

PAULO ROBERTO DE JESUS SILVA

ESTUDO DE INTERAÇÕES HIPERFINAS NO V_2O_3
POR CORRELAÇÃO ANGULAR

TESE de

MESTRADO

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS/CNPq

RIO DE JANEIRO - 1985

— *Aos meus filhos*

André Luis, Erika e Janaína

AGRADECIMENTOS

– Ao Prof. Manfred Forker, pela constante dedicação dispensada no meu aperfeiçoamento durante a realização deste trabalho.

– Ao Prof. Henrique Saitovitch pelo constante estímulo, apoio e orientação.

– Aos colegas do Laboratório, José Thadeu Pinto D. Cavalcante, Marcos A. Bezerra Brito, Yara Bueno e Roberto Poledna, pelo estímulo e apoio constantes.

– Ao colega Luis Reis pela ajuda nos trabalhos de computação.

– À Oficina Eletrônica pela manutenção dos equipamentos que permitiram a continuidade dos trabalhos.

– À Oficina de Vidro pela presteza na preparação das cápsulas de quartzo.

– Ao Laboratório de Química pelas facilidades de sua utilização.

– À Oficina Mecânica pelo seu trabalho na construção e montagem da parte mecânica dos sistemas de medidas.

– Ao Ciclotron IEN/CNEN na pessoa do Prof. Artur Gerbasi da Silva, pelo grande número de irradiações que nos forneceu.

– Ao Prof. Augusto Batista, IEN, pela análise de Raios X de várias amostras.

– À Profa. Cristina M.M. Sachett pela sua acolhida e auxílio quando de nossa utilização e uso de seu laboratório de Química no IME.

– Ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico-CNPq, pelas condições que sempre proporcionaram ao desenvolvimento das minhas atividades de pesquisa.

RESUMO

A interação hiperfina no V_2O_3 foi estudada em função da temperatura por medidas de correlação angular tempo-diferencial perturbada. Os espectros de correlação angular das primeiras amostras não apresentaram um padrão para uma interação quadripolar única no sítio do núcleo sonda, no caso Cd^{111} , embora a análise de Raio-X revelasse a estrutura do V_2O_3 , indicando que, apesar dos resultados de Raio-X, a estrutura da rede cristalina produzida por esta forma de sinterização deve ser irregular, ao menos próximo ao núcleo sonda. Somente quando as amostras foram, imediatamente após a sinterização, reduzidas em fluxo de H_2 a 800 C, os seus respectivos espectros de correlação angular passaram a exibir o padrão esperado.

Observou-se uma interação quadripolar elétrica pura na fase metálica e uma interação combinada de dipolo magnético e quadripolo elétrico na fase isolante-antiferromagnética.

O gradiente de campo elétrico sofre uma variação brusca na transição metal-isolante em $T = 160$ K passando de $8,2 \times 10^{17}$ V/cm² na fase isolante para $6,3 \times 10^{17}$ V/cm² na fase metálica, porém varia suavemente com a temperatura em $T = 450$ K onde também ocorrem variações na resistividade.

Na fase metálica o gradiente de campo elétrico cresce com o aumento de temperatura.

O campo magnético hiperfino no Cd^{111} na fase antiferromagnética do V_2O_3 tem um valor de saturação de 15(1) KOe e forma um ângulo $\beta = 68(2)^\circ$ com a direção da componente principal do gradiente de campo elétrico. O campo deixa de existir na temperatura da transição isolante-metal.

SUMÁRIO

	<u>PÁG.</u>
AGRADECIMENTO	iii
RESUMO	iv
LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE TABELAS	ix
<u>INTRODUÇÃO</u>	1
<u>CAPÍTULO I</u> - TEORIA	4
1.1 - Função Correlação Angular	4
1.2 - Função Correlação Angular Perturbada	5
1.3 - Interação Quadripolar Elétrica	7
1.4 - Interação Combinada Magnética-Elétrica	12
<u>CAPÍTULO II</u> - SISTEMA PARA AS MEDIDAS DE CORRELAÇÃO ANGULAR	19
2.1 - Sistema com Dois Detetores: um Fixo e outro Móvel	19
2.2 - Sistema para a Variação da Temperatura	21
2.3 - Parâmetros do Isótopo-Sonda Cd ¹¹¹	22
2.4 - Medida de Correlação Angular no Cd ¹¹¹	25
2.5 - Curva de Resposta Rápida	26
2.6 - O Ajuste dos Parâmetros	27
<u>CAPÍTULO III</u> - O SESQUIÓXIDO DE VANÁDIO: CARACTERÍSTICAS GERAIS E PREPARAÇÃO	31
3.1 - Características Gerais	31
3.2 - Preparação das Amostras	33
3.3 - Conclusão sobre a Preparação	38
<u>CAPÍTULO IV</u> - APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS	45
4.1 - Introdução	45
4.2 - Apresentação dos Resultados	45
<u>CAPÍTULO V</u> - DISCUSSÃO	51
<u>BIBLIOGRAFIA</u>	76

LISTA DE FIGURAS

<u>FIG.</u>	<u>PÁG.</u>
1.1.1 - Cascata γ - γ para medidas de correlação angular	5
1.3.1 - Definição dos vetores \vec{r}_p e \vec{r}_c	7
1.3.2 - Desdobramento quadripolar de um estado nuclear com $I = 5/2$ num gradiente de campo elétrico com simetria axial	11
1.4.1 - Desdobramento do nível hiperfino de um estado nuclear com $I=5/2$ num campo magnético	13
1.4.2 - Definição dos ângulos α , β e γ	14
1.4.3 - Desdobramento da energia para $I = 5/2$ em função de ω_M/ω_0 para diferentes ângulos beta	15
1.4.4 - $G_{22}(t)$ para diferentes ângulos beta com $\omega_M/\omega_0 = 20$ e $I = 5/2$	16
2.1.1 - Esquema em bloco do sistema experimental para medidas de correlação angular tempo-diferencial	20
2.2.1 - Criostato "dedo frio"	22
2.3.1 - Esquema parcial de decaimento do In^{111}	24
3.1.1 - Condutividade versus temperatura no V_2O_3	31
3.1.2 - Estrutura do V_2O_3	32
3.1.3 - Projeção da estrutura do V_2O_3 sobre um plano perpendicular ao eixo $[1,1,0]$	33
3.2.1 - $R(t)$ do In_2O_3 e do $\text{V}_{2(1-x)}\text{In}_{2x}\text{O}_3$	40
3.2.2 - Difração de Raio-X do $\text{V}_{2(1-x)}\text{In}_{2x}\text{O}_3$	41
3.2.3 - $R(t)$ do $\text{V}_{2(1-x)}\text{In}_{2x}\text{O}_3$ $x=10^{-2}$ T = 296 K sinterizações 1000 C / 48 hs e 1000 C/72 hs.....	40

3.2.4 - R(t) do $V_{2(1-x)}In_{2x}O_3$ $x=10^{-2}$ T = 296 K diversas sinterizações.	42
3.2.5 - R(t) do $V_{2(1-x)}In_{2x}O_3$ $x=10^{-2}$ T=296 K e T=112 K sinterização 1100 C/72 hs: T=296 K sint. 1100 C/165 hs.....	43
3.2.6 - R(t) do $V_{2(1-x)}In_{2x}O_3$ $x=10^{-2}$ T = 296 K sint. 1100 C/70 hs.....	44
3.2.7 - R(t) do $V_{2(1-x)}In_{2x}O_3$ $x=10^{-2}$ T=296 K sint. 1100 C/70 hs. redução em fluxo de H_2 800 C/24 hs	44
4.1 - R(t) do $V_{2(1-x)}In_{2x}O_3$ $x=10^{-2}$ amostra 1 T = 105 K, T=128 K e T=151 K	59
4.2 - R(t) do $V_{2(1-x)}In_{2x}O_3$ $x = 10^{-2}$ amostra 1 T=172 K e T=518 K.....	60
4.3 - R(t) do $V_{2(1-x)}In_{2x}O_3$ $x=10^{-2}$ amostra 1 T=178 K e T=615 K	61
4.4 - R(t) do $V_{2(1-x)}In_{2x}O_3$ $x=10^{-2}$ amostra 2 T=169 K e amostra 3 T = = 185 K	62
4.5 - R(t) do $V_{2(1-x)}In_{2x}O_3$ $x=10^{-2}$ amostra 4 T =209 K e T=296 K.....	63
4.6 - R(t) do $V_{2(1-x)}In_{2x}O_3$ $x=10^{-2}$ amostra 5 T = 296 K e T=404K.....	64
4.7 - R(t) do $V_{2(1-x)}In_{2x}O_x$ $x \leq 10^{-5}$ T=21 K e T=51 K	65
4.8 - R(t) do $V_{2(1-x)}In_{2x}O_3$ $x \leq 10^{-5}$ T=77 K e T=112 K	66
4.9 - R(t) do $V_{2(1-x)}In_{2x}O_3$ $x \leq 10^{-5}$ T=126 K e T=143 K	67
4.10 - R(t) do $V_{2(1-x)}In_{2x}O_3$ $x \leq 10^{-5}$ T=156 K e T=159 K	68
4.11 - R(t) do $V_{2(1-x)}In_{2x}O_3$ $x \leq 10^{-5}$ T=166 K e T=170 K	69
4.12 - R(t) do $V_{2(1-x)}In_{2x}O_3$ $x \leq 10^{-5}$ T=225 K e T=240 K	70
4.13 - R(t) do $V_{2(1-x)}In_{2x}O_3$ $x \leq 10^{-5}$ T=296 K e T=360 K	71
4.14 - R(t) do $V_{2(1-x)}In_{2x}O_3$ $x \leq 10^{-5}$ T=416 K e T=471 K	72
4.15 - R(t) do $V_{2(1-x)}In_{2x}O_3$ $x \leq 10^{-5}$ T=543 K e T=627 K	73
4.16 - Variação da frequência quadripolar com a temperatura do $V_{2(1-x)}In_{2x}O_3$	74

4.17 - Variação do campo magnético hiperfino com a temperatura do

$V_{2(1-x)In_{2x}O_3}$ 75

LISTA DE TABELAS

<u>TAB.</u>		<u>PÁG.</u>
4.1	- Resultado dos ajustes dos parâmetros aos espectros de anisotropia para o $V_{2(1-x)}In_{2x}O_3$ $x = 10^{-2}$	47
4.2	- Resultado dos ajustes dos parâmetros aos espectros de anisotropia para o $V_{2(1-x)}In_{2x}O_3$ $x \leq 10^{-5}$	48

INTRODUÇÃO

O óxido de vanádio, V_2O_3 , apresenta uma transição cristalográfica de primeira ordem em 160 K, passando de romboédrica (> 160 K) a monoclínica (< 160 K). Esta transição vem acompanhada de mudanças nas suas propriedades de transporte ⁽¹⁾ — passa de metal a isolante com notável mudança na resistividade (Figura 3.1.1) — e nas propriedades magnéticas, passando de paramagnética a antiferromagnética. Momentos magnéticos de $1,2 \mu_B$ por átomo de vanádio, com uma inclinação de 71° em relação ao eixo hexagonal c , estão ferromagneticamente acoplados dentro de planos hexagonais (110) e os momentos nos planos subsequentes têm direções opostas ⁽²⁾. Interações elétron-elétron ^(3,4) e mudanças na estrutura de banda devido a variações nos parâmetros de rede ⁽⁵⁾ foram propostos como mecanismo motriz para a transição metal-isolante. Entretanto, ainda está faltando uma interpretação consistente da complexa mudança das propriedades cristalográficas, eletrônicas e magnéticas que ocorrem no V_2O_3 .

Além da transição de primeira ordem em $T = 160$ K um aumento gradual da resistividade por um fator 3-6 e anomalias na expansão térmica, susceptibilidade paramagnética, calor específico e outras quantidades são observadas entre 350 K — 550 K. Acima de $T = 550$ K o comportamento da resistividade está sujeito à polêmica: constante ⁽⁶⁾ ou decrescente com a temperatura ⁽⁷⁾. Também estão conflitantes os resultados de estudos de estrutura por Raio-X. Foi proposta ⁽⁸⁾ a coexistência de duas fases romboédri -

cas com pequenas diferenças nos parâmetros de rede entre 450 K e 700 K, enquanto que outras referências⁽⁹⁾ associam ao V_2O_3 uma única fase com a estrutura do corundum entre 160 K e 1100 K. Diferentes interpretações foram propostas para o aumento da resistividade na região de 350 K – 500 K, que variam de uma transição metal-isolante tipo-Mott⁽¹⁰⁾ para densidades de onda de carga⁽¹¹⁾. Embora a maioria da informação experimental tenha sido obtida por métodos macroscópicos tais como resistividade, susceptibilidade magnética e calor específico, vieram também importantes contribuições de ressonância magnética nuclear (RMN)^(12,13), de efeito Mössbauer^(14,15) e outras técnicas de espectroscopia hiperfina^(16,17) onde foram usadas convenientes sondas nucleares para medir os campos eletromagnéticos do sólido em estudo. Na maioria dos casos esses estudos estão restritos a medidas de interação hiperfina de monopolo elétrico⁽¹⁸⁾ e dipolo magnético⁽¹⁹⁾. Neste sentido interações de quadripolo elétrico nuclear são de interesse evidente já que o tensor gradiente de campo elétrico reflete a distribuição de cargas em torno do núcleo sonda. Os estudos Mössbauer do V_2O_3 com Fe^{57} como núcleo sonda⁽¹⁹⁾ indicam a existência de uma interação quadripolar nas duas fases, isolante e metálica, mas os resultados não são conclusivos, assim como aqueles obtidos por RMN^(12,13).

Neste trabalho apresentamos um estudo, sobre os campos magnético hiperfino (H_{hf}) e gradientes de campo elétrico (GCE) atuantes no V_2O_3 , em função da temperatura através de medidas de correlação angular tempo-diferencial perturbada (CADP) – utilizando o Cd^{111} como núcleo sonda.

No primeiro capítulo apresentamos as características principais da teoria de correlação angular diferencial perturba

da e seu uso no estudo das interações hiperfinas.

No segundo capítulo são descritos os materiais e equipamentos utilizados para as medições do H_{hf} e GCE a partir da descrição teórica do Capítulo I e como se faz a análise dos dados obtidos experimentalmente, com o equipamento disponível, com base na teoria das CADP.

No Capítulo III apresentamos as características do V_2O_3 , descrevemos a preparação das amostras e a análise delas interpretadas à luz da teoria de CADP.

O Capítulo IV contém a apresentação dos resultados obtidos, sob a forma de espectros de CADP e de tabelas construídas a partir dos tratamentos dos dados.

Finalmente, no Capítulo V, segue-se uma discussão dos resultados e conclusões finais.

CAPÍTULO I

TEORIA

Serão apresentados neste capítulo os elementos específicos da teoria geral de Correlações Angulares pertinentes para a realização deste trabalho. Apresentações completas da teoria CADP podem ser encontradas nas referências (20) a (22). No desenvolvimento que segue foram feitas as restrições:

- só são consideradas radiações gama;
- não são considerados efeitos de polarização.

1.1 - FUNÇÃO CORRELAÇÃO ANGULAR

O decaimento nuclear de certos núcleos ocorre através de uma cascata, do seguinte modo: um núcleo decai de um primeiro nível excitado, I_0 , através de emissão de uma radiação R_1 em uma direção \vec{K}_1 para um estado intermediário I_1 e daqui, através de uma segunda radiação R_2 , em uma direção \vec{K}_2 , para um estado final I_2 (Fig. 1.1.1). Pela conservação do momento angular muitas dessas cascatas apresentam uma correlação angular entre as direções de emissão de R_2 e R_1 . A probabilidade, $W(\theta)$, de que R_2 seja emitida em uma direção que faz um ângulo θ em relação à emissão de R_1 é chamada Função Correlação Angular, pode ser ex-

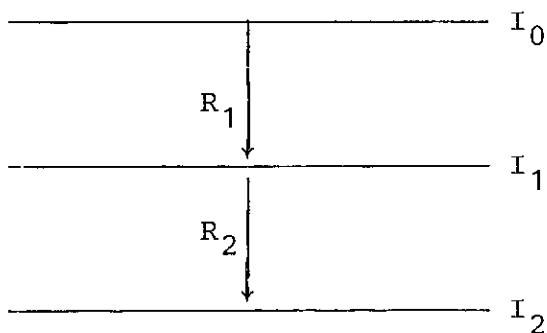


FIGURA 1.1.1 - Cascata γ - γ para medi-
das de correlação angular.

pressa como (20):

$$W(\theta) = 1 + \sum_{K=2}^{K_{\text{máx}}} A_{KK} P_K(\cos\theta) \quad (1.1.1)$$

θ - ângulo entre as direções de R_1 e R_2 ;

A_{KK} - são os coeficientes de correlação angular, calculados a partir de funções dos spins dos níveis nucleares considerados e multipolaridades das radiações pelas quais estes níveis se desexcitam;

o valor de $K_{\text{máx}}$ é: $K_{\text{máx}} = \text{mínimo}(2I, L_1 + L'_1, L_2 + L'_2)$ com L's representando as multipolaridades de R_1 e R_2 ;

$P_K(\cos\theta)$ representam os polinômios de Legendre.

Na medida em que R_2 é proveniente de um nível nuclear com tempo de vida finito, o seu decaimento obedece à função $e^{-t/\tau}$ - onde τ é a vida média de I_1 . Assim, a probabilidade de que decorrido um tempo t após a emissão de R_1 seja emitido R_2 , com \vec{K}_2 formando o ângulo θ com \vec{K}_1 será:

$$W(\theta, t) = e^{-t/\tau} \left[1 + \sum_{K=2}^{K_{\text{máx}}} A_{KK} P_K(\cos\theta) \right] \quad (1.1.2)$$

1.2 - FUNÇÃO CORRELAÇÃO ANGULAR PERTURBADA

Pode ocorrer que, enquanto o nível I_1 não decai, o núcleo sofra uma interação, através de seus momentos multipolares,

com os campos eletromagnéticos que o envolvem. Assim podem ocorrer, por exemplo, interações de dipolo magnético nuclear com campos magnéticos e momento de quadripolo elétrico (MQE) com GCE. Nestes casos podem ocorrer mudanças na orientação nuclear através da precessão dos spins. Como a correlação angular reflete de certa maneira a orientação dos spins, uma precessão dos spins portanto, leva à uma alteração da correlação angular. Se os campos perturbadores que atuam sobre os núcleos forem aleatoriamente orientados (20):

$$W(\theta, t) = e^{-t/\tau} \left[1 + \sum_{K=2}^{K_{\text{máx}}} A_{KK} G_{KK}(t) P_K(\cos\theta) \right] \quad (1.2.1)$$

com $G_{KK}(t)$ representando o fator de perturbação.

Numa amostra policristalina os microcristais estão aleatoriamente orientados e conseqüentemente os campos perturbadores intrínsecos a cada microcristal terão todas as orientações possíveis relativo ao sistema dos detetores. Nesse caso o fator de perturbação $G_{KK}(t)$ que descreve a modulação da correlação angular pela interação hiperfina pode ser expresso como (20):

$$G_{KK}(t) = S_{K0} + \sum_{n=1}^{n_{\text{máx}}} S_{Kn} \cos\omega_n t \quad (1.2.2)$$

As frequências ω_n são as frequências de transição entre os níveis hiperfinos do estado intermediário I_1 da cascata gama-gama; as amplitudes S_{Kn} dependem da simetria e do caráter multipolar da interação. O cálculo das amplitudes S_{Kn} e das frequências ω_n , para cada tipo de perturbação se faz através da diagonalização do Hamiltoniano da interação (20).

A correlação angular pode ser perturbada por interações dependentes do tempo ou interações estáticas. Consideraremos somente dois casos estáticos: interação elétrica e interação combinada magnética-elétrica. Esses são os casos que ocorrem com o composto que iremos estudar, V_2O_3 , o qual apresenta na fase paramagnética de simetria não cúbica somente interação elétrica e após sofrer em uma certa temperatura uma transição para a fase antiferromagnética está submetido a uma interação combinada magnética-elétrica.

1.3 - INTERAÇÃO QUADRIPOLAR ELÉTRICA

A interação hiperfina elétrica entre a distribuição de cargas de um núcleo e a distribuição de cargas na sua vizinhança pode ser expresso em termos de momentos multipolares.

O Hamiltoniano para interações eletrostáticas é:

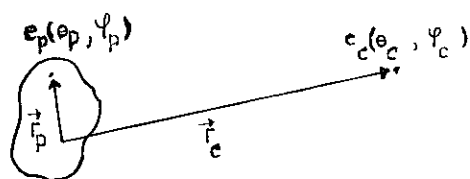


FIGURA 1.3.1 - Definição dos vetores \vec{r}_p e \vec{r}_c .

$$H_{el} = \sum_{c,p} \frac{e_p e_c}{|\vec{r}_p - \vec{r}_c|}, \quad (1.3.1)$$

onde \vec{r}_p é o vetor posição das cargas no núcleo e \vec{r}_c vetor posição de íons no cristal.

A partir da manipulação conveniente desta expressão:

- 1) - expansão do denominador em harmônicos esféricos ⁽²³⁾;
- 2) - aplicação do teorema da adição para os harmônicos esféricos

obtidos pela expansão ⁽²³⁾;

- 3) - introduzindo os operadores tensoriais momento nuclear e campos extra nucleares ⁽²⁴⁾;
- 4) - utilizando a expressão de produto escalar entre dois tensores ⁽²³⁾.

O Hamiltoniano da interação eletrostática fica expresso mais compactamente como um produto de dois fatores, um fator nuclear $T^{(k)}$ e um fator de campo externo $V^{(k)}$

$$H_{el} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2k+1} T^{(k)} \cdot V^{(k)} \quad (1.3.2)$$

A partir do desenvolvimento deste somatório, o primeiro termo da série, a interação monopolar, não tem influência na correlação angular porque ele provoca somente um deslocamento nos níveis de energia. O momento de dipolo elétrico $T^{(1)}$ e o momento de octupolo elétrico $T^{(3)}$ são nulos por causa da lei de conservação da paridade. Só o segundo termo não nulo dessa expressão, a interação quadripolar, precisa ser considerado, porque os outros termos de ordem multipolar maior são pequenos para causar efeitos observáveis na correlação angular.

Logo, o Hamiltoniano da interação reduz-se a:

$$H_{el} = \frac{4\pi}{5} T^{(2)} \cdot V^{(2)} = \frac{4\pi}{5} \sum_{q=-2}^2 (-1)^q T_q^{(2)} V_{-q}^{(2)} \quad (1.3.3)$$

Partindo-se da expressão das componentes do tensor esférico GCE em sistema de coordenadas cartesianas e usando a propriedade de que é sempre possível escolher um sistema de eixos principais xyz tal que as derivadas mistas do potencial desapa-

reçam, temos ⁽²⁰⁾

$$V_0^{(2)} = \frac{1}{4} \sqrt{5/\pi} V_{zz}$$

$$V_{\pm 1}^{(2)} = 0 \tag{1.3.4}$$

$$V_{\pm 2}^{(2)} = \frac{1}{4\pi} \sqrt{5/6\pi} (V_{xx} - V_{yy}) = \frac{1}{4} \sqrt{5/6\pi} V_{zz} \eta \quad ,$$

onde η é definido como parâmetro de assimetria: $\eta = V_{xx} - V_{yy} / V_{zz}$ e $V_{x\gamma} = \partial^2 V / \partial x \partial \gamma$ ($x, \gamma = x, y, z$).

Escolhendo os eixos xyz de tal maneira que $|V_{xx}| < |V_{yy}| < |V_{zz}|$, implica que η assumira valores restritos a $0 < \eta < 1$, porque os elementos da diagonal obedecem à equação de Laplace $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$.

Para o uso do Hamiltoniano relativo ao nosso trabalho consideramos somente o caso do tensor gradiente de campo com simetria axial. Neste caso o Hamiltoniano da interação é:

$$H_{el} = \sqrt{\pi/5} T_0^{(2)} V_{zz}^{(2)} \tag{1.3.5}$$

Os elementos de matriz H_{el} , calculados na base m dos números quânticos dos sub-níveis magnéticos do nível intermediário I_1 são:

$$\langle Im | H_{el} | Im' \rangle = 1/2 eQ V_{zz} (-1)^{I-m'} \frac{\begin{pmatrix} I & 2 & I \\ -m & 0 & m' \end{pmatrix}}{\begin{pmatrix} I & 2 & I \\ -I & 0 & I \end{pmatrix}} \tag{1.3.6}$$

Com o momento quadripolar $eQ = \frac{4}{5} \sqrt{\pi/5} \langle II | T_0^{(2)} | II \rangle$ es

sa matriz é diagonal com os autovalores:

$$\langle \text{Im} | H_{e1} | \text{Im} \rangle = E_m = \frac{3m^2 - I(I+1)}{4I(2I-1)} eQV_{zz} \quad (1.3.7)$$

Portanto a interação quadripolar provoca o desdobramento do estado nuclear em vários subníveis hiperfinos não equidistantes, e como o número quântico m está elevado ao quadrado, $\pm m$ dão a mesma energia.

É conveniente introduzir a frequência quadripolar

$$\omega_Q = +1/2 \frac{eQ}{\hbar} V_{zz} \frac{1}{2I(2I-1)} \quad (1.3.8)$$

em função dessa frequência os autovalores são:

$$E_m = \hbar\omega_Q (3m^2 - I(I-1)) \quad (1.3.9)$$

Para spin nuclear com $I = 5/2$, caso de nosso interesse, temos 3 autovalores de energia:

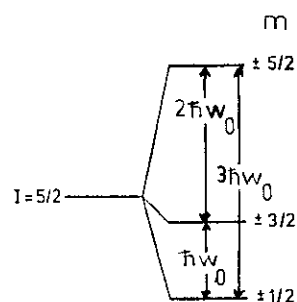
$$E_{\pm 5/2} = 10\hbar\omega_Q \quad ; \quad E_{\pm 3/2} = -2\hbar\omega_Q \quad ; \quad E_{\pm 1/2} = -8\hbar\omega_Q \quad (1.3.10)$$

e as frequências de transição são:

$$\omega_0 = \frac{E_{\pm 3/2} - E_{\pm 1/2}}{\hbar} = 6\omega_Q \quad ; \quad 2\omega_0 = \frac{E_{\pm 5/2} - E_{\pm 3/2}}{\hbar} = 12\omega_Q \quad ;$$

$$3\omega_0 = \frac{E_{\pm 5/2} - E_{\pm 1/2}}{\hbar} = 18\omega_Q \quad (1.3.11)$$

FIGURA 1.3.2 - Desdobramento quadripolar de um estado nuclear com $I = 5/2$ num gradiente de campo elétrico com simetria axial.



As frequências ω_0 , $2\omega_0$ e $3\omega_0$ extraídas da medida de correlação angular, aparecem na oscilação no espectro de decaimento do nível intermediário. A partir destas frequências é determinado o GCE.

$$I = 5/2 \quad \hbar = 0,658218 \times 10^{-15} \text{ eV seg}; \quad 1 \text{ eV} = (1,6 \times 10^{-19} \text{ C}) (1 \text{ V})$$

$$Q = 0,83(13) \times 10^{-24} \text{ cm}^2 \text{ (caso de nosso interesse);}$$

$$e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$$

$$V_{zz} = 20/3 \frac{\omega_0 \hbar}{eQ} = 5,287 \times 10^9 \omega_0 \text{ (V/cm}^2\text{)} \quad (1.3.12)$$

Nota-se da equação (1.3.11) que as frequências de transição que entram no fator de perturbação são múltiplos inteiros da frequência quadripolar e conseqüentemente o fator de perturbação é uma função periódica no tempo, sempre que ocorrer simetria axial, e pode ser expresso analiticamente como

$$G_{KK}(t) = S_{K0} + \sum_{n=1}^3 S_{kn} \cos n \omega_0 t \quad (1.3.13)$$

No caso $I = 5/2$ e simetria axial ($\eta=0$) a expressão explícita é:

$$G_{22}(t) = 0,2 + 0,3714 \cos(\omega_0 t) + 0,2837 \cos(2\omega_0 t) + 0,1429 \cos(3\omega_0 t) \quad (1.3.14)$$

1.4 - INTERAÇÃO COMBINADA MAGNÉTICA-ELÉTRICA

Como introdução ao caso mais complexo da interação combinada elétrica e magnética vamos discutir brevemente a perturbação por uma interação magnética pura.

A interação hiperfina entre o momento magnético nuclear de um estado nuclear e um campo magnético \vec{B} é dado por:

$$\langle H_M \rangle = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad (1.4.1)$$

onde $\vec{\mu} = \gamma \vec{I}$ é o operador momento de dipolo magnético ⁽²⁴⁾. Para o caso em que o eixo de quantização coincida com o campo magnético \vec{B} a matriz é diagonal.

Neste caso o cálculo dos auto-valores da energia de interação magnética, aplicando o teorema de Wigner-Eckart e usando a definição convencional de momento de dipolo magnético dá:

$$E_m = -B\mu_m/I \quad (1.4.2)$$

A frequência de Larmor ω_M é definida por:

$$\omega_M = (E_{m+1} - E_m)/\hbar = -B\mu/\hbar I = -g\mu_n B/\hbar \quad (1.4.3)$$

onde μ_n é o magneton nuclear e g é o fator g do estado intermediário. Com a frequência de Larmor os autovalores de energia tornam-se

$$E_m = \omega_M \hbar m \quad (1.4.4)$$

donde se vê que a interação magnética pura provoca um desdobramento equidistante dos subníveis nuclear (Fig. 1.4.1). No caso de orientação aleatória dos campos hiperfinos na amostra, duas frequências ω_M e $2\omega_M$ contribuem para o fator de perturbação que nesse caso pode ser expresso como:

$$G_{kk} = \sum_0^2 S_{kn} \cos(n\omega_M t) \quad (1.4.5)$$

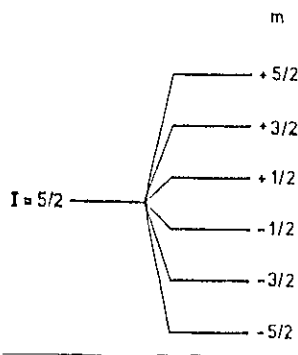


FIGURA 1.4.1 - Desdobramento do nível hiperfino de um estado nuclear com $I = 5/2$ num campo magnético.

As frequências ω_M e $2\omega_M$ extraídas da correlação angular, aparecem na oscilação no espectro do decaimento do nível intermediário. A partir destas frequências é determinado o campo magnético B que em nosso caso é um campo hiperfino que chamaremos de H_{hf} :

$$H_{hf} = \frac{\omega_M \hbar}{g\mu_n} \quad (1.4.6)$$

$$\hbar = 1,05459 \times 10^{-27} \text{ erg seg}$$

$$g = -0,306(1)$$

$$\mu_n = 5,05 \times 10^{-24} \text{ erg/gauss}$$

∴

$$H_{hf} = 0,68245 \times 10^{-6} \omega_M \text{ (Kgauss)} \quad (1.4.7)$$

Na fase antiferromagnética de V_2O_3 agem ao mesmo tempo uma interação quadripolar elétrica e um campo magnético hi -

perfino.

A componente maior do GCE, V_{zz} , (colinear com o eixo c da rede cristalina no caso $\eta = 0$) e o campo magnético não têm a mesma direção. Portanto se escolhermos o eixo z no sistema de eixos principais do GCE como eixo de quantização, é necessário transformar o operador magnético para esse sistema. A relação entre esses dois sistemas é ilustrado na Figura 1.4.2. A transformação do sistema magnético S' para o sistema quadripolar S se faz através de rotações descritas pelos ângulos de Euler α , β , γ definidos na Figura 1.4.2.

Para simetria axial do GCE os elementos da matriz independem do ângulo α (25):

$$H_{m,m}^M = -B\mu \cos\beta m / I = \hbar\omega_M \cos\beta m$$

$$H_{m,m+1}^M = 1/2\hbar\omega_M \sqrt{I(I+1)-m(m+1)} \sin\beta e^{-i\gamma}$$

$$H_{m,m-1}^M = 1/2\hbar\omega_M \sqrt{I(I+1)-m(m-1)} \sin\beta e^{-i\gamma} \quad (1.4.8)$$

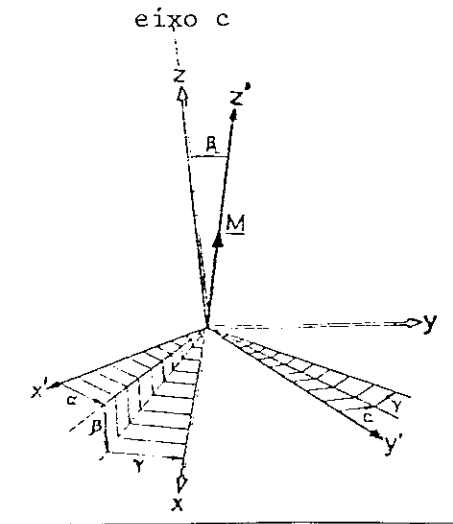


FIGURA 1.4.2 - Definição dos ângulos α , β e γ .

Sempre que ocorrer simetria axial a dependência em γ (26) pode ser eliminada por uma transformação unitária.

O Hamiltoniano da interação combinada é:

$$H = H_{el} + H_M \quad (1.4.9)$$

De um modo geral a diagonalização do Hamiltoniano total (ou seja, a solução da equação $E = UHU^{-1}$) necessário para o

cálculo do fator de perturbação $G_{KK}(t)$ só é possível ser feita numericamente. Para isso utilizamos a subrotina Diago/IBM.

Como exemplo, a Figura 1.4.3 apresenta o desdobramen-
to, calculado pela diagonalização numérica do Hamiltoniano por
Boström (26) de um estado nuclear com $I = 5/2$ em função da razão
 ω_M/ω_0 para três diferentes ângulos beta.

Nota-se desta figu-
ra que a separação dos sub-
níveis não é mais equidistan-
tes e em conseqüências um gran-
de número de frequência con-
tribuem para o fator de per-
turbação $G_{kk}(t)$.

Para a interação
magnética-elétrica o fator
de perturbação é expresso pe-
la fórmula geral (26)

$$G_{kk}(t) = \sum_{mm'} S_{kmm'} \exp\left\{\frac{-i}{\hbar} (E_m - E_{m'})t\right\} \quad (1.4.10)$$

que é equivalente a expressão:

$$G_{kk}(t) = \sum_n S_{kn} \cos(\omega_n t) \quad \text{com}$$

$$\omega_n = \frac{E_m - E_{m'}}{\hbar} \quad (1.4.11)$$

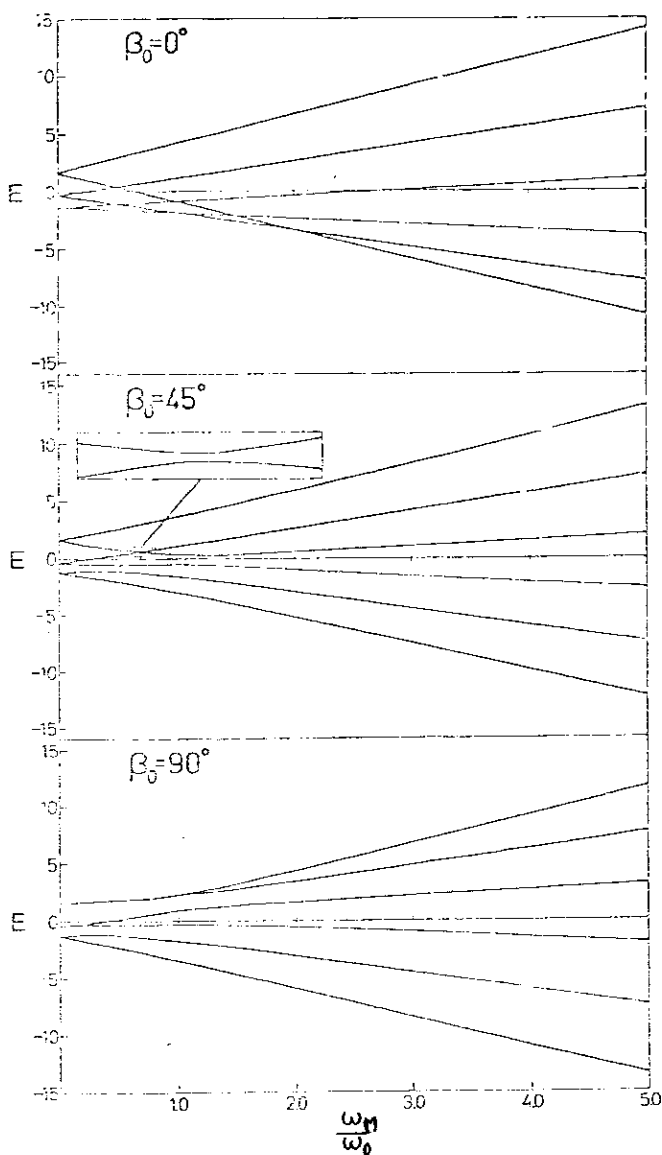


FIGURA 1.4.3 - Desdobramento da energia pa-
ra $I = 5/2$ em função de ω_M/ω_0 para diver-
sos ângulos β .

onde os E_m são as energias do nível hiperfino em que o estado I_1

é separado pela perturbação e ω_n as frequências. A amplitude S_{kmm} , depende da simetria e da ordem multipolar da interação.

O cálculo do fator de perturbação $G_{kk}(t)$ é feito através da diagonalização do Hamiltoniano, que nos dá os autovalores E_m e também as amplitudes S_{kn} na expressão (1.4.11), utilizando os autovalores U_{nm} da matriz unitária U ($UHU^{-1} = E$). A Figura 1.4.4, calculada por Boström⁽²⁶⁾, mostra uma representa-

ção típica de $G_{22}(t)$ para diferentes ângulos beta com $\omega_M/\omega_0 = 20$ e $I = 5/2$.

Por causa de defeitos na rede e/ou outras imperfeições, que levam a uma distribuição do GCE, diferentes núcleos do conjunto em estudo frequentemente sentem campos hiperfinos ligeiramente diferentes. Estas variações do GCE podem ser traduzidas por uma distribuição P das frequências de interação do tipo gaussiano

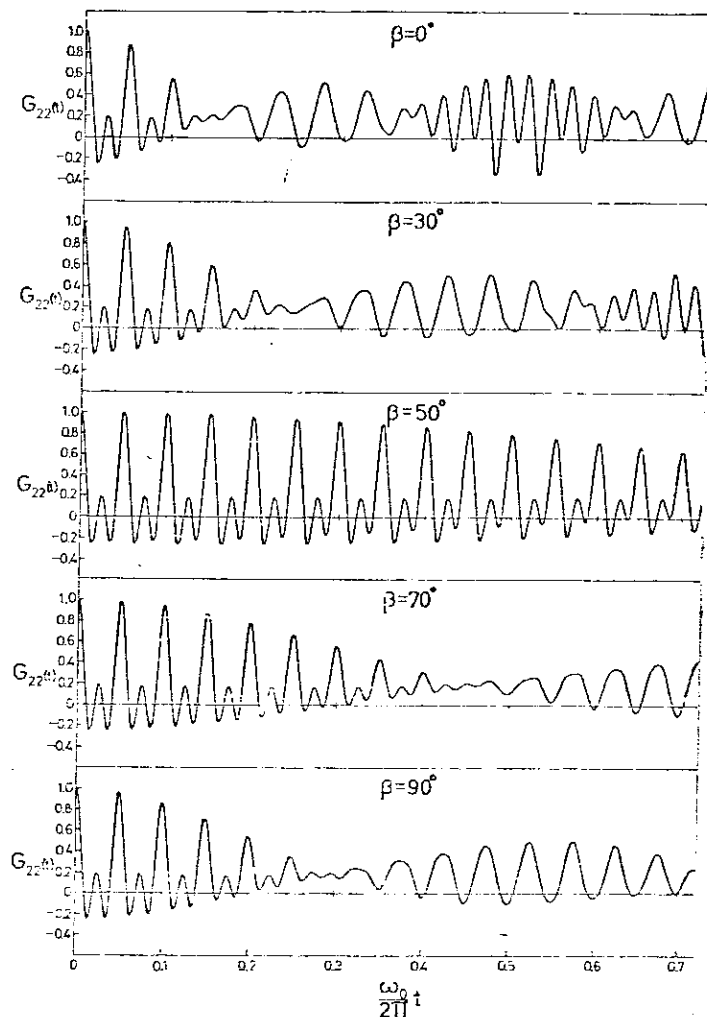


FIGURA 1.4.4 - $G_{22}(t)$ para diferentes ângulos β com $\omega_M/\omega_0 = 20$ e $I = 5/2$.

$$P(\omega - \omega_0) = \frac{1}{2\delta\omega_0\sqrt{2\pi}} \exp \left\{ -\frac{(\omega - \omega_0)^2}{2\delta^2\omega_0^2} \right\} \quad (1.4.12)$$

$\sigma = \delta\omega_0$ desvio padrão

ω_0 - valor central da distribuição

δ - largura relativa.

Tais distribuições de frequência destroem a relação de fase do conjunto e provocam um amortecimento das oscilações de $G_{kk}(t)$ com o tempo que, para uma distribuição Gaussiana é dada pela expressão:

$$\phi(t) = \exp\left(-\frac{\delta^2}{2}\omega_n^2 t^2\right) \quad (1.4.13)$$

Em consequência, o fator de perturbação, equação (1.4.11), se escreve neste caso:

$$G_{kk}(t) = \sum_n S_{kn} \cos\omega_n t e^{-\frac{\delta^2}{2}\omega_n^2 t^2} \quad (1.4.14)$$

Em toda e qualquer medida temos que considerar o tempo de resolução do sistema experimental. Esta resolução temporal é uma indefinição de dois eventos simultâneos. Seja $S(t-t_0)$ a probabilidade de que certo evento que se passa no instante t_0 seja registrado como tendo ocorrido no instante t . A função $S(t-t_0)$ também pode ser considerada como uma gaussiana:

$$S(t-t_0) = \frac{1}{\Gamma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(t-t_0)^2}{2\Gamma^2}\right) \quad (1.4.15)$$

Γ - largura a meia altura da distribuição = resolução temporal do equipamento.

A convolução do espectro temporal com a função de resolução $S(t-t_0)$ leva à uma atenuação das oscilações no fator de pertur-

bação que no caso de uma resolução Gaussiana pode ser descrita pela expressão:

$$F(\omega') = \exp\left(-\frac{1}{2} \Gamma^2 \omega^2\right) \quad (1.4.16)$$

de maneira que o fator de perturbação incluindo os efeitos da resolução temporal e de uma distribuição de frequências é dado por:

$$G_{kk}(t) = \sum_n S_{kn} \cos \omega_n t e^{-\frac{\delta^2}{2} \omega_n^2 t^2} e^{-\frac{1}{2} \Gamma^2 \omega_n^2} \quad (1.4.17)$$

Finalmente, para os casos em que existir mais de um valor do GCE ou H_{hf} interagindo com os núcleos sonda dentro do material policristalino, isto é, mais de uma frequência ω_0 ou ω_M , costuma-se dizer que existe mais de um sítio de ocupação dos núcleos sonda, então a função $A_k G_{kk}(t)$ passa a ser descrita por uma combinação linear desta função para cada sítio, ou seja:

$$A_k G_{kk}(t) = \sum_i \alpha_i (A_k G_{kk}(t))_i \quad (1.4.18)$$

onde os coeficientes α_i dão a percentagem dos núcleos sonda que ocupam o i -ésimo sítio.

CAPÍTULO II

SISTEMA PARA AS MEDIDAS DE CORRELAÇÃO ANGULAR

2.1 - SISTEMA COM DOIS DETETORES: UM FIXO E OUTRO MÓVEL

Para a detecção de radiação gama utilizamos dois cristais cintiladores de NaI(Tl) com dimensão $2''\phi \times 2''$, acoplados a duas fotomultiplicadoras do tipo RCA-8575 convenientemente montadas com seus divisores de tensão. A partir do primeiro fóton emitido no fotocátodo os dinodos causam um processo de multiplicação até o anodo. No 7º dinodo é retirado um pulso de corrente proporcional à energia do raio gama incidente. Outro pulso é captado do anodo onde a definição do tempo é melhor.

Este sistema está montado em uma mesa de aço com $80\text{ cm}\phi$. Os dois detetores estão presos um diretamente na mesa e outro à uma plataforma móvel, acoplados ao eixo central da mesa circular. A base móvel possui em sua extremidade um motor em cujo eixo há uma roda, que entra em contato, sob pressão de mola, com a superfície inferior da mesa. Um sistema eletrônico comanda o deslocamento da base móvel entre os ângulos 90° e 180° em relação ao detetor fixo, assim como o tempo de permanência em cada posição.

O sistema de coincidências é um sistema rápido-lento (Figura 2.1.1) e os espectros de coincidências são registrados

nas sub-memórias de um multicanal Hewlett-Packard de 1024 canais.

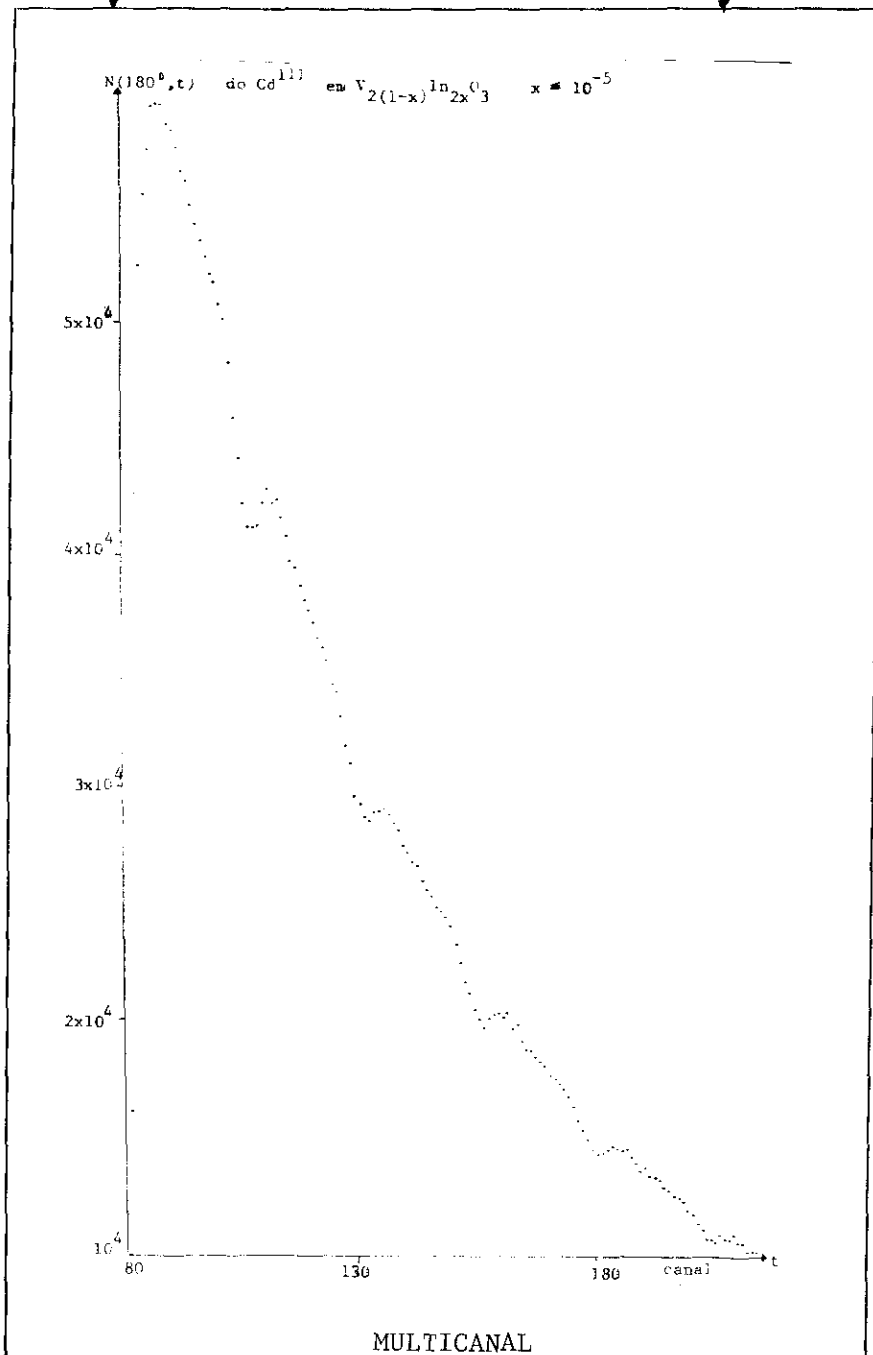
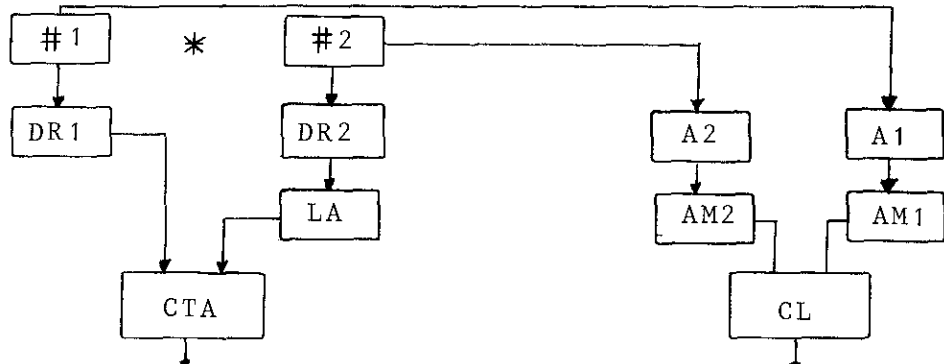


FIGURA 2.1.1 - Esquema em bloco do sistema experimental para medidas de correlação angular diferencial perturbada.

Quando R_1 é registrado no detetor $\#1$ ($t=0$) o correspondente pulso do anodo passa pelo discriminador rápido (DR) e é encaminhado para acionar (Início) o conversor tempo-amplitude (CTA), do mesmo modo R_2 é registrado no detetor $\#2$ ($t=t$), o correspondente sinal do anodo passa no DR e numa linha de atraso (LA) ($t=t_0$) e desaciona (Término) o CTA. O pulso de saída do CTA é proporcional à diferença dos tempos entre a ocorrência de eventos no detetor $\#1$ e $\#2$. Como os sinais rápidos (via anodo) não nos permitem discriminar a energia dos raios gama detectados e nós só estamos interessados nos eventos em que o sinal de "Início" é produzido no detetor $\#1$ por R_1 e o sinal de "Término" no detetor $\#2$ por R_2 , utilizamos os sinais lentos que saem do dinodo para seleção das energias. Esses sinais passam em um pré-amplificador, amplificador (A) e analisador monocanal (AM), que permite selecionar uma certa energia do espectro total e daí para um módulo de coincidências lentas (CL).

Os pulsos que saem do CTA vão para o conversor analógico digital do multicanal (Mc) e são armazenados na sub-memória quando estão em coincidência com o pulso que sai do módulo de coincidência lenta.

2.2 - SISTEMA PARA VARIAÇÃO DA TEMPERATURA

Foi utilizado um criostato construído em nosso laboratório, com uma faixa operacional de 100 K a 650 K. O criostato consiste de um "dedo frio", que é um cilindro maciço de cobre em que parte está em contato direto com a atmosfera e parte com zeolite, está última isolada em vácuo por uma camisa de aço

inoxidável terminada por um tubo de acrílico na região em que era colocada a amostra. O aparelho após ter sido feito vácuo é colocado em nitrogênio líquido. O zeolite em baixas temperaturas tem um grande poder de adsorção e assim mantém o vácuo sem bomba externa. As temperaturas acima de 100 K, são controladas por um sistema de realimentação; uma corrente permanente mantém a amostra na temperatura desejada, e uma corrente intermitente controlava os desvios desta temperatura. A medida da temperatura, assim como o seu controle, eram realizados por um termopar de cobre constantan (Figura 2.2.1).

A partir de um certo estágio do trabalho pudemos utilizar um refrigerador de ciclo fechado a hélio da Air Products Displex, que utilizamos para medidas na região de temperaturas de 20 K a 296 K.

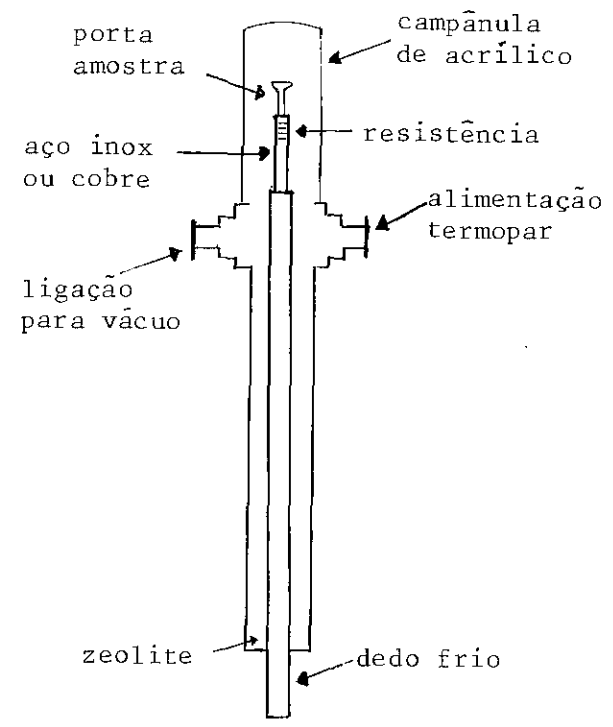


FIGURA 2.2.1 - Criostato "dedo frio".

2.3 - PARÂMETROS DO ISÓTOPO SONDA Cd^{111}

O isótopo-sonda utilizado em todas as nossas medidas que constam deste trabalho foi o Cd^{111} , que é o produto do de -

caimento do In^{111} (Figura 2.3.1) ⁽²⁷⁾. O In^{111} era obtido no ciclotron do IEN-CNEN através da reação $\text{Ag}^{109} (\alpha, 2n)\text{In}^{111}$. O In^{111} tem meia vida de 2,81 dias; decai por captura eletrônica, até o nível $7/2^+$ do Cd^{111} ; daí decai para o estado final $1/2^+$, passando pelo nível intermediário $5/2^+$. Este isótopo é particularmente favorável a medidas de correlação angular perturbada pois a cascata pela qual decai é única e o nível intermediário além de apresentar um grande MQE $Q = 0,83(13)$ barn possui uma vida média de 84×10^{-9} segundos ⁽²⁸⁾. Ainda, os coeficientes A_{kk} para este isótopo tornam a expressão final para $W(\theta)$ simples ⁽²⁸⁾:

$$A_2 = -0,170 \pm 0,002 \quad (2.3.1)$$

$$A_4 = 0,002 \pm 0,003$$

Como $A_4 \sim 0$, permite-nos restringir em todas as funções teóricas o índice K o valor $K = 2$. Então $W(\theta, t)$ para o Cd^{111} no V_2O_3 pode ser escrito, a partir da equação (1.2.1):

$$W(\theta, t) = \{1 - 0,17 G_{22}(t) P_2(\cos\theta)\} e^{-t/\tau} \quad (2.3.2)$$

As funções de perturbação $G_{kk}(t)$ relevantes ao nosso estudo são dadas pelas equações (1.3.14), (1.4.11) e (1.4.17).

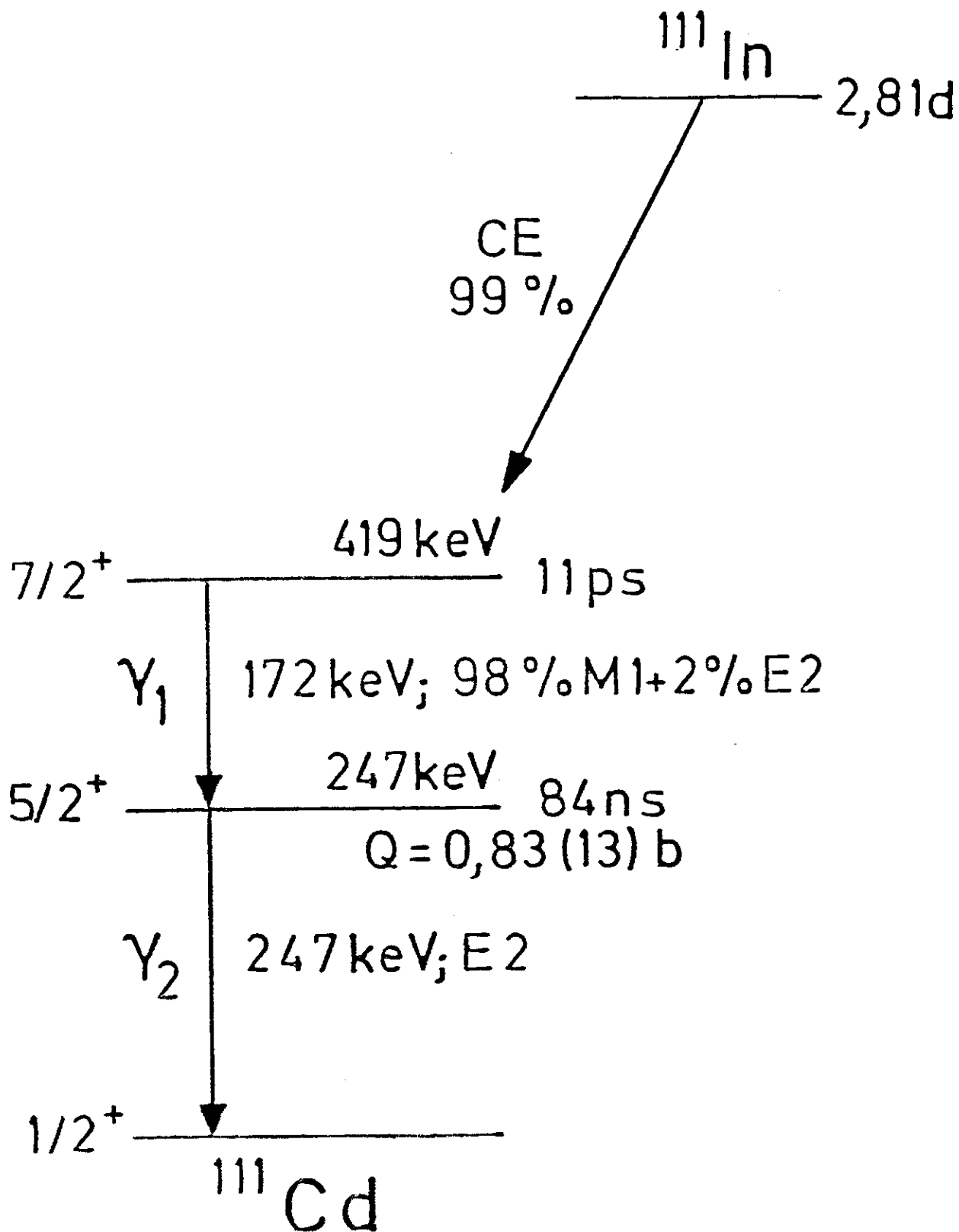


FIGURA 2.3.1 - Esquema parcial de decaimento do In^{111} .

2.4 - MEDIDA DE CORRELAÇÃO ANGULAR NO Cd^{111}

O resultado da medida é o tempo de vida do nível $5/2^+$ modulado pelas frequências. Estes espectros de tempo podem ser descritos pelas funções:

$$N(180^\circ, t) = N_0 e^{-t/\tau} [1 + A_2 G_{22}(t) P_2(\cos 180^\circ)] \quad (2.4.1)$$

$$N(90^\circ, t) = N_0 e^{-t/\tau} [1 + A_2 G_{22}(t) P_2(\cos 90^\circ)] \quad (2.4.2)$$

A partir destas equações definimos a Função Anisotropia:

$$R(t) = \frac{4}{3} \frac{N(180^\circ, t) - N(90^\circ, t)}{N(180^\circ, t) + N(90^\circ, t)} \quad (2.4.3)$$

Sabendo que $P_2(\cos 180^\circ) = 1$, $P_2(\cos 90^\circ) = -1/2$

$$R(t) = \frac{4}{3} \left\{ \frac{3A_2 G_{22}(t)}{4 + A_2 G_{22}(t)} \right\} \quad (2.4.4)$$

Como no caso do Cd^{111} , $4 \gg A_2 G_{22}(t)$:

$$R(t) \cong A_2 G_{22}(t) \quad (2.4.5)$$

Desta expressão o fator de perturbação $G_{22}(t)$ é extraído diretamente, uma vez que $R(t)$ é função da relação das coincidências medidas e A_2 é o coeficiente de correlação angular.

Para o cálculo de $R(t)$ devem ser corrigidos os fatores de erro sistemáticos que ocorrem durante uma medida: coinci

dências acidentais e centragem da amostra em relação aos detetores.

As coincidências registradas são aquelas correspondentes às radiações provenientes de um mesmo núcleo, coincidências reais, e aquelas provenientes de dois núcleos diferentes, coincidências acidentais.

Finalmente, procura-se estabelecer o erro de cada ponto da função anisotropia experimental $R(t)$ (equação (2.4.3)), que se convencionou chamar espectro de anisotropia. Pela lei de propagação dos erros (29):

$$\Delta R(t) = \sqrt{\left(\frac{\partial R}{\partial N(180^\circ, t)}\right)^2 \Delta N(180^\circ, t)^2 + \left(\frac{\partial R}{\partial N(90^\circ, t)}\right)^2 \Delta N(90^\circ, t)^2} \quad (2.4.6)$$

com $\Delta N = \sqrt{N}$.

Obtemos:

$$\Delta R(t) = \frac{8}{3} \frac{\{N^2(90^\circ, t)N(180^\circ, t) + N^2(180^\circ, t)N(90^\circ, t)\}^{1/2}}{\{N(180^\circ, t) + N(90^\circ, t)\}^2} \quad (2.4.7)$$

2.5 - CURVA DE RESPOSTA RÁPIDA ("PROMPT")

Experimentalmente temos que determinar o tempo zero inerente à regulagem do sistema experimental. Isto é feito com a curva de coincidências para os gama de aniquilação de 511 KeV do Na^{22} , medidos a 180° . Esta curva também nos dá a resolução temporal, ou seja, a medida da indefinição de dois eventos simultâneos.

os, definida como a largura à meia altura da curva "prompt", fica em torno de 4×10^{-9} segundos.

2.6 - O AJUSTE DOS PARÂMETROS

Para a interação elétrica pura, ajustamos os parâmetros da equação (1.4.18), cujo $G_{22}(t)$ é dado nas equações (1.3.14) e (1.4.17), com o espectro de anisotropia (expressão (2.4.3)) utilizamos um programa computacional, onde consideramos um sítio único em torno do núcleo sonda ($\alpha = 1$, eq. (1.4.18)), para o qual os parâmetros relevantes são: ω_0 e δ .

Para a interação combinada magnética-elétrica, ajustamos os parâmetros da equação (1.4.18), cujo $G_{22}(t)$ é dado nas equações (1.4.11) e (1.4.17), com o espectro de anisotropia utilizamos outro programa computacional, onde também consideramos um sítio único em torno do núcleo sonda, em que os parâmetros relevantes são: ω_0 , ω_M , β e δ .

Os programas empregados no ajuste de tais parâmetros são os assim chamados ajuste por mínimos quadrados, cujos conceitos básicos são dados a seguir.

Para se obter o valor ideal da função anisotropia seria necessário o levantamento de um número infinito de pontos desta curva. Como isto não é possível, cada um ponto experimental de que se dispõe faz parte de uma distribuição em torno do valor ideal naquele ponto. Esta distribuição é presumida ser gaussiana e pode ser representada por ⁽²⁹⁾:

$$P(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left\{-\frac{1}{2} \left(\frac{R(t) - A_2 G_{22}(t)}{\Delta R(t)}\right)^2\right\} \frac{1}{\Delta R(t)} \quad (2.6.1)$$

onde $\Delta R(t)$, $R(t)$ e $A_2 G_{22}(t)$ são dados respectivamente pelas equações (2.4.7), (2.4.3) e (1.4.18). A probabilidade do espectro de anisotropia vir a representar a função anisotropia é (29):

$$P = \prod_t P(t) = \left(\prod_t \frac{1}{\sqrt{2\pi}\Delta R(t)} \right) \times \exp \left(- \frac{1}{2} \sum_t \left(\frac{R(t) - A_2 G_{22}(t)}{\Delta R(t)} \right)^2 \right) \quad (2.6.2)$$

Para um número infinito de pontos medidos esta probabilidade é 1, no entanto, como não se tem este tipo de medida, a probabilidade efetiva é sempre menor que 1, mas os parâmetros devem ser sempre ajustados no sentido de maximizar esta probabilidade. De acordo com a equação (2.6.2), maximizar P é o mesmo que minimizar a expressão:

$$\chi^2 = \sum_t \left(\frac{R(t) - A_2 G_{22}(t)}{\Delta R(t)} \right)^2 \quad (2.6.3)$$

Então, os parâmetros a partir de um valor inicial devem ser variados em conjunto até que se atinja um valor mínimo para χ^2 . Para que se atinja uma convergência mais rápida neste processo, a cada iteração os parâmetros p são incrementados de quantidades Δp_i , $i = 1, n$, onde $n =$ número total de parâmetros, que são dados pelas raízes da equação:

$$\begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{1n} \\ A_{21} & A_{22} & A_{2n} \\ \dots & \dots & \dots \\ A_{n1} & A_{n2} & A_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta p_1 \\ \Delta p_2 \\ \dots \\ \Delta p_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial \chi^2}{\partial p_n} \\ \frac{\partial \chi^2}{\partial p_n} \\ \dots \\ \frac{\partial \chi^2}{\partial p_n} \end{pmatrix} \quad (2.6.4)$$

e onde:

$$A_{ij} = \sum_t \Delta R^2(t) \left\{ \frac{\partial A_2 G_{22}(t)}{\partial p_i} \right\} \left\{ \frac{\partial A_2 G_{22}(t)}{\partial p_j} \right\}, \quad i, j = 1, n \quad (2.6.5)$$

O programa utilizado realiza no máximo 25 iterações e a convergência é considerada até a segunda casa decimal, sendo o número n, máximo de parâmetros, 25, tendo-se a opção de escolha de quais serão fixos e quais serão variáveis durante o processo de ajuste.

Após finalizado o ajuste dos parâmetros, isto é, após atingido o valor mínimo de χ^2 , estima-se para cada parâmetro, em primeira aproximação, um desvio padrão dado por:

$$\sigma_j = \sum_t \Delta R^2(t) \left(\frac{\partial A_2 G_{22}(t)}{\partial p_j} \right)^2 \quad (2.6.6)$$

Mesmo quando o ajuste de parâmetros feito desta maneira atinge uma convergência, isto não significa a boa qualidade dos ajustes. Existem dois controles que auxiliam na determinação da qualidade do ajuste, ou seja, um ajuste deve ser considerado aceitável quando:

$$a) \quad \chi^2 \approx N-n-1 \quad (2.6.7)$$

onde N = número total de pontos utilizados no ajuste; n = número total de parâmetros.

b) ao mesmo tempo, para cada parâmetro variável:

$$|\chi^2(p_{\underline{i}+\sigma_{\underline{i}}}) \pm \chi_{\underline{i}}^2(p)| \cong 1 \quad (2.6.8)$$

onde $\sigma_{\underline{i}}$ é dado pela equação (2.6.6).

O SESQUIÓXIDO DE VANÁDIO:
CARACTERÍSTICAS GERAIS E PREPARAÇÃO

3.1 - CARACTERÍSTICAS GERAIS

O sesquióxido de vanádio, V_2O_3 , desde que começou a ser investigado, sempre chamou a atenção pela variação brusca, em intervalo de temperatura não maior que 3 graus, de suas propriedades eletromagnéticas:

A) - Foi verificado ⁽³⁰⁾, ao baixar a temperatura, que o V_2O_3 apresenta uma grande variação, de aproximadamente 5-7 ordens de grandeza, na sua resistividade por volta de 160 K, passando de metal para isolante (Figura 3.1.1).

B) - Experimentos de difração com neutrons polarizados ⁽²⁾ mostraram que o V_2O_3 é paramagnético acima de 160 K e antiferromagnético, com momento de $1,2 \mu_B/V$ orientado de 71° em relação ao eixo hexago-

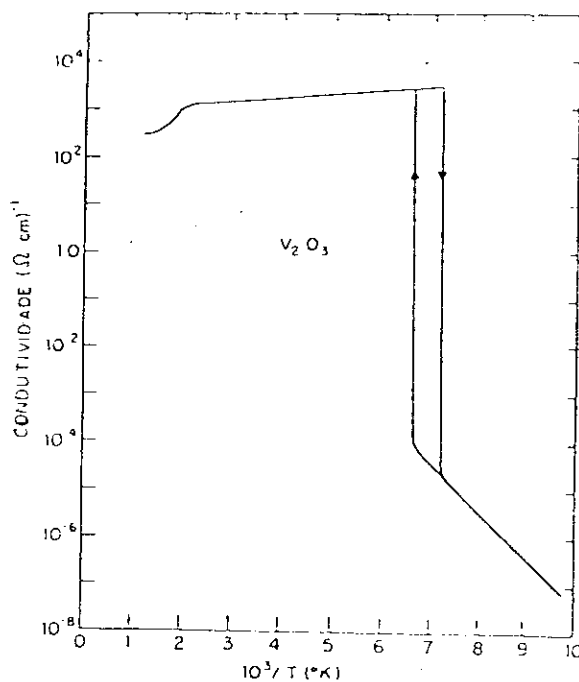


FIGURA 3.1.1 - Condutividade versus temperatura no V_2O_3 .

nal c , abaixo de 160 K.

As transições citadas acima ocorrem simultaneamente com uma transição estrutural; na temperatura ambiente o V_2O_3 apresenta uma estrutura isotípica com aquela do Al_2O_3 com algumas ligeiras diferenças estruturais; tem simetria romboédrica ⁽³¹⁾, pertence ao grupo espacial $R\bar{3}C$, pode ser considerado como apresentando uma rede hexagonal ligeiramente distorcida com os átomos metálicos se situando nos planos basais (Figura 3.1.2a). Ao longo do eixo hexagonal c , normal a estes planos somente duas das três interseções sucessivas com os planos basais são ocupadas por íons V^{3+} ; a distância entre esses dois íons, chamado eixo c de pares, é a menor distância cátion-cátion dentro do V_2O_3 ; os íons O^{2-} formam octaedros distorcidos em torno de cada cátion (Figura 3.1.3). A posição dos íons V^{2+} e O^{2-} ⁽³¹⁾ é :

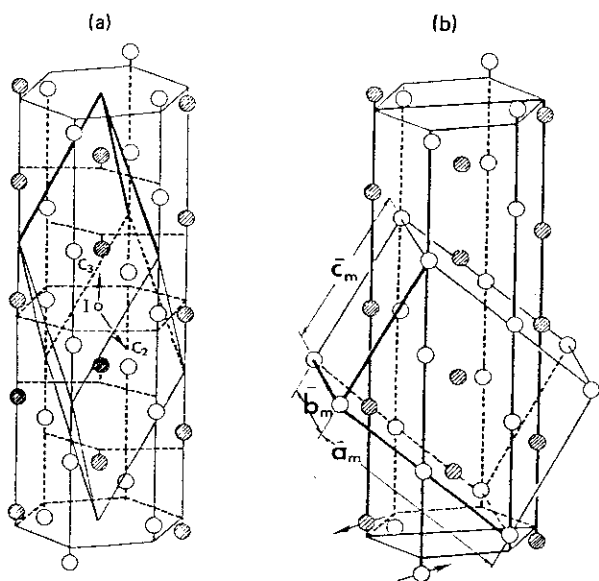


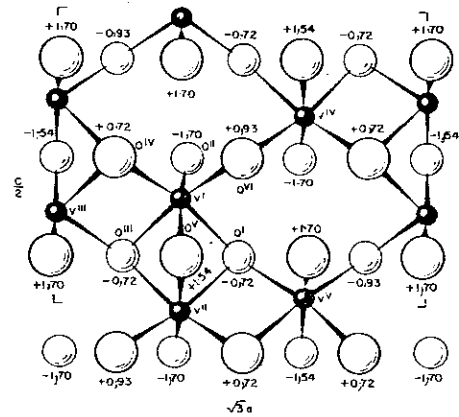
FIGURA 3.1.2 - a) Célula hexagonal e romboédrica para o V_2O_3 acima de 160 K; b) Célula monocliníca, superposta a hexagonal, para o V_2O_3 abaixo de 160 K.

$$V(12c) : \pm (0,0,u;0,0,u+1/2) + rh \quad (2.1.1)$$

$$O(18e) : \pm (v,0,1/4;0,v,1/4;v,v,1/4) + rh$$

A temperatura ambiente apresenta os valores ⁽³²⁾ $a = 4,95 \text{ \AA}$ e $c =$

FIGURA 3.1.3 - Projeção da estrutura do V_2O_3 sobre um plano perpendicular aos eixos (1,1,0).



= 14,0 Å para os eixos hexagonais, e para os parâmetros de posição : $u = 0,34634(4)$ e $v = 0,3122(5)$. A

160 K o V_2O_3 sofre a transição estrutural, acompanhada de notáveis variações em suas propriedades de transporte, de romboédrico para monoclinico, pertencendo ao grupo espacial $I2/a$ (Figura 3.1.2b) e com as seguintes posições atômicas ⁽³¹⁾:

$$\begin{aligned}
 V(8f) &: \pm (x, y, z; 1/2; 1/2-x, y, z) + bc; \quad x \cong u, y \cong 0, z \cong -2u \\
 O(8f) &: x \cong 1/4 + v/2; y \cong -v/2; z \cong 1/2+v/2 \quad (3.1.2) \\
 O(4e) &: \pm (1/4, y, 0) + bc; \quad y \cong 1/2-v
 \end{aligned}$$

Os parâmetros desta nova estrutura também estão bem determinados ⁽³¹⁾ sendo $a = 7,25 \text{ Å}$, $b = 5,00 \text{ Å}$, $c = 5,54 \text{ Å}$, $\beta = 96,75^\circ$. Entre 77 K e 160 K as dimensões da rede do V_2O_3 não variam com a temperatura ⁽³²⁾.

3.2 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

INTRODUÇÃO

Na medida em que o In_2O_3 tem simetria romboédrica com o In possuindo a mesma valência 3^+ do Vanádio, podemos esperar

que a partir de uma preparação apropriada a impureza de In ve - nha a ocupar sítios do Vanádio. Se serão únicos ou não, regula - res ou não, é o que poderemos perceber através da forma que as - sumir a função $R(t)$ experimental.

Por outro lado, medidas de interação quadripolar (IQ) abaixo da temperatura de transição, 160 K, irão indicar mudan - ças ou não nos espectros em relação aqueles medidos à tempera - tura ambiente das várias amostras que preparamos.

E ainda mais, o aspecto da $R(t)$ correspondente ao In_2O_3 (Figura 3.2.1) poderá mostrar se o In_2O_3 foi dissociado durante a preparação, na medida em que a $R(t)$ do V_2O_3 dopado for diferente da $R(t)$ do In_2O_3 .

A) - A Prata Metálica - Utilizamos prata metálica da Johnson Matthey Chemicals Limited com 99,999% de pureza. Serrava-se de um cilindro maciço originalmente com 7mm de diâmetro \times 100mm de altura, pedaços de 2mm. Este pedaço de 7mm ϕ \times 2mm de altura era laminado entre duas folhas de aço inoxidável até ficar com cer - ca de 20mm ϕ e 0,1 a 0,2mm espessura, pesando cerca de 800 mg.

Esta prata era irradiada por partículas alfa de 28MeV, corrente de 8 μ A durante 120 minutos no Ciclotron do IEN-CNEN , sendo que 30% da atividade era o In^{111} ($\text{Ag}^{109}(\alpha, 2n)\text{In}^{111}$): os restantes 70% eram o In^{109} , que tem uma meia vida de 4,3 hs. . Após cerca de 48 hs este último já havia praticamente decaído totalmente, quando então a amostra podia ser mais facilmente ma - nipulada.

Dentre as várias irradiações que realizamos, deve-se ressaltar que algumas não obtiveram sucesso porque a prata fundiu, devido a problemas de refrigeração no alvo; em outras

o feixe estava muito descolimado, o que resultava numa atividade insuficiente para as medidas de CADP.

B) - Extração do In^{111} da Prata - Nas primeiras preparações utilizamos toda a chapa de prata irradiada, o que resultava num maior volume final de solução ativa desnecessário, uma vez que praticamente todo o In^{111} estava concentrado na região de focalização do feixe.

A chapa de prata era cortada com uma tesoura, em torno da região em que o feixe estava focalizado. Essa região apresentava-se enegrecida e tinha cerca de 7mm de diâmetro. Este pedaço era colocado em 10 ml de HNO_3 concentrado a 65% mais 1 ml de H_2O e aquecido em um bico de Bunsen até ser completamente dissolvido; a esta solução juntava-se uma solução de 4mg de In metálico dissolvido em 1 ml de HNO_3 65% mais 1 ml de H_2O .

A prata era precipitada em forma de AgCl , a partir da adição de alguns ml de HCl 37%. O In^{3+} fica em solução.

A solução era filtrada e o volume reduzido em fogo brando.

O In^{111} era precipitado em forma de $\text{In}(\text{OH})_3$, pela adição de NH_4OH 25% até ocorrer a precipitação, e apresentava uma cor branca.

O precipitado era separado da solução por centrifugação a 1500 rpm durante 2 minutos. Então a solução era pipetada e o $\text{In}(\text{OH})_3$ que ficava no recipiente era aquecido a 250°C , com os devidos cuidados devido à evaporação do In ativo, até restar somente In_2O_3 . Este último era raspado do recipiente com uma espátula e era um pó amarelo avermelhado pesando cerca de 4 mg.

C) - Obtenção de V_2O_3 - O V_2O_3 era obtido através da redução

de V_2O_5 num fluxo de hidrogênio, que antes de chegar à amostra passava num sistema de purificação e atravessava uma coluna de 50 cm de H_2SO_4 ; a experiência mostrou-nos que quando ocorria um borbulhamento dessa coluna em cada 10 segundos, já era suficiente para ocorrer uma boa redução. Todas as nossas preparações foram feitas com esse fluxo, à temperatura de $600^\circ C$, durante 24 hs, e resultava num pó preto brilhante.

Para fazermos a redução, o V_2O_5 era colocado em uma barquinha de quartzo de 4 cm de comprimento \times 1 cm largura \times 1 cm de altura, ocupando metade do volume disponível, isto porque quando colocamos a barquinha completamente preenchida não ocorria a redução de todo material. Esta barquinha era colocada dentro de um tubo de quartzo de 1 m de comprimento \times 1,5 cm de diâmetro, através do qual fluía hidrogênio, o qual ficava dentro de um forno tubular. Notamos que o interior do tubo, próximo à amostra, era atacado pelo Vanádio, e tornava-se opaco, sendo que em reduções feitas acima de $900^\circ C$ este processo era de degradação mais rápida.

D) - Obtenção de $V_{2(1-x)}In_{2x}O_3$ com $x = 10^{-2}$ - i) eram misturados e homogeneizados 200 mg de V_2O_3 e 4mg de In_2O_3 , em um almofariz de ágata; ii) a mistura era prensada, a 10 atm, em forma cilíndrica com 10 mm de diâmetro e 1 mm de altura; iii) a pílula era encapsulada em vácuo de 10^{-4} Torr num tubo de quartzo de 5 cm de comprimento \times 1,0 cm; iv) sinterização a $1000^\circ C$ durante 48 hs.

A difração de Raio-X (Figura 3.2.2) resultou unicamente V_2O_3 . Entretanto a medida de CADP, realizada na amostra, à temperatura ambiente, não mostra uma Função Anisotropia $R(t)$

compatível com uma interação quadripolar em presença de sítio único e regular (Figura 3.2.3). (Ver Addendum, pag. 39'.)

Preparamos fontes com diferentes temperaturas e tempo de sinterização pensando que aquela irregularidade fosse devido à localização de Índio em outros sítios que não a daquele do Vanádio. Entretanto, os espectros resultaram semelhantes ao da Figura 3.2.3 (Figuras 3.2.3 a 3.2.6).

O fato de que a estrutura do V_2O_3 é extremamente sensível a pequenos excessos de oxigênio⁽¹⁵⁾ - por exemplo: em amostras de $V_2O_{3,06}$ já não existe a transição metal-isolante - nos levou a reduzir o $V_{2(1-x)}In_{2x}O_3$, imediatamente após à sinterização, quando poderia ter sofrido um processo de oxidação, em um fluxo de hidrogênio a $800^\circ C$ durante 24 horas, A $R(t)$ então obtida à temperatura ambiente está na Figura 3.2.7.

E) - Preparação com $x \leq 10^{-5}$ - Na tentativa de conseguirmos fontes com menor quantidade de impureza e com atividades mais intensas, utilizamos um outro procedimento: o In^{111} foi obtido conforme a preparação para separá-lo da prata, exceto a adição de In metálico inativo e a sequência para a precipitação.

Desta vez porém, a solução filtrada que contém o In^{111} foi, depois de seca em fogo brando e hidratada várias vezes, diretamente gotejada na pílula de V_2O_3 , previamente preparada. Esta era então encapsulada em vácuo num tubo de quartzo, sinterizada a $1000^\circ C$ durante 48 horas, e reduzida em fluxo de hidrogênio a $800^\circ C$ por 24 horas.

A Função Anisotropia $R(t)$ à temperatura ambiente desta amostra está na Figura 4.13.

3.3 - CONCLUSÕES SOBRE A PREPARAÇÃO

As Figuras 3.2.3 a 3.2.6 representam as várias tentativas que realizamos para a obtenção de um $V_2(1-x)In_{2x}O_3$ com uma estrutura regular e bem determinada. Na medida em que sabíamos que o V_2O_3 , o que foi determinado por análise de Raio-X, tem, na temperatura ambiente, uma estrutura romboédrica com sítio único para o Vanádio, esperávamos, no caso de amostras bem construídas uma frequência quadripolar única. Apesar de nossas primeiras amostras (Figs. 3.2.3 a 3.2.6) apresentarem na análise de Raio-X uma estrutura bem determinada e regular de V_2O_3 , a $R(t)$ não corresponde a uma frequência única, sendo mais condizente com uma mistura de frequências. Ainda mais, para confirmar a sua estruturação do V_2O_3 a $R(t)$ em temperaturas abaixo da temperatura de transição (Fig. 3.2.5) não apresenta maiores variações em relação a $R(t)$ da temperatura ambiente. O possível isolamento do In_2O_3 na estrutura do V_2O_3 é descartada, uma vez que a $R(t)$ para o In_2O_3 na temperatura ambiente (Fig. 3.2.1) é bem diferente das $R(t)$ das amostras. Só a partir de uma posterior redução, foram as amostras melhoradas e tornadas favoráveis para as medidas de IH (Fig. 3.2.7). A $R(t)$ em temperaturas abaixo da temperatura de transição (Fig. 4.1), bem diferentes das $R(t)$ na temperatura ambiente, atestam, como era de se esperar, a ocorrência da transição.

Deve-se ressaltar o fato de que o posterior estudo das IH realizado através das medidas de CADP das amostras com $x = 10^{-2}$ não ter sido realizado com uma única amostra, em todo o intervalo de temperatura, reflete o fato de termos uma atividade final insuficiente resultante dessa preparação, tendo

ocorrido, inclusive, de abandonarmos algumas amostras pela baixa atividade. Nessa preparação as perdas de atividade foram principalmente durante a separação do In da prata em que parte do Índio não precipitava e ficava em solução, durante o processo de aquecimento e a raspagem do In_2O_3 do recipiente.

Concluindo a CADP, na medida em que é uma espectroscopia de caráter local, mostrou ser fundamental na determinação da regularidade da estrutura dessas amostras que iremos utilizar para o estudo de IH.

ADDENDUM

No sentido de melhor caracterizar as nossas amostras tentamos, em colaboração com o Laboratório de Resistividade/CBPF, a partir de medidas de variação da resistência, registrar aquela temperatura em que ocorria a transição metal-isolante. A fragilidade das amostras, no entanto, impossibilitou estas tentativas: era extremamente difícil "colar" os fios, por mais finos que fossem, nas pastilhas, pois estas ligações se desfaziam com a variação da temperatura.

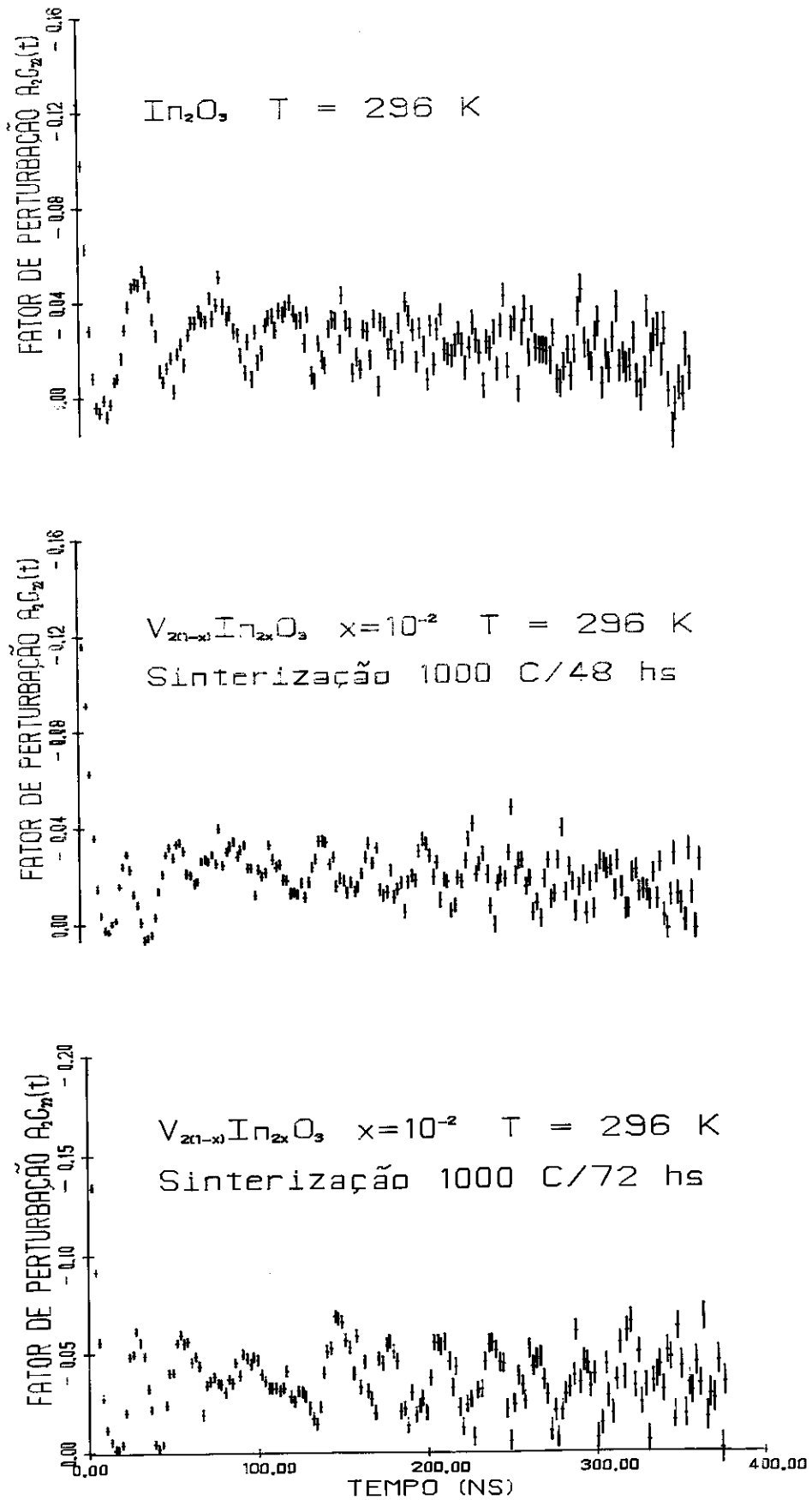


FIGURA 3.2.1 - $R(t)$ do In_2O_3 .

FIGURA 3.2.3 - $R(t)$ do $V_{2(1-x)}\text{In}_{2x}\text{O}_3$ em diferentes sinterizações.

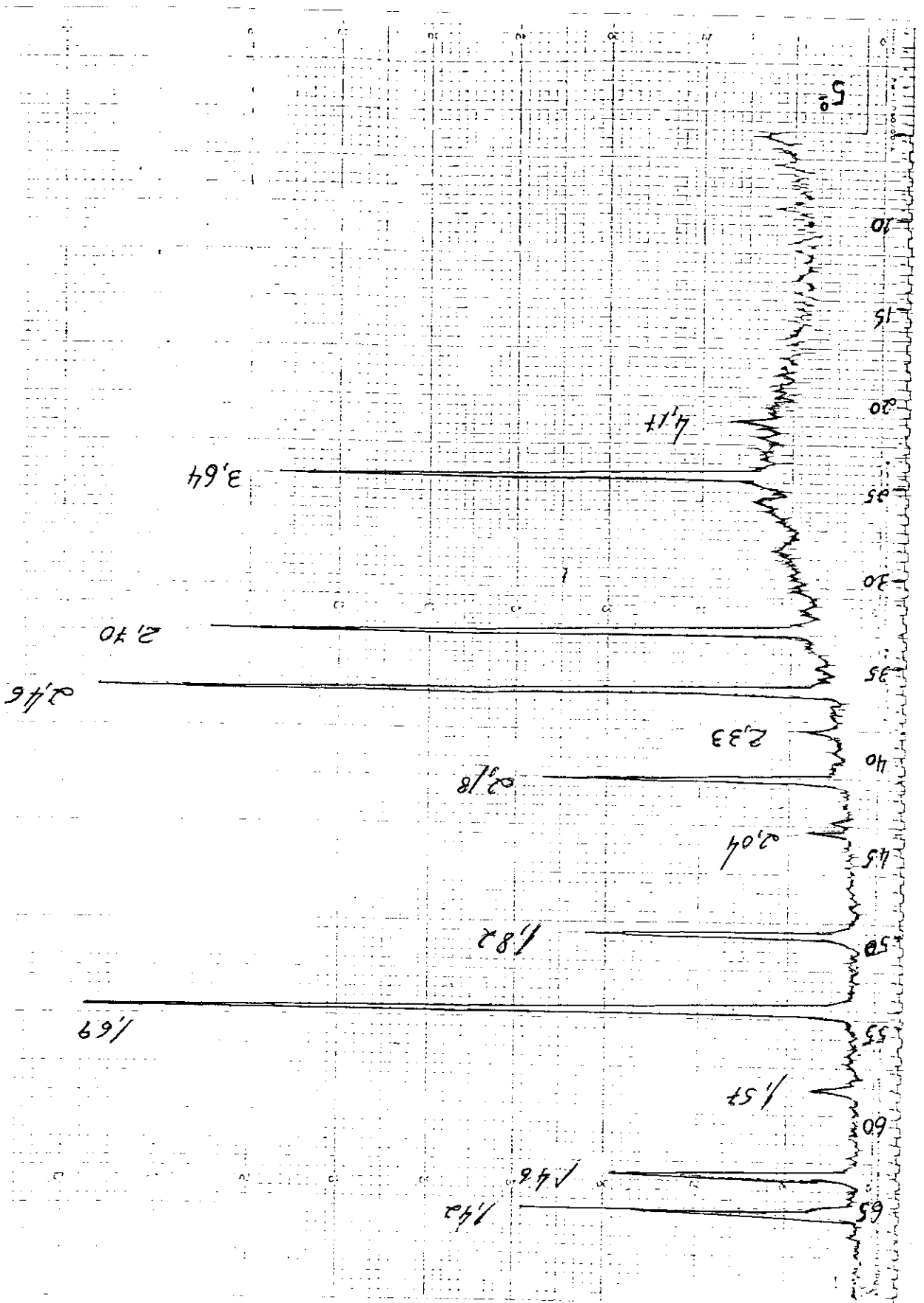


FIGURA 3.2.2 - Difração Raio-X do $V_2(1-x)In_2O_3$

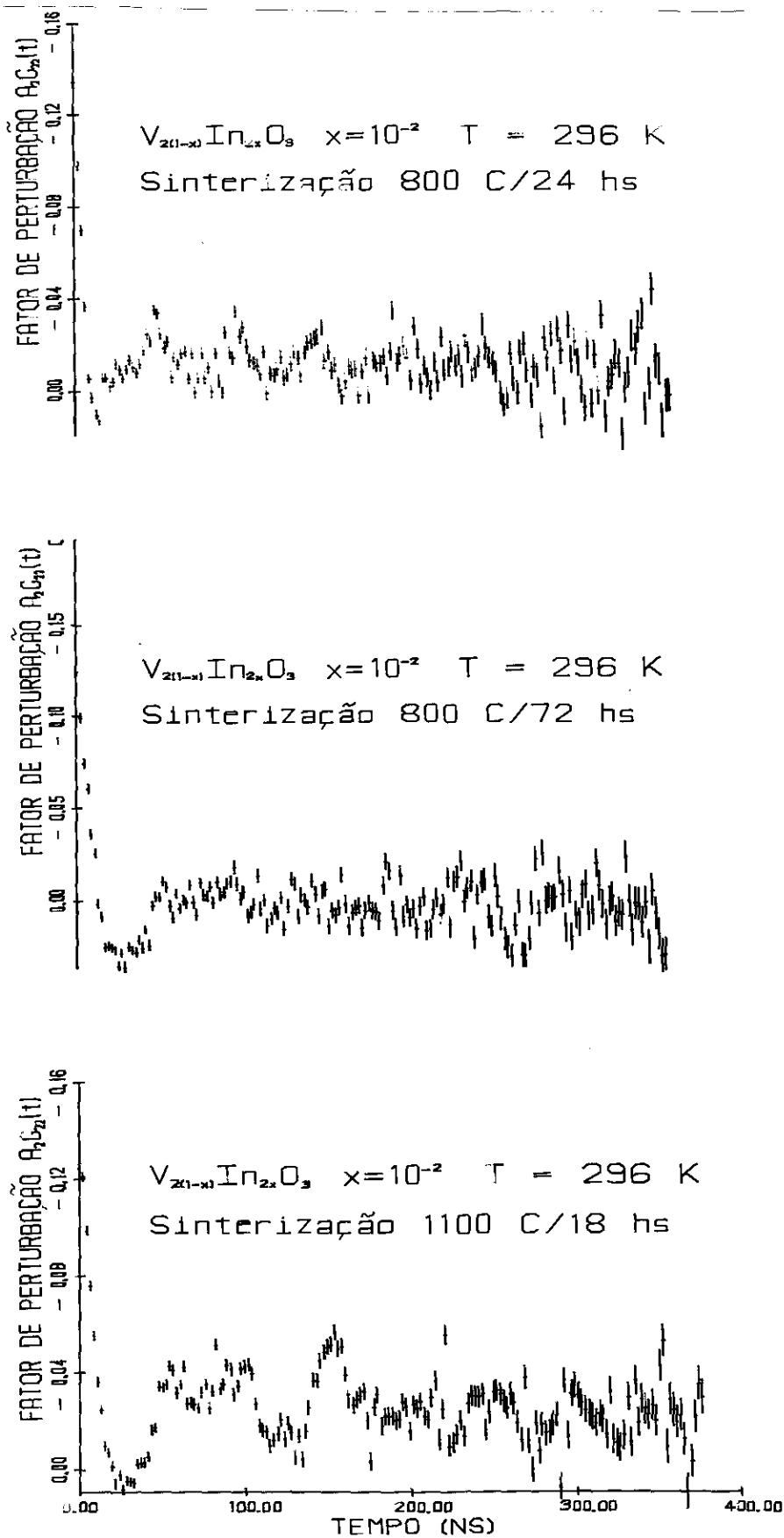


FIGURA 3.2.4 - $R(t)$ do $V_{2(1-x)}In_{2x}O_3$ diversas sinterizações.

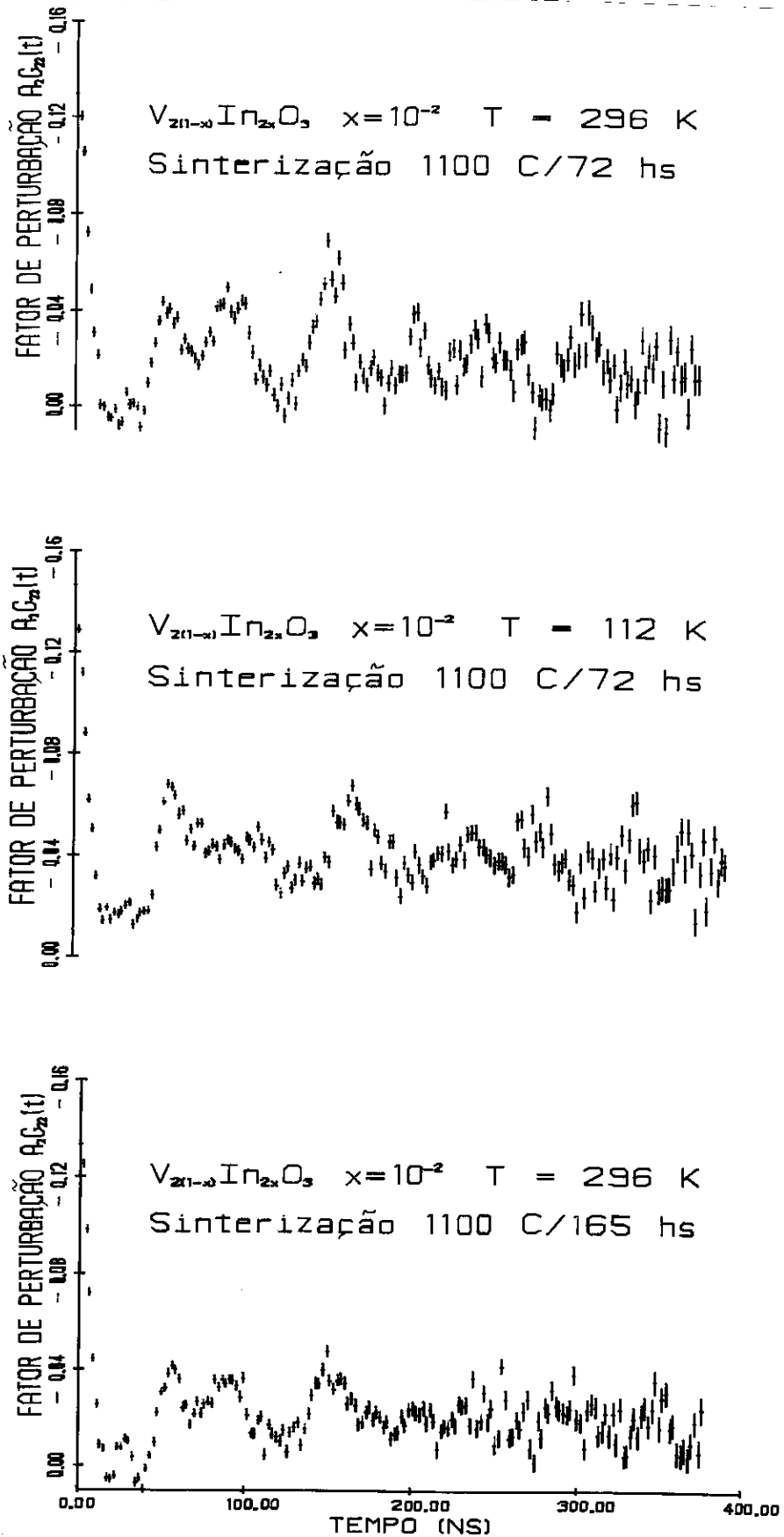


FIGURA 3.2.5 - $R(t)$ do $V_{2(1-x)}In_{2x}O_3$ diversas sinterizações e temperaturas.

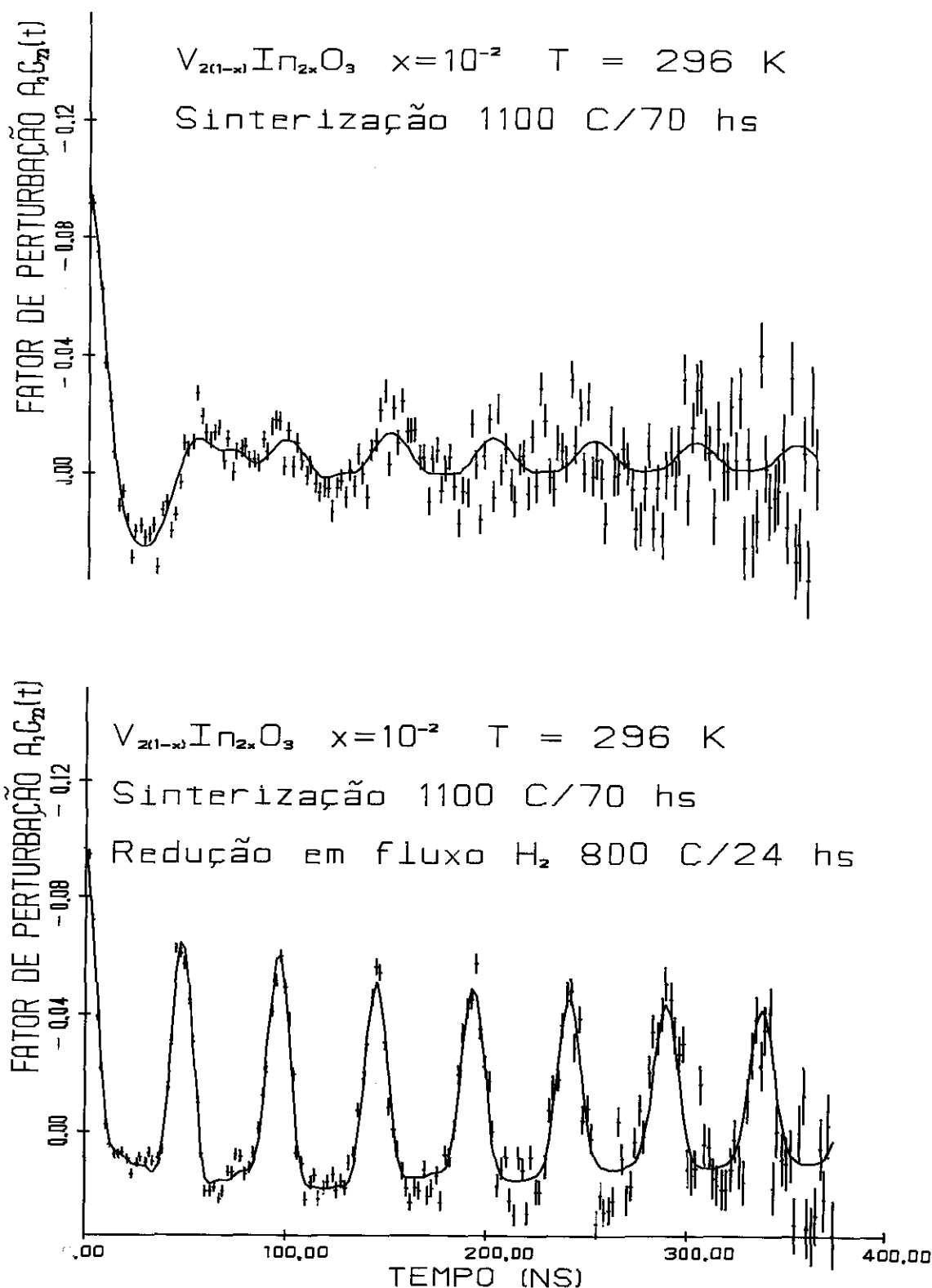


FIGURA 3.2.6 - $R(t)$ do $V_{2(1-x)}In_{2x}O_3$.

FIGURA 3.2.7 - $R(t)$ do $V_{2(1-x)}In_{2x}O_3$ após a redução em fluxo de H_2 .

CAPÍTULO IV

APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

4.1 - INTRODUÇÃO

Esta apresentação consiste basicamente nos espectros de correlação angular tempo-diferencial perturbada da cascata 172 - 247 KeV do Cd^{111} investigados como função da temperatura para duas diferentes concentrações de In no $\text{V}_{2(1-x)}\text{In}_{2x}\text{O}_3$ e nos valores resultantes da interação quadripolar e da interação combinada magnética-elétrica.

4.2 - APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

As amostras de $\text{V}_{2(1-x)}\text{In}_{2x}\text{O}_3$ com $x = 10^{-2}$, foram investigadas no intervalo de temperatura de 105 K a 615 K e as amostras de baixa concentração com $x \leq 10^{-5}$ foram medidas entre 21 K e 627 K.

Nas Figuras 3.7 e 4.1 a 4.6, mostramos os espectros de CADP de diferentes amostras com $x = 10^{-2}$. A Figura 4.3 apresenta dois espectros de CADP medidos com uma das amostras com $x = 10^{-2}$ em duas temperaturas da fase metálica. Observamos uma oscilação periódica da correlação angular típica de uma perturbação por interação quadripolar axialmente simétrica ($\eta = 0$) e

notamos que a frequência de interação (ω_0) é maior na temperatura superior, uma vez que para o mesmo intervalo de tempo (350 ns) o espectro de CADP a 178 K apresenta 6 oscilações, enquanto o de 615 K tem 7. O mesmo comportamento é observado para amostras de baixa concentração $x \leq 10^{-5}$ (Figuras 4.10b e 4.15b). A frequência quadripolar ω_0 foi determinada através de ajuste por mínimos quadrados do fator de perturbação teórico (eq. (1.3.14)) aos dados experimentais. Para descrever o leve amortecimento das amplitudes de oscilação uma distribuição Gaussiana das frequências de interação teve que ser admitida (eq. (1.4.17)). A largura relativa δ desta distribuição era da ordem de 0,01 para todas as amostras e temperaturas. O resultado destes ajustes são dados pelas curvas ininterruptas nas Figuras 3.7, 4.2b, 4.3, 4.4b, 4.5, 4.6, 4.10b a 4.15. Os valores de ω_0 nas diversas temperaturas estão na Tabela 4.1 para as amostras $x = 10^{-2}$ e na Tabela 4.2 para a amostra com $x \leq 10^{-5}$. Os valores apresentados na Tabela 4.1 foram obtidos com diferentes fontes de mesma composição nominal $x = 10^{-2}$, e o número das amostras identifica os pontos de temperatura medidos com a mesma fonte. As medidas com baixa concentração ($x \leq 10^{-5}$) foram executadas com uma única fonte. As Tabelas 4.1 e 4.2 também contêm a componente V_{zz} calculada de ω_0 .

Pode-se notar que os espectros das amostras com $x=10^{-2}$ apresentam o mesmo comportamento, ou seja, vê-se essencialmente que os espectros acima de 178 K (Figs. 4.2b, 4.3, 4.4b, 4.5 e 4.6) são semelhantes e nitidamente diferentes daqueles abaixo de 175 K (Figs. 4.1, 4.2a e 4.4a). Isto indica basicamente que a interação hiperfina sofreu uma considerável mudança com o resfriamento das amostras naquele intervalo de temperatura.

TABELA 4.1 - A frequência quadripolar elétrica ω_0 , a frequência de interação magnética ω_M , o ângulo β e os correspondentes gradientes de campo elétrico V_{zz} e campo magnético hiperfino H_{hf} no sítio de Cd^{111} em amostras de $V_{2(1-x)}In_{2x}O_3$ com uma concentração de In estimada em $x = 10^{-2}$. As diferentes amostras são identificadas pelo seu respectivo número.

T (K)	Nº	ω_0 (Mrad/seg)	V_{zz} ($10^{17}V/cm^2$)	ω_M (Mrad/seg)	H_{hf} (KOe)	β (°)
105	1	153,2 (6)	8,10 (3)	20,5 (1,3)	14,0 (9)	68 (2)
128	1	151,8 (6)	8,03 (3)	18,1 (1,3)	12,4 (9)	68 (2)
151	1	149,2 (6)	7,89 (3)	15,3 (1,2)	10,4 (8)	68 (2)
169	2	149,4 (6)	7,90 (3)	10,6 (1,0)	7,2 (7)	68 (2)
172	1	145,5 (6)	7,69 (3)	10,5 (9)	7,1 (7)	68 (2)
178	1	117,1 (4)	6,19 (2)			
185	3	116,3 (4)	6,15 (2)			
209	4	119,0 (4)	6,29 (2)			
296	4	128,6 (4)	6,80 (2)			
296	2	130,3 (4)	6,89 (2)			
296	5	125,7 (4)	6,65 (2)			
404	5	125,7 (4)	6,65 (2)			
518	1	129,7 (4)	6,86 (2)			
615	1	130,9 (4)	6,92 (2)			

TABELA 4.2 - A frequência quadripolar elétrica ω_0 , a frequência de interação magnética ω_M , o ângulo β e os correspondentes gradientes de campo elétrico V_{zz} e campo magnético hiperfino H_{hf} no sítio de Cd^{111} em amostras de $V_{2(1-x)}In_{2x}O_3$ com uma concentração de In de $x \leq 10^{-5}$. Todos os dados foram obtidos com a mesma amostra.

T (K)	ω_0 (Mrad/seg)	V_{zz} ($10^{17}V/cm^2$)	ω_M (Mrad/seg)	H_{hf} (kOe)	β ($^\circ$)
21	157,6 (6)	8,33 (3)	20,8 (1,3)	14,2 (9)	68 (2)
51	157,1 (6)	8,31 (3)	21,5 (1,3)	14,7 (9)	68 (2)
77	156,7 (6)	8,28 (3)	21,4 (1,3)	14,6 (9)	68 (2)
112	156,3 (6)	8,26 (3)	20,8 (1,3)	14,2 (9)	68 (2)
126	155,8 (6)	8,24 (3)	19,4 (1,2)	13,2 (9)	68 (2)
143	153,8 (6)	8,13 (3)	18,3 (1,1)	12,5 (8)	68 (2)
156	152,2 (6)	8,05 (3)	16,4 (1,0)	11,2 (8)	68 (2)
159	119,0 (4)	6,29 (2)			
166	118,7 (4)	6,28 (2)			
170	118,9 (4)	6,29 (2)			
225	121,6 (4)	6,43 (2)			
240	121,7 (4)	6,43 (2)			
296	124,2 (4)	6,57 (2)			
360	126,3 (4)	6,68 (2)			
416	128,1 (4)	6,77 (2)			
471	130,2 (4)	6,88 (2)			
543	132,5 (4)	7,00 (2)			
627	143,1 (4)	7,09 (2)			

Nas Figuras 4.7 a 4.15 apresentamos os espectros de CADP obtidos com uma única amostra de $V_2(1-x)In_{2x}O_3$ com $x \leq 10^{-5}$ no intervalo de temperatura de 21 K a 627 K.

Do mesmo modo nota-se que os espectros da amostra com $x \leq 10^{-5}$ acima de 159 K (Figs. 4.10b a 4.15) são bem diferentes dos espectros abaixo de 157 K (Figs. 4.7 a 4.10a). Percebe-se que com a mudança de concentração, deslocou-se de $16^\circ C$ o intervalo de temperatura em que ocorre a transição de fase.

Os espectros mais complexos, abaixo de 175 K das amostras com $x = 10^{-2}$ e abaixo de 157 K da amostra com $x \leq 10^{-5}$, foram analisados pelo ajuste do fator de perturbação teórico (eq. (1.4.11)) da interação hiperfina magnética-elétrica aos dados experimentais. A complexidade dos espectros nessa região não nos permite a priori nada dizer sobre a simetria do gradiente de campo elétrico. Mas iniciamos a análise de nossos dados, supondo uma simetria axial ($\eta = 0$). A frequência quadripolar ω_0 , a frequência magnética ω_M e o ângulo β entre H_{hf} e V_{zz} foram obtidos pelo ajuste dos mínimos quadrados. O resultado desses ajustes (curvas ininterruptas nas Figs. 4.1, 4.2a, 4.4a e 4.7 a 4.10a) estão nas Tabelas 4.1 e 4.2 para as amostras com $x = 10^{-2}$ e $x \leq 10^{-5}$, respectivamente. As tabelas também apresentam o campo magnético hiperfino calculado a partir do valor medido ω_M . A boa concordância entre as curvas experimentais e teóricas atestam que os dados são consistentes com uma simetria axial do GCE. Aparentemