.1 Correlação Angular γ - γ não Perturbada	16
3.1.2 Correlação Angular γ - γ Perturbada	17
3.1.3 Interação Magnética	19
3.1.4 Interação Elétrica	21
3.1.5 Interação Elétrica e Magnética Combinada	23
3.1.6 Núcleos de Prova Radioativos	27
3.2. Interações Hiperfinas em Compostos Contendo Elementos Terras Raras	27
3.2.1. Campo Hiperfino Magnético em um Íon Livre	29
3.2.2. Campo Hiperfino Magnético em Metais Magnéticos	29
3.2.3. Campo Hiperfino Elétrico em um Íon Livre	31
3.2.4. Campo Hiperfino Elétrico em Sólidos Metálicos	32
4. Arranjos Experimental e Procedimentos	33
4.1 Preparação da Amostra	33
4.2 Espectrômetro de Correlação Angular gama-gama	34
4.3 Tratamento dos Dados	36
5. Resultados Experimentais	39
5.1 Resultados de caracterização de estrutura através de difração de Raio-X.	39
5.2 Resultados da Análise das Medidas de Correlação Angular γ - γ Perturbada	42
6. Discussão e Análise dos Resultados	60
6.1. Campo Hiperfino Magnético	60
6.1.1. Comportamento Sistemático do Campo Hiperfino Magnético	75
6.2. Gradiente de Campo Elétrico	79
6.2.1. Comportamento Sistemático do Gradiente de Campo Elétrico	84
7. Conclusões	89
Referências Bibliográficas	91

LISTA DE TABELAS

Tabela.....	Pg
1 Propriedades gerais dos lantanídeos	4
2 Propriedades magnéticas dos compostos R _n In (R=Gd, Tb, Dy, Ho; M=Ni, Pd, Cu)	13
3 Parâmetros de rede obtidos pela medida de difração de Raios-X dos compostos estudados neste trabalho comparados com a literatura juntamente com detalhes da preparação das amostras	41
4 Valores dos campos hiperfinos magnéticos saturados para os diversos compostos contendo Gd (em função das pontas de prova ¹¹¹ Cd e ¹⁴⁰ Ce) e suas respectivas temperaturas de transição de fase paramagnética para a fase magnética dadas pela literatura.	65
5 Valores dos campos hiperfinos magnéticos saturados para os diversos compostos contendo Tb (em função das pontas de prova ¹¹¹ Cd e ¹⁴⁰ Ce) e suas respectivas temperaturas de transição de fase paramagnética para a fase magnética dada pela literatura.	70
6 Valores dos campos hiperfinos magnéticos saturados para os diversos compostos contendo Dy (em função das pontas de prova ¹¹¹ Cd e ¹⁴⁰ Ce) e suas respectivas temperaturas de transição de fase paramagnética para a fase magnética dada pela literatura.	73
7 Valores dos campos hiperfinos magnéticos saturados para os diversos compostos contendo Ho (em função das pontas de prova ¹¹¹ Cd e ¹⁴⁰ Ce) e suas respectivas temperaturas de transição de fase paramagnética para a fase magnética dada pela literatura.	76
8 Valores do campo hiperfino saturado B _{hf} (0) e temperatura de transição da fase paramagnética para fase magnética.....	77
9 Valores dos parâmetros hiperfinos ajustados obtidos para no composto de GdNiIn núcleo de prova ¹¹¹ Cd	81
10 Valores da frequência quadrupolar, coeficiente de simetria η e GCE para temperatura de 295 K para os compostos contendo Pd e Ni.....	87

LISTA DE FIGURAS

Figura	Pg
1 Estrutura dos Compostos Intermetálicos RMIn (R=Gd, Tb, Dy, Ho; M=Ni, Pd,) e GdCuIn. (a) Rede de Kagomé; (b) Estrutura do Cristal.....	11
2 Esquema simplificado de decaimento gama em cascata.....	18
3 Núcleo de prova no interior do cristal.....	18
4 Deslocamento do estado intermediário $I=5/2$ devido a um campo hiperfino magnético.....	20
5 Uma visão clássica do efeito Zeeman	20
6 Desdobramento de um estado nuclear causado por um gradiente de campo elétrico em função de η	24
7 Representação gráfica dos campos hiperfino magnético (B) e elétrico (V_{zz}) em uma interação combinada.....	26
8 Esquema de Decaimento Simplificado do ^{111}In	28
9 Esquema de Decaimento Simplificado do ^{140}La	26
10 Esquema simplificado do espectrômetro com quatro detectores	35
11 Interação quadrupolar em Cd metálico com ponta de prova de ^{111}Cd . (a) espectro em tempo, (b) espectro de interação quadrupolar em função do tempo; (c) transformada de Fourier a partir de $R(t)$	38
12 Espectro de difração de Raios-X para o composto GdNiIn	40
13 (a) Espectros de interações hiperfinas para o composto GdNiIn com as pontas de prova ^{140}Ce (esquerda) e ^{111}Cd (direita); (b) transformada de Fourier para os espectros medidos com ^{111}Cd	43
14 Comportamento do campo hiperfino magnético com a temperatura no composto de GdNiIn nos sites do Gd e do In medidos com os respectivos núcleos de prova ^{140}Ce e ^{111}Cd	45
15 Espectros da interação de quadrupolo elétrico para o composto de GdNiIn medidos com ^{111}Cd nas temperaturas indicadas.....	45
16 Espectros de interações hiperfinas para o composto GdPdIn com as pontas de prova ^{140}Ce (acima) e ^{111}Cd (abaixo).....	46
17 Comportamento do campo hiperfino magnético com a temperatura no composto de GdPdIn nos sites do Gd e do In medidos com os respectivos núcleos de prova ^{140}Ce e ^{111}Cd	46

18	Espectros da interação de quadrupolo elétrico para o composto de GdPdIn medidos com ^{111}Cd nas temperaturas indicadas.....	47
19	Espectros de interações hiperfinas para o composto GdCuIn com as pontas de prova ^{140}Ce (esquerda) e ^{111}Cd (direita).....	48
20	Comportamento do campo hiperfino magnético com a temperatura no composto de GdCuIn nos sítos do Gd e do In medidos com os respectivos núcleos de prova ^{140}Ce e ^{111}Cd	48
21	Espectros de interações hiperfinas para o composto TbNiIn com as pontas de prova ^{140}Ce (esquerda) e ^{111}Cd (direita).....	49
22	Comportamento do campo hiperfino magnético com a temperatura no composto de TbNiIn nos sítos do Tb e do In medidos com os respectivos núcleos de prova ^{140}Ce e ^{111}Cd	49
23	Espectros de interações hiperfinas para o composto TbPdIn com as pontas de prova ^{140}Ce (acima) e ^{111}Cd (abaixo).....	51
24	Comportamento do campo hiperfino magnético com a temperatura no composto de TbPdIn nos sítos do Tb e do In medidos com os respectivos núcleos de prova ^{140}Ce e ^{111}Cd	52
25	Espectros da interação de quadrupolo elétrico para o composto de TbPdIn medidos com ^{111}Cd nas temperaturas indicadas.....	52
26	Espectros de interações hiperfinas para o composto DyNiIn com as pontas de prova ^{140}Ce (esquerda) e ^{111}Cd (direita).....	53
27	Comportamento do campo hiperfino magnético com a temperatura no composto de DyNiIn nos sítos do Dy e do In medidos com os respectivos núcleos de prova ^{140}Ce e ^{111}Cd	53
28	Espectros de interações hiperfinas para o composto DyPdIn com as pontas de prova ^{140}Ce (acima) e ^{111}Cd (abaixo).....	54
29	Comportamento do campo hiperfino magnético com a temperatura no composto de DyPdIn nos sítos do Dy e do In medidos com os respectivos núcleos de prova ^{140}Ce e ^{111}Cd	55
30	Espectros da interação de quadrupolo elétrico para o composto de DyPdIn medidos com ^{111}Cd nas temperaturas indicadas.....	55
31	Espectros de interações hiperfinas para o composto HoNiIn com as pontas de prova ^{140}Ce (esquerda) e ^{111}Cd (direita).....	57
32	Comportamento do campo hiperfino magnético com a temperatura no composto de HoNiIn nos sítos do Ho e do In medidos com os respectivos núcleos de prova ^{140}Ce e ^{111}Cd	57

33	Espectros de interações hiperfinas para o composto HoPdIn com as pontas de ^{140}Ce (acima) e ^{111}Cd (abaixo).....	58
34	Comportamento do campo hiperfino magnético com a temperatura no composto de HoPdIn nos sites do Ho e do In medidos com os respectivos núcleos de prova ^{140}Ce e ^{111}Cd	59
35	Espectros da interação de quadrupolo elétrico para o composto de HoPdIn medidos com ^{111}Cd nas temperaturas indicadas.....	59
36	Campos hiperfinos magnéticos, reduzidos $B_{\text{hf}}/B_{\text{hf}}(0)$ para o composto de GdNiIn para as pontas de prova de ^{140}Ce e ^{111}Cd como função da temperatura reduzida T/T_M . A curva tracejada representa a função de Brillouin para $J=7/2$	62
37	Campos hiperfinos magnéticos, reduzidos $B_{\text{hf}}/B_{\text{hf}}(0)$ para o composto de GdPdIn para as pontas de prova de ^{140}Ce e ^{111}Cd como função da temperatura reduzida T/T_M . A curva tracejada representa a função de Brillouin para $J=7/2$	62
38	Campos hiperfinos magnéticos, reduzidos $B_{\text{hf}}/B_{\text{hf}}(0)$ para o composto de GdCuIn para as pontas de prova de ^{140}Ce e ^{111}Cd como função da temperatura reduzida T/T_M . A curva tracejada representa a função de Brillouin para $J=7/2$	64
39	Campo hiperfino magnético saturado em função da temperatura de transição para os compostos intermetálicos que contêm Gd para os núcleos de prova ^{111}Cd (à esquerda) e ^{140}Ce (à direita).....	65
40	Campos hiperfinos magnéticos, reduzidos $B_{\text{hf}}/B_{\text{hf}}(0)$ para o composto de TbNiIn para as pontas de prova de ^{140}Ce e ^{111}Cd como função da temperatura reduzida T/T_C . A curva tracejada representa a função de Brillouin para $J=6$	68
41	Campos hiperfinos magnéticos, reduzidos $B_{\text{hf}}/B_{\text{hf}}(0)$ para o composto de TbPdIn para as pontas de prova de ^{140}Ce e ^{111}Cd como função da temperatura reduzida T/T_C . A curva tracejada representa a função de Brillouin para $J=6$	68
42	Campo hiperfino magnético saturado em função da temperatura de transição para os compostos intermetálicos que contêm Td para os núcleos de prova ^{111}Cd (à esquerda) e ^{140}Ce (à direita).....	70
43	Campos hiperfinos magnéticos, reduzidos $B_{\text{hf}}/B_{\text{hf}}(0)$ para o composto de DyNiIn para as pontas de prova de ^{140}Ce e ^{111}Cd como função da temperatura reduzida T/T_C . A curva tracejada representa a função de Brillouin para $J=5/2$	71
44	Campos hiperfinos magnéticos, reduzidos $B_{\text{hf}}/B_{\text{hf}}(0)$ para o composto de DyPdIn para as pontas de prova de ^{140}Ce e ^{111}Cd como função da temperatura reduzida T/T_C . A curva tracejada representa a função de Brillouin para $J=5/2$	71
45	Campo hiperfino magnético saturado em função da temperatura de transição para os compostos intermetálicos que contêm Dy para os núcleos de prova ^{111}Cd (à esquerda) e ^{140}Ce (à direita).....	73

- 46 Campos hiperfinos magnéticos, reduzidos $B_{hf}/B_{hf}(0)$ para o composto de HoNiIn para as pontas de prova de ^{140}Ce e ^{111}Cd como função da temperatura reduzida T/T_C . A curva tracejada representa a função de Brillouin para $J=2$ 74
- 47 Campos hiperfinos magnéticos, reduzidos $B_{hf}/B_{hf}(0)$ para o composto de HoPdIn para as pontas de prova de ^{140}Ce e ^{111}Cd como função da temperatura reduzida T/T_C . A curva tracejada representa a função de Brillouin para $J=2$ 74
- 48 Campo hiperfino magnético saturado em função da temperatura de transição para os compostos intermetálicos que contêm Ho para os núcleos de prova ^{111}Cd (à esquerda) e ^{140}Ce (à direita)..... 76
- 49 Valores absolutos do B_{hf} atuando sobre a ponta de prova RMIn em função da projeção do spin 4f..... 78
- 50 Parâmetros hiperfinos no composto GdNiIn com o núcleo de prova ^{111}Cd à temperatura acima da temperatura de transição magnética..... 81
- 51 Comportamento da frequência do momento de quadrupolo elétrico em função da temperatura para o composto de GdPdIn com o núcleo de prova ^{111}Cd 83
- 52 Comportamento da fração de ocupação do núcleo de prova ^{111}Cd nos sítios do In e Gd função da temperatura 83
- 53 Parâmetros hiperfinos no composto TbPdIn com o núcleo de prova ^{111}Cd à temperatura acima da temperatura de transição magnética 85
- 54 Parâmetros hiperfinos no composto DyPdIn com o núcleo de prova ^{111}Cd à temperatura acima da temperatura de transição magnética..... 86
- 55 Parâmetros hiperfinos no composto HoPdIn com o núcleo de prova ^{111}Cd à temperatura acima da temperatura de transição magnética..... 86

1. Introdução.

Interações hiperfinas são aquelas que ocorrem entre os momentos nucleares e os campos eletromagnéticos originados da densidade de cargas em torno do núcleo. A Correlação Angular γ - γ Perturbada consiste na observação da perturbação do estado intermediário de um núcleo radioativo que decai em cascata, pelas interações hiperfinas, a partir da detecção das radiações gama emitidas. Se o núcleo ocupar um sítio cristalino é possível obter informações locais da estrutura do material e da distribuição de cargas à sua volta. Estas informações são de ordem microscópica e possibilitam os estudos dos campos hiperfinos locais e da simetria cristalina em torno do sítio.

O Laboratório de Interações Hiperfinas (LIH) do IPEN trabalha com a técnica de correlação angular perturbada há mais de 20 anos realizando investigações em diversos compostos estudando as interações hiperfinas tanto elétricas como magnéticas. Alguns trabalhos, nos últimos anos, vêm analisando compostos intermetálicos contendo elementos terras raras, que, de maneira geral, são os responsáveis pelo magnetismo nestes compostos. Outra linha que vem sendo implantada neste laboratório é a utilização do núcleo de ^{140}Ce para investigações de campos hiperfinos magnéticos.

A investigação dos campos magnéticos locais via interações hiperfinas em compostos intermetálicos tem sido fundamental para o entendimento dos mecanismos de acoplamento magnético entre os íons magnéticos do composto, bem como para compreender a origem dos diversos comportamentos magnéticos apresentados por diferentes compostos. Existe um número razoável de trabalhos sobre o estudo de campos hiperfinos em compostos intermetálicos binários de terras raras, os quais foram investigados por diversas técnicas e mostram que há dois principais mecanismos de acoplamento magnético: polarização de elétrons de condução (CEP) cujo comportamento pode ser explicado pelo modelo RKKY e interação direta d - d dos elétrons $5d$ dos íons das terras raras.

Poucos estudos, porém, sobre campos locais foram realizados com compostos ternários onde um dos elementos é do grupo das terras raras. O presente trabalho realizou uma investigação sistemática em uma família de compostos ternários do tipo RMIn ($\text{R}=\text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$; $\text{M}=\text{Ni}, \text{Pd}$) e GdCuIn . No presente estudo, a técnica de correlação angular gama-gama perturbada foi utilizada para realizar medidas do campo hiperfino magnético B_{hf} em dois sítios destes compostos. Para as medidas no sítio da terra rara foi usada a ponta de prova

^{140}Ce e no sítio do In a ponta de prova ^{111}Cd . Desta forma, se o mecanismo de acoplamento magnético for via CEP, espera-se valores bastante diferentes do B_{hf} para estes sítios, como de fato foi verificado neste trabalho.

De acordo com o exposto, o motivo deste trabalho é estudar o comportamento do campo hiperfino magnético nos sítios do composto intermetálicos ternário, e verificar o desempenho do núcleo de prova ^{140}Ce , para investigação magnética, contribuindo, desta forma, com o melhor conhecimento dos fenômenos magnéticos nos diferentes sítios destes compostos. Durante o desenvolvimento do trabalho, foram feitas publicações que destacaram os resultados iniciais desta pesquisa⁽¹⁻⁴⁾.

Desta forma o objetivo do trabalho é a investigação sistemática dos campos hiperfinos magnéticos nos compostos ternários com os elementos terras raras pesados, pela técnica de correlação angular γ - γ perturbada usando como núcleos de prova ^{140}Ce e ^{111}Cd .

Além disto, foi investigado o comportamento com a temperatura do gradiente de campo elétrico das amostras contendo Pd para o núcleo de prova ^{111}Cd

Os resultados desta investigação estão apresentados nos seis capítulos que se seguem. No capítulo 2 são apresentadas as propriedades das terras raras, histórico do magnetismo nestes elementos, caracterização dos compostos RMIIn e levantamento bibliográfico. O capítulo 3 dedica-se à teoria das interações hiperfinas, correlação angular γ - γ perturbada e finaliza com a fundamentação teórica das interações hiperfinas na matéria condensada, destacando-se os elementos terras raras. Já o capítulo 4 apresenta o arranjo experimental utilizado neste trabalho e nos capítulos 5 e 6 os resultados, discussão e análise. Finalmente no capítulo 7 são apresentadas as conclusões.

2. Compostos Magnéticos com Terras Raras

Os elementos químicos chamados terras raras, que compreendem o Sc (escândio $Z=21$), Y (ítrio $Z=39$) e os lantanídeos, elementos de transição interna do período 6 e bloco f da tabela periódica: La (lantânio), Ce (cério), Pr (praseodímio), Nd (neodímio), Pm (promécio), Sm (samário), Eu (európio), **Gd (gadolínio)**, **Tb (térbio)**, **Dy (disprósio)**, **Ho (hólmio)**, Er (érbio), Tm (túlio), Yb (itérbio) e Lu (lutécio), possuem, apesar desta denominação, abundância na natureza maior que a prata (0,07 ppm (parte por milhão)) e o bismuto (0,008 ppm)^(5,6). Com exceção do promécio, produzido artificialmente, os outros lantanídeos, como são chamados, constituem um teor na crosta terrestre que varia de 0,5 ppm (túlio) a 46,1 ppm (cério)⁵.

As propriedades físicas e químicas dos lantanídeos são bem semelhantes devido à configuração eletrônica. Nestas condições, como pode ser visto na Tabela-1, todos os átomos neutros possuem a configuração $[Xe]4f^n5d^m6s^2$ ($n=0,1,2,\dots,14$; $m=0,1$) onde [Xe] representa a configuração eletrônica do xenônio ($1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^64d^{10}5s^25p^6$). Em geral, estes elementos são trivalentes sendo que os elétrons *f* são blindados pelos orbitais preenchidos $5s^25p^6$ e, portanto não participam das ligações químicas. Entretanto, quando o íon se encontra em um sólido um elétron *f* é promovido para a subcamada 5d convertendo-se em um elétron de valência. No estado de oxidação +3 a configuração eletrônica passa a ser $[Xe]4f^n5d^06s^0$ e, portanto os elétrons do orbital f, ainda blindados pelas subcamadas $5s^2$ e $5p^6$, não participam nas ligações químicas, mas desempenham um papel importante nas propriedades ópticas e magnéticas⁷.

Outra característica importante relacionada aos elétrons *f* é a contração lantanídea que promove um efeito de redução no tamanho atômico em relação ao aumento do número atômico atribuindo uma variação das propriedades químicas destes elementos permitindo, conseqüentemente, a sua aplicação como traçadores e catalisadores químicos. Esta contração lantanídea deve-se à ineficiência da blindagem coulombiana realizada pelos elétrons *4f*. Algumas outras características: são bons condutores de calor e eletricidade, possuem brilho metálico, possuem pontos de fusão e ebulição altos, transformam-se facilmente em íons positivos, são muito reativos, perdem o brilho quando expostos ao ar, formam o óxido correspondente quando calcinados na presença de oxigênio.

Tabela 1 - Propriedades gerais dos lantanídeos

Elemento	Nome	Número Atômico	Configuração eletrônica[Xe]	Valência	Estrutura Cristalina
La	Lantânio	57	$5d^1 6s^2$	3	Hexagonal
Ce	Cério	58	$4f^2 6s^2$	3,4	Cúbica de face centrada
Pr	Praseodímio	59	$4f^3 6s^2$	3	Hexagonal
Nd	Neodímio	60	$4f^4 6s^2$	2,3	Hexagonal
Pm	Promécio	61	$4f^5 6s^2$	3	Hexagonal
Sm	Samário	62	$4f^6 6s^2$	3	Romboédrica
Eu	Európio	63	$4f^7 6s^2$	3	Cúbica de corpo centrado
Gd	Gadolínio	64	$4f^7 5d^1 6s^2$	3	Hexagonal
Tb	Térbio	65	$4f^9 6s^2$	4	Hexagonal
Dy	Disprósio	66	$4f^{10} 6s^2$	3	Hexagonal
Ho	Hólmio	67	$4f^{11} 6s^2$	3	Hexagonal
Er	Érbio	68	$4f^{12} 6s^2$	3	Hexagonal
Tm	Túlio	69	$4f^{13} 6s^2$	3	Hexagonal
Yb	Itérbio	70	$4f^{14} 6s^2$	3	Cúbica de face centrada
Lu	Lutécio	71	$4f^{14} 5d^1 6s^2$	3	Hexagonal

Algumas destas propriedades são importantes tanto para a preparação da amostra como para medida e análise realizadas neste trabalho, visto que a estrutura cristalina dependerá, basicamente, do elemento terra rara utilizado para sua preparação, assim como as propriedades magnéticas do composto.

2.1. Magnetismo em Terras Raras

A origem do magnetismo nos lantanídeos vem da subcamada não preenchida $4f$.

Os estudos das propriedades magnéticas destes elementos iniciaram em 1930 com a descoberta do ferromagnetismo no Gd a partir das investigações do paramagnetismo nos íons terras raras pesados. Um melhor entendimento relativo a este assunto ocorreu duas décadas depois devido ao avanço no desenvolvimento das técnicas experimentais utilizando-se feixe de nêutrons térmicos.

Neste sentido, será explanado um breve histórico (baseado na referência 8*) a respeito do magnetismo nestes elementos e, concluindo, será feita uma breve discussão que sugere um estudo mais aprofundado nos compostos com estes elementos.

A teoria quântica do magnetismo foi iniciada em 1932⁹, onde se calculou a susceptibilidade magnética para íons terras raras isolados. Ainda na década de 30 iniciou-se os estudos do ferromagnetismo no Gd e determinou-se a temperatura de Curie nos elementos terras raras pesados.

Na década de 50, detectaram-se anomalias de origem magnética e capacidade térmica nas terras raras leves, mostrando-se também que o Ce sofre uma transição de fase γ - α quando submetido a variações de temperatura ou pressão, efeito atribuído à transferência dos elétrons $4f$ para a banda de condução. Outros resultados importantes foram à constatação de picos magnéticos extras verificados em medidas de difração de nêutrons nas amostras policristalinas. Iniciou-se, também nesta época, os estudos teóricos básicos sobre o magnetismo nas terras raras. Em 1951 sugeriu-se a mudança dos momentos localizados a partir do acoplamento indireto dos elétrons de condução do meio. Em 1954 Ruderman e Kittel¹⁰ quantificaram este acoplamento entre os momentos nucleares e os elétrons livres de um gás e Kasuya¹¹ e Yosida¹², 1956 e 1957 respectivamente, estenderam este tratamento para os momentos eletrônicos localizados. Este modelo passou a se chamar RKKY (Ruderman,

* Todos os autores e trabalhos mencionados nesta secção que não possuem chamada de referência são devidamente citados na referência 8.

Kittel, Kasuya e Yosida). Outros trabalhos teóricos importantes foram o de Stevens, método dos operadores equivalentes, Mason, efeito magnetostático e Zener mostrou a dependência da anisotropia magnética com a temperatura.

O período clássico do magnetismo nas terras raras foi iniciado em medidas de magnetização nos monocristais de Dy em 1957 com os estudos das propriedades dos elementos terras raras pesados.

Já na década de 60 alguns desenvolvimentos teóricos mostraram que a estrutura helicoidal do Dy e as estruturas das curvas de magnetização indicam a importância dos efeitos magnetoelásticos na indução da transição para a fase ferromagnética. Nesta mesma época, interpretou-se com sucesso a magnetização do Dy na fase ferromagnética calculando o espectro “spin-wave” de um ímã anisotrópico, mostrando a necessidade da aplicação de uma energia finita para gerar excitação de comprimento de onda longo. Elliott concluiu em 1961 que a estrutura magnética dos elementos terras raras pesadas dependem da temperatura. Em contrapartida outros trabalhos mostraram que há um leque de estruturas entre helicoidal e a ferromagnética. Nesta mesma época, uma série de outras propriedades também foram elucidadas. Com a possibilidade da separação isotópica, realizou-se medidas de “spin-wave” sobre os elementos Gd e Er. Ainda nesta década iniciaram-se pesquisas em com metais terras raras leves como Nd, Pr, onde se verificou, experimentalmente, o ordenamento antiferromagnético ou o não ordenamento magnético para o Pr policristalino.

Na década de 70 a dúvida sobre o Pr foi sanada em investigações de excitação do campo cristalino e excitação magnética, propondo-se um esquema de nível de campo cristalino aceito até hoje. Ainda nesta década, com a preocupação de se compreender o comportamento destes elementos em compostos iniciou-se a era moderna com estudos de interações magnéticas em sistemas contendo Tb utilizando-se a técnica de espalhamento inelástico de nêutrons. Já sistemas com o Pr foram investigados em medidas de interações hiperfinas, sugerindo-se, neste caso, duas interpretações: ordenamento antiferromagnético quando o sistema sofre um stress, ou resfriamento a 40 mK e ordenamento magnético a muito baixas temperaturas devido ao calor específico. Esta controvérsia foi sanada em medidas de difração de nêutrons propondo o ordenamento magnético.

Nas décadas de 70 e 80 o efeito Haas-van Alphen (dHvA) no Gd, elucidou a superfície de Fermi, sendo considerada satisfatória para o cálculo da superfície de banda que descreve os elétrons de condução, dando extensa informação das interações com os elétrons da camada *4f*. O mesmo cálculo de estrutura de banda foi utilizado para o Ce. Ainda para este

elemento foram realizadas medidas de dHvA, no estudo do composto CeSn_3 . Experimentos de foto emissão exploraram a estrutura eletrônica do Ce com precisão, trabalho que refletiu grande interesse referente à camada incompleta $4f$, sugerindo uma série de fenômenos relacionados aos materiais férmions pesados.

De 1990 para cá, mais de uma centena de trabalhos envolvendo diversas técnicas vêm estudando o magnetismo nas terras-raras e seus compostos

Nos elementos de terras raras, a camada $4f$ incompleta, continuamente preenchida do La até o Lu, é responsável pelas propriedades magnéticas nos íons de terras raras. Com exceção do Ce, Eu e Yb, todos os elementos terras raras possuem estado trivalente. A possibilidade de ocorrer outras valências nestes três íons vem da regra geral da mecânica quântica que estabelece que camadas vazias, completamente cheias e semi-preenchidas são preferíveis energeticamente.

O spin, o momento angular orbital e o momento angular total dos íons de terras raras são determinados pelas regras de Hund. Para os íons livres R^{3+} , o momento magnético é igual a $g_J \mu_B \sqrt{J(J+1)}$ no estado paramagnético e a $g_J \mu_B$ no estado ordenado (onde g_J é o fator-g de Landé e μ_B o magneton de Bohr). As propriedades magnéticas dos íons de terras raras são descritas pela Hamiltoniana,

$$H = H_C + H_{exc} + H_{cf} + H_{ms} + H_{ext}$$

na qual, pela ordem, os termos representam a interação Coulombiana, as interações de troca, o efeito do campo elétrico cristalino, o efeito de magnetostrição e o efeito Zeeman provocado por um campo externo. Os resultados experimentais indicam que os termos H_{exc} e H_{cf} são dominantes na descrição das propriedades magnéticas de íons R em um cristal.

Interações de troca

A energia do acoplamento magnético entre dois momentos localizados i e j é proporcional ao produto escalar de seus spins, $\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$. No caso dos elementos de terras raras dois mecanismos de interação indireta entre os momentos magnéticos $4f$ foram propostos. No primeiro deles, chamado de RKKY, o acoplamento ocorre via polarização de spin dos elétrons s de condução. No segundo mecanismo, o acoplamento ocorre por meio da polarização de spin dos elétrons $5d$ (muito menos localizados).

Em 1954, Ruderman e Kittel¹⁰ introduziram a forma básica da interação indireta entre os momentos localizados para descrever as interações hiperfinas entre momentos nucleares. Em 1956, Kasuya¹¹ e Yosida¹² em 1957 aplicaram esta descrição para explicar a interação de troca entre os momentos localizados. A polarização de spin dos momentos localizados se dá por meio de interações de troca

$$H = -2J_{sf} \vec{s} \cdot \vec{S}$$

na qual s representa o spin dos elétrons de condução, S o spin do íon de terra rara localizado e J_{sf} a integral de troca.

A polarização de spin dos elétrons de condução interage com o momento de spin localizado em um íon de terra rara próximo a uma distância r_{ij} do centro de espalhamento. A energia de troca total da interação indireta entre dois íons magnéticos i e j vizinhos é:

$$E = \frac{18\pi m^2}{E_F} J_{sf}^2 \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j F(2k_F r_{ij})$$

Substituindo esta energia na expressão do campo molecular para T_C (temperatura de Curie) em um material ferromagnético, obtém-se

$$T_C = -\frac{3\pi m^2}{k_B E_F} J_{sf}^2 (g_J - 1)^2 J(J+1) \sum_{i \neq 0} F(2k_F r_{0i})$$

na qual $F(x) = (x \cos x - \sin x)/x^3$ é a função oscilatória RKKY. T_C é proporcional ao campo molecular no íon central 0 como resultado da interação com todos os íons magnéticos vizinhos i a uma distância r_{0i} , e a soma é válida quando todos os íons magnéticos são cristalograficamente idênticos. No caso de materiais antiferromagnéticos, pode haver vários tipos de arranjo de spins representados por um vetor de propagação $\vec{k} \neq 0$. A estrutura estável é aquela para a qual a energia do sistema é mínima, o que resulta em¹³

$$T_N = \frac{3\pi m^2}{k_B E_F} J_{sf}^2 (g_J - 1)^2 J(J+1) \sum_{i \neq 0} F(2k_F r_{0i}) \cos(\vec{k}_0 \cdot \vec{r}_{0i})$$

Uma vez que J é um bom número quântico para descrever momentos magnéticos localizados, de Gennes¹⁴ propôs que a projeção de spin sobre J deve governar a interação magnética, o que leva a uma substituição de S por $(g_J - 1)J$ na teoria do magnetismo.

Portanto, na teoria RKKY, para compostos isoestruturais de terras raras, as temperaturas de ordenamento são esperadas variarem linearmente com $(g_J - 1)^2 J(J+1)$.

Campbell¹⁵ propôs um modelo diferente para explicar o acoplamento entre os momentos $4f$ localizados, no qual os elétrons $5d$ dos íons das terras raras têm um papel importante. Estes elétrons $5d$ são muito menos localizados que os elétrons $4f$ e, portanto, pode ocorrer um “overlap” entre funções de onda $5d$ de íons de terras raras vizinhos. Em compostos com uma concentração suficientemente alta de terras raras, espera-se, portanto, uma interação direta $d-d$. Este modelo oferece uma forma alternativa de interação por meio de uma troca positiva $f-d$ combinada com uma interação positiva direta $d-d$, resultando numa interação entre momentos $4f$ sempre ferromagnética. Em contraste com a teoria RKKY, esta interação é de curto alcance e trata elétrons d e s separadamente.

Outro fator que pode influenciar no magnetismo em materiais com terras raras é a interação dos elétrons $4f$ com as cargas elétricas dos íons vizinhos. Cada íon de terra rara dentro de um cristal está submetido a um potencial eletrostático não homogêneo produzido pelas cargas elétricas dos íons ao seu redor e pelos elétrons de condução no caso de metais. Esta contribuição pode ser dividida em uma contribuição de um íon, que corresponde ao termo do campo elétrico cristalino (CEF) e à contribuição de dois íons que leva em conta interações dipolares e multipolares entre os íons magnéticos.

A interação do CEF com os momentos de multipolo dos átomos das terras raras é descrito pela Hamiltoniana:

$$H_{CEF} = \sum_{n=0}^{n'} \sum_{m=-n}^{+n} B_n^m O_n^m(J)$$

com n' sendo o valor máximo de n para o átomo da terra rara considerado, B_n^m são os parâmetros de intensidade do campo cristalino e $O_n^m(J)$ representa funções polinomiais dos operadores de momento angular J_z, J^2, J_x, J_y . Para uma simetria particular do cristal, a Hamiltoniana pode ser reduzida:

- simetria cúbica com z na direção (001): $H_{CEF} = B_4(O_4^0 + 5O_4^4) + B_6(O_6^0 - 21O_6^4)$
- simetria tetragonal ($4/mmm$): $H_{CEF} = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_4^4 O_4^4 + B_6^0 O_6^0 + B_6^4 O_6^4$
- simetria hexagonal ($\bar{3}m$): $H_{CEF} = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_4^3 O_4^3$

A energia de desdobramento do estado fundamental $|J, M\rangle$ pelo campo cristalino depende tanto do íon de terra rara quanto da estrutura cristalina do composto. Esta energia é tipicamente da ordem de algumas centenas de Kelvins, e portanto, é uma contribuição importante no magnetismo destes materiais.

Os compostos intermetálicos onde um dos componentes é um elemento do grupo das terras raras e o outro um metal de transição, formam um sistema magnético muito interessante onde pode ocorrer a interação entre os momentos magnéticos localizados nos íons da terra rara e os elétrons *d* itinerantes dos elementos de transição. Neste sentido, estudos mais detalhados tanto teóricos como experimentais vêm sendo realizados no sentido de se compreender melhor o ordenamento magnético em compostos binários e ternários⁽¹⁶⁻²⁰⁾. Existe uma compilação das propriedades magnéticas em diversos compostos ternários na referências 31.

Mais detalhes relacionados a estes elementos e seus compostos serão destacados no decorrer deste trabalho visto que o objetivo é o estudo da interação hiperfina nos compostos contendo Gd, Tb, Dy e Ho.

2.2. Compostos Intermetálicos RMIn (R=Gd, Tb, Dy, Ho; M=Ni, Pd, Cu)

Os compostos intermetálicos ternários são sistemas que apresentam comportamentos magnéticos diversos e, muitas vezes complexos. Os compostos do tipo *RMX* (*R* = terra rara, *M* = metal de transição *d*, *X* = metal *sp*), formam várias séries de compostos com diferentes tipos de estruturas. Uma destas séries é formada por compostos que cristalizam na estrutura do tipo ZrNiAl, estrutura hexagonal com grupo espacial $P\bar{6}2m$, que apresentam uma variedade de estruturas magnéticas²¹. Nesta estrutura os átomos magnéticos de terra rara estão empilhados em camadas *R-M* (figura 1a) separadas por camadas não magnéticas *M-X*. Os átomos *R* ocupam posições 3(g): $(x, 0, \frac{1}{2})$; $(0, x, \frac{1}{2})$; $(\bar{x}, \bar{x}, \frac{1}{2})$ e formam uma estrutura triangular que é uma rede de Kagomé deformada (triângulos equiláteros). Três íons *R* estão juntos em cada um de seus ápices para formar hexágonos deformados (Figura 1b). Uma das características desta formação é a frustração das interações magnéticas se os momentos magnéticos dos íons *R* se acoplam antiferromagneticamente. Entre estes compostos, apenas as propriedades magnéticas da série RNiAl foi bem estudada⁽²¹⁻²⁷⁾.

O ordenamento magnético dos compostos RNiIn, RPdIn e RCuIn foram pouco estudados. Os Compostos RNiIn e RPdIn ordenam-se ferromagneticamente. Destes compostos, o GdNiIn foi o mais estudado.

Merlo et al²⁸ verificaram o ordenamento magnético do GdNiIn a 94 K através de medida de magnetização. Efeito confirmado por Canepa et al²⁹ em medidas de propriedades magnetocalóricas à temperatura de 96 K. Os resultados das medidas magnéticas AC e DC

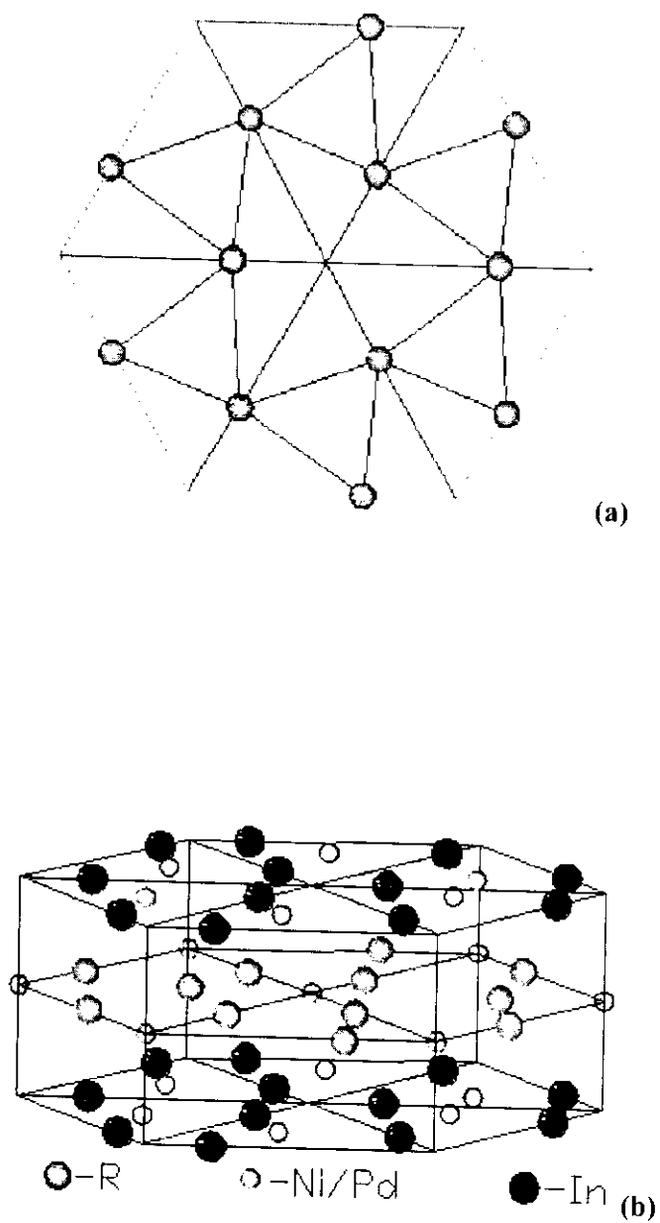


Figura 1 - Estrutura dos Compostos Intermetálicos RMI_n ($R=Gd, Tb, Dy, Ho$; $M=Ni, Pd$) e $GdCuIn$. (a) Rede de Kagomé; (b) Estrutura do Cristal.

feitas por Tyvanchuk et al³⁰, mostraram um comportamento anômalo na curva de susceptibilidade magnética em função da temperatura a aproximadamente 80 K. Desta forma, Tyvanchuk atribuiu este comportamento ao fato dos compostos RNiIn serem bons condutores de eletricidade e que a grande distância interatômica entre os átomos R favorece o ordenamento magnético causado pela interação via elétrons de condução descrita pelo modelo RKKY.

Tyvanchuk et al³⁰ estudaram também outros compostos de interesse neste trabalho como TbNiIn, DyNiIn e HoNiIn obtendo os ordenamento ferromagnético a temperaturas de 70 K, 30 K e 20 K respectivamente.

O trabalho de Balanda et al³¹, estudou as propriedades magnéticas dos compostos RPdIn (R=Gd, Tb, Dy, Ho). Neste trabalho o composto de GdPdIn apresentou um ordenamento ferromagnético a $T_c=102$ K, os outros compostos apresentaram um arranjo ferrimagnético complexo, concordando com medidas anteriores para TbPdIn e DyPdIn³². Medidas de difração de nêutrons mostraram que a estrutura magnética do TbPdIn não foi colinear ao vetor de onda $\mathbf{k}=(0,0,0)$, sendo o momento magnético do Tb no plano basal. Para o DyPdIn foram definidas duas fases magnéticas^(32,33): fase de alta temperatura, $T_c=15$ K $< T < 31$ K com o alinhamento do momento magnético do Dy ao longo do eixo c e a fase de baixa temperatura $T < 15$ K. No composto HoPdIn Gondek et al³⁴, em medidas de difração de nêutron, observaram um ordenamento ferromagnético a 22 K, sendo a orientação do momento magnético paralelo ao eixo c .

Apenas um único trabalho de interação hiperfina foi realizado para compostos contendo Gd onde os compostos de GdNiIn, GdPdIn e GdCuIn foram estudados e os campos hiperfinos efetivos foram determinados³⁵.

Alguns parâmetros importantes, teóricos ou experimentais, relacionados com o magnetismo nos compostos em estudo neste trabalho, estão sumarizados na tabela 2.

Como se pode observar, a complexidade das interações nas terras raras favorecem suas aplicações em todas as áreas da tecnologia além de serem materiais de grande interesse estratégico. Da mesma forma, seus compostos ampliam tanto a possibilidade de aplicação nestas diversas áreas como no desenvolvimento de materiais nas novas tecnologias que vêm surgindo no mercado. Entretanto, ainda se conhece muito pouco a respeito das interações destes compostos, o que é de importância fundamental para suas aplicações. Verificamos ainda que os trabalhos científicos relacionados são na sua maioria macroscópicos. Neste

Tabela 2 – Propriedades magnéticas dos compostos RMIIn (R=Gd, Tb, Dy, Ho; M=Ni, Pd, Cu)

RMIIn	T _c (K)	$\mu_{\text{eff}}(\mu_B)$		g _J	J
		teórico	experimental		
GdNiIn	96 ^A	7,94	7,7 ^A	7,0	7/2
GdPdIn	102 ^B		12,0 ^B		
GdCuIn	20 ^C		7,9 ^C		
TbNiIn	70 ^A	9,72	9,5 ^A	9,0	6
TbPdIn	70 ^B		10,4 ^B		
DyNiIn	30 ^A	10,65	10,7 ^A	10,0	5/2
DyPdIn	34 ^B		11,0 ^B		
HoNiIn	20 ^A	10,61	10,7 ^A	9,0	2
HoPdIn	25 ^B		10,8 ^B		

A - Referência 30

B - Referência 31

C - Referência 35

sentido, é importante que se faça estudos mais detalhados para averiguar a origem destas interações, o que justifica o uso da técnica de correlação angular perturbada.

3. Interações Hiperfinas Eletromagnéticas

A interação dos momentos nucleares com campos elétricos e magnéticos, tais como produzidos em um sólido pelas cargas e correntes eletrônicas e iônicas em redor do núcleo, é chamada de interação hiperfina. Esta interação foi descoberta na espectroscopia atômica e seus efeitos nos espectros atômicos foram extensivamente estudados. Estas interações também são sensíveis aos núcleos tornando possível estudo dos campos internos em sólidos e permitindo medidas de propriedades nucleares. As técnicas que permitem o estudo destas interações são: Efeito Mössbauer (EM), Ressonância Magnética Nuclear (RMN), Orientação Nuclear (ON) e Correlação Angular gama-gama Perturbada (CAP).

O objetivo deste trabalho é o estudo das interações hiperfinas em compostos intermetálicos, que contém elementos de terras raras, através da técnica de CAP. Neste capítulo será detalhada a técnica de Correlação Angular gama-gama Perturbada e serão descritos alguns aspectos teóricos de interações hiperfinas.

3.1 Correlação Angular γ - γ

À existência da correlação angular entre duas radiações gama emitidas, por um núcleo, em cascata foi apontada por Dunworth³⁶ em 1940. A primeira descrição teórica sobre este fenômeno foi publicada por Hamilton³⁷ em 1940. A possibilidade de perturbações extranucleares na correlação angular gama-gama foi sugerida inicialmente por Goertzel³⁸ em 1946, e foi estendida por Alder^{39,40} que investigou o efeito do campo magnético externo aplicado. A teoria da correlação angular gama-gama perturbada (CAP) foi aperfeiçoada por muitos autores entre eles Abragan e Pound⁴¹, Frauenfelder e Steffen⁴² e hoje é bem conhecida. O trabalho experimental pioneiro da correlação angular perturbada foi realizado em 1951 por Frauenfelder^{43,44}. Nas últimas décadas houve muitos avanços nos estudos utilizando a técnica CAP tendo aplicações na química, física nuclear, física do estado sólido e outras áreas. A teoria de CAP hoje é bem conhecida, os arranjos experimentais e equipamentos para medidas são bem desenvolvidos. Neste capítulo descreveremos os princípios básico da correlação angular gama-gama não-perturbada e perturbada.

3.1.1 Correlação Angular γ - γ não Perturbada

É bem conhecido que a probabilidade de emissão de um fóton, em determinada direção, depende, em geral, do ângulo entre o eixo do spin do núcleo emissor e da direção de emissão da radiação gama. Esta probabilidade, portanto, depende diretamente da orientação do spin do estado excitado do núcleo emissor. Assim, o padrão da radiação emitida dos núcleos de uma amostra radioativa, onde os spins desses núcleos estão dispostos aleatoriamente no espaço, é isotrópica. Uma emissão anisotrópica pode ser observada somente se os spins dos núcleos forem orientados na mesma direção. Esta situação pode ser conseguida, por exemplo, se colocarmos a amostra radiativa a temperaturas próximas do zero absoluto e a submetemos a um campo magnético intenso ou um gradiente de campo elétrico onde a direção do campo define o eixo de quantização. Uma outra maneira de obter um padrão de distribuição anisotrópica é quando se utiliza estados excitados de núcleos que decaem por meio da emissão de duas radiações gama sucessivas γ_1 - γ_2 (cascata gama) passando por um nível intermediário como mostrado na figura 2. Se o primeiro raio-gama γ_1 for observado numa determinada direção então um conjunto de núcleos com spins no estado intermediário estão orientados na mesma direção. A distribuição angular da segunda radiação γ_2 emitida por este conjunto, chamada correlação angular gama-gama, pode ser anisotrópica⁴⁵. A condição necessária para esta observação requer que a orientação do spin no estado intermediário permaneça inalterada até a emissão da segunda radiação. Esta condição é geralmente satisfeita se a vida média do estado intermediário seja muito pequena (~ 10 ps) ou amostra radioativa seja não magnética e com estrutura cristalina cúbica evitando assim as interações hiperfinas. A correlação angular gama-gama nestas condições é chamada não perturbada. É importante mencionar que a correlação angular não se restringe unicamente às transições gamas em cascata, mas também entre partícula que pode ser beta ou alfa e a radiação gama.

Experimentalmente (figura 2) 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 um outro detector 2, formando um ângulo θ com a direção \vec{k}_1 . Para garantir que cada fóton γ_2 , observado pelo detector 2, corresponda ao emitido pelo mesmo núcleo que emitiu γ_1 , é feita uma coincidência entre os pulsos dos detectores 1 e 2. Nesta situação o importante é determinar a probabilidade relativa $W(\theta)d\Omega$ de que γ_2 seja emitida na direção \vec{k}_2 , dentro de um ângulo sólido $d\Omega$ 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:

$$W(\theta) = \sum_k A_{kk} P_k(\cos\theta) \quad (1)$$

onde k é par e $0 < k < \min(2I_1, 2L_1, 2L_2)$, com L_1 e L_2 sendo respectivamente os momentos angulares de γ_1 e γ_2 , $P_k(\cos\theta)$ é o polinômio de Legendre de ordem k e A_{kk} são os coeficientes de correlação angular gama-gama.

Usualmente somente dois coeficientes são suficientes para descrever a função correlação angular e, além disso, costuma-se normalizar a expressão em relação a A_{00} , obtendo-se:

$$W(\theta) = 1 + A_{22}P_2(\cos\theta) + A_{44}P_4(\cos\theta) \quad (2)$$

3.1.2 Correlação Angular γ - γ Perturbada

Caso o núcleo emissor da cascata gama faça parte de um sólido com rede cristalina (figura 3) a correlação angular gama-gama pode alterar devido a interação entre momentos nucleares do estado intermediário da cascata gama e os campos eletromagnéticos externos devido a distribuição de cargas e spin eletrônico no sólido. A interação eletromagnética provoca o desdobramento do estado intermediário em sub-níveis pela remoção parcial ou completa da degenerescência e ao mesmo tempo induz transições entre esses níveis. Conseqüentemente a variação da população dos sub-níveis altera a distribuição angular da radiação gama emitida. Classicamente, as interações eletromagnéticas provocam precessão do spin nuclear mudando a sua direção durante o período em que o núcleo permanece no estado intermediário e, como conseqüência, altera da correlação angular. A influência dos campos extranucleares sobre a correlação angular depende da magnitude e duração da interação. A evolução temporal da mudança da correlação angular pode ser estudada através de sua medida diferencial em tempo. A função correlação angular perturbada que depende do tempo de permanência do núcleo no estado intermediário da cascata desta forma pode ser escrita como:

$$W(\theta, t) = \sum_k G_{kk}(t) A_{kk} P_k(\cos\theta) \quad (3)$$

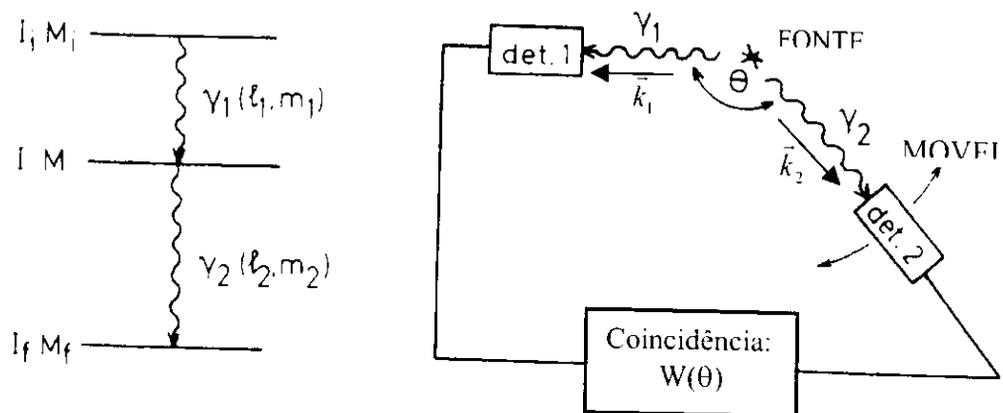


Figura 2: Esquema simplificado de decaimento gama em cascata

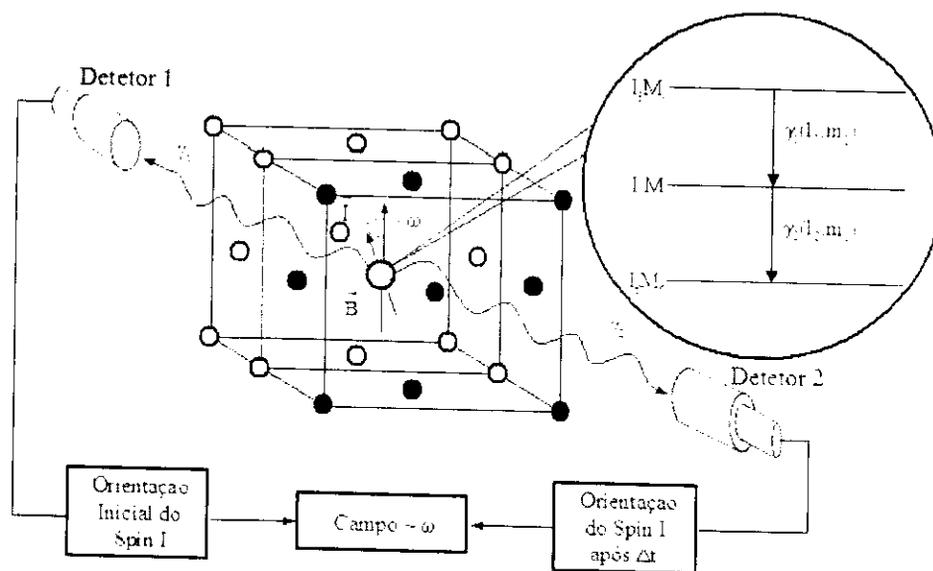


Figura 3: Núcleo de prova no interior do cristal

onde $G_{kk}(t)$ é a função de perturbação cuja forma depende do tipo de interação, magnética ou elétrica, e da simetria dos campos locais, que contém informação detalhada sobre a interação eletromagnética.

3.1.3 Interação Magnética

É a interação entre o campo magnético \mathbf{B} no sítio do núcleo e momento dipolo magnético do estado intermediário do núcleo $\boldsymbol{\mu} = \gamma \hbar \mathbf{I}$, onde:

$$\gamma = \frac{g\mu_N}{\hbar} \quad (4)$$

é a razão giromagnética, μ_N o magneton nuclear, I o spin do estado intermediário e g o fator-g nuclear.

A Hamiltoniana que descreve a interação considerando o campo na direção z é:

$$H = -\bar{\boldsymbol{\mu}} \cdot \bar{\mathbf{B}} = -\gamma \hbar B_z I_z \quad (5)$$

onde os autovalores $E_m = -\gamma \hbar B_z m$ ($m = -I, \dots, +I$) correspondem ao desdobramento Zeeman energeticamente equidistante conforme mostrado na figura 4.

As transições que ocorrem entre os dois subníveis:

$$\Delta E = E_{m+1} - E_m = -\gamma \hbar B_z \quad (6)$$

Classicamente (figura 5) há uma precessão do spin do estado intermediário, durante a permanência do núcleo neste estado, e a frequência, ω_L (denominada frequência de Larmor) é dado como:

$$\omega_L = \frac{\Delta E}{\hbar} = -\gamma B_z = \frac{-g \cdot \mu_N \cdot B}{\hbar} \quad (7)$$

O fator de perturbação $G_{kk}(t)$ para uma amostra policristalina na ausência de campo magnético externo polarizador fica:

$$G_{kk}(t) = \frac{1}{2k+1} \left[\sum_{N=-k}^k \cos(N\omega_L t) \right] \quad (8)$$

Considerando $k_{\max} = 2$ a expressão para o fator de perturbação fica:

$$G_{22}(t) = 0,2 + 0,4 \cos(\omega_L t) + 0,4 \cos(2\omega_L t) \quad (9)$$

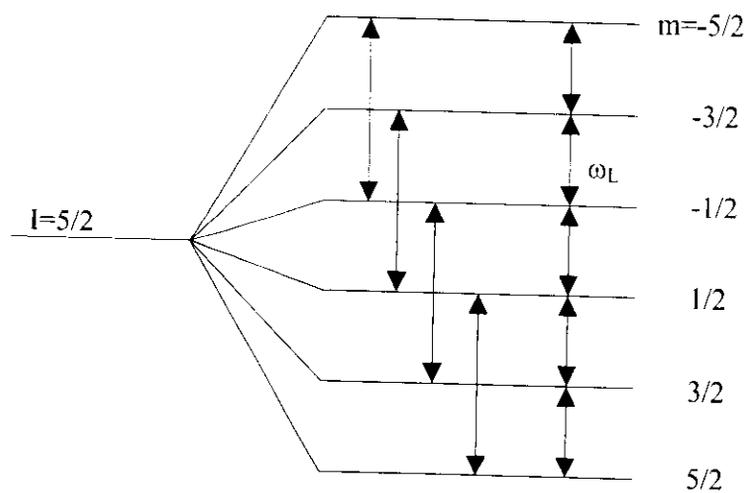


Figura 4: Deslocamento do estado intermediário $I=5/2$ devido a um campo hiperfino magnético

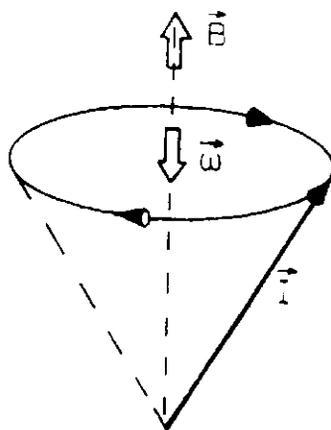


Figura 5: Uma visão clássica do efeito Zeeman.

Neste sentido a frequência de Lamor é determinada através do período $T = 2\pi/\omega_L$ da função $R(t) = A_{22}G_{22}(t)$ e conseqüentemente a utilização da equação (7) permite a determinação do campo hiperfino magnético.

3.1.4 Interação Elétrica

Além de interação magnética a correlação angular gama-gama também pode ser perturbada pela interação entre o momento de quadrupolo elétrico Q do estado nuclear intermediário da cascata gama e o gradiente do campo elétrico (GCE) devido à distribuição da carga eletrônica e iônica em torno deste núcleo. O gradiente de campo elétrico é a segunda derivada espacial do potencial eletrostático ϕ . Assim, GCE é um tensor 3x3 e pode ser definido como:

$$V_{ij} = \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_i \partial x_j} \approx \sum_q \frac{3q}{r^5} \begin{bmatrix} x^2 - \frac{r^2}{3} & xy & xz \\ xy & y^2 - \frac{r^2}{3} & yz \\ xz & yz & z^2 - \frac{r^2}{3} \end{bmatrix} \quad (10)$$

Onde $i, j = x, y, z$, e ϕ é o potencial eletrostático do sólido.

No sistema de eixos principais o tensor GCE contém as 3 componentes V_{xx} , V_{yy} e V_{zz} conforme segue:

$$V_{ij} = \begin{bmatrix} V_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & V_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & V_{zz} \end{bmatrix}$$

Estas componentes são expressas pela constante de acoplamento quadrupolar

$$v_Q = eQV_{zz}/h,$$

que descreve a intensidade do tensor GCE, e pelo parâmetro de assimetria

$$\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz} \quad (11)$$

onde $|V_{xx}| \leq |V_{yy}| \leq |V_{zz}|$ e $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$, que restringe η ao intervalo: $0 \leq \eta \leq 1$.

Portanto, apenas dois parâmetros são suficientes para caracterizar o tensor gradiente de campo elétrico, a sua maior componente V_{zz} e a diferença $V_{yy} - V_{xx}$, que são expressas pelo

parâmetro de assimetria η . Deste modo a Hamiltoniana da interação pode ser escrita em função de V_{zz} , η e dos operadores de momento angular I_z , I_+ e I_- :

$$H_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[(3I_z^2 - I(I+1)) + \frac{\eta}{2} (I_+^2 + I_-^2) \right] \quad (12)$$

Para $\eta = 0$ o Gradiente de Campo Elétrico é axialmente simétrico e os autovalores em energia da interação de quadrupolo elétrico são dados por:

$$E_m = [3m^2 - I(I+1)] \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \quad (13)$$

que produz um desdobramento duplamente degenerado nos subníveis de energia, com espaçamento:

$$\Delta E = E_m - E_{m'} = \hbar\omega = \frac{3eQV_{zz}}{4I(2I-1)} |m^2 - m'^2| \quad (14)$$

A partir desta expressão pode-se obter os menores valores da frequência de precessão:

$$\omega_0 = \frac{3eQV_{zz}}{4I(2I-1)\hbar} = 3\omega_Q \quad \text{para } I = \text{inteiro} \quad (15)$$

$$\omega_0 = \frac{6eQV_{zz}}{4I(2I-1)\hbar} = 6\omega_Q \quad \text{para } I = \text{semi-inteiro} \quad (16)$$

onde $\omega_Q = \frac{3eQV_{zz}}{4I(2I-1)\hbar}$ é frequência de interação quadrupolar. A frequência, independente do spin (definida acima):

$$\nu_Q = \frac{eQV_{zz}}{h} \quad (17)$$

que é usada normalmente como medida da interação de quadrupolo elétrica.

Para $\eta > 0$, não há simetria axial no GCE, portanto 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 6. O fator de perturbação neste caso é dado por:

$$G_{kk}(t) = \sum_{n=0}^{n_{\max}} S_{kn} \cos(\omega_{0n}t) \quad (18)$$

S_{kn} , são as amplitudes das frequências de transição, que dependem diretamente do spin I do estado intermediário e são normalizados a um. Seus valores são tabelados em função de η .

Para o caso de spin $I = 5/2$ e $\eta=0$, $k=2$ o fator de perturbação é dado por:

$$G_{22}(t) = S_{20} + S_{21}\cos \omega_{01}t + S_{22}\cos\omega_{02}t + S_{23}\cos\omega_{03}t \quad (19)$$

onde as frequências de transição são $\omega_{01} = \omega_0$, $\omega_{02} = 2\omega_0$ e $\omega_{03} = 3\omega_0$ e são dada pela equação (18). Maiores detalhes sobre correlação angular gama-gama perturbada podem ser encontrados em artigos que fornecem uma visão geral de seus princípios básicos assim como algumas aplicações mais relevantes^(46,47).

3.1.5 Interação Elétrica e Magnética Combinada

Nos casos onde ocorrem simultaneamente as interações hiperfinais elétricas e magnéticas deve-se submeter a um processo cuidadoso de análise dos dados, necessitando de um procedimento mais elaborado e complexo para evitar ambigüidades no que se refere aos parâmetros de ajuste. A teoria para este fenômeno foi desenvolvida por diversos autores na década de 60⁽⁴⁸⁻⁵¹⁾. No caso de interação combinada a hamiltoniana é dada por:

$$H = H_{\text{mag}} + H_{\text{ele}} \quad (20)$$

Onde, H_{mag} é a interação magnética e H_{ele} a interação elétrica

Neste caso os elementos de matriz da Hamiltoniana total são dados por⁴⁸:

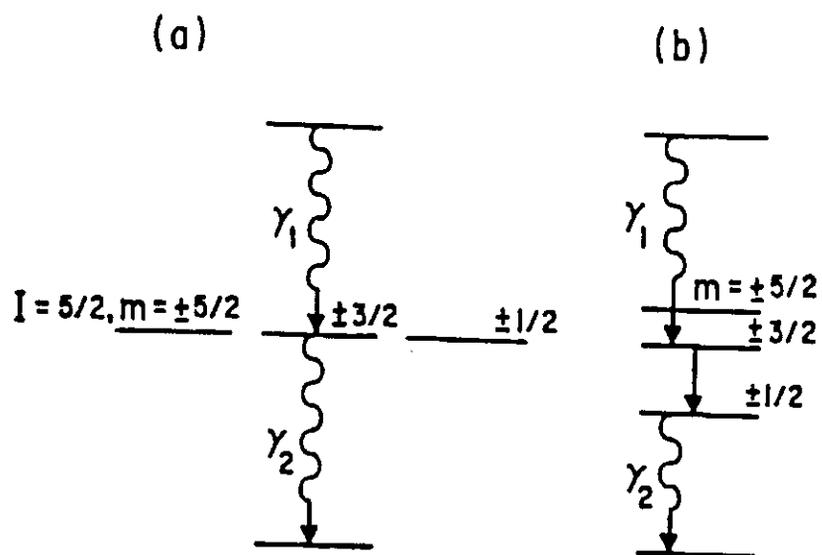


Figura 6: Desdobramento de um estado nuclear causado por um gradiente de campo elétrico em função de η

$$H_{m,m'} = \hbar\omega_Q \left\{ \begin{array}{l} -ym\delta_{m,m'} + (\pi/5)^{1/2} (-1)^{I-m} \\ \times [(2I+3)(2I+2)(2I+1)2I(2I-1)]^{1/2} \\ \times \left(\begin{array}{ccc} I & 2 & I \\ -m & m=m' & m' \end{array} \right) Y_2^{m' m}(\beta\alpha) \end{array} \right\}$$

Os autovalores da matriz dependem diretamente dos seguintes parâmetros:

- Razão entre as frequências, $y = \omega_L/\omega_Q$ onde ω_L é a frequência de Larmor (interação magnética) e ω_Q frequência quadrupolar (interação elétrica);
- ângulos α e β , onde β é o ângulo entre o campo magnético com a direção do GCE e α é ângulo medido a partir do eixo x no plano x-y até o plano de projeção do GCE neste mesmo plano, conforme pode ser visto na figura 7.

A presença destes parâmetros na Hamiltoniana indicam que há um maior grau de dificuldade na análise em relação às interações puras. No caso $I = 5/2$ é necessário manipular até nove componentes de frequências que contribuem na função de perturbação $G_{22}(t)$ para um núcleo de prova em determinado sítio. Além disso, se a ponta de prova ocupar mais de um sítio cristalino o problema se torna ainda mais complexo.

Algumas situações limite podem ser tratadas de maneira mais simples⁴⁹:

- $y \ll 1$ - Interação magnética fraca em relação à interação elétrica. Permite a determinação de cinco frequências independentes, duas das quais são relacionadas com outras três: $w_3 = w_1 + w_2$ e $w_6 = w_4 + w_5$ em que $w_2 \approx w_5$. Além disso, w_1 e w_4 possuem valores muito próximos. Apesar destas simplificações ainda podem ocorrer ambigüidades no que se refere às frequências, aumentando, desta forma, a incerteza na determinação dos parâmetros hiperfinos.
- $y \gg 1$ - Interação magnética muito maior que a interação elétrica. Neste caso as cinco menores componentes correspondem às transições $\Delta m = \pm 1$ e as quatro maiores transições à $\Delta m = \pm 2$. A identificação dos parâmetros hiperfinos é ainda mais complexa, sendo necessário sondagens específicas para eliminar as ambigüidades.

De outra forma, pode-se o problema experimentalmente, quando em determinada temperatura o composto em estudo apresenta apenas uma das interações. Neste

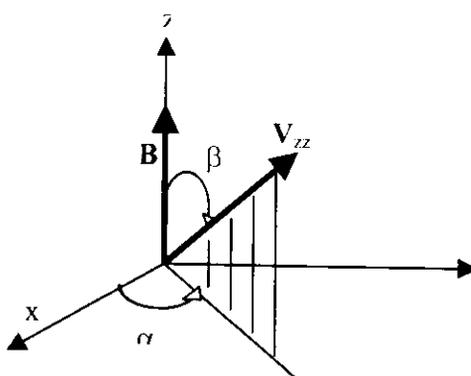


Figura 7: Representação gráfica dos campos hiperfino magnético (B) e elétrico (V_{zz}) em uma interação combinada

caso, conhecendo-se o comportamento da interação, pode-se realizar a análise de dados com maior segurança na obtenção dos parâmetros hiperfinos.

3.1.6 Núcleos de Prova Radioativos

O núcleo de prova radioativo deve atender tanto às exigências da técnica de correlação angular gama-gama perturbada como possuir preferencialmente afinidade química com o átomo que irá substituir na rede, para a medida do campo hiperfino. Neste trabalho foram utilizados os núcleos de $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ e $^{140}\text{La} \rightarrow ^{140}\text{Ce}$.

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

O ^{111}In é produzido através das reações nucleares $^{110}\text{Cd}(d,n)^{111}\text{In}$ ou $^{109}\text{Ag}(\alpha,2n)^{111}\text{In}$. É necessário fazer separação química do índio dos alvos de Cd ou Ag obtendo ^{111}In livre de carregador. Para o presente trabalho o ^{111}In foi adquirido comercialmente da empresa canadense MS-Nordion, em forma de solução de cloreto de índio (InCl_3). O ^{111}In decai, por captura eletrônica com meia vida 2,81 dias, para o ^{111}Cd cujo esquema simplificado e detalhamento de alguns parâmetros nucleares estão destacados figura 8⁵².

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

O núcleo de ^{140}La é produzido pela reação $^{139}\text{La}(n,\gamma)^{140}\text{La}$ por irradiação com nêutrons térmicos no reator de pesquisa IEA-R1 do IPEN. O ^{140}La decai por β^- para ^{140}Ce com meia vida de 40 h. O esquema de decaimento do ^{140}La e outros parâmetros nucleares relevantes estão apresentados na figura 9⁵².

3.2. Interações hiperfinas em compostos contendo elementos Terras Raras

Como já mencionado, as interações hiperfinas elétricas e magnéticas, podem ocorrer em um íon livre ou em sólidos e mais especificamente, como em nosso caso, em compostos intermetálicos magnéticos contendo elementos terras raras. Nos próximos itens serão destacados os mecanismos das interações hiperfinas magnéticas para íons livres e posteriormente para os sólidos (metais) bem como as interações elétricas nas mesmas.

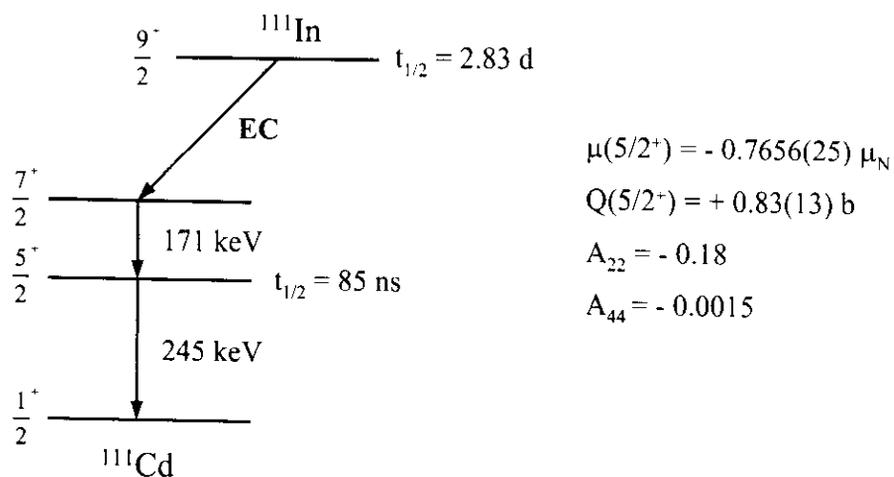


Figura 8: Esquema de Decaimento Simplificado do ^{111}In

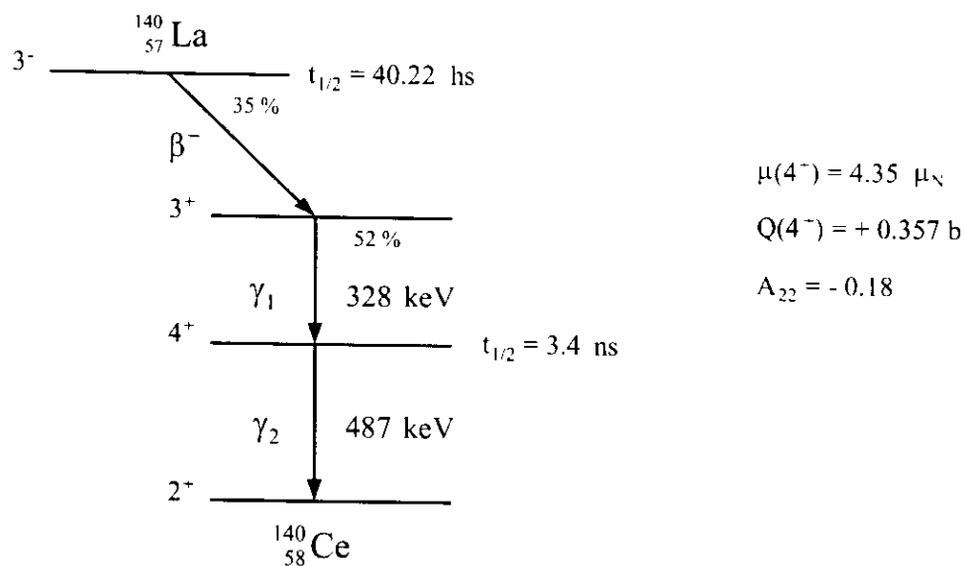


Figura 9: Esquema de Decaimento Simplificado do ^{140}La

condições.

3.2.1 Campo Hiperfino Magnético em um Íon Livre

A Hamiltoniana de interação hiperfina magnética da equação (5) também descreve a interação de campo hiperfino magnético e o momento magnético sofrido por um íon livre. Este campo de interação hiperfina depende basicamente de três fatores.

- Contribuição do momento angular orbital dos elétrons da camada incompleta \mathbf{B}^L . O valor de campo magnético chega a centenas de Tesla nos íons terras raras pesados;
- Contribuição dos spin da camada iônica (a dipolar é a mais simples delas) \mathbf{B}^{dip} . Interação entre o spin do íon e o momento magnético nuclear.
- Interação de troca entre os elétrons da camada s (fechada) e das camadas incompletas \mathbf{B}^{sp} , provocando um desbalanceamento na densidade eletrônica no sítio do núcleo.

Desta forma, \mathbf{B} da equação (5) pode ser descrito como:

$$\mathbf{B} = \mathbf{B}^L + \mathbf{B}^{\text{dip}} + \mathbf{B}^{\text{sp}} \quad (21)$$

3.2.2 Campo Hiperfino Magnético em Metais Magnéticos

As interações hiperfinas magnéticas em metais são casos complexos. No cobre os íons não possuem momento magnético, porém os elétrons da banda de condução podem ser polarizados por um campo externo, o que contribuirá para o campo hiperfino magnético.

Casos mais complexos são os metais com ordenamento magnético como a maioria dos elementos terras raras, que além da polarização da banda de condução (caso haja campo externo), o momento magnético dos íons é diferente de zero.

O campo hiperfino magnético em compostos intermetálicos que sofrem ordenamento magnético espontâneo é originado de três mecanismos:

- **movimento orbital** (parte orbital do momento angular eletrônico) é responsável por uma densidade de corrente eletrônica que gera um campo magnético clássico $\vec{\mathbf{B}}_L$. Para os elementos de transição do grupo do Fe, esta contribuição é pequena, da ordem de 1 T, pois o momento angular eletrônico orbital é atenuado pelo forte campo cristalino, mas um pequeno momento orbital ainda se faz presente devido ao acoplamento spin-órbita. Para

os elementos do grupo das terras raras, esta contribuição é dominante, da ordem de 10^3 T, devido aos elétrons $4f$ fortemente ligados ao núcleo.

- **momento de dipolo dos spins** dos elétrons dos íons que estão nas vizinhanças do núcleo (interação dipolo-dipolo), \vec{B}_{DIP} . Esta contribuição é pequena da ordem de 1 T e, se a estrutura cristalina do sólido é cúbica, como no caso do ferro, ela deve se anular.
- **interação de contacto de Fermi**, existente entre o momento de dipolo magnético do núcleo e a densidade de magnetização de spin eletrônico no sítio do núcleo, \vec{B}_{CF} . Esta interação aparece quando a função de onda do elétron tem um valor finito na origem (núcleo), o que só ocorre para elétrons s , neste caso o campo produzido é da ordem de 10 T. A interação de contacto de Fermi pode ser subdividida em 3 contribuições:
 - a) elétrons s das camadas fechadas mais internas do átomo (caroço).
 - b) elétrons de valência pertencentes às camadas “magnéticas”, mas que possuem caráter s devido à hibridização $s-d$ na banda de condução de metais de transição (elétrons $3d$ no grupo do ferro).
 - c) elétrons de condução de caráter s , por exemplo elétrons $4s$ no grupo do ferro.

Assim, o Campo Hiperfino Magnético (CHM) produzido pela interação do núcleo com os elétrons que estão na sua vizinhança, denominado por \vec{B}_{hf} , pode ser escrito como a soma das contribuições orbital, dipolar e de contacto de Fermi:

$$\vec{B}_{hf} = \vec{B}_l + \vec{B}_{DIP} + \vec{B}_{CF} \quad (22)$$

Como resultado de efeitos de segunda ordem dos campos hiperfinos magnéticos também podem aparecer em átomos não magnéticos cujos elétrons são parcialmente polarizados por um “overlap” com elétrons das camadas não preenchidas dos elementos de transição magnéticos. No caso particular de átomos não magnéticos “incorporados” a uma substância ferromagnética com simetria cúbica, a contribuição mais importante ao \vec{B}_{hf} que age sobre os núcleos destes átomos, é aquela devida à interação de contacto de Fermi.

Do ponto de vista experimental, a determinação do \vec{B}_{hf} em núcleos incorporados a matrizes ferromagnéticas têm uma importância fundamental na investigação das interações de troca e de seu papel na origem das ordens magnéticas nos sólidos. As contribuições para a

interação de contacto de Fermi não podem ser separadas experimentalmente, no entanto, os experimentos nesta área contribuíram muito para o entendimento dos mecanismos de polarização. Por exemplo, a importância do mecanismo de polarização dos elétrons do caroço e a sua contribuição para o \mathbf{B}_{hf} em átomos magnéticos só passaram a ser consideradas quando o campo hiperfino no ferro foi determinado, sendo negativo⁵³. Nenhum outro mecanismo poderia produzir uma contribuição negativa tão grande.

Outros mecanismos que também provocam densidades de spin diferentes de zero no núcleo de um átomo não magnético são os efeitos de “overlap” e covalência. Genericamente, nestes casos ocorrem transferências de \mathbf{B}_{hf} do íon magnético para o íon não magnético por meio de uma superposição de orbitais em que elétrons polarizados dos íons magnéticos “passam um certo tempo” nos orbitais dos íons não magnéticos. Estas contribuições são positivas.

Ruderman e Kittel¹⁰ mostraram que os spins dos elétrons localizados de um íon magnético interagem com os spins dos elétrons de condução induzindo-lhes uma polarização. Estas interações ocorrem principalmente entre elétrons d dos íons magnéticos e os elétrons s de condução e provocam uma oscilação na densidade de elétrons de condução. Este mecanismo é denominado comportamento RKKY em referência às iniciais de seus autores (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida)^(11,12). Considerando, um íon não magnético a uma certa distância do íon magnético, a oscilação da densidade de spins dos elétrons de condução provoca uma densidade de spins diferente de zero no núcleo deste íon não magnético. Assim, este \mathbf{B}_{hf} induzido é uma função da distância do átomo magnético, oscilando entre valores positivos e negativos.

O campo hiperfino magnético se comporta de forma semelhante ao processo de magnetização em função da temperatura. Neste sentido, ele segue o comportamento descrito pela curva de Brillouin⁵⁴, que demonstra o comportamento da susceptibilidade magnética em função da temperatura. Desta forma, em medidas sistemáticas de comportamento do campo hiperfino magnético, pode-se normalizar este campo em relação ao campo saturado (campo reduzido) e a temperatura em relação à temperatura de transição de fase (temperatura reduzida) comparando-se este similar à função de Brillouin.

3.2.3 Campo hiperfino elétrico em um íon livre

Esta interação é definida na equação (12) e depende fundamentalmente da distribuição de cargas em torno do núcleo. Um momento angular orbital diferente de zero,

provoca uma deformação espacial que gera no sítio nuclear um gradiente de campo elétrico (GCE) interagindo com o momento de quadrupolo elétrico do núcleo.

3.2.4 Campo hiperfino elétrico em sólidos metálicos

O Gradiente de Campo Elétrico (GCE) produzido em um sítio cristalino depende da distribuição iônica em torno do sítio, da deformação das camadas eletrônicas do íon neste sítio (íon alvo) e da interação dos elétrons de condução com o íon alvo. A expressão para o cálculo do GCE nos cristais, considerando o modelo de cargas pontuais, é definida como:

$$V_{zz} = (1 - \gamma_{\infty})V_{zz}^{ions} + (1 - R)V_{zz}^{el} \quad (23)$$

onde γ_{∞} é o fator antibrindagem de Sternheimer. Esta é uma expressão prática para análise de comportamento do GCE devido à complexidade do cálculo para uma situação real.

Em metais que se ordenam magneticamente, normalmente às direções dos momentos magnéticos atômicos não coincidirá com a direção do eixo de simetria do gradiente do campo elétrico e conseqüentemente as Hamiltonianas que determinam estas interações são descritas em diferentes coordenadas. Neste sentido, a Hamiltoniana que representa a interação elétrica pode coincidir com os eixos cristalinos sendo I_a , I_b , I_c as componentes do spin nuclear neste sistema:

$$H_Q = \frac{eQV_{cc}}{4I(2I-1)} [(3I_c^2 - I^2) - \eta(I_a^2 + I_b^2)] \quad (24)$$

sendo c o eixo principal e η a medida de assimetria do gradiente em torno do eixo c . Este é definido por:

$$\eta = (V_{aa} - V_{bb})/V_{cc} \quad (25)$$

havendo simetria axial em torno de c , $V_{aa} = V_{bb}$ então $\eta = 0$.

4. Arranjo Experimental e Procedimentos

Neste capítulo serão descritos procedimentos para preparação e caracterização dos compostos intermetálicos estudados bem como os arranjos experimentais incluindo características do espectrômetro de correlação angular perturbada, sistema eletrônico associado, procedimento para obtenção de dados experimentais e sua análise.

4.1 Preparação das Amostras

As amostras foram preparadas utilizando o seguinte procedimento:

- a) Pesagem em balança de precisão dos metais de partida na estequiometria adequada para obtenção do composto ternário RMI_n (R = Terra Rara, M = Metal de transição). Neste trabalho, os elementos terras raras usadas foram Gd, Tb, Dy e Ho e os metais de transição Ni, Pd, Cu. A pureza química dos metais utilizados foi melhor que 99.8%
- b) Fusão em forno de arco, em atmosfera de argônio puro. Na primeira etapa fundiu-se os elementos terra rara e o metal de transição e posteriormente o In. Devido à volatilidade do In, foi utilizado um excedente de 2 % deste material necessário para obter a relação estequiométrica adequada para composição da liga ternária após a fusão.
- c) Após a fusão, os compostos foram selados (individualmente) em tubo de sílica sob vácuo para realizar o tratamento térmico a temperatura média de 700° C por aproximadamente três dias visando o ordenamento da estrutura cristalina. A temperatura exata para tratamento térmico varia conforme o composto.
- d) Todas as amostras de compostos intermetálicos foram caracterizadas por difração de raios-X. Uma parte da amostra foi separada e pulverizada em almofariz de ágata e enviada ao Laboratório de Caracterização Tecnológica da Escola Politécnica da USP. Este sistema utiliza tubos de raios-X com radiação de CuK_α com comprimento de onda 1,54056 Å e 1,54438 Å. Os difratogramas foram analisados através do método de Rietveld⁵⁵.
- e) Incorporação do núcleo de prova ¹¹¹In → ¹¹¹Cd, substituindo menos de 0,1% de átomos da amostra foi feita por difusão térmica. Algumas gotas de solução radioativa do ¹¹¹In na forma de solução de InCl₃ em água foram adicionadas sobre a amostra e secadas com lâmpada infravermelha. A difusão térmica foi realizada à temperatura aproximada de 600°C à 800°C por 72 h.

- f) Incorporação do núcleo de prova $^{140}\text{La} \rightarrow ^{140}\text{Ce}$ nas amostras foi feita durante o processo de fusão dos componentes da liga onde pequena quantidade do La (~1mg) contendo ^{140}La foi adicionada.

4.2. Espectrômetro de Correlação angular gama-gama

O espectrômetro de correlação angular gama-gama do laboratório de interações hiperfinas do IPEN é constituído por um conjunto de quatro cintiladores cônicos de BaF_2 acoplados aos fotomultiplicadores Philips modelo XP2020-Q formando ângulos de 90° entre si. O sistema eletrônico associado a este espectrômetro (veja figura 10)⁵⁶ utiliza configuração "lento-rápido" e permite geração de 12 espectros de coincidência gama-gama atrasadas, sendo 4 espectros com detectores em 180° e 8 espectros em 90° .

Cada detector gera dois tipos de sinais: sinal de tempo retirado do anodo corresponde ao instante de incidência da radiação gama no detector e de energia retirado do catodo é proporcional à energia da radiação gama depositada no detector. O sinal de tempo é aplicado a um discriminador de fração constante (CFD) que gera um pulso (marcador de tempo) correlacionado com o instante em que a radiação gama é detectada. O sinal de energia é amplificado pelo pré-amplificador (não mostrado na figura) e amplificador de pulso (AMP) e transmitido aos dois analisadores monocanais (SCA_1 e SCA_2), onde são discriminadas as energias de cada uma das radiações gama da cascata. A partir destes, são emitidos sinais de "start" ou "stop" dependendo da primeira ou segunda transição gama. Os sinais dos monocanais (SCAs) são utilizados para validar os sinais de marca de tempo (CFDs). Desta forma são feitas coincidências (AND) entre o sinal rápido (efetuando-se um atraso de $2 \mu\text{s}$, com cabo coaxial de 650 m, para compensar o tempo de análise do SCA) e os sinais de cada SCAs. O sinal de saída da unidade AND é caracterizado por ser um registro fiel do instante de emissão da radiação e, simultaneamente, de sua energia.

O espectrômetro do LIH utiliza apenas um conversor de tempo em amplitude (TAC) e um analisador multicanal (MCA). Desta forma, os sinais de "start" ou "stop" são misturados em suas respectivas unidades "OR" e enviados ao TAC. Na unidade OR, não há qualquer informação sobre qual detector gerou o sinal, o que é feito pelo roteador (ROT) que discrimina individualmente os sinais de "start" e "stop", determina o par de detentores que

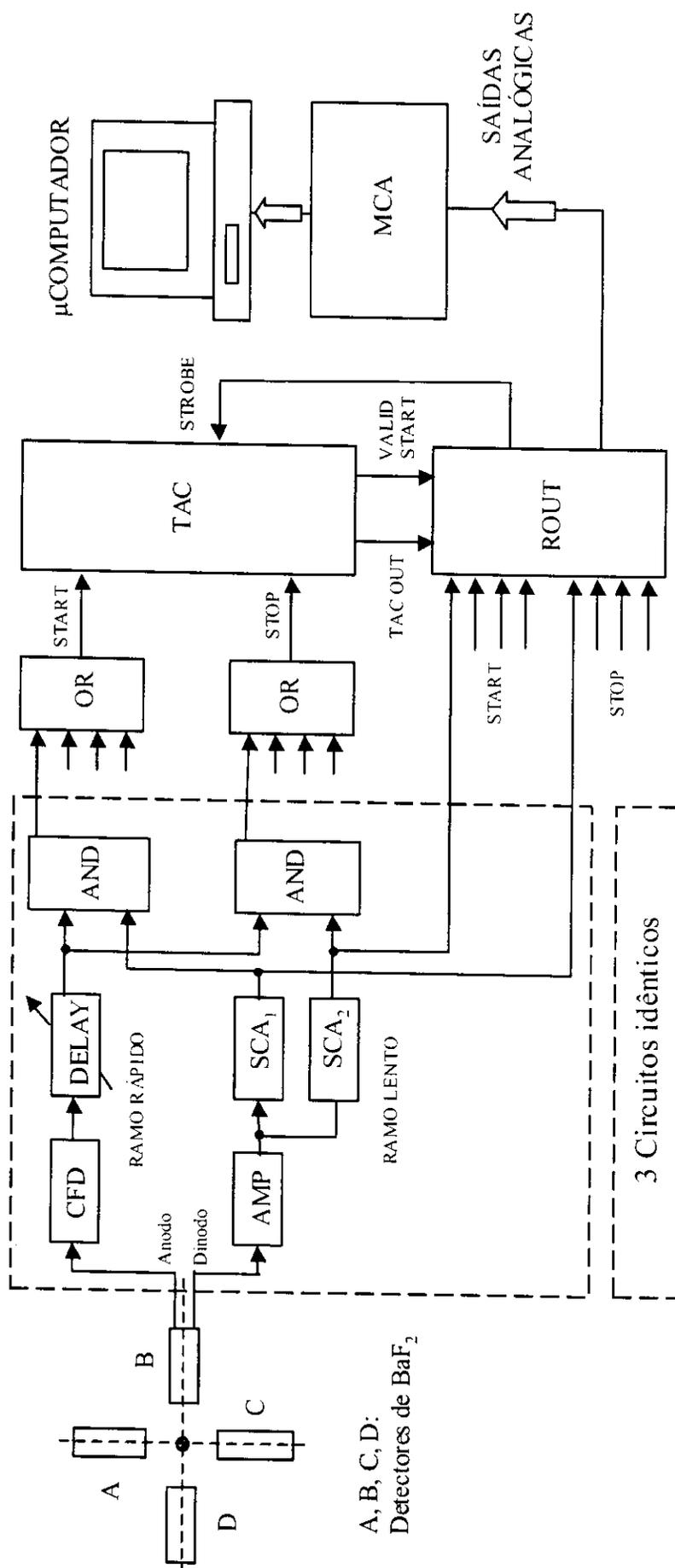


Figura 10 – Esquema simplificado do espectrômetro com quatro detectores

gerou o sinal, envia um sinal de comando para validar o contador de tempo do TAC e seleciona a região de memória do MCA onde o sinal analógico de tempo é digitalizado e registrado em cada um dos 12 segmentos (dos 16 disponíveis) de memória. Finalmente, estes 12 espectros de tempo armazenados são processados e analisados por um microcomputador do tipo PC.

4.3. Tratamento dos Dados

Dos doze espectros de coincidências obtidos oito correspondem a 90° entre os pares AB, BC, CD e DA; sendo dois para cada par e quatro a 180° entre os pares AC e BC também dois para cada par. Cada um dos espectros corresponde aos histogramas de eventos com diferença de tempo entre a chegada da radiações γ_1 e chegada do γ_2 da cascata gama em questão nos respectivos detectores. Além das coincidências γ - γ verdadeiras os espectros registram também as coincidências acidentais de raios gamas não correlacionados (coincidências entre os raios gamas não pertencentes ao mesmo núcleo). As coincidências acidentais são subtraídas do espectro total tomando para isto a média aritmética das contagens armazenadas nos canais de região anterior ao tempo zero (canal de "prompt") e regiões posteriores ao canal de tempo correspondente aproximadamente dez meias-vidas do estado intermediário da cascata gama. A função de perturbação é calculada da seguinte forma:

$$R(t) = A_{22} \sum_i f_i G'_{22}(t) = 2 \cdot \left[\frac{\overline{W(180^\circ, t)} - \overline{W(90^\circ, t)}}{\overline{W(180^\circ, t)} + 2 \cdot \overline{W(90^\circ, t)}} \right] \quad (26)$$

onde $\overline{W(180^\circ, t)}$ e $\overline{W(90^\circ, t)}$ são:

$$\begin{aligned} \overline{W(180^\circ, t)} &= \sqrt[4]{\prod_{i=1}^4 C(180^\circ, t)} \\ \overline{W(90^\circ, t)} &= \sqrt[8]{\prod_{i=1}^8 C(90^\circ, t)} \end{aligned} \quad (27)$$

e correspondem à média geométrica das coincidências verdadeiras em cada canal do espectro (calibrados em tempo) para os pares de detectores à 180° e 90° respectivamente. A função $R(t)$ é ajustada com função teórica apropriada para fator de perturbação usando os programas

FITLAST⁵⁷ e DEPACK⁵⁸. Os ajustes consideram as interações de caráter elétricas, magnéticas ou interação mista para até três sítios ocupados pelo núcleo de prova.

Os espectros obtidos experimentalmente foram ajustados para o caso de interação quadrupolar pela expressão (com $I = 5/2$ para estado intermediário)

$$R(t) = A_{22}G_{22}(t) = S_{20} + \sum_{n=1}^3 S_{2n} \cos(\omega_n t) \Delta_R \Delta_D, \quad (28)$$

com $\Delta_R = \exp(-\omega_n^2 \tau^2/2)$ que leva em consideração o tempo de resolução τ dos detectores e sistema eletrônico do espectrômetro e $\Delta_D = \exp(-\omega_n^2 \delta^2 t^2/2)$ que leva em conta a distribuição de frequências (δ). E no caso das interações dipolares magnéticas pela expressão

$$R(t) = A_{22}G_{22}(t) = A_{22} [0,2 + 0,4(\cos(\omega_1 t) + \cos(2\omega_1 t))] \Delta_R \Delta_D, \quad (29)$$

com Δ_R e Δ_D definidos como anteriormente.

As frequências de interação são obtidas a partir do ajuste de $R(t)$ e correspondem as transições entre os sub-níveis de energia do estado intermediário do núcleo de prova. O nível intermediário do núcleo se desdobra em sub-níveis devido a interação eletromagnética. Estas frequências são melhor observadas na transformada de Fourier do espectro de tempo $R(t)$. Na figura 11 é apresentado um resultado típico de medida de PAC de onde se obtém as frequências de interações correspondentes. Estes resultados são relacionados às condições físicas (temperatura) e características da amostra (estequiometria, composição, etc) sendo interpretados e discutidos dentro do contexto das propriedades de cada sistema.

Para realização das medidas a baixa temperatura, por exemplo, a interação magnética, foi utilizado um sistema de refrigeração com circuito fechado de He gasoso, marca Janis que permite refrigerar a amostra num intervalo de temperatura 300 K a 10 K com precisão de 0,1 K. Nas medidas a altas temperaturas foi utilizado um forno, projetado no LIH, que trabalha no intervalo de temperatura da ambiente até 1500°C. Com estes dispositivos foi possível realizar medidas de amostras tanto para estudo do campo hiperfino magnético como gradiente de campo elétrico.

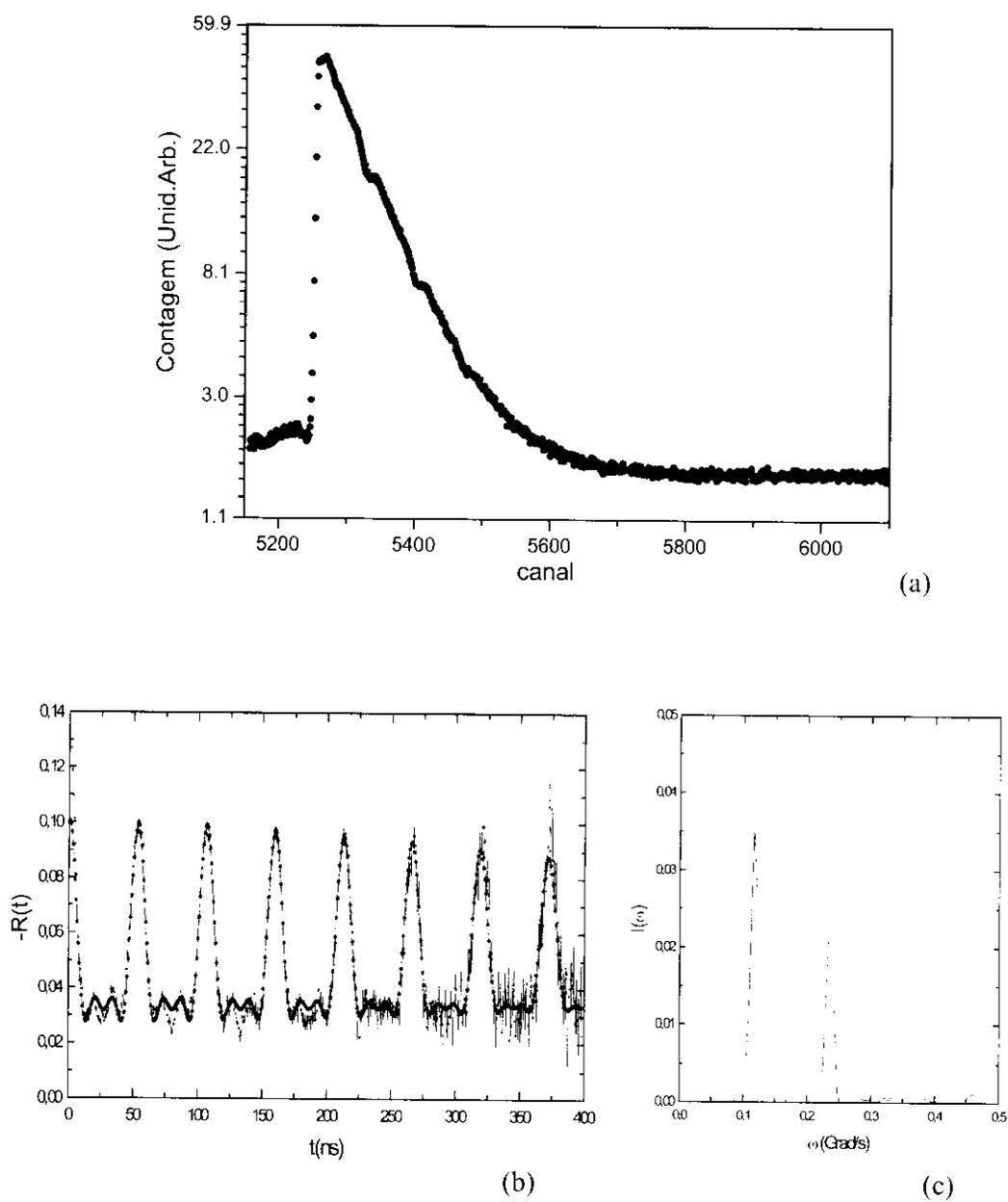


Figura 11: Interação quadrupolar em Cd metálico com ponta de prova de ^{111}Cd . (a) espectro em tempo, (b) espectro de interação quadrupolar em função do tempo; (c) transformada de Fourier a partir de $R(t)$.

5. Resultados Experimentais

Para todos os compostos estudados neste trabalho, foram realizadas medidas de Correlação Angular Perturbada (CAP) a temperaturas abaixo da temperatura de ordenamento magnético, observando-se interações combinadas para o núcleo de prova ^{111}Cd e apenas interação magnética para o ^{140}Ce . Acima da temperatura de ordenamento magnético foi observada somente a interação quadrupolo elétrico para o núcleo de prova ^{111}Cd .

Neste capítulo são apresentados os resultados experimentais referentes à caracterização da estrutura dos compostos intermetálicos, os resultados das medidas de correlação angular perturbada em baixas (abaixo da temperatura de transição de fase magnética) e altas (acima da temperatura de transição de fase magnética) temperaturas e os resultados referentes aos parâmetros hiperfinos magnéticos para comparação com a literatura.

5.1. Resultados de Caracterização de Estrutura Através de Raio-X.

Cada um dos nove compostos foram preparados, submetidos a experimentos de difração de raios-X e realizada posterior análise e refinamento com o programa DBWS9804 onde os parâmetros de rede a , b , c , simetria hexagonal, grupo espacial ($P\bar{6}2m$) e posições atômicas são previamente informados.

Como exemplo, o espectro de difração para o composto GdNiIn é apresentado na figura 12. Os resultados mostram que todos os compostos possuem majoritariamente a fase correspondente à estrutura hexagonal do grupo $P\bar{6}2m$. Uma porcentagem variável e minoritária de outras fases não identificadas está presente em todos os compostos com exceção do GdNiIn que apresentou faz única. Os dados extraídos dos ajustes da fase majoritária de interesse estão apresentados na tabela 3.

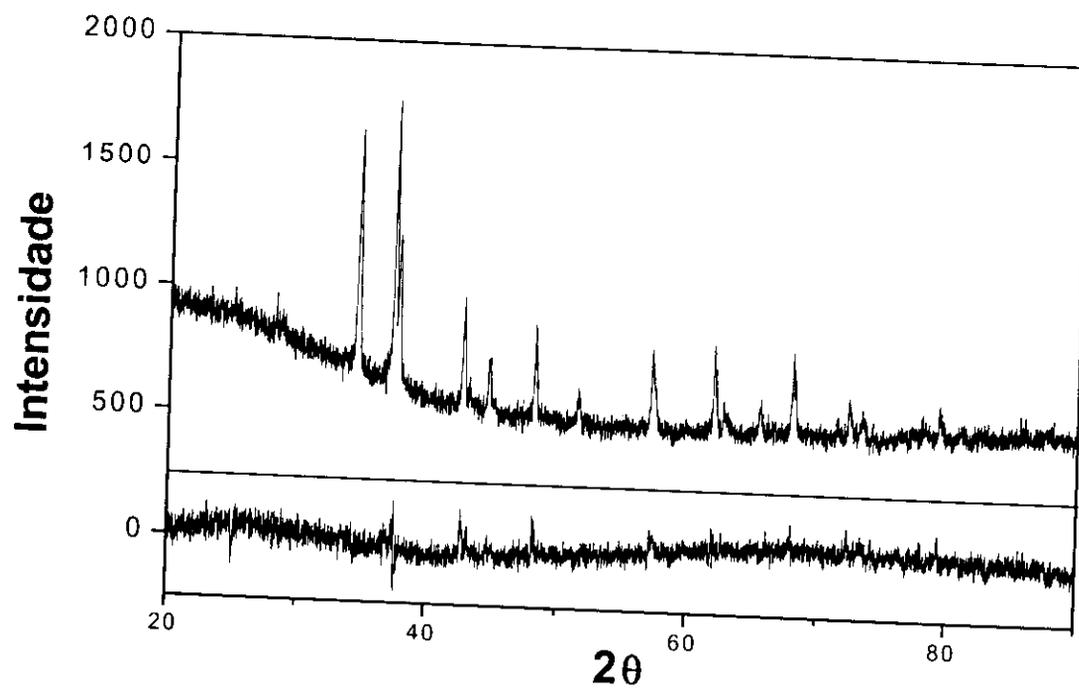


Figura 12: Espectro de difração de Raios-X para o composto GdNiIn

Tabela 3: Parâmetros de rede obtidos pela medida de difração de Raios-X dos compostos estudados neste trabalho comparados com a literatura juntamente com detalhes da preparação das amostras

Composto	Pureza %		Tratamento Térmico °C	Estrutura	grupo	Parâmetros de rede (Å)	
	R	M				Este Trabalho	Literatura ^A
GdNiIn		99,998	800/600/750	hexagonal		7,464(1)/3,825	7,467/3,845
GdPdIn	99,9	99,999	800	hexagonal	<i>P62m</i>	7,659(6)/3,887(1)	7,469/3,886
GdCuIn		99,9	700	hexagonal		7,466(1)/3,992	7,465/4,004 ^B
TbNiIn	99,9	99,998	750/800	hexagonal		7,486(5)/3,782(1)	7,472/3,776
TbPdIn		99,999	700	hexagonal		7,642/3,843	7,647/3,843
DyNiIn		99,998	600	hexagonal		7,459(1)/3,770	7,462/3,776
DyPdIn	99,9	99,999	700	hexagonal		7,638(1)/3,819	
HoNiIn		99,998	700	hexagonal		7,471(7)/3,731(4)	7,455/3,749
HoPdIn	99,9	99,999	700	hexagonal		7,638(1)/3,784	7,629/3,788

A - Referência 59

B - Referência 35

5.2. Resultados da Análise das Medidas de Correlação Angular γ - γ Perturbada

A partir da verificação e confirmação da estrutura cristalina, foram realizadas medidas de correlação angular perturbada em intervalos de temperaturas que variaram, dependendo do composto, desde 10 K até temperaturas acima da temperatura de transição magnética. As medidas foram realizadas utilizando-se os núcleos de prova ^{111}Cd e ^{140}Ce , resultantes do decaimento do ^{111}In e ^{140}La respectivamente. Devido à afinidade química do elemento ^{111}In deve ocupar, com maior probabilidade, o sítio do In e o de ^{140}La o sítio do elemento terra rara. O núcleo de prova ^{140}Ce apresenta um momento de quadrupolo muito baixo⁶⁰, e, portanto, as interações quadrupolares elétricas são extremamente pequenas, não sendo observadas nos espectros $R(t)$. Já para as amostras que contém ^{111}Cd há a ocorrência de interação quadrupolar elétrica acima da temperatura de transição magnética e combinada abaixo desta. As amostras de GdNiIn e as que contém Pd além das medidas na fase magnética, foram realizadas medidas à temperatura acima da temperatura de transição de fase visando análise de comportamento das interações quadrupolares elétricas. Os espectros de $R(t)$ registrados foram ajustados pelos programas FITLAST⁵⁷ e/ou DEPACK⁵⁸ onde foi utilizada a expressão (28) para ajuste a temperaturas acima da temperatura de transição magnética. Para as interações dipolares magnéticas foi utilizada a expressão (29).

Em casos em que o núcleo de prova ocupou mais de um sítio foram considerados tanto para apresentação do resultado com para a análise o sítio de maior fração de ocupação.

Portanto os resultados serão apresentados para cada um dos nove compostos estudados neste trabalho, sendo chamada à atenção para cada particularidade de obtenção dos mesmos.

GdNiIn

Na figura 13 são apresentados os espectros $R(t)$ para as diversas temperaturas utilizando as pontas ^{140}Ce e ^{111}Cd . Para melhor observação da transição em temperatura, mais a direita, na mesma figura, é apresentada a transformada de Fourier dos espectros $R(t)$ medidos com a ponta de prova ^{111}Cd . Os resultados indicam que tanto o ^{111}Cd como o ^{140}Ce ocupam apenas um sítio na estrutura cristalina do composto. Especificamente para o núcleo de ^{111}Cd verifica-se este fato pela transformada de Fourier.

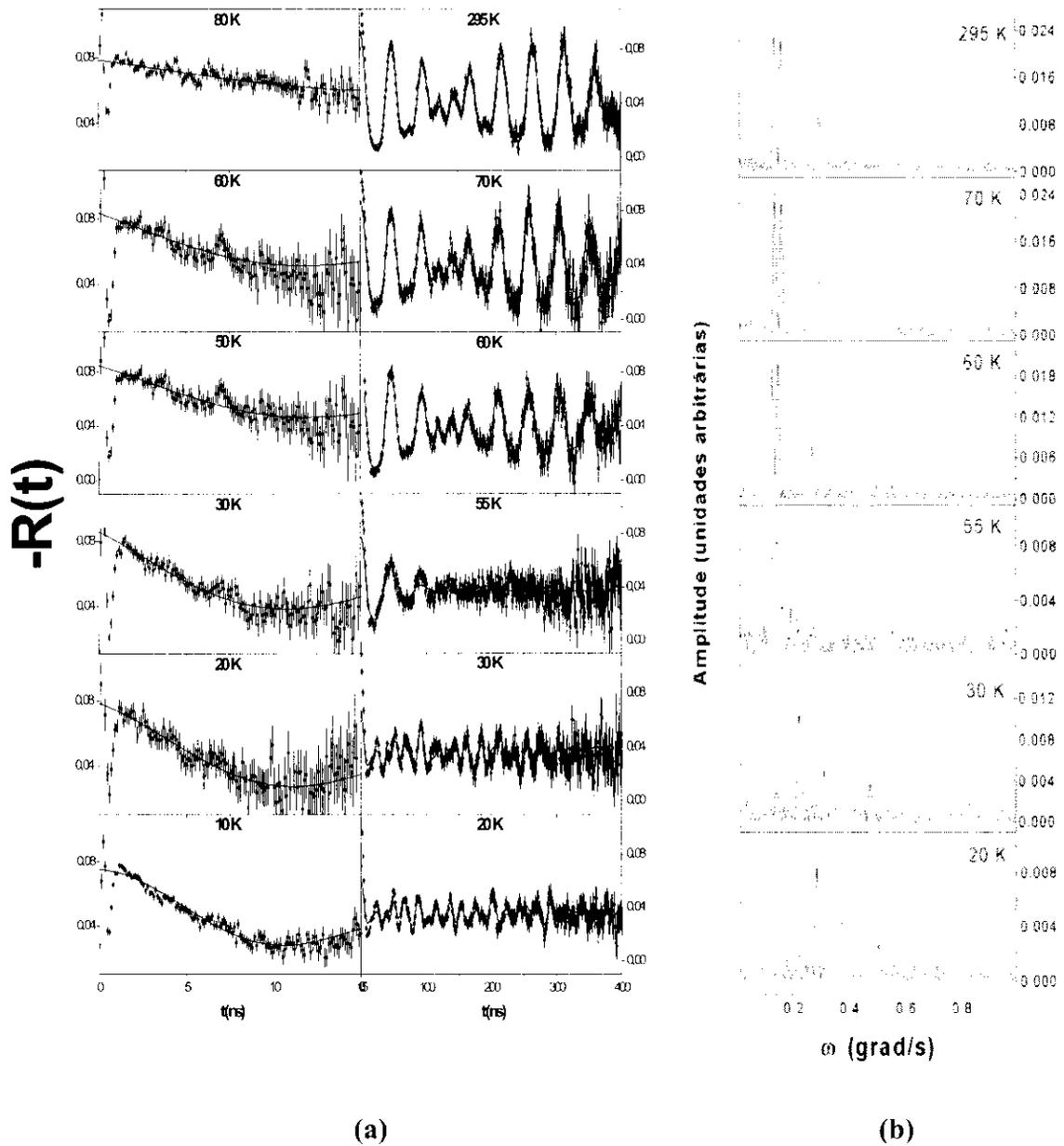


Figura 13: (a) Espectros de interações hiperfinas para o composto GdNiIn com as pontas de prova de ^{140}Ce (esquerda) e ^{111}Cd (direita); (b) transformada de Fourier para os espectros medidos com ^{111}Cd

A figura 14 apresenta a dependência com a temperatura do B_{hf} para cada núcleo de prova e mostra uma comparação dos resultados dos campos hiperfinos magnéticos. Os resultados dos espectros $R(t)$ para as medidas de interações quadrupolares acima da temperatura de transição magnética com o núcleo de prova de ^{111}Cd no sítio do In é apresentado na figura 15.

GdPdIn

Neste composto foram realizadas medidas a temperaturas abaixo da temperatura de transição magnética, para estudo do B_{hf} , e acima desta para estudo dos parâmetros hiperfinos elétricos. Portanto, na figura 16 são apresentados os espectros $R(t)$ para medidas à temperatura abaixo da temperatura de transição de fase magnética, na figura 17 o comportamento do B_{hf} com os núcleos de prova ^{140}Ce (ocupando apenas um sítio) e ^{111}Cd (ocupando dois sítios) que ocupam os sítios do Gd e In respectivamente. Na figura 18, espectros $R(t)$, denotam o comportamento da estrutura deste composto em medidas de gradiente de campo elétrico (GCE) com o núcleo de ^{111}Cd .

GdCuIn

A estratégia de coleta de dados com este composto foi a mesma utilizada no GdNiIn. Portanto, na figura 19 são apresentados os espectros $R(t)$ para as diversas temperaturas utilizando as pontas de ^{140}Ce (ocupando um sítio) e ^{111}Cd (ocupando dois sítios). Na figura 20 é apresentada a comparação entre os resultados dos campos hiperfinos magnéticos medidos para os dois núcleos de prova.

TbNiIn

Este composto foi o que apresentou maiores dificuldades na determinação da curva de ajuste e obtenção dos parâmetros hiperfinos. Entretanto, na figura 21 são apresentados espectros $R(t)$ em função da temperatura para a sondagem nos sítios do In, com o núcleo de prova ^{111}Cd (ocupando três sítios), e do Tb, através do núcleo de ^{140}Ce (ocupando apenas um sítio). Na figura 22 é apresentado o comportamento do campo hiperfino magnético para os dois sítios considerados (um para cada núcleo de prova).

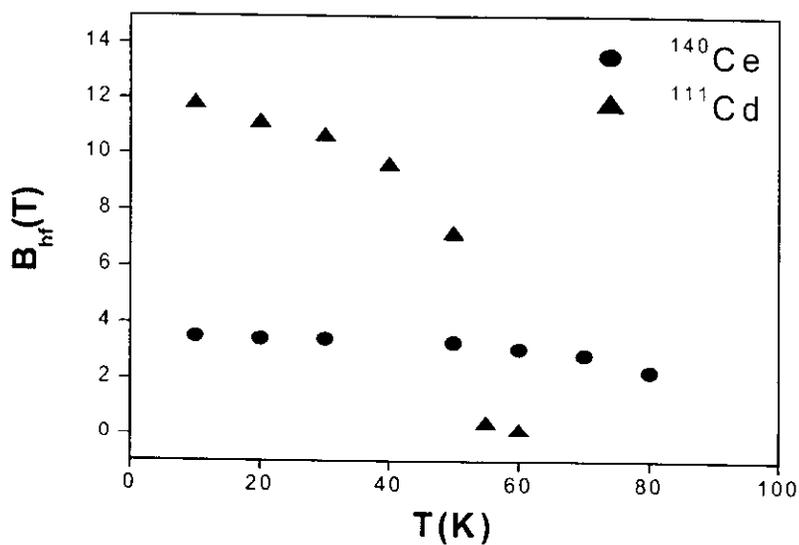


Figura 14: Comportamento do campo hiperfino magnético com a temperatura no composto de GdNiIn nos sites do Gd e do In medidos com os respectivos núcleos de prova ^{140}Ce e ^{111}Cd .

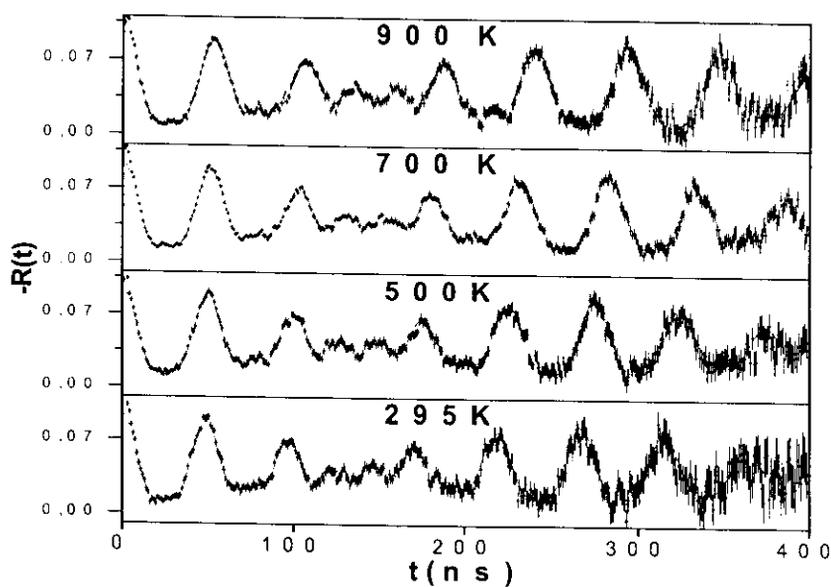


Figura 15: Espectros da interação de quadrupolo elétrico para o composto de GdNiIn medidos com ^{111}Cd nas temperaturas indicadas.

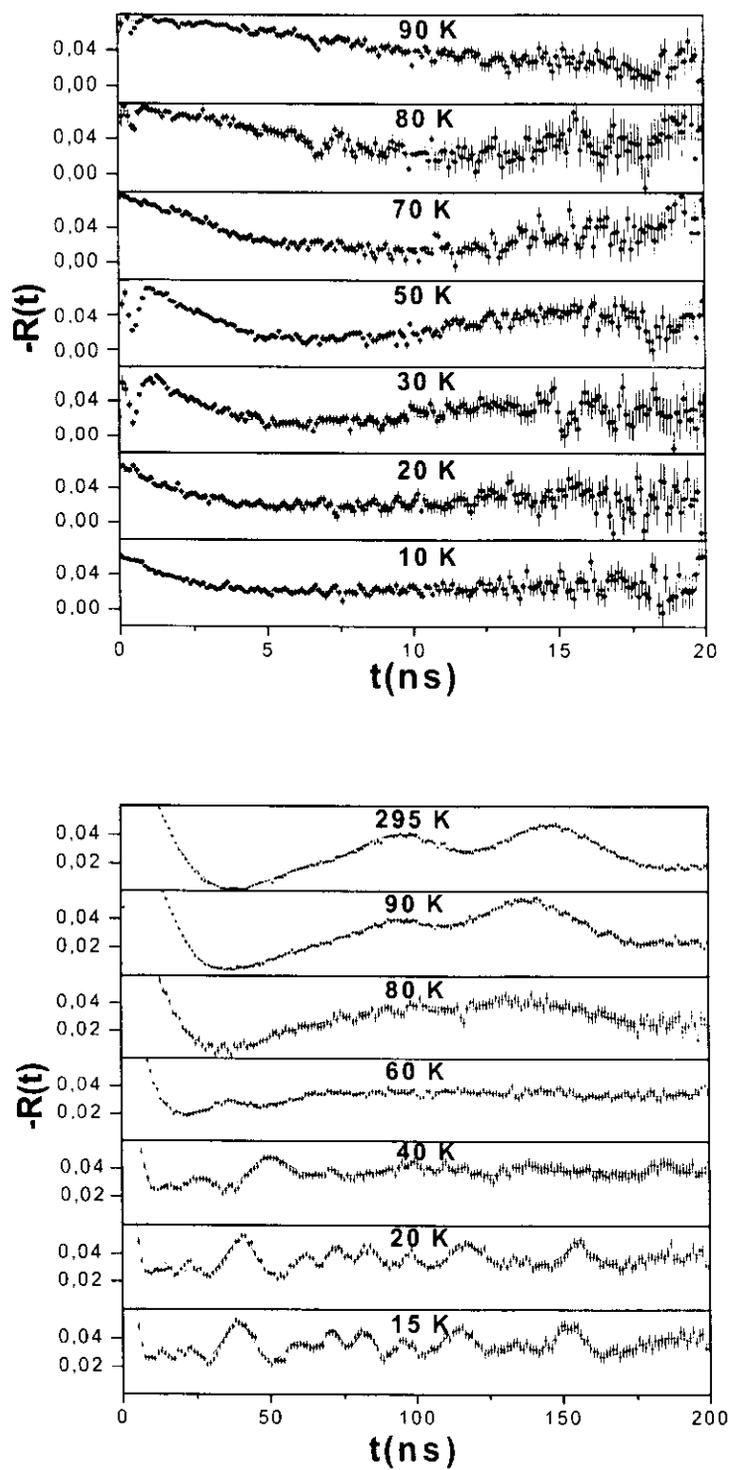


Figura 16: Espectros de interações hiperfinas para o composto GdPdIn com as pontas de prova ^{140}Ce (acima) e ^{111}Cd (abaixo).

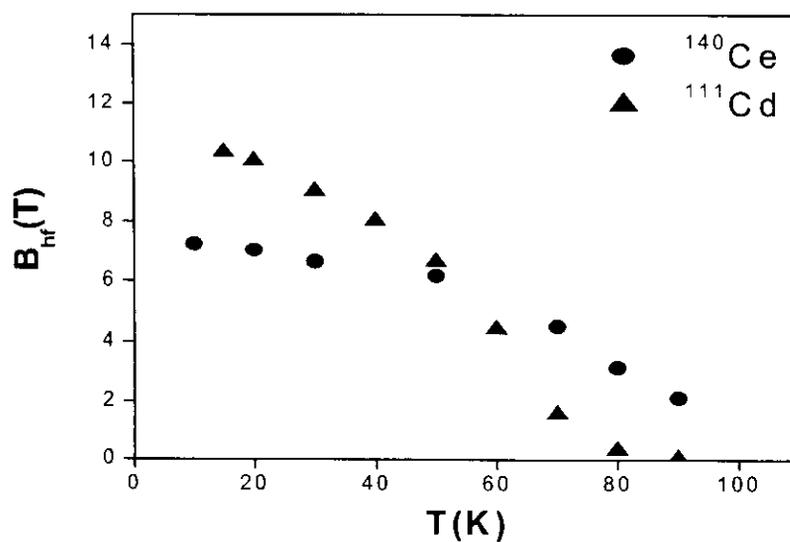


Figura 17: Comportamento do campo hiperfino magnético com a temperatura no composto de GdPdIn nos sites do Gd e do In medidos com os respectivos núcleos de prova ^{140}Ce e ^{111}Cd .

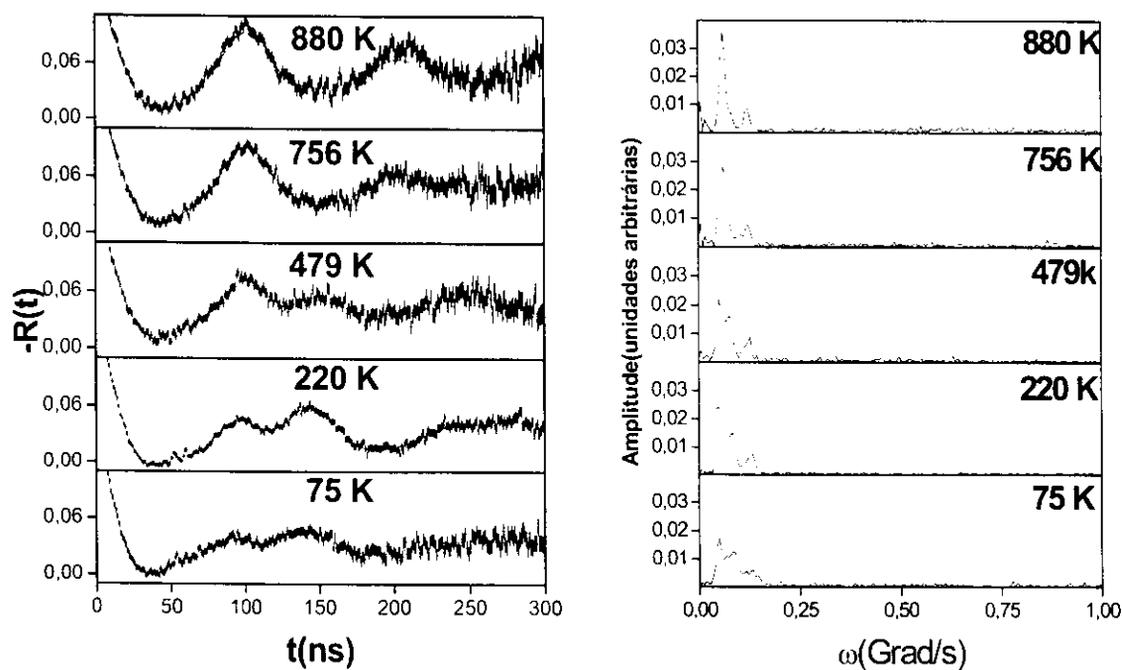


Figura 18: Espectros da interação de quadrupolo elétrico para o composto de GdPdIn medidos com ^{111}Cd nas temperaturas indicadas.

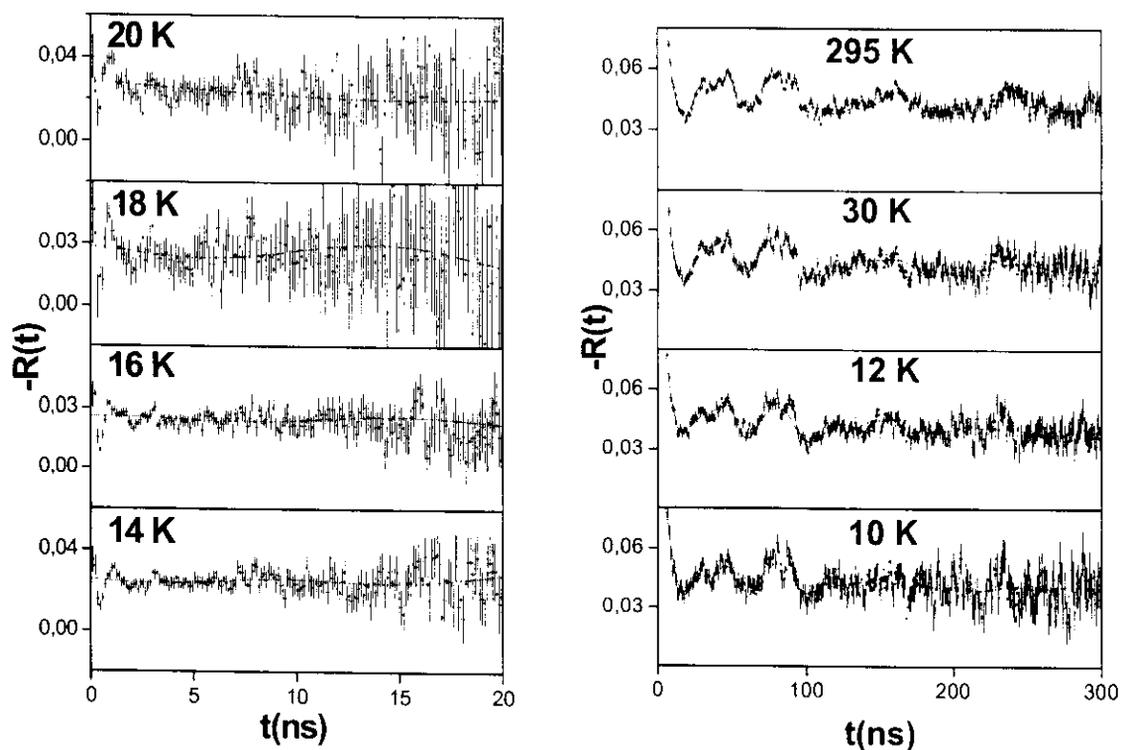


Figura 19: Espectros de interações hiperfinas para o composto GdCuIn com as pontas de prova ^{140}Ce (esquerda) e ^{111}Cd (direita).

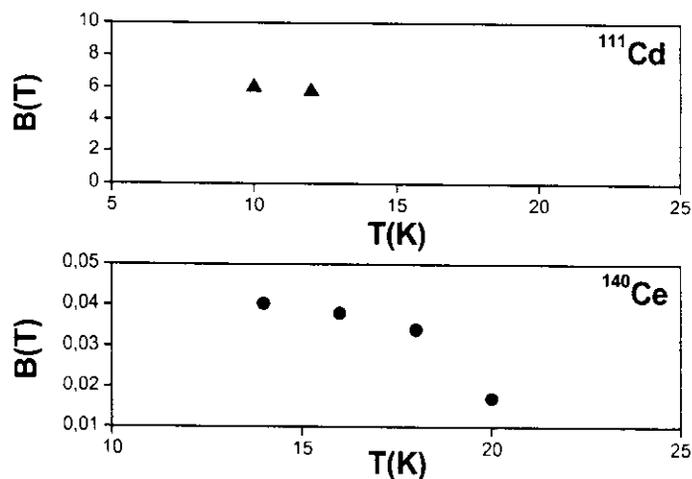


Figura 20: Comportamento do campo hiperfino magnético com a temperatura no composto de GdCuIn nos sites do Gd e do In medidos com os respectivos núcleos de prova ^{140}Ce e ^{111}Cd .

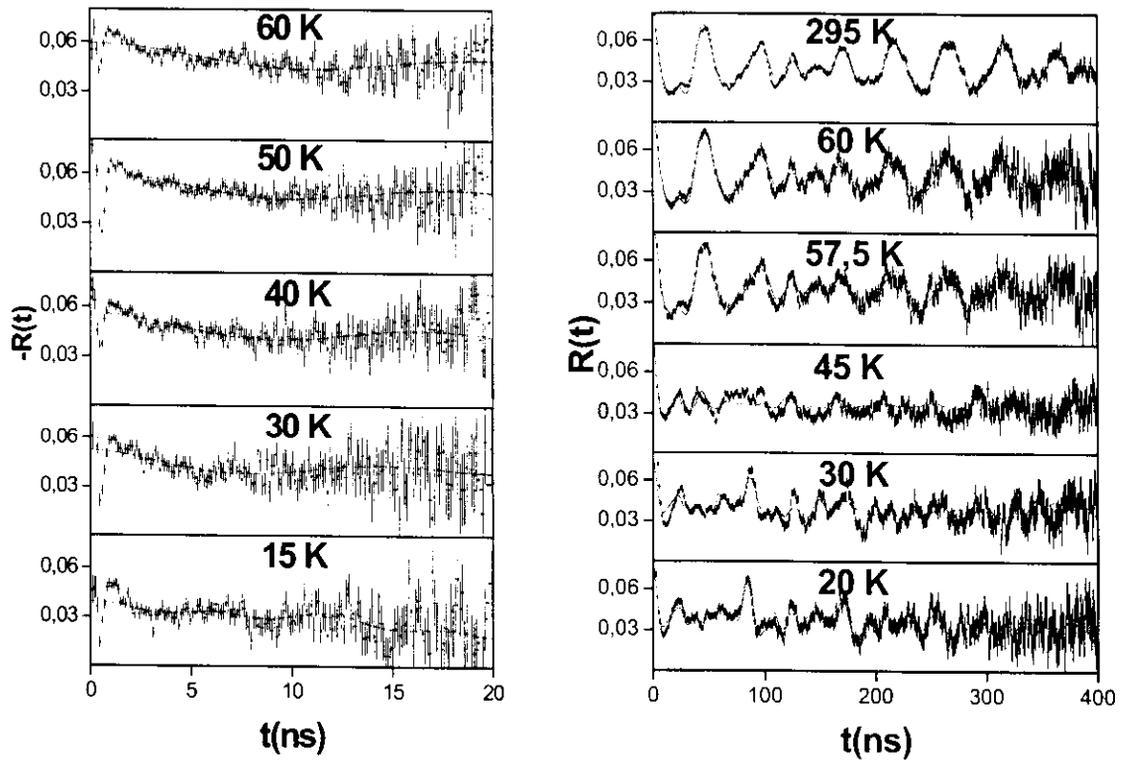


Figura 21: Espectros de interações hiperfinas para o composto TbNiIn com as pontas de prova ^{140}Ce (esquerda) e ^{111}Cd (direita).

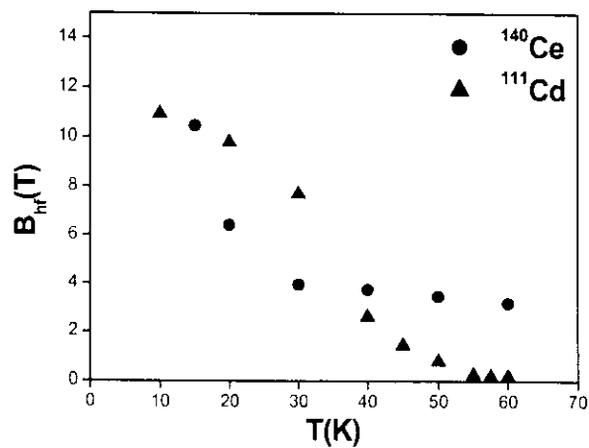


Figura 22: Comportamento do campo hiperfino magnético com a temperatura no composto de TbNiIn nos sites do Tb e do In medidos com os respectivos núcleos de prova ^{140}Ce e ^{111}Cd .

TbPdIn

A exemplo dos outros compostos contendo o elemento de transição Pd, foram realizadas medidas a temperaturas acima da temperatura de transição de fase magnética com o intuito de estudar o comportamento do GCE para estas ligas. Desta forma, nas figuras 23 e 24 são apresentados os espectros $R(t)$ para os dois núcleos de prova e o gráfico de comportamento de \mathbf{B}_{hf} em função da temperatura para os núcleos de prova ^{140}Ce e ^{111}Cd . Na figura 25 apresentam-se os espectros de $R(t)$ a temperaturas acima de T_c . Para este composto os núcleos de prova, em todos os experimentos, ocuparam apenas um sítio cristalino.

DyNiIn

Devido à baixa temperatura de transição de fase desta liga (30 K^{30}) e o limite mínimo de temperatura no loop de Hélio do laboratório de interações hiperfinais do IPEN (10 K) não foi possível uma coleta eficaz dos dados experimentais. Entretanto, a partir dos espectros obtidos, é possível se fazer uma avaliação qualitativa dos parâmetros hiperfinais. Neste sentido, na figura 26 são apresentados os espectros $R(t)$ em função da temperatura, para os sítios do Dy (núcleo de ^{140}Ce) e In (núcleo de ^{111}Cd). Na figura 27 é apresentado o comportamento do campo hiperfino magnético, também em função da temperatura. Da mesma forma que para o composto de TbPdIn, os núcleos de prova ocuparam apenas um sítio neste composto.

DyPdIn

Da mesma forma que na liga de DyNiIn, este composto possui uma temperatura de transição para fase magnética de 35 K^{32} . Portanto, na figura 28 são apresentados os espectros $R(t)$ em função da temperatura para ambos os sítios, Dy e In com os seus respectivos núcleos de prova ^{140}Ce e ^{111}Cd e o comportamento do \mathbf{B}_{hf} com a temperatura na figura 29. Seguindo-se também a rotina de medidas de parâmetros hiperfinais para o gradiente de campo elétrico em compostos contendo Pd, na figura 30 são apresentados os espectros de $R(t)$ em função da temperatura. Neste composto, o núcleo ^{111}Cd ocupou dois sítios cristalinos diferentes e o núcleo de prova ^{140}Ce ocupou apenas um sítio.

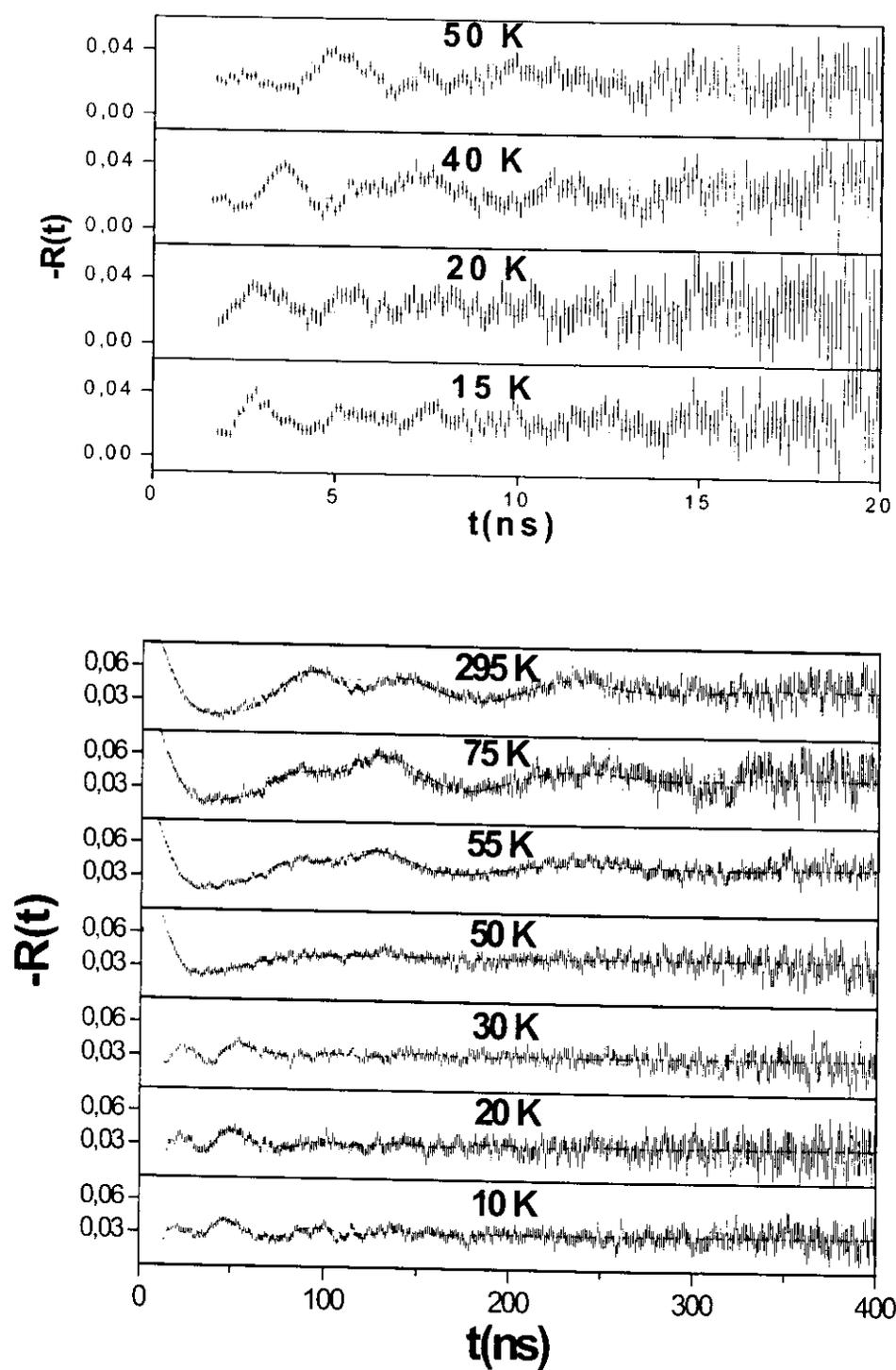


Figura 23: Espectros de interações hiperfinas para o composto TbPdIn com as pontas de prova ^{140}Ce (acima) e ^{111}Cd (abaixo).

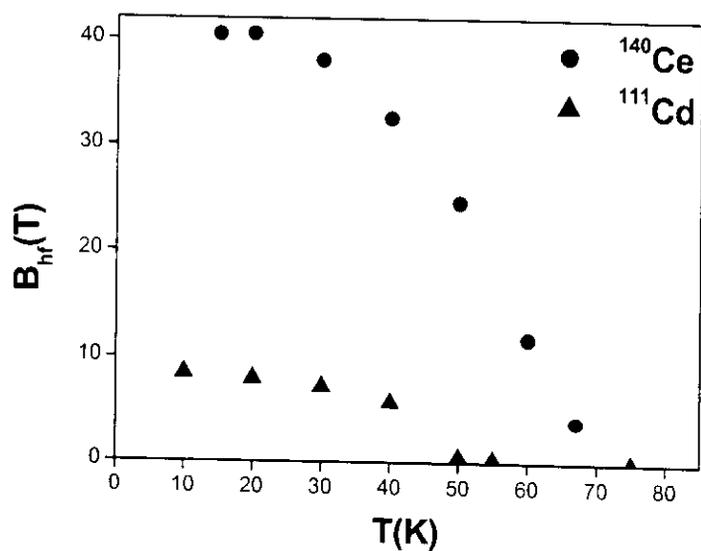


Figura 24: Comportamento do campo hiperfino magnético com a temperatura no composto de TbPdIn nos sites do Tb e do In medidos com os respectivos núcleos de prova ^{140}Ce e ^{111}Cd .

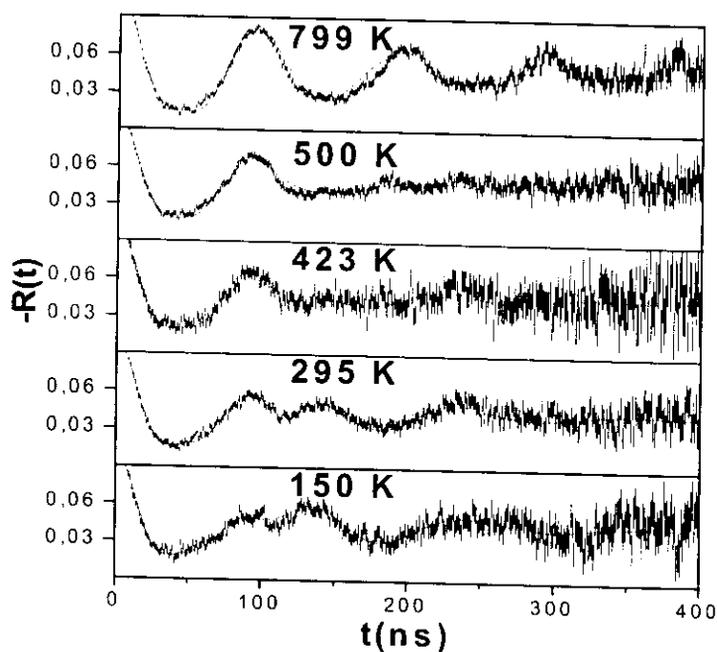


Figura 25: Espectros da interação de quadrupolo elétrico para o composto de TbPdIn medidos com ^{111}Cd nas temperaturas indicadas.

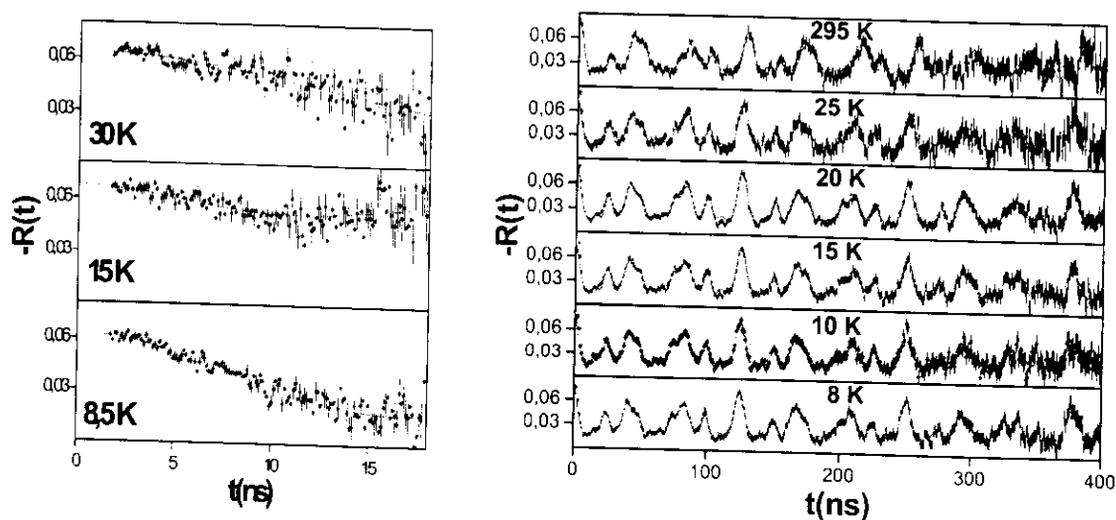


Figura 26: Espectros de interações hiperfinas para o composto DyNiIn com as pontas de prova ^{140}Ce (esquerda) e ^{111}Cd (direita).

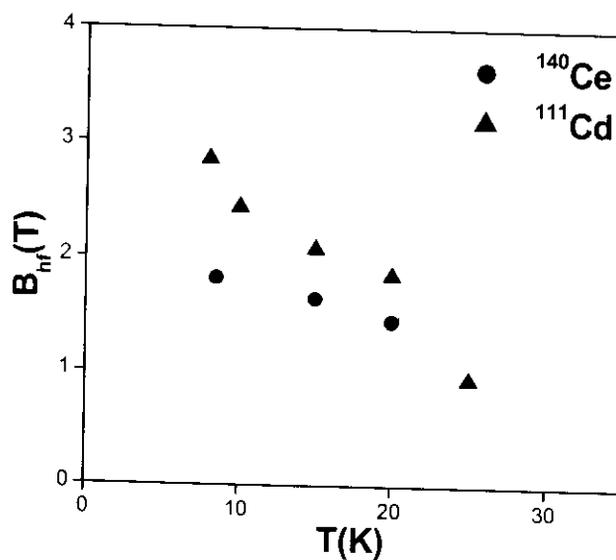


Figura 27: Comportamento do campo hiperfino magnético com a temperatura no composto de DyNiIn nos sites do Dy e do In medidos com os respectivos núcleos de prova ^{140}Ce e ^{111}Cd

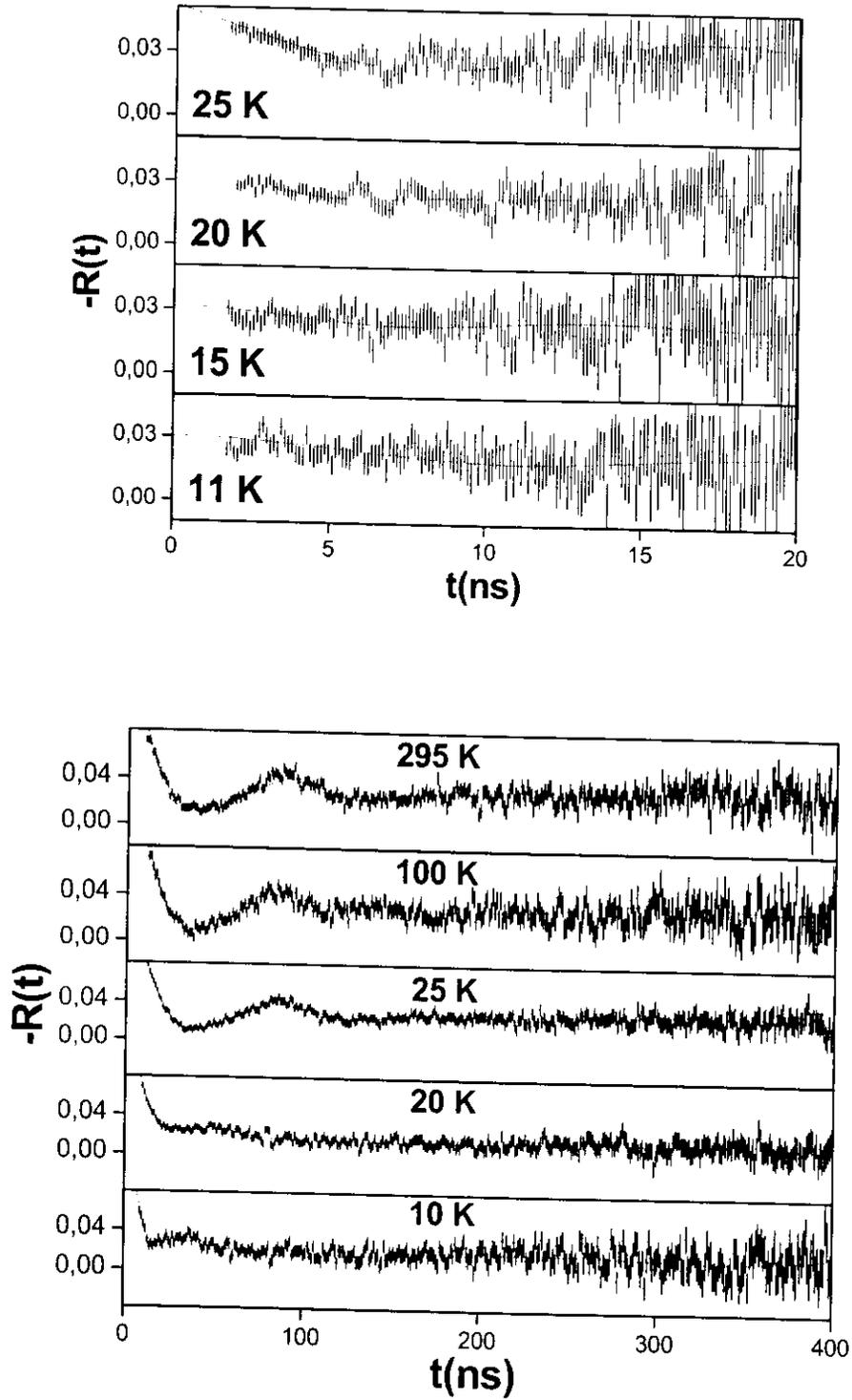


Figura 28: Espectros de interações hiperfinas para o composto DyPdIn com as pontas de prova ^{140}Ce (acima) e ^{111}Cd (abaixo).

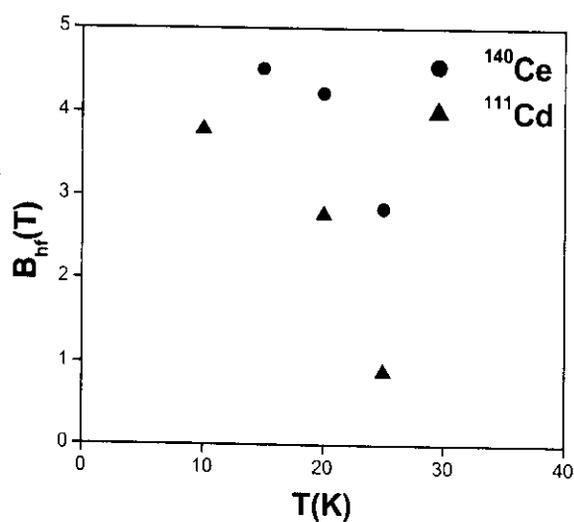


Figura 29: Comportamento do campo hiperfino magnético com a temperatura no composto de DyPdIn nos sites do Dy e do In medidos com os respectivos núcleos de prova ^{140}Ce e ^{111}Cd

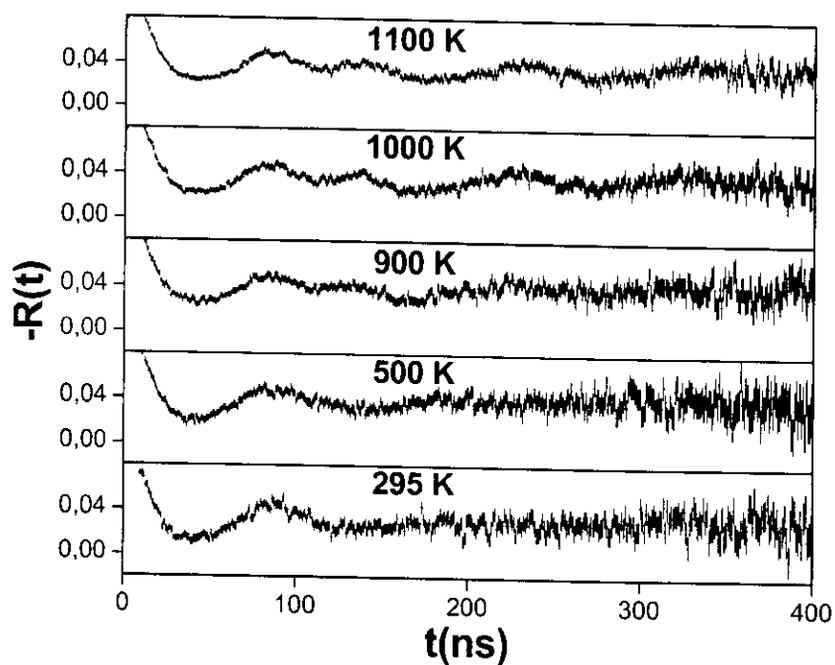


Figura 30: Espectros da interação de quadrupolo elétrico para o composto de DyPdIn medidos com ^{111}Cd nas temperaturas indicadas.

HoNiIn

Também com uma temperatura de transição de fase muito baixa, 20K³⁰ e os limites apresentados nos equipamentos foram levantados poucos espectros de R(t) também para os sítios do Ho e In respectivamente com as sondas ¹⁴⁰Ce (ocupou um sítio cristalino) e ¹¹¹Cd (ocupou dois sítios cristalinos) que estão apresentados na figura 31. O comportamento do **B_{hf}** é apresentado na figura 32.

HoPdIn

Segue-se exatamente a mesma rotina apresentada para os compostos com o elemento Pd. figura 33, medida dos espectros R(t) para temperaturas abaixo da temperatura de transição de fase e para a temperatura ambiente, figura 34 comportamento do campo hiperfino magnético para o mesmo intervalo apresentado na figura 33 em ambas as pontas de provas. Observa-se que há poucos pontos para uma determinação precisa da temperatura de transição de fase, neste caso, e o campo hiperfino magnético saturado. O mesmo ocorre para os compostos DyNiIn e DyPdIn. Na figura 35, vemos o espectro R(t) para análise do Gradiente do Campo Elétrico (GCE) no sítio do In com a sonda ¹¹¹Cd. Ambos os núcleos de prova ocuparam apenas um sítio cristalino.

Com base nos resultados experimentais obtidos neste capítulo, no próximo capítulo é apresentada uma análise sistemática do comportamento do campo hiperfino magnético nos compostos intermetálicos estudados neste trabalho. Para a amostra de GdNiIn e os compostos contendo Pd é feita uma análise individual dos parâmetros do gradiente de campo elétrico e o comportamento do núcleo de prova no interior do composto.

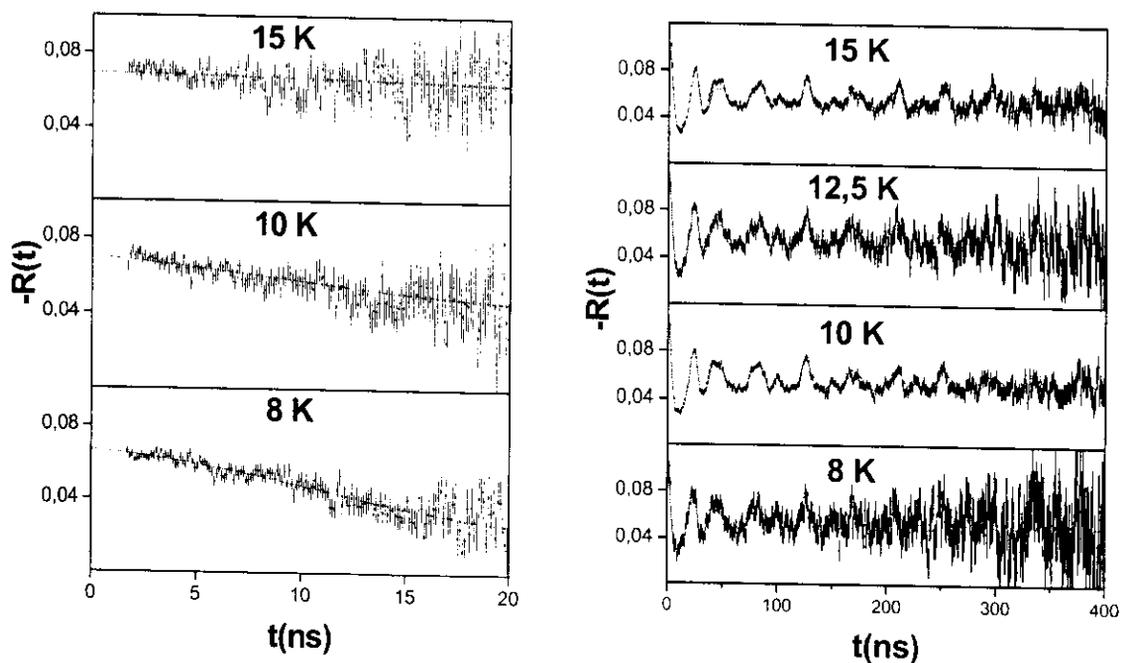


Figura 31: Espectros de interações hiperfinas para o composto HoNiIn com as pontas de prova ^{140}Ce (esquerda) e ^{111}Cd (direita).

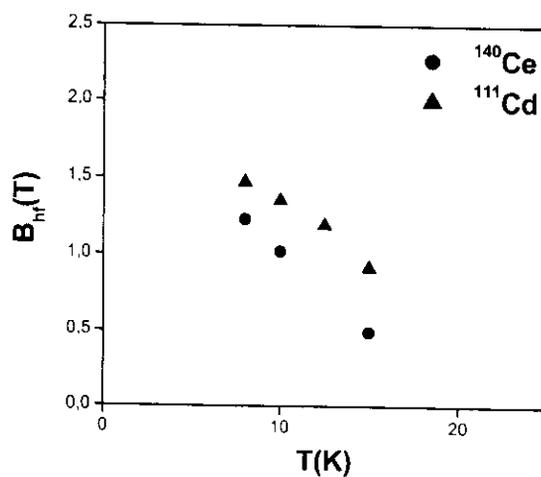


Figura 32: Comportamento do campo hiperfino magnético com a temperatura no composto de HoNiIn nos sites do Ho e do In medidos com os respectivos núcleos de prova ^{140}Ce e ^{111}Cd

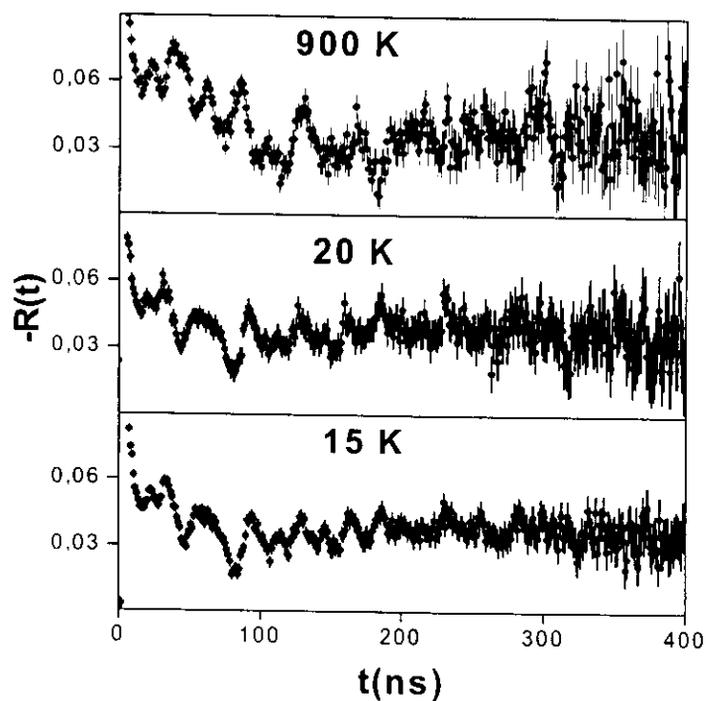
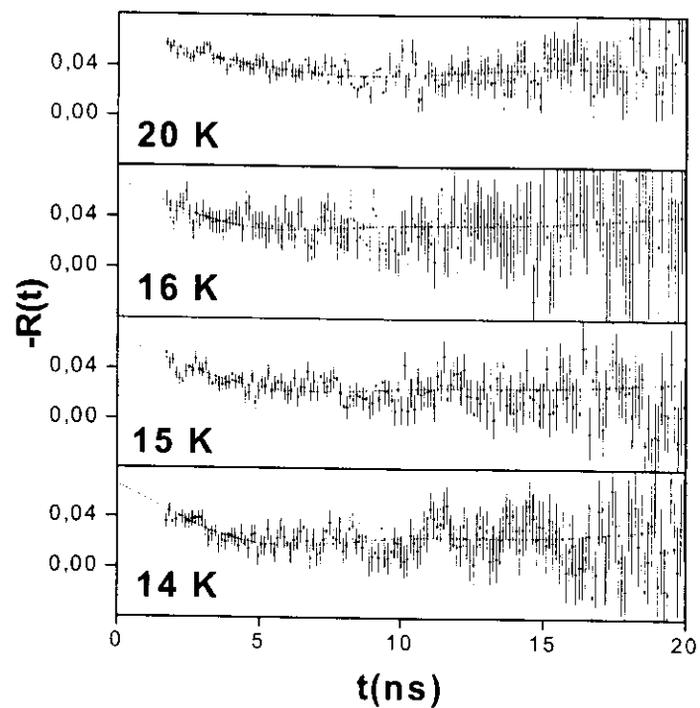


Figura 33: Espectros de interações hiperfinas para o composto HoPdIn com as pontas de ^{140}Ce (acima) e ^{111}Cd (abaixo).

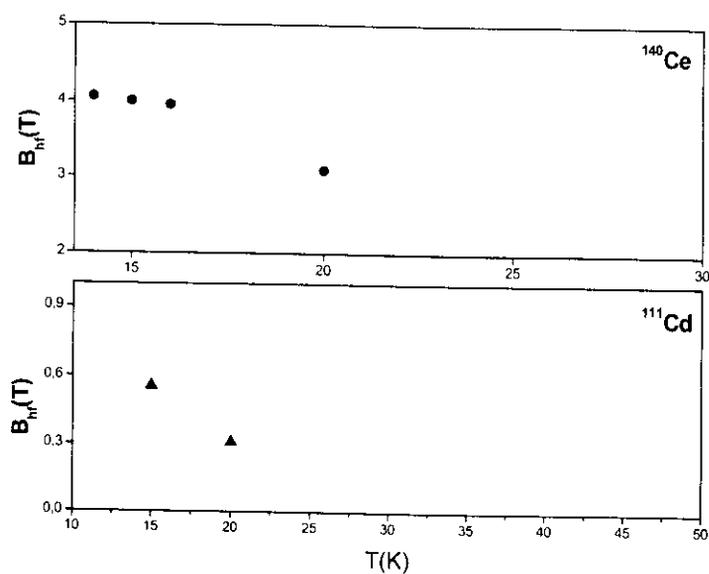


Figura 34: Comportamento do campo hiperfino magnético com a temperatura no composto de HoPdIn nos sites do Ho e do In medidos com os respectivos núcleos de prova ^{140}Ce e ^{111}Cd

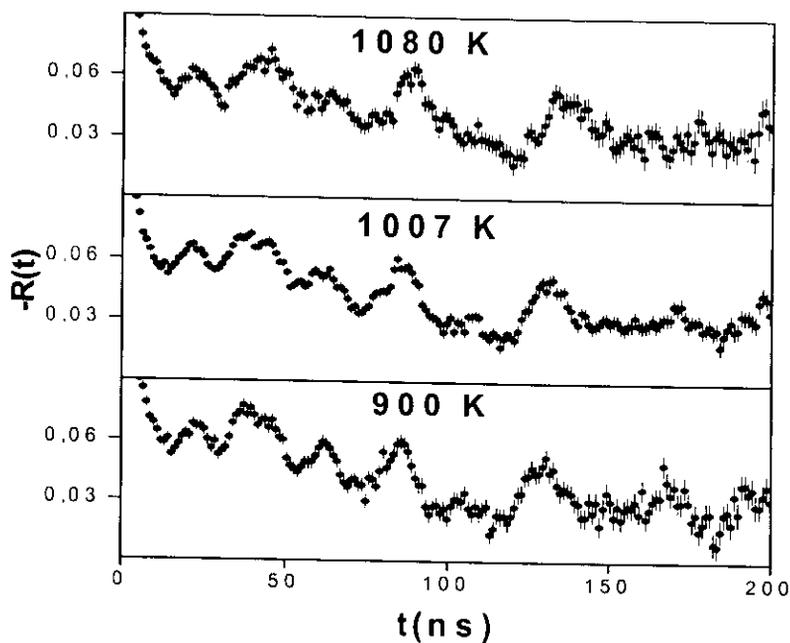


Figura 35: Espectros da interação de quadrupolo elétrico para o composto de HoPdIn medidos com ^{111}Cd nas temperaturas indicadas.

6. Discussão e Análise dos Resultados

Conforme mencionado no capítulo anterior, foram realizadas medidas de Correlação Angular Perturbada, a temperaturas abaixo da temperatura de transição de fase magnética, para observação do comportamento do campo hiperfino magnético nos compostos intermetálicos $R\text{MIn}$ ($R=\text{Gd, Tb, Dy, Ho}$; $M=\text{Ni, Pd}$) e GdCuIn . Além disso, nos compostos de RPdIn e GdNiIn , também foram feitas medidas a temperaturas acima da temperatura de transição magnética para estudo do comportamento do gradiente de campo elétrico (GCE).

Neste sentido, este capítulo será dividido em duas partes principais: análise do campo hiperfino magnético (B_{hf}) e do gradiente de campo elétrico (GCE). Ambas as análises estão baseadas nos contextos teóricos descritos nos capítulos 2 e 3.

6.1. Campo Hiperfino Magnético

Os resultados da medida dos campos hiperfinos magnéticos abaixo da temperatura de transição foram ajustados à curva de Brillouin para o respectivo J do elemento terra rara. A função de Brillouin define está relacionada à curva de magnetização para compostos magnéticos previstos pelo modelo do campo molecular. Neste sentido, inicialmente, será apresentada uma análise de comportamento para cada um dos compostos em estudo, determinando-se, a temperatura de transição de fase e o campo hiperfino magnético saturado. Em seguida, os valores do campo hiperfino magnético saturado, tanto para o ^{111}Cd quanto para o ^{140}Ce , para cada composto juntamente com os valores da literatura foram reunidos em conjunto com o mesmo elemento terra rara para investigar o seu comportamento como função da temperatura de transição de fase magnética. Por fim foi analisada a dependência dos valores saturados de B_{hf} para as séries RPdIn e RNiIn para as duas pontas de prova, como função da projeção do spin total J dos elétrons $4f$ dos elementos R .

GdNiIn

Conforme descrito no capítulo 3, este composto define uma estrutura hexagonal onde os elementos terras raras formam uma estrutura triangular sendo uma rede de Kagomé deformada originando um comportamento magnético complexo. Segundo estudos de magnetização³⁰, o único elemento que contribui com a geração do campo magnético é a terra rara.

O íon de Gd possui $J=7/2$, definindo uma curva normalizada $B_{\text{hf}}/B_{\text{hf}}(0)^*$ (onde $B_{\text{hf}}(0)$ é o campo hiperfino magnético saturado) em função de T/T_M^+ conforme mostra a figura 36. Observa-se a partir da figura que os pontos experimentais para o composto, em média, seguem o mesmo comportamento da curva de Brillouin, onde se pode concluir, para este composto, que o campo hiperfino magnético segue o mesmo comportamento da magnetização dos momentos localizado no sítio do Gd descrito por um modelo simples do campo molecular. Desta forma, foi possível pela extrapolação por meio da curva de Brillouin determinar o valor saturado $B_{\text{hf}}(0)=11,89$ T (valor avaliado comparando-se os dados experimentais com a curva de Brillouin) e a temperatura de transição de fase $T_M=55,56$ K, para o sítio do In (ponta de prova ^{111}Cd) e $B_{\text{hf}}(0)=3,62$ T e $T_M=96,15$ K para o sítio do Gd (ponta de prova ^{140}Ce). Em medidas de magnetização verificou-se que a temperatura de transição de fase é por volta de 96 K^{30} não concordando com os resultados obtidos com o núcleo de prova ^{111}Cd . Devido a esta diferença as medidas foram refeitas mostrando uma reprodutibilidade deste comportamento.

Abaixo de 85 K, é observada apenas a interação magnética para ^{140}Ce no sítio do Gd, o mesmo não ocorrendo com o ^{111}Cd (sítio do In) onde se pode verificar a interação combinada abaixo de 50 K onde os ângulos entre as interações variaram de 60° a 30° respectivamente entre as temperaturas de 50 K e 20K. Resultado em desacordo com De Vries e outros³⁵ que atribui o ângulo de 0° entre as interações. A razão desta diferença deve-se provavelmente ao sítio de onde está se medindo o campo hiperfino magnético.

GdPdIn

A comparação dos resultados do campo hiperfino magnético medido neste trabalho com a função de Brillouin estão apresentados na figura 37. Observa-se que os pontos experimentais tanto para o campo medido com o ^{140}Ce quanto para o ^{111}Cd estão sistematicamente abaixo da curva de Brillouin, sendo que os dados para o campo no ^{111}Cd estão mais afastados da curva. A extrapolação para verificação a temperatura de transição de fase são de respectivamente 83,33 K (^{111}Cd) e 100 K (^{140}Ce), onde ambos não concordam com os resultados da literatura 102 K^{31} , mas, estando próximos, pode-se considerar que estão em bom acordo melhor no que se refere às medidas realizadas com ^{140}Ce .

* $B_{\text{hf}}(0)$ é o campo hiperfino saturado (onde a temperatura é 0 K)

* T_M é a temperatura de transição de fase magnética. Será utilizada genericamente para compostos com Gd devido às diferentes fases magnéticas apresentadas nos diferentes compostos.

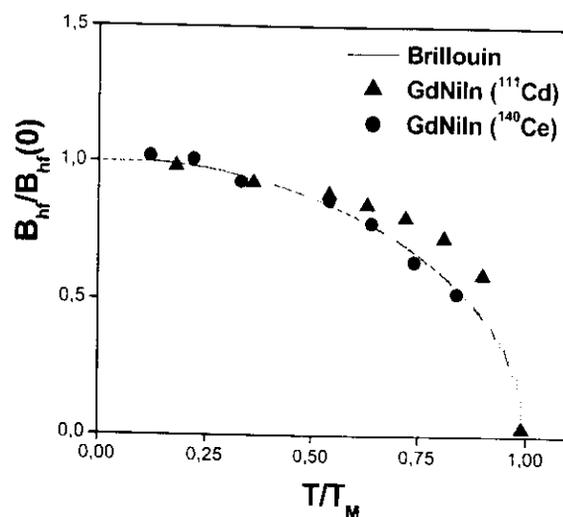


Figura 36: Campos hiperfinos magnéticos, reduzidos $B_{hf}/B_{hf}(0)$ para o composto de GdNiIn para as pontas de prova de ^{140}Ce e ^{111}Cd como função da temperatura reduzida T/T_M . A curva tracejada representa a função de Brillouin para $J=7/2$.

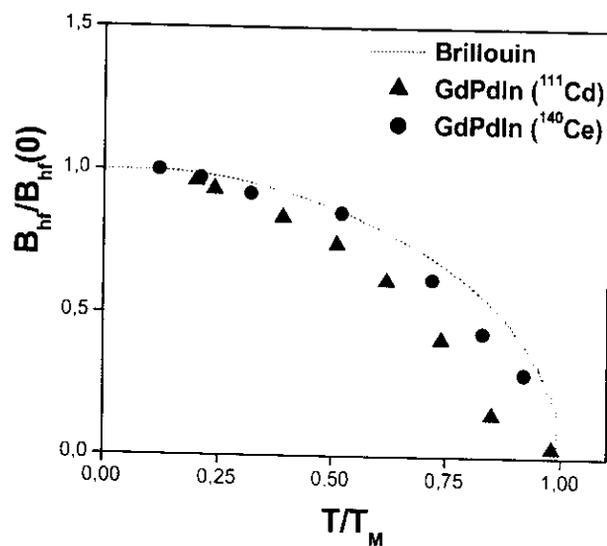


Figura 37: Campos hiperfinos magnéticos, reduzidos $B_{hf}/B_{hf}(0)$ para o composto de GdPdIn para as pontas de prova de ^{140}Ce e ^{111}Cd como função da temperatura reduzida T/T_M . A curva tracejada representa a função de Brillouin para $J=7/2$.

Da mesma forma que no composto de GdNiIn, a interação a baixa temperatura (abaixo de 80 K) é puramente magnética para a ponta de prova de ^{140}Ce e combinada para o ^{111}Cd onde os ângulos entre as interações são de 77° para 20 K e 80° para 40 K, também não concordando com os resultados apresentados por De Vries e outros³⁵, sugerindo a mesma interpretação apresentada para o GdNiIn.

GdCuIn

Neste composto, o comportamento para estudo do campo hiperfino, em relação à curva de Brillouin estão em acordo (figura 38), apesar das medidas realizadas com o núcleo de prova ^{111}Cd , gerarem apenas dois pontos experimentais. Considerando-se estes dados, as temperaturas de transição de 26,32 K e 22,95 K respectivamente para os núcleos de prova ^{111}Cd e ^{140}Ce estão em um razoável acordo com os dados da literatura que é de 20K³⁵.

Compostos formados com Gd

Com base nos resultados obtidos neste trabalho e valores do \mathbf{B}_{hf} de outros compostos intermetálicos com Gd obtidos na literatura^(30,35,61-66) foi montada uma tabela (tabela 4) que apresenta a temperatura de transição e os respectivos campos hiperfinos magnéticos saturados para cada um dos núcleos de prova utilizados neste trabalho.

De acordo com a teoria RKKY, o acoplamento indireto R-R entre os íons de terra rara é feito via polarização dos elétrons de condução (CEP) e a razão entre CEP e a temperatura de ordenamento magnético (T_M) é proporcional a $[J_{s/f}(g_J - 1)/(J + 1)]^{-1}$ onde $J_{s/f}$ é a constante de acoplamento s-f, g_J é o fator de Landé e J o momento angular total do íon R. Para compostos intermetálicos com o mesmo íon R, esta razão deve ser linear, uma vez que J e g_J são os mesmos para todos os compostos. De fato, na referência 61 os valores saturados para o \mathbf{B}_{hf} medido no sítio do Gd utilizando ^{111}Cd para os compostos GdNi₂, GdAl₂ e Gd são comparados às suas respectivas temperaturas de transição de fase e os resultados mostram uma dependência linear no qual $\mathbf{B}_{\text{hf}}(0)/T_M = 0,116 \text{ T/K}$. Isto mostra que o campo hiperfino também varia linearmente com T_M , o que implica que a única contribuição para o \mathbf{B}_{hf} medido com ^{111}Cd é a interação de contato de Fermi dos elétrons p de condução polarizados via CEP uma vez que o átomo ^{111}Cd possui camada fechada.

A comparação dos valores de \mathbf{B}_{hf} para GdNiIn, GdPdIn e GdCuIn com a respectiva T_M , juntamente com os valores para GdNi₂, GdCo₂, GdAl₂ e Gd é feita na figura 39 por meio

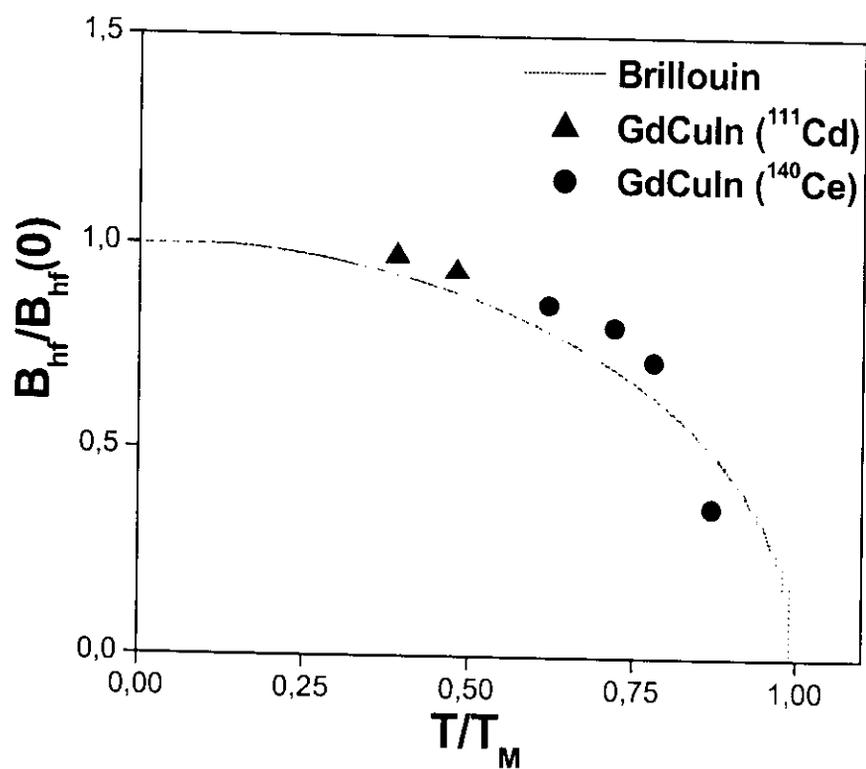


Figura 38: Campos hiperfinos magnéticos, reduzidos $B_{hf}/B_{hf}(0)$ para o composto de GdCuIn para as pontas de prova de ^{140}Ce e ^{111}Cd como função da temperatura reduzida T/T_M . A curva tracejada representa a função de Brillouin para $J=7/2$.

Tabela 4: Valores dos campos hiperfinos magnéticos saturados para os diversos compostos contendo Gd (em função das pontas de prova ^{111}Cd e ^{140}Ce) e suas respectivas temperaturas de transição de fase paramagnética para a fase magnética dadas pela literatura.

Composto	$T_M(\text{K})$	^{111}Cd	^{140}Ce
		$B_{hf}(0)(\text{T})$	$B_{hf}(0)(\text{T})$
GdNiIn	96 ^A	11,89	3,62
GdPdIn	102 ^B	10,39	7,24
GdCuIn	20 ^C	6,49	0,05
GdNi ₂	75 ^D	8,50	2,5 ^G
GdCo ₂	387	21,18	24,6 ^F
GdAl ₂	169,3 ^E	20,6	
Gd	293 ^D	34,8	

A - Referência 30

B - Referência 31

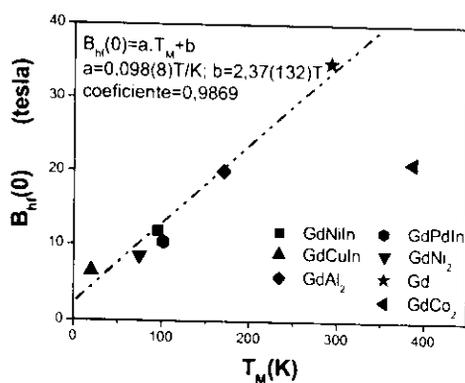
C - Referência 35

D - Referência 61

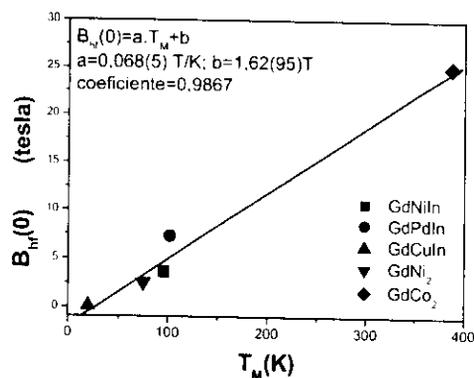
E - Referência 62

F - Referência 64

G - Referência 65



(a)



(b)

Figura 39: Campo hiperfino magnético saturado em função da temperatura de transição para os compostos intermetálicos que contêm Gd para os núcleos de prova ^{111}Cd (à esquerda) e ^{140}Ce (à direita)

do gráfico de $B_{hf}(0) \times T_M$. Observa-se que os valores de $B_{hf}(0)$ para os compostos medidos neste trabalho têm o mesmo comportamento linear com T_M o que leva a concluir que o mecanismo de origem do campo hiperfino é o mesmo.

O valor de saturação de B_{hf} para o ^{140}Ce no sítio do Gd para GdNiIn , GdPdIn , GdCuIn , GdNi_2 ⁶⁵, GdCo_2 ⁶⁴ são comparados respectivamente à temperatura de transição de cada sistema na figura 39 (onde também são apresentados os parâmetros de ajuste da reta através de regressão linear). Com boa aproximação, podemos observar que B_{hf} possui uma dependência linear em função da temperatura. Isto implica que a principal contribuição para o B_{hf} no sítio da ponta de prova também vem da interação de contato de Fermi originado pela polarização dos elétrons s de condução. Com isto podemos concluir que, embora o íon Ce^{3+} tenha um elétron f , nos compostos estudados, este elétron provavelmente sofre hibridização com elétrons s de condução e não é mais localizado. Portanto, neste caso, o núcleo de prova ^{140}Ce comporta-se como um núcleo de camada fechada como o ^{111}Cd . Pode-se também concluir que a constante de acoplamento J_{sf} possui um valor aproximadamente igual para os compostos com Gd representados no gráfico da figura 39.

Observa-se na figura 39(a) que o B_{hf} para o composto GdCo_2 medido com ^{111}Cd não segue a reta para os demais compostos. Isto ocorre porque este composto apresenta ordenamento ferrimagnético com momentos magnéticos localizados no sítio do Gd (elétrons $4f$) e Co (elétrons $3d$) com sinais opostos e contribuições respectivas $B_{CEP}(\text{Gd})$ e $B_{CEP}(\text{Co})$ para o CEP também com sinais opostos. O campo hiperfino magnético no ^{111}Cd é, então, proporcional à diferença $B_{CEP}(\text{Co}) - B_{CEP}(\text{Gd})$, resultando em um valor de B_{hf} para o composto GdCo_2 menor do que para os outros compostos onde somente o Gd possui momento magnético localizado.

No caso da figura 39(b), nota-se que os valores do B_{hf} são sistematicamente menores para o ^{140}Ce do que para o ^{111}Cd para o mesmo composto. Isto porque no caso do ^{140}Ce , como seu átomo possui elétrons $5d$, estes dão origem a uma contribuição de sinal oposto à contribuição CEP, que é a polarização dos elétrons do caroço (CP). Esta contribuição reduz, então, o campo hiperfino total no núcleo do ^{140}Ce .

O campo hiperfino magnético nos compostos GdNiIn , GdPdIn e GdCuIn entre outros compostos foi medido pela espectroscopia Mössbauer usando o núcleo de ^{155}Gd ³⁵. Os valores obtidos não mostram nenhuma sistemática e são bem mais altos (aproximadamente 25 T) do que aqueles encontrados neste trabalho para o ^{140}Ce no sítio do Gd. A razão para

isto é que o íon de Gd^{3+} possui 7 elétrons f e, embora tenha momento angular orbital zero, não contribuindo portanto para B_{hf} , estes elétrons f provocam uma polarização do caroço (elétrons mais internos) originando uma forte contribuição negativa para o B_{hf} , que se sobrepõe à interação de contato de Fermi dos elétrons de condução polarizados.

TbNiIn

Seguindo-se o mesmo processo de análise dos compostos com Gd, Na figura 40 é apresentado o gráfico de comportamento do campo hiperfino magnético em comparação com a função de Brillouin. Observa-se que, a não ser próximo da região de saturação, o comportamento do campo hiperfino magnético não está de acordo o comportamento macroscópico do magnetismo nestes materiais.

Nas figuras 21 e 22, observa-se que tanto o comportamento dos espectros de $R(t)$ para diferentes temperaturas como o gráfico de comportamento do campo hiperfino magnético em função da temperatura para o núcleo de prova ^{140}Ce não oferecem subsídios para uma boa interpretação. Já no caso do núcleo de prova ^{111}Cd verifica-se um comportamento razoável do B_{hf} em função da temperatura, mas a temperatura de transição é de aproximadamente 55 K, 15 K abaixo do esperado em medidas de magnetização³⁰. Observa-se ainda, nos espectros $R(t)$ (figura 21), mudança de comportamento das interações a 45 K e 30 K. Tyvanchuk e outros³⁰, indicam, em seu trabalho, que há uma estrutura complexa de componentes ferromagnéticos e antiferromagnéticos neste composto, o que explica o comportamento anômalo dos resultados obtidos neste trabalho.

TbPdIn

Para este composto, o B_{hf} está de acordo com a curva de Brillouin (figura 41), onde os campos hiperfinos saturados são 8,72 T e 41,6 T respectivamente para os núcleos de prova ^{111}Cd e ^{140}Ce sendo as respectivas temperaturas de transição de fase de 50 K e 67,8 K.

Os trabalhos de magnetização para este compostos^(31,32), apresentam duas temperaturas de transição de fase, sendo a 70 K um ordenamento ferromagnético e a 6 K um ordenamento ferrimagnético permanente, o que pode evidenciar um comportamento microscópico anômalo, gerando alguns resultados inconsistentes com a literatura.

Neste composto observa-se (figura 24) que o comportamento do campo hiperfino magnético para o núcleo do ^{140}Ce é sistematicamente maior do que para o núcleo de ^{111}Cd . Este fato foi observado também para os compostos que contêm DyPdIn e HoPdIn.

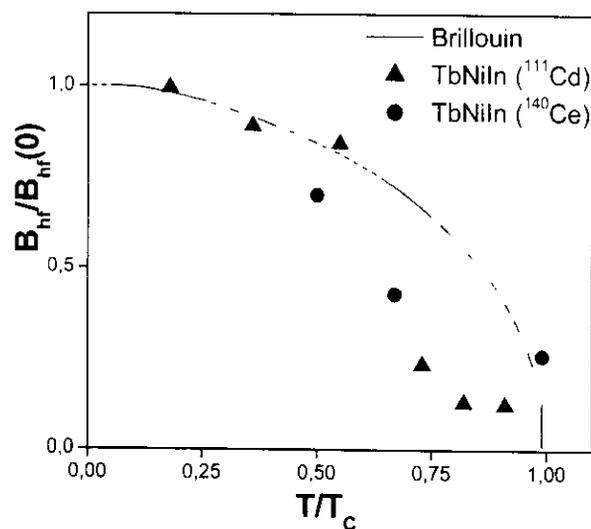


Figura 40: Campos hiperfinos magnéticos, reduzidos $B_{hf}/B_{hf}(0)$ para o composto de TbNiIn para as pontas de prova de ^{140}Ce e ^{111}Cd como função da temperatura reduzida T/T_C . A curva tracejada representa a função de Brillouin para $J=6$.

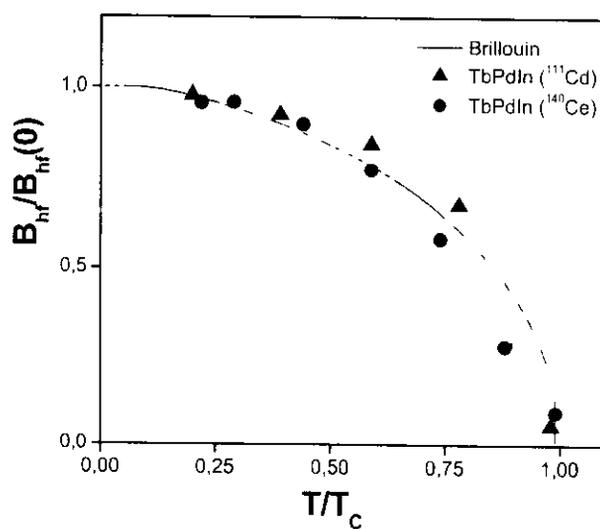


Figura 41: Campos hiperfinos magnéticos, reduzidos $B_{hf}/B_{hf}(0)$ para o composto de TbPdIn para as pontas de prova de ^{140}Ce e ^{111}Cd como função da temperatura reduzida T/T_C . A curva tracejada representa a função de Brillouin para $J=6$.

Para nenhum dos dois núcleos de prova foi possível observar transição abaixo de 10 K em virtude do limite dos equipamentos do laboratório.

Compostos formados com Tb

Para verificar se os compostos com Tb estão de acordo o modelo RKKY, a tabela 5 e a figura 42, apresentam os resultados deste trabalho comparados com apenas dois resultados extraídos da literatura^(30,63-66). Embora o número de pontos na figura 42 para o núcleo de prova ^{111}Cd , sejam poucos, verifica-se que as relações de campo hiperfino saturado $B_{\text{hf}}(0)$ em função da temperatura de transição T_C são aproximadamente 0,16 T/K, 0,12 T/K, 0,08 T/K e 0,15 T/K respectivamente para os compostos de TbNiIn, TbPdIn, TbCo₂ e TbNi₂, o que resulta num valor médio de 0,13 T/K que concorda com o valor obtido para o composto de Gd, podendo ser uma indicação que o mecanismo de origem do campo hiperfino magnético é o mesmo. No caso das medidas com a ponta de prova ^{140}Ce os resultados mostram que não é possível fazer uma comparação entre as razões de $B_{\text{hf}}(0)$ e a temperatura de transição magnética. Uma razão para esta discrepância pode ser o fato de que o TbPdIn e TbNiIn possuem outra fase magnética a 27 K e 41 K respectivamente^(30,31). O momento magnético localizado no Tb é muito menor do que o previsto de $9\mu_B$ e foi medido como $3,8\mu_B$ (TbPdIn) e $6,1\mu_B$ (TbNiIn).

DyNiIn

Para este composto os resultados experimentais são poucos devido ao limite de temperatura dos equipamentos utilizados no laboratório. Desta forma os resultados são uma estimativa podendo ser confirmado em medidas futuras. Observa-se na figura 43 principalmente para o os resultados obtidos com o núcleo de prova ^{140}Ce , uma boa concordância com a curva de Brillouin. Os B_{hf} saturados, são de 2,17 T (^{111}Cd) e 2,03 T (^{140}Ce) com temperaturas de transições respectivas de 28,1 K e 29,85 K estando em um bom acordo com a literatura³⁰ que é de 30 K.

DyPdIn

Observando a figura 44 que descreve o comportamento teórico dos domínios magnéticos do material (através da função de Brillouin), verifica-se que para as medidas realizadas no sítio do In (núcleo de ^{111}Cd) há um bom comportamento dos dados experimentais, o mesmo não ocorrendo em medidas feitas a partir do sítio do Dy (^{140}Ce), mas

Tabela 5: Valores dos campos hiperfinos magnéticos saturados para os diversos compostos contendo Tb (em função das pontas de prova ^{111}Cd e ^{140}Ce) e suas respectivas temperaturas de transição de fase paramagnética para a fase magnética dada pela literatura.

Composto	$T_c(\text{K})$	^{111}Cd	^{140}Ce
		$B_{\text{hf}}(0) (\text{T})$	$B_{\text{hf}}(0) (\text{T})$
TbNi_2	34^{D}	5^{D}	
TbNiIn	70^{A}	11,15	12,41
TbPdIn	70^{A}	8,72	41,60
TbCo_2	230^{B}	$19,49^{\text{B}}$	$22,9^{\text{C}}$

A - Referência 30

C - Referência 64

B - Referência 63

D - Referência 66

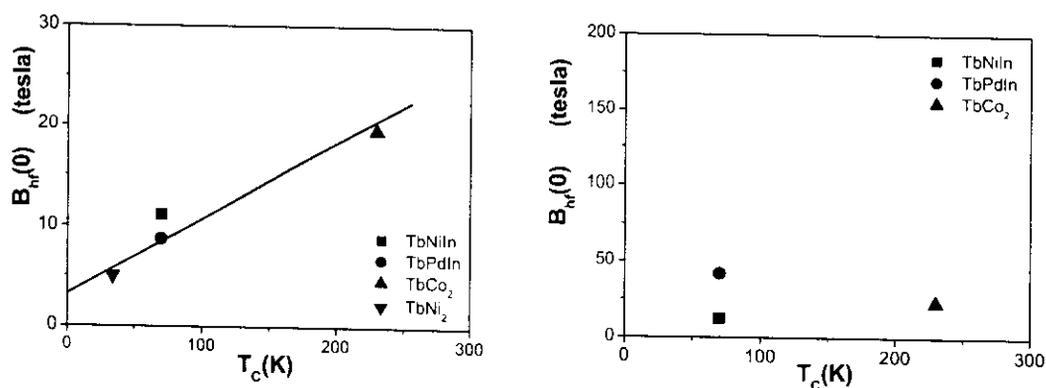


Figura 42: Campo hiperfino magnético saturado em função da temperatura de transição para os compostos intermetálicos que contêm Tb para os núcleos de prova ^{111}Cd (à esquerda) e ^{140}Ce (à direita)

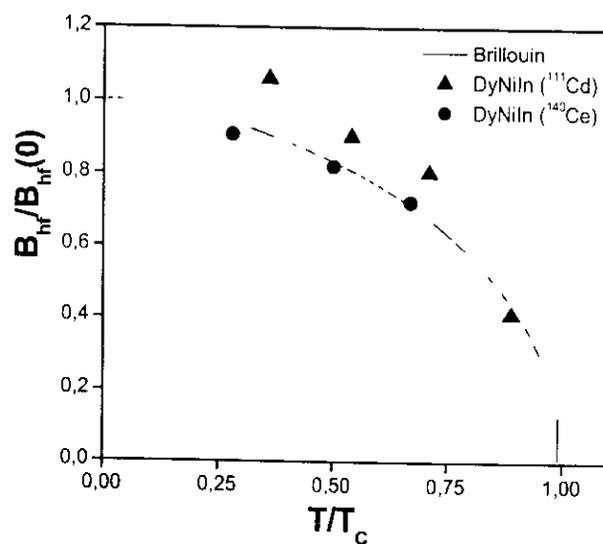


Figura 43: Campos hiperfinos magnéticos, reduzidos $B_{hf}/B_{hf}(0)$ para o composto de DyNiIn para as pontas de prova de ^{140}Ce e ^{111}Cd como função da temperatura reduzida T/T_c . A curva tracejada representa a função de Brillouin para $J=5/2$.

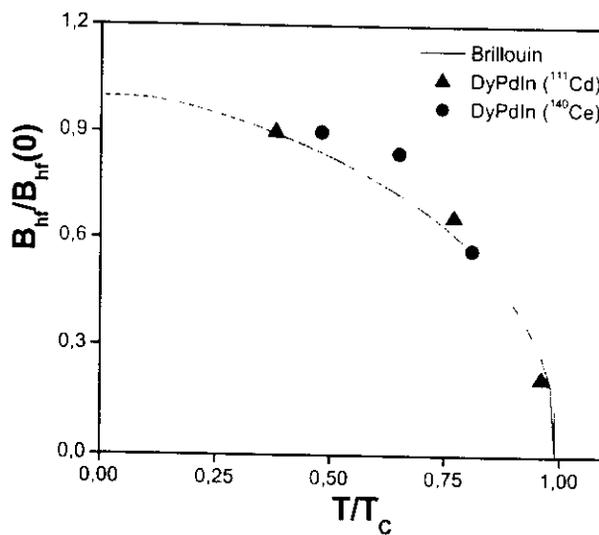


Figura 44: Campos hiperfinos magnéticos, reduzidos $B_{hf}/B_{hf}(0)$ para o composto de DyPdIn para as pontas de prova de ^{140}Ce e ^{111}Cd como função da temperatura reduzida T/T_c . A curva tracejada representa a função de Brillouin para $J=5/2$.

são poucos pontos para se inferir qualquer afirmação. De qualquer forma, a partir destes resultados e observando-se a figura 29, que apresenta o comportamento do campo hiperfino magnético em função da temperatura verifica-se os B_{hf} saturados de 4,22 T e 5,04 T e temperaturas de transição de 26,32 K e 30,83 K para os respectivos núcleos de prova ^{111}Cd e ^{140}Ce . As temperaturas de transição magnéticas, apesar de não coincidentes com a literatura³⁰ mas estão bem próximas.

Também para este composto, o comportamento de B_{hf} para o núcleo de prova ^{140}Ce , maior do que para o ^{111}Cd , acompanha a mesma sistemática observada no composto de GdPdIn , e portanto, satisfaz a mesma interpretação

Compostos formados com Dy

Para completar o processo de análise, verifica-se na tabela 6 e figura 45 os resultados dos campos hiperfinos magnéticos saturados em função da temperatura de transição para ambos os núcleos de prova. Avaliando o coeficiente de inclinação das retas ajustadas, observa-se, para ambos os núcleos de prova, um comportamento da razão $B_{hf}(0)/T_C$ semelhante ao obtido para os compostos de Gd, o que indica que o mecanismo de origem do B_{hf} deve ser o mesmo. De qualquer forma, há a necessidade de maior quantidade de dados experimentais para se concluir com maior precisão, sendo que os valores dos campos hiperfinos magnéticos saturados para o compostos com Ni são muito baixos.

HoNiIn

Os dados para comparação com a função de Brillouin estão apresentados na figura 46. Observa-se um bom comportamento dos resultados experimentais para as duas pontas de prova utilizadas sendo que os B_{hf} saturados são de 1,6 T (^{111}Cd) e 1,44 T (^{140}Ce) e as temperaturas de transição de 19,84 K e 17,02 K estando em bom acordo com a literatura que é de 20 K³⁰.

Os B_{hf} em função da temperatura (figura 32) bem como os espectros $R(t)$ (figura 31), não apresentaram nenhuma variação anômala do comportamento deste composto a baixa temperatura.

HoPdIn

Diferentemente do composto de HoNiIn, o B_{hf} não acompanha adequadamente a curva de Brillouin (figura 47), comprometendo a interpretação do campo hiperfino magnético

Tabela 6: Valores dos campos hiperfinos magnéticos saturados para os diversos compostos contendo Dy (em função das pontas de prova ^{111}Cd e ^{140}Ce) e suas respectivas temperaturas de transição de fase paramagnética para a fase magnética dada pela literatura.

Composto	$T_c(\text{K})$	^{111}Cd	^{140}Ce
		$B_{\text{hf}}(0) (\text{T})$	$B_{\text{hf}}(0) (\text{T})$
DyNiIn	30 ^A	2,17	2,03
DyPdIn	34 ^A	4,22	5,04
DyNi ₂	35 ^D	2,5 ^D	
DyCo ₂	135 ^B	18,30 ^B	20,2 ^C

A - Referência 30

C - Referência 64

B - Referência 63

D - Referência 66

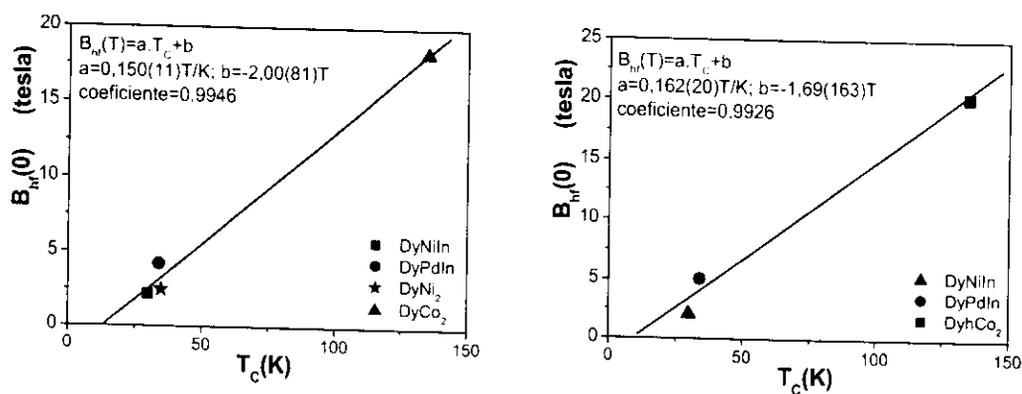


Figura 45: Campo hiperfino magnético saturado em função da temperatura de transição para os compostos intermetálicos que contêm Dy para os núcleos de prova ^{111}Cd (à esquerda) e ^{140}Ce (à direita)

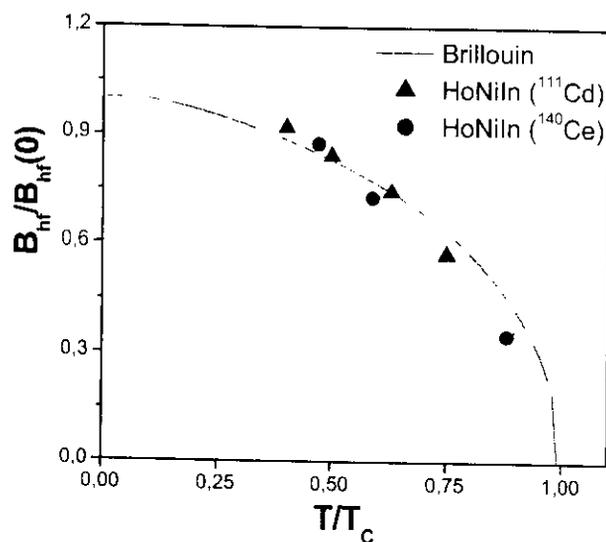


Figura 46: Campos hiperfinos magnéticos, reduzidos $B_{hf}/B_{hf}(0)$ para o composto de HoNiIn para as pontas de prova de ^{140}Ce e ^{111}Cd como função da temperatura reduzida T/T_C . A curva tracejada representa a função de Brillouin para $J=2$.

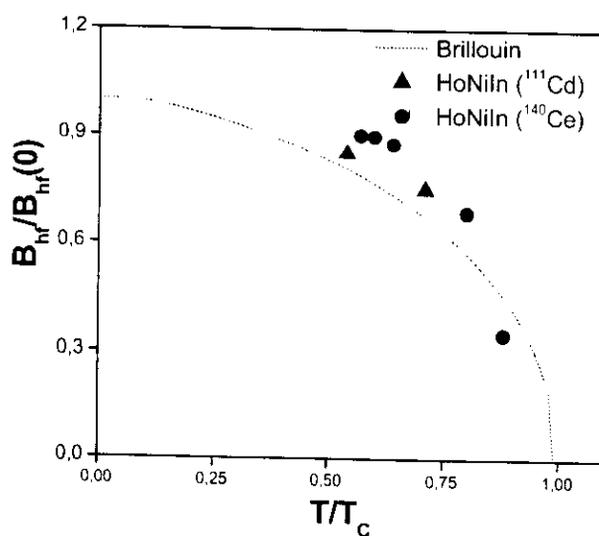


Figura 47: Campos hiperfinos magnéticos, reduzidos $B_{hf}/B_{hf}(0)$ para o composto de HoPdIn para as pontas de prova de ^{140}Ce e ^{111}Cd como função da temperatura reduzida T/T_C . A curva tracejada representa a função de Brillouin para $J=2$.

em relação ao campo molecular. De qualquer forma, os dados experimentais são poucos, devido ao limite de temperatura e os valores dos B_{hf} também são baixos. A partir da figura 34 em comparação com a função de Brillouin, pode-se estimar os campos hiperfinos magnéticos saturados como 0,69 T (^{111}Cd) e 5,16 T (^{140}Ce) e respectivas temperaturas de transição de fase de 27,78 K e 24,56 K, em bom acordo com a literatura que é de 25 K³¹.

Da mesma forma que para os outros compostos contendo Pd, os campos B_{hf} a baixa temperatura para este composto também se apresentou mais intenso para o núcleo de prova ^{140}Ce .

Compostos formados com Ho

Os campos hiperfinos magnéticos saturados para os compostos de HoNiIn, HoPdIn e HoCo₂ são apresentados na tabela 6 e figura 48. As razões B_{hf}/T_C para os compostos medidos neste trabalho (^{111}Cd) embora possuam valores próximos, são mais altos do que aqueles encontrados nos compostos de Gd. A razão pode estar no fato de termos obtido poucos pontos experimentais na investigação da dependência com a temperatura do B_{hf} , devido à temperatura de transição nestes compostos ser muito baixa (aproximadamente 20 K). Isto prejudicou a obtenção do valor de saturação de B_{hf} . Entretanto os resultados não descartam que o mecanismo de origem do B_{hf} seja o mesmo daquele obtido para os compostos com Gd.

6.1.1. Comportamento Sistemático do Campo Hiperfino Magnético

Os resultados obtidos foram reduzidos e sumarizados na tabela 8. Realizou-se o estudo sistemático do campo hiperfino magnético para a família dos elementos terras raras pesadas Gd, Tb, Dy e Ho nos compostos intermetálicos RNiIn e RPdIn tanto para o sítio do elemento terra rara (com núcleo de prova ^{140}Ce) como para o sítio do In (com o núcleo de prova ^{111}Cd).

A figura 49 apresenta o comportamento do B_{hf} em relação à projeção do spin $4f$ dos elementos terras raras nos compostos estudados. Como se pode observar, o comportamento para ambas as pontas de prova, ocupando os sítios dos elementos terras raras (^{140}Ce) e do In (^{111}Cd) são semelhantes, ou seja, há, em média, um acréscimo desta contribuição em função do aumento da projeção $(g_j - 1)J$.

Tabela 7: Valores dos campos hiperfinos magnéticos saturados para os diversos compostos contendo Ho (em função das pontas de prova ^{111}Cd e ^{140}Ce) e suas respectivas temperaturas de transição de fase paramagnética para a fase magnética dada pela literatura.

Composto	T(K)	^{111}Cd	^{140}Ce
		$B_{\text{hf}}(0)$ (T)	$B_{\text{hf}}(0)$ (T)
HoNiIn	20 ^A	1,6	1,44
HoPdIn	25 ^A	0,69	5,16
HoCo ₂	89	17,66 ^B	17,7 ^C

A - Referência 30

C - Referência 64

B - Referência 63

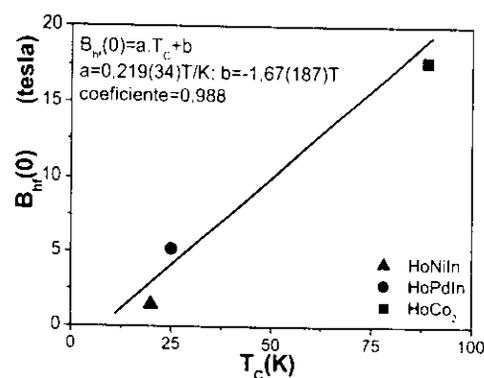
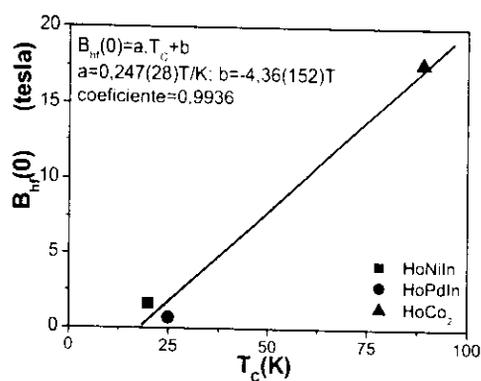


Figura 48: Campo hiperfino magnético saturado em função da temperatura de transição para os compostos intermetálicos que contêm Ho para os núcleos de prova ^{111}Cd (à esquerda) e ^{140}Ce (à direita)

Tabela 8 - Valores do campo hiperfino saturado $B_{hf}(0)$ e temperatura de transição da fase paramagnética para fase magnética.

Composto	Sito	Sonda	$B_{hf}(0)(T)$		$T_c(K)$	
			Trabalho	Trabalho	Trabalho	Literatura
GdNiIn	In	^{111}Cd	11,89	55,56	96 ^A	
	Gd	^{140}Ce	3,62	96,15		
GdPdIn	In	^{111}Cd	10,39	83,33	102 ^B	
	Gd	^{140}Ce	7,24	100		
GdCuIn	In	^{111}Cd	6,49	26,32	20 ^C	
	Gd	^{140}Ce	0,05	22,95		
TbNiIn	In	^{111}Cd	11,15	55,56	70 ^A	
	Tb	^{140}Ce	12,41	30		
TbPdIn	In	^{111}Cd	8,72	50	70 ^B	
	Tb	^{140}Ce	41,60	67,8		
DyNiIn	In	^{111}Cd	2,17	28,1	30 ^A	
	Dy	^{140}Ce	2,03	29,85		
DyPdIn	In	^{111}Cd	4,22	26,32	34 ^B	
	Dy	^{140}Ce	5,04	30,83		
HoNiIn	In	^{111}Cd	1,6	19,84	20 ^A	
	Ho	^{140}Ce	1,44	17,02		
HoPdIn	In	^{111}Cd	0,69	27,78	25 ^B	
	Ho	^{140}Ce	5,16	24,56		

A - Referência 30

B - Referência 31

C - Referência 35

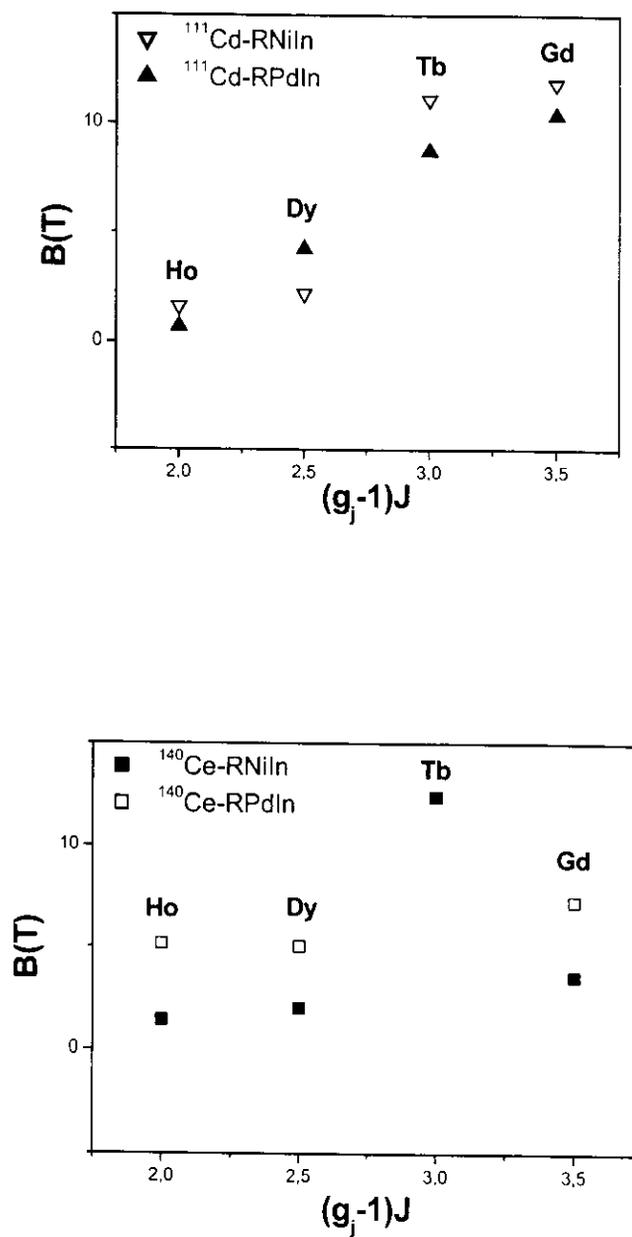


Figura 49: Valores absolutos do B_{hf} atuando sobre a ponta de prova RMIn em função da projeção do spin $4f$

Comparando-se os resultados segundo as pontas de prova, observa-se uma maior variação da razão $B_{hf}/((g_j-1)J)$ para o ^{111}Cd , independentemente do metal de transição Pd ou Ni efeito que pode ser atribuído à polarização de spin devido à proximidade maior do núcleo de prova de ^{111}Cd no sítio do In com os vizinhos magnéticos, elemento terra rara. Uma vez que a polarização de spin é o mecanismo principal, é esperado que o B_{hf} seja proporcional a projeção de spin $(g_j-1)J$ e que, de acordo com o modelo RKKY, esta proporção deve ser linear. O que se observa é que o CHM medido como ^{111}Cd nos compostos RPdIn obedece a um comportamento quase linear enquanto que para os compostos RNiIn há um aumento mais significativo quando $(g_j-1)J$ aumenta do Dy para o Tb e Gd, desviando da linearidade. O mesmo comportamento de desvio de linearidade para o Tb e Gd foi observado na investigação do B_{hf} em compostos de RNi₂ medidas com ^{111}Cd . A explicação para este pequeno aumento do B_{hf} para o Tb e Gd pode ser atribuída à influência do campo cristalino que interage com o momento angular orbital do íon terra rara reduzindo o momento magnético de saturação. Como $L=0$ para o Gd e aumenta do Tb para o Dy e para o Ho, a influência do CEF é nula para o Gd e aumenta para o Tb, Dy e Ho diminuindo o B_{hf} .

Para a ponta de prova de ^{140}Ce , com exceção do ponto para os compostos com Tb, verifica-se uma linearidade tanto para o RPdIn quanto para RNiIn, apresentando um comportamento linear melhor do B_{hf} do que o observado com o ^{111}Cd . Este fato também foi observado para os compostos RCo₂⁶⁴. O principal fator que pode influenciar no fato de que os campos medidos com ^{140}Ce serem sistematicamente menores do que aqueles medidos com ^{111}Cd está no fato de que devido ao ^{140}Ce possuir elétrons 5d, pode haver polarização local destes elétrons o que leva a polarização do caroço que resulta numa contribuição da polarização dos elétrons de condução o que resulta num B_{hf} total menor do que o B_{hf} medido com ^{111}Cd onde somente a contribuição devido a CEP está presente. Isto foi observado para o CHM medido com ^{181}Ta comparado com as medidas de ^{111}Cd nos compostos RCo₂⁶³ onde os elétrons 5d do ^{181}Ta são polarizados e atuam reduzindo os valores de B_{hf} .

6.2. Gradiente do Campo Elétrico

O gradiente de campo elétrico em compostos metálicos de estrutura não cúbica é gerado por duas fontes: a disposição não simétrica dos íons na rede e a densidade dos elétrons de condução distribuídos não uniformemente ao longo do material. O cálculo do GCE originário dos íons da rede cristalina, para metais puro, é de fácil obtenção por meio de uma

soma das distribuições dos íons vizinhos e levando em consideração a deformação de quadrupolo das camadas eletrônica fechadas do átomo de prova, dada pelo fator de correção de Strenheimer $(1-\gamma_x)^{67}$. Já a contribuição dos elétrons de condução é difícil de se obter teoricamente, sendo necessário à realização de um estudo sistemático experimental. Um detalhamento dos experimentos feitos nos últimos anos, inclusive um estudo sistemático para obtenção do GCE em elementos terras-raras pesados, foi apresentado e desenvolvido por Forker e Steinborn⁶⁸. Nesse trabalho observou-se que o GCE, para cada elemento, decresce linearmente com a temperatura. Considerando-se a temperatura ambiente, observou-se a variação para a rede, através de cálculo teórico, como através dos núcleos de prova ^{181}Ta e ^{111}Cd . Entretanto, esse trabalho considera impurezas em um metal puro, razão pela qual, o cálculo da contribuição do GCE para a rede é bem definido⁶⁹. O mesmo não ocorre quando o cristal é composto por diferentes elementos químicos, o que ocorre com o trabalho ora desenvolvido. Neste caso, para definir-se o GCE é necessário utiliza-se de códigos computacionais e comparação com resultados de experimentos sistemáticos⁷⁰.

Como já foi exposto, neste trabalho foram realizadas algumas medidas de comportamento dos parâmetros hiperfinos elétricos em função da temperatura para os compostos: GdNiIn, GdPdIn, TbPdIn, DyPdIn, HoPdIn. Observou-se com, com base nos parâmetros obtidos, alguns fenômenos interessantes, para o GdPdIn, que não se reproduzem para os outros compostos. Desta forma, nas linhas que se seguem, serão apresentados e analisados estes resultados individualmente para cada composto.

GdNiIn

Os resultados experimentais para temperaturas acima da transição magnética indicam que a ponta de prova de ^{111}Cd ocupa somente um sítio na rede. Os resultados estão na tabela 9 e na figura 50. Observa-se que o valor do parâmetro de assimetria η e a distribuição de frequência permanecem constantes enquanto que a frequência de quadrupolo diminui linearmente com a temperatura. Esta dependência pode ser descrita pela relação $\nu_Q(T) = \nu_Q(0)(1-AT)$ com os parâmetros $\nu_Q(0)$ e A representam o valor extrapolado da frequência quadrupolar para $T=0$ e A é o coeficiente angular reduzido da reta. Um ajuste linear nos dados experimentais resulta em $\nu_Q(0) = 85,44(36)$ e $A = 1,38 \cdot 10^{-4} \text{K}^{-1}$.

O comportamento esperado para a dependência da interação quadrupolar elétrica com a temperatura seria o mesmo observado em metais puros não cúbicos⁶⁸ descrito por:

Tabela 9: Valores dos parâmetros hiperfinos ajustados obtidos para no composto de GdNiIn núcleo de prova ^{111}Cd

T(K)	$\nu_Q(\text{MHz})$	η	δ
90	83,89(4)	0,80(0,1)	0,02(0,1)
295	82,20(7)	0,79(0,2)	0,01(0,1)
500	79,88(4)	0,79(0,1)	0,01(0,1)
700	77,64(4)	0,78(0,1)	0,02(0,1)
900	74,73(5)	0,78(0,1)	0,01(0,1)
1000	73,30(4)	0,79(0,1)	0,02(0,1)

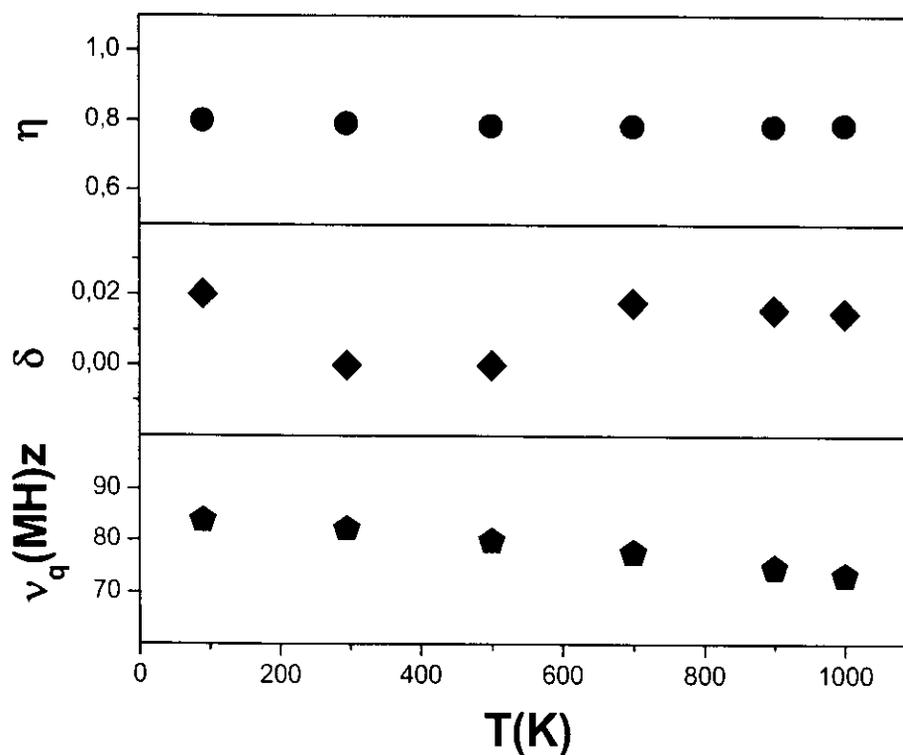


Figura 50: Parâmetros hiperfinos no composto GdNiIn com o núcleo de prova ^{111}Cd à temperatura acima da temperatura de transição magnética.

$$v_Q(T) = v_Q(0)(1 - BT^{3/2}).$$

Esta dependência com $T^{3/2}$ é atribuída a vibrações térmicas dos átomos da rede que tendem a reduzir a interação quadrupolar elétrica a altas temperaturas. Uma dependência linear da frequência quadrupolar foi observada anteriormente para medidas com ^{181}Ta e ^{111}Cd em metais puros de terras raras^(68,71). Nestes trabalhos, sugeriu-se que o desvio da dependência $T^{3/2}$ de v_Q é devido à distribuição não esférica das cargas $4f$ dos íons terras raras que é transmitida à ponta de prova pelos elétrons de condução. Esta distribuição de cargas depende da ocupação dos estados cristalinos dos elétrons $4f$ que é dependente da temperatura e pode afetar a dependência com a temperatura da interação quadrupolar elétrica.

GdPdIn

Os resultados da medida dos parâmetros hiperfinos para interação quadrupolar na ponta de prova ^{111}Cd podem ser vistos nas figuras 51 e 52 que mostram a variação da frequência e a fração dos sítios obtidos dos ajustes da função quadrupolar elétrica aos dados. Os resultados para a região abaixo de aproximadamente 200 K mostram duas frequências com frações de aproximadamente 50 % cada e valores de frequência $v_{Q1} \approx 47$ MHz ($\eta \approx 0,2$) e $v_{Q2} \approx 42$ MHz ($\eta \approx 0,6$). A medida que a temperatura aumenta, a fração para a frequência v_{Q1} diminui para menos de 5 % e a fração para v_{Q2} aumenta para mais de 95 %. Atribuímos à primeira frequência v_{Q1} ao ^{111}Cd substituindo o sítio do Gd e v_{Q2} correspondente a ^{111}In no sítio do In, embora não possamos descartar a possibilidade de que v_{Q1} corresponda em outra fase do composto. Em trabalhos anteriores, medidas com ^{111}Cd em compostos de GdCo_2 , GdAl_2 e GdNi_2 a ponta de prova ocupou o sítio do Gd, portanto, podemos supor que em nosso composto ^{111}Cd possa ocupar também o sítio do Gd.

O fato de ocupar dois sítios no composto é uma indicação de desordem Gd-In. Isto foi observado em outros compostos onde há a presença de Pd e In, como Pd_2MnIn ⁷². À medida que a temperatura aumenta, o sistema se ordena e todos os átomos de In ocupam sua posição na rede. A média a 980 K mostrou frequência de 38,3 MHz e $\eta = 0,86$. O parâmetro de assimetria nesta temperatura mostra um valor muito próximo daquele observado para o GdNiIn com ^{111}Cd , que apresentou somente uma fração que foi assinalada como sendo a ponta de prova ocupando o sítio do In. Para a fração assinalada com sendo ^{111}Cd ocupando o sítio do In também se observa uma diminuição linear da frequência quadrupolar com a temperatura cujo ajuste fornece $v_Q(0) = 42,43(18)$ MHz e $A = 9,73 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

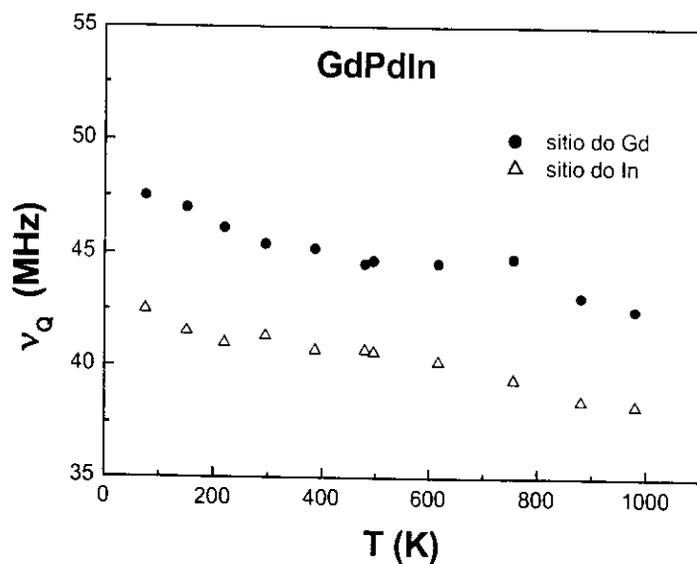


Figura 51: Comportamento da frequência do momento de quadrupolo elétrico em função da temperatura para o composto de GdPdIn com o núcleo de prova ^{111}Cd .

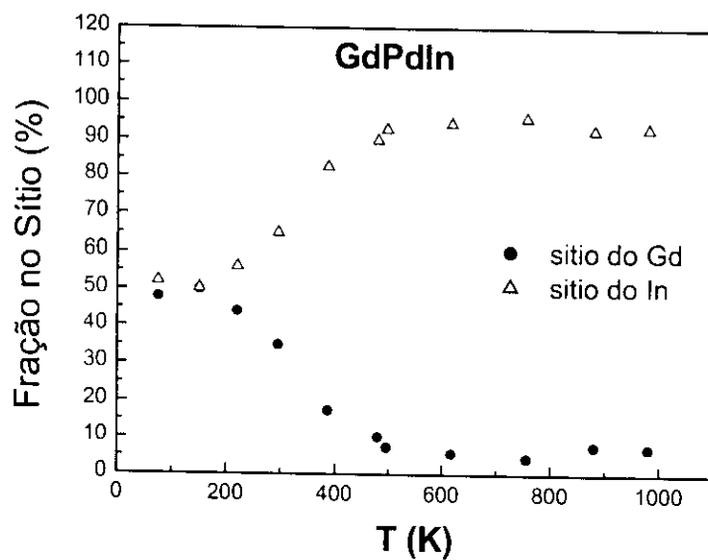


Figura 52: Comportamento da fração de ocupação do núcleo de prova ^{111}Cd nos sítios do In e Gd função da temperatura.

Outros compostos com Pd

Os resultados experimentais e análise para os compostos TbPdIn, DyPdIn e HoPdIn, podem ser observados nas respectivas figuras 25 e 53 (TbPdIn), figuras 30 e 54 (DyPdIn) e figuras 35 e 55 (HoPdIn).

De acordo com os parâmetros apresentados na figura 53, observa-se que há apenas a ocupação de um sítio cristalino (sítio do In) no composto de TbPdIn. O comportamento da frequência quadrupolar obedece a lei linear de decréscimo, inversamente proporcional à temperatura. A partir de 500 K observa-se uma variação intensa do parâmetro de assimetria, o que pode ser atribuído a uma mudança de fase. Os valores dos parâmetros hiperfinos temperatura de 423 K são: $\nu_Q=44,04$ MHz, $\eta=0,63$ e $\delta=0,13$.

Os compostos de DyPdIn e HoPdIn, figuras 54 e 55 respectivamente, apresentaram comportamentos semelhantes: Ocupação do núcleo de prova em dois sítios cristalinos, podendo ser atribuído a maior fração de ocupação ao sítio do In. Para ambos os casos, as frequências quadrupolares mantiveram-se aproximadamente constantes, não apresentando o fenômeno observado no GdPdIn, denotando um bom comportamento do GCE com a temperatura. A 295K os parâmetros hiperfinos para estes compostos são: $\nu_Q=45,0$ MHz e $94,5$ MHz, $\eta=0,71$ e $0,32$ e $\delta=0,21$ e $0,02$ respectivamente para os DyPdIn e HoPdIn.

Apesar da realização da análise ser baseada na ocupação do núcleo de prova no sítio do In, não se pode descartar a hipótese deste ocupar o sítio da terra rara e nem da existência de outra fase.

6.2.1. Comportamento Sistemático do Gradiente de Campo Elétrico

Os valores da frequência quadrupolar, coeficiente de simetria e gradiente de campo elétrico (GCE) à temperatura de 295 K para os compostos que contém Ni e Pd estudados neste trabalho estão apresentados na tabela 10 para comparação em relação à família das terras raras.

Observa-se que os valores do GCE são muito próximos para GdPdIn, TbPdIn e DyPdIn sendo bem mais alto para o HoPdIn. O mesmo é observado para a série RNiIn embora o valor de V_{zz} para o HoNiIn não seja muito maior como o caso do HoPdIn. Não há explicação para este fato.

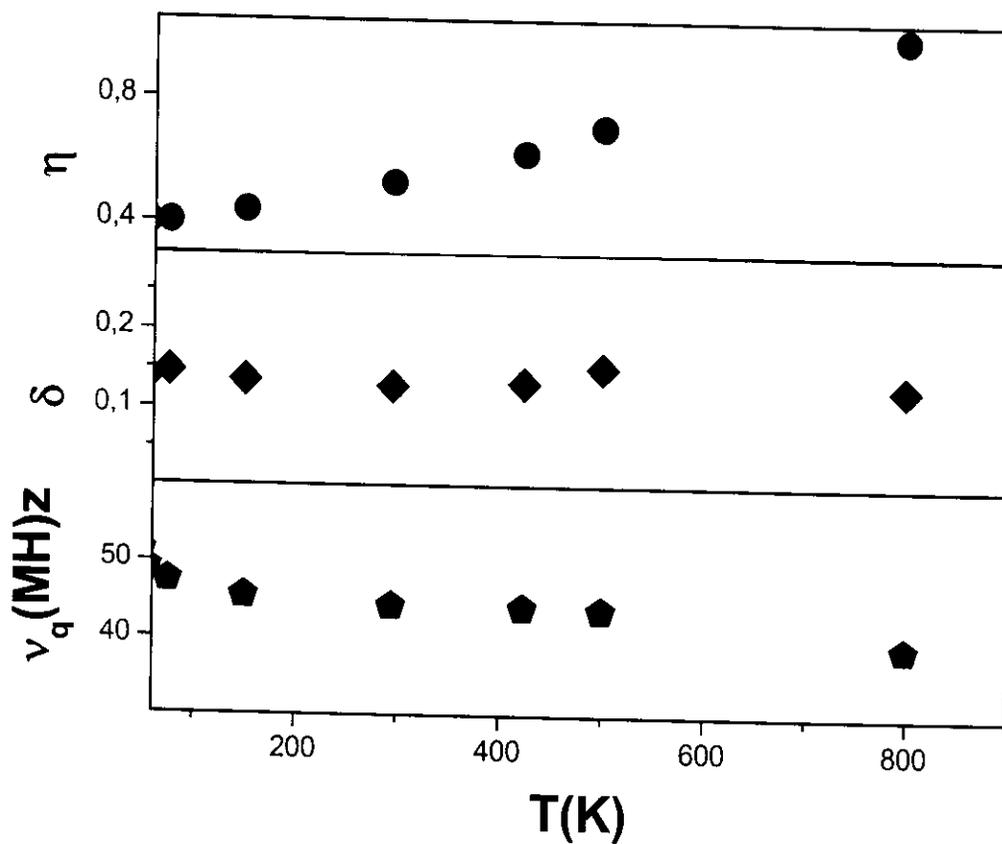


Figura 53: Parâmetros hiperfinos no composto TbPdIn com o núcleo de prova ^{111}Cd à temperatura acima da temperatura de transição magnética.

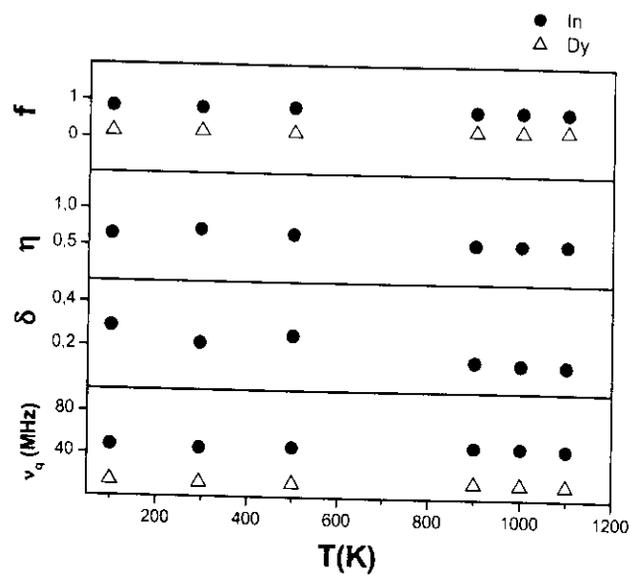


Figura 54: Parâmetros hiperfinos no composto DyPdIn com o núcleo de prova ^{111}Cd à temperatura acima da temperatura de transição magnética.

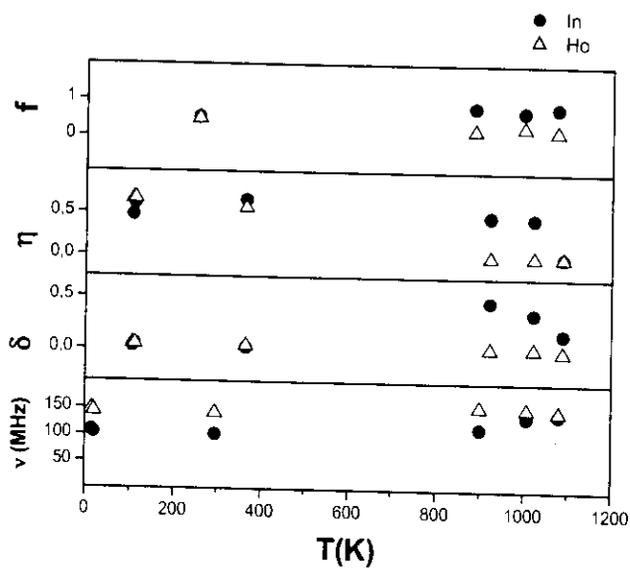


Figura 55: Parâmetros hiperfinos no composto HoPdIn com o núcleo de prova ^{111}Cd à temperatura acima da temperatura de transição magnética.

Tabela 10: Valores da frequência quadrupolar, coeficiente de simetria e GCE para temperatura de 295 K para os compostos contendo Pd e Ni.

COMPOSTO	ν_q (MHz)	η	$V_{zz}(10^{17}(\text{V/cm}^2))$
GdPdIn	41,3	0,62	2,06
TbPdIn	44,2	0,53	2,20
DyPdIn	45,0	0,71	2,24
HoPdIn	94,6	0,32	4,71
GdNiIn	82,2	0,79	4,10
TbNiIn	81,7	0,79	4,07
DyNiIn	81,8	0,77	4,08
HoNiIn	88,9	0,94	4,43

Outra observação interessante é o fato do GCE na série RNiIn ser quase duas vezes maior do que na série RPdIn o que pode ser atribuído a diferenças de carga dos íons.

7. Conclusões

De acordo com a proposta, realizou-se um estudo sistemático das interações hiperfinas magnéticas nos compostos $R\text{MIn}$ ($R=\text{Gd, Tb, Dy, Ho}$; $M=\text{Ni, Pd}$) através de Correlação Angular $\gamma\text{-}\gamma$ Perturbada, utilizando-se os núcleos de prova ^{111}Cd , no sítio do In, e ^{140}Ce , no sítio do R=Terra rara. Além dos estudos da interação magnética, para os compostos GdNiIn , GdPdIn , TbPdIn , DyPdIn e HoPdIn , foram investigados os comportamentos do gradiente de campo elétrico em função da temperatura, através da mesma técnica, objetivando a análise dos parâmetros hiperfinos elétricos para cada uma das amostras.

Para análise do comportamento do campo hiperfino magnético, inicialmente foi comparado o \mathbf{B}_{hf} reduzido (ou $B_{\text{hf}}(0)$) em função da temperatura reduzida (ou T/T_c) com o modelo do campo molecular por meio da comparação com a função de Brillouin para o respectivo valor do \mathbf{J} da terra rara. Nesta análise foi possível extrapolar o valor de saturação do \mathbf{B}_{hf} para todos os composto, caracterizando, desta forma, uma relação entre o comportamento microscópico do campo hiperfino com o comportamento macroscópico, domínios magnéticos do material. De acordo com observado, praticamente todos os compostos com ambos os núcleos de prova satisfizeram este comportamento. A exceção do GdPdIn (núcleo de prova ^{111}Cd), TbPdIn onde o bom comportamento foi só na região de saturação de B_{hf} , e o HoPdIn para ambos os núcleos de prova.

Os resultados obtidos para o \mathbf{B}_{hf} foram analisados a partir de duas perspectivas. Na primeira delas os valores de $\mathbf{B}_{\text{hf}}(0)$, para cada ponta de prova e para os compostos com o mesmo elemento de terra rara foram comparados com valores da literatura. Nesta comparação foi possível verificar que os valores de saturação do \mathbf{B}_{hf} variam linearmente com a temperatura de transição magnética, o que é uma forte indicação de que o mecanismo de origem do campo magnético deve-se à polarização dos elétrons de condução, o que dá origem a uma densidade de spin no núcleo quando da interação de contato de Fermi. Esta linearidade é prevista pelo modelo RKKY. Na segunda perspectiva, os valores do $B_{\text{hf}}(0)$ para cada família de compostos RNiIn e RPdIn foram analisados em função da projeção $(g_j-1)J$ onde J é o spin total de R. Pela teoria RKKY, se o \mathbf{B}_{hf} for proporcional a polarização de spin dos elétrons de condução, então $B_{\text{hf}}(0)$ deve ser uma função linear com $(g_j-1)J$. O que se observou foi um desvio desta linearidade mais evidente para a série RNiIn medida com ^{111}Cd . Este desvio da linearidade pode ser explicado como resultado do campo elétrico cristalino que interage com o momento angular orbital dos elétrons f reduzindo o momento magnético e conseqüentemente os valores do \mathbf{B}_{hf} . Como, para o Gd, $L=0$, este composto não sofre

influência do CEF e deve ter um valor maior de B_{hf} , enquanto que, para o Tb, Dy e Ho, L aumenta a influência dos CEF, reduzindo mais o valor de B_{hf} .

De maneira geral, o estudo dos parâmetros hiperfínos do gradiente de campo elétrico apresentaram sempre comportamentos de acordo com o esperado, exceção feita ao composto de GdPdIn, onde o gradiente de campo elétrico foi obtido através do núcleo de prova de ^{111}Cd , que evidenciou um desordenamento no composto com a variação da temperatura.

A ponta de prova de ^{140}Ce , apesar de não ser um núcleo com camada fechada, permitiu a obtenção de bons resultados para medidas de campo hiperfínos magnéticos. Devido ao fato do seu momento de quadrupolo ser desprezível, permite a observação apenas da interação magnética pura, facilitando, desta forma, a análise dos resultados. Da mesma forma, a utilização das duas pontas de prova (^{111}Cd e ^{140}Ce) permitiu uma análise sistemática comparativa dos B_{hf} em diferentes sítios das amostras, e os resultados mostraram que o mecanismo de formação do B_{hf} é o mesmo nos dois casos.

Entretanto foram observados desvios desta sistemática, principalmente para os compostos com Tb. Outro ponto ainda a esclarecer é a comparação entre duas pontas de prova: apesar de que em geral, seguirem a mesma tendência, notou-se algumas diferenças no comportamento sistemático do B_{hf} . Não está descartada a influência de outros mecanismos para o B_{hf} , o que só poderá ser investigado por meio de cálculos de primeiros princípios que podem usar os resultados deste trabalho para comparação com os valores obtidos nos cálculos.

Para finalizar, é importante destacar a necessidade da realização das medidas de interações hiperfínas magnéticas para temperaturas mais baixas, nos compostos com Dy e Ho que permitirá uma interpretação mais precisa dos resultados individuais e sistemáticos, podendo-se comparar com as observações apresentadas na literatura.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] LAPOLLI, A. L.; CARBONARI, A. W.; SAXENA, R. N.; MESTNIK-FILHO, J. Investigation of hyperfine interactions in GdNiIn compound. XIII International Conference on Hyperfine Interactions & XVII International Symposium on *Nuclear Quadrupole Interaction* - hfi - 23 - 27 August 2004 - Bonn - Germany
- [2] LAPOLLI, A. L.; CARBONARI, A. W.; SAXENA, R. N.; MESTNIK-FILHO, J. Investigation of hyperfine interactions in GdNiIn compound. **Hyperfine Interactions** (2005) - (trabalho submetido e aceito, aguardando publicação), publicado na internet: ([www.springerlink.com/\(gkxomtqgnh2d3quiysxodn45\)/app/home/contribution.asp?referrer=parent&backto=searcharticlesresults,1,1;issue,1,1;journal,1,50;browsepublicationsresults,940,2532](http://www.springerlink.com/(gkxomtqgnh2d3quiysxodn45)/app/home/contribution.asp?referrer=parent&backto=searcharticlesresults,1,1;issue,1,1;journal,1,50;browsepublicationsresults,940,2532)), *Hyperfine Interactions* (2005), DOI 10.1007/s10751-005-9029-z.
- [3] LEITE, D.M.T.; LAPOLLI, A. L.; CARBONARI, A. W.; SAXENA, R. N.; MESTNIK-FILHO, J., Study of magnetism in Gd compounds by Perturbed Gamma-Gamma Angular Correlation Spectroscopy, **International Nuclear Atlantic Conference**, Santos, SP, Brazil, August 28 to September 2, 2005.
- [4] LAPOLLI, A. L.; CARBONARI, A. W.; SAXENA, R. N.; MESTNIK-FILHO, J.; LEITE, D. M. T. Investigation of the magnetic hyperfine field at Gd and In sites in GdTIn (T=Ni, Pd, Cu) compounds. *35th anniversary of Hyperfine Interactions at La Plata: International workshop and Humboldt Kolleg on solid state physics*. La Plata, Argentina, November 7 to 10, 2005.
- [5] MARTINS, T. S.; ISOLANI, P.C. Terras Raras: Aplicações Industriais e Biológicas. *Quim. Nova*, v. 28, p. 111-117, 2005.
- [6] ARBILLA, G.; CORREA, S. M.; CARVALHO, M. S. Terras Raras Dominando a Tecnologia de Materiais Estratégicos. *Ciência Hoje*, v. 21, p. 122, 1996.
- [7] CALERO, I.; CAROLA, A. *Influência do oxigênio na fotoluminescência do Er³⁺ em a-Si:H*, 2000. Tese (Mestrado) Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- [8] JENSEN, J.; MACKINTOSH, A.R. *Rare Earth Magnetism: Structures and Excitations*, Copenhagen, Clarendon Pres - Oxford, 1991.
- [9] VAN VLECK, J.H., *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, London, Oxford University Press, 1932.

- [10] RUDERMAN, M.A.; KITTEL, C. Indirect Exchange Coupling of Nuclear Magnetic Moments By Conduction Electrons. *Phys. Rev.*, v. 96, p. 99-102, 1954.
- [11] KASUYA, T. A Theory Of Metallic Ferromagnetism And Antiferromagnetism on Zeners Model. *Prog. Theor. Phys.*, v. 16, p. 45-57, 1956.
- [12] YOSIDA, K. Magnetic Properties of Cu-Mn Alloys. *Phys. Rev.*, v. 106, p. 893-898, 1957.
- [13] MATTIS D. **Theory of magnetism**, New York, Harper and Row, 1965.
- [14] de GENNES, P. G., *C. R. Acad. Science*, v. 247, p. 1836, 1966 ou *J. Phys. Radium*, v. 23, p. 510, 1962.
- [15] CAMPBELL, I, A. Indirect exchange for rare earths in metals. *J. Phys. F: Met. Phys.*, v. 2, p. L47-L50, 1972.
- [16] WALLACE, W. E. *Rare Earth Intermetallics*, New York, Academic Press, 1973.
- [17] FRANCE, J. J. M.; RADWANSKI, R. J., in: *Handbook of Magnetic Materials*, vol. 7, Ed. K. H. J. Buschow, Amsterdam, Elsevier Science, 1993 (Chap. 5).
- [18] BROOKS, M. S. S.; NORDSTROM, L.; JOHANSSON, B. Magnetism of RFe₂ compounds, *J. Appl. Phys.*, v. 69, p. 5683-5684, 1991.
- [19] BROOKS, M. S. S.; ERIKSSON, O.; JOHANSSON, B. 3d-5d Band Magnetism In Rare-Earth Transition-Metal Intermetallics - LuFe₂. *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 1, p. 5861, 1989.
- [20] GRATZ, E.; MARKOSYAN, A. S. Physical properties of RCo₂ Laves phases. *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 13, p. R385, 2001.
- [21] SZYTULA, A.; LECIEJEWICZ, J. *Handbook of Crystal Structures and Magnetic Properties of Rare Earth Intermetallics*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1994.
- [22] OESTERREICHER, H. Structural And Magnetic Studies On Rare-Earth Compounds RNiAl and RCuAl, *J. Less-Common Met.*, v. 30, p. 225, 1973.
- [23] JAVORSKY, P.; ARONS, R.R.; BURLET, P.;RESSOUCHE E.; LAPERTOT G.; SECHOVSKY V.; SVOBODA P. Neutron diffraction study of magnetic ordering in NdNiAl and PrNiAl. *J. Magn. and Magn. Mater.*, v. 164, p. 183, 1996.
- [24] EHLERS, G.; MALETTA, H. Spin structures with frustrated moments in RNiAl intermetallic compounds. *Z. Phys. B*, v. 101, p. 317, 1996.

- [25] JAVORSKY, P.; BURLET, P.; RESSOUCHE, E.; SECHOVSKY, V.; LAPERTOT, G. Neutron scattering study of the magnetic ordering in HoNiAl. *J. Magn. Mater.*, v. 159 p. 324, 1996.
- [26] JAVORSKY P.; BURLET P.; SECHOVSKY V.; SVOBODA P., ANDREEV A.V.; Brown J. Neutron diffraction study of magnetic structures in TbNiAl. *J. Magn. and Magn. Mater.*, v.166, p. 133, 1997.
- [27] EHLERS, G.; MALETTA, H. Frustrated Magnetic Moments in RNiAl intermetallic compounds. *Physica B.*, v. 234-236, p. 667, 1997.
- [28] MERLO, F.; FORNASINI, M.L.; CIRAFICI, S.; CANEPA, F. Physical properties of GdNiIn. *J. Alloys*, v. 267, p. L12-L13, 1998.
- [29] CANEPA, F.; NAPOLETANO, M.; PALENZNA, A.; MERLO, F.; CIRAFICI, S. Magnetocaloric properties of GdNiGa and GdNiIn intermetallic compounds. *J.Phys. D: Appl. Phys.*, v. 32, p. 2721-2725, 1999.
- [30] TYVANCHUK, YU.B.; KALYCZAK, YA. M.; GONDEK, L.; RAMS, M.; SZYTULA, A.; TOMKOWICZ, Z. Magnetic properties of RNi_{1-x}In_{1+x} (R=Gd-Er) compounds. *J. Magn. and Magn. Mater.*, v. 277, p. 368, 2004.
- [31] BALANDA, M.; SZYTULA, A.; GUILLOT, M. Magnetic properties of RpdIn (R=Gd-Er) compounds. *Magn. and Magn. Mater.*, v. 247, p. 345-354, 2002.
- [32] NISHIGORI, S.; HIROOKA, Y.; ITO, T. Spin-glass behavior in TbPdIn and DyPdIn. *J. Magn. and Magn. Mater.*, v. 177, p. 137-138, 1998.
- [33] JAVORSKY, P.; SVOBODA, P.; NISHIGORI, S.; HOFMANN, M.; STÜSSER, N. Magnetism In TbPdIn and DyPdIn Studied by Powder Neutron Diffraction. *Acta Phys. Slovaca*, v. 48, p. 767, 1998.
- [34] GONDEK, L.; BARAN, S.; SZYTULA, A.; KACZOROWSKI, D.; HERNÁNDEZ-VELASCO, J. Crystal and magnetic structures of RpdIn (R=Nd, Ho, Er) compounds. *J. Magn. and Magn. Mater.*, v. 285, p. 272-278, 2005.
- [35] de VRIES, J.W.C.; THEL, R. C; BUSCHOW, K.H.J. ¹⁵⁵Gd Mössbauer Effect and Magnetic Properties of some Ternary Gadolinium Intermetallic Compounds. *Journal of the Common Metals*, v. 111, p. 313-320, 1985.

- [36] DUNWORTH, J.W. The application of the coincidence counting to experiments in nuclear physics. *Nucl. Instrum. Meth.*, v. 11, p. 167-80, 1940.
- [37] HAMILTON, D.R. On directional correlation of successive quanta. *Phys. Rev.*, v. 58, p. 122-131, 1940.
- [38] GOERTZEL, G. Angular correlation of gamma-rays. *Phys. Rev.*, v. 70, p. 897-909, 1946.
- [39] ALDER, K. Beitrage zur theorie der richtungskorrelation. *Helv. Phys. Acta*, v. 25, p. 235-258, 1952.
- [40] ALDER, K.; ALVERSSCHONBERG, H.; HEER, E.; NOVEY, T.B. The measurement of nuclear moments of excited states by angular correlation methods. *Helvetica Phys. Acta*, v. 26, p. 761-784, 1953.
- [41] ABRAGAM, A.; POUND, R.V. Influence of electric and magnetic field on angular correlations. *Phys. Rev.*, v. 92, p. 943-962, 1953.
- [42] FRAUENFELDER, H.; STEFFEN, R.M.; de GROOT, S.R.; TOLHOEK, H.A.; HUISKAMP, W.J. Angular distribution of nuclear radiation. In SIEGBAHN, K. (Ed.). *Alpha, beta-gamma ray spectroscopy*, North-Holland, Amsterdam, 5a. Ed, v. 2, p. 997-1198, 1968.
- [43] FRAUENFELDER, H. Influence of the atomic shell on nuclear angular correlation. *Phys. Rev.*, v. 82, p. 549-550, 1951.
- [44] AEPPLI, H.; BISHOP, A.S.; FRAUENFELDER, H.; WALTER, M.; ZUNTL, W.. Influence of the atomic shell on nuclear angular correlation in ^{111}Cd . *Phys. Rev.*, v. 82, p. 550-551, 1951).
- [45] RINNEBERG, H.H. Applications of perturbed angular correlations to chemistry and related areas of solid state physics, *Atomic Energy Review*, v 17(2), p. 477-595, 1979.
- [46] KARLSSON, E.; MATTHIAS, E.; SIEGBAHN, S. "*Perturbed Angular Correlation*". Amsterdam, North-Holland, 1965.
- [47] WICHERT, T.; ACHTZIGER, N.; METZNER, H.; SIELEMANN, R. "Perturbed Angular Correlation" in *Hyperfine interaction of defects in semiconductors* ed. G. Langouche. Elsevier Science Publishers B.V., 1992.

- [48] MATTHIAS, E; SCHNEIDER, W. Nuclear level splitting caused by a combined electric quadrupole and magnetic dipole interaction. *Phys. Rev.*, v. 125, p. 261-268, 1962.
- [49] ALDER, K; SCHNEIDER, W.; STEFFEN, R. M.; MATTHIAS, E. Influence of a combined magnetic dipole and electric quadrupole interaction on angular correlations. *Phys. Rev.*, v. 129, p. 1199-1212, 1963.
- [50] MATTHIAS, E.; OLSON, B.; SCHNEIDER, W. Influence of a combined magnetic dipole and non-axially symmetric electric quadrupole interaction on angular correlations. *Arkiv für Fysik*, v. 24, p. 245-255, 1963.
- [51] MATTHIAS, E.; SCHNEIDER, W.; STEFFEN, R. M. Nuclear level splitting caused by a combined magnetic dipole and non-axially symmetric electric quadrupole interaction. *Arkiv für Fysik*, v. 24, p. 97-111, 1963.
- [52] SHCATZ, G; WEIDINGER, A. *Nuclear Condensed Matter Physics: Nuclear, Methods and Applications*. ed. J. Wiley & Sons, 1992.
- [53] HANNA, S.S.; HEBERIE, J; PERLOW, G. J.; PRESTON, R. S.; Vincent, D. H. Direction of the Effective Magnetic Field at the Nucleus in Ferromagnetic Iron. *Phys. Rev. Lett.*, v. 4, p. 513, 1960.
- [54] GUIMARÃES, A. P. *Magnetism and Resonance in Solids*, New York, John Wiley & Sons, 1988.
- [55] RIETVELD, H.M. A Profile Refinement Method For Nuclear And Magnetic Structures. *J.Appl.Cryst.*, v.2, p. 65-71, 1969.
- [56] DOMIENIKAN, C. *Uma interface Eletrônica para Aquisição de 12 Espectros de Coincidências Gama-Gama Atrasadas*. 2001. Tese (Mestrado), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- [57] FORKER, M. *ISKP Universidade de Bonn*, Alemanha, comunicação pessoal.
- [58] LINDGEN, B. Depack - a data analyses program for DPAC. *Hiperfine Interactions*, v.1 I, p. 613, 1996. Section C.
- [59] VILLARS, P.;CALVERT, L. D. *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, EUA, The Materials Information Soc., 1991.
- [60] KRÓLAS, K.; WODNIECKA, B.; NIEWODNICZANSKI, H. Institute of Nuclear Physics, Kraków, Poland, **Report No.** 1644/OS-1993 (não publicado).

- [61] MÜLLER, S.; DE LA PRESA, P.; FORKER, M. Perturbed Angular Correlation Study of Magnetic and Electric Hyperfine Interactions at ^{111}Cd in GdNi_2 and SmNi_2 . *Hyperfine Interactions*, v. 133, p. 59-64, 2001.
- [62] FORKER, M.; DE LA PRESA, P.; OLZON-DIONYSIO, M.; SOUZA, S. D. Perturbed angular correlation study of magnetic and electric hyperfine interactions at ^{111}Cd in GdAl_2 , *J. Magn. and Magn. Mater.*, v. 226(30), p. 1156-1158, 2001.
- [63] MÜLLER, S.; DE LA PRESA, P.; SAITOVITCH, H.; SILVA, P. R. J.; FORKER, M. Investigation of the magnetic hyperfine field of ^{181}Ta in the rare earth Laves phases RCo_2 . *Solid State Comm.*, v. 122, p. 155-159, 2002.
- [64] SAITOVITCH, H.; SILVA, P. R. J.; CARBONARI, A. W.; MESTINIK-FILHO, J.; LALIC, M. V. Magnetic hyperfine fields on ^{140}Ce probes substituting for the rare earth in RCo_2 laves phases. *J. Magn. and Magn. Mater.*, v. 272(6), p. 631-632, 2004.
- [65] CARBONARI, A.W. Campo hiperfino magnético na fase de laves GdNi_2 utilizando o núcleo de prova ^{140}Ce . *comunicação privada*, 2004.
- [66] MÜLLER, S.; DE LA PRESA, P.; FORKER, M. The magnetic hyperfine field of ^{111}Cd in the rare earth Nickel laves phases RNi_2 . *Hyperfine Interactions*, disponível on-line DOI 10.1007/s10751-005-9031-5, 2005.
- [67] STERNHEIMER, R.M. Quadrupole antishielding factors of íons. *Phys. Rev.*, v. 130, p. 1423, 1963.
- [68] FORKER, M.; STEINBORN, W. Temperature dependence of the electric field gradient at Ta impurities in the heavy-rare-earth metals Gd, Dy, Ho, and Er. *Phys. Rev.*, v. 20, p. 1, 1979. Section B.
- [69] DAS, T.P.; POMERANTZ, M. Nuclear Quadrupole Interaction in Pure Metals. *Phys. Rev.*, v. 123, p. 2087-2076, 1961.
- [70] BELFORD, G. G.; BENHEIM, R. A.; GUTOWSKY, H. S. Charge Distribution and Electric Field Gradients in Ionic Crystals. *J. Chem. Phys.*, v. 35, p. 1032-1038, 1961.
- [71] FORKER, M.; SCHOLZ, S. Linear Temperature-Dependence Of The Electric Quadrupole Interaction of ^{111}Cd Impurities In Holmium. *Hiperfine Interactions*, v. 7, p. 353-360, 1979.

- [72] PASCA, G. A.C. *Implantação de ^{111}In em ligas de Heusler Pd_2MnZ ($Z=\text{Sn,Sb,Ge,In}$) usando reações nucleares com íons pesados: medida de campo hiperfino magnético pela espectroscopia de correlação angular gama-gama perturbada*. 2005. Tese (Mestrado) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.



M23291



Ministério
da Ciência
e Tecnologia



Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Diretoria de Ensino & Informação Científica e Tecnológica
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3816 - 9148
SÃO PAULO - São Paulo - Brasil
<http://www.ipen.br>

O Ipen é uma autarquia vinculada à Secretaria de Ciência, Tecnologia e Desenvolvimento Econômico e Turismo do Estado de São Paulo, gerida técnica, administrativa e financeiramente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do Ministério da Ciência e Tecnologia, e associada à Universidade de São Paulo.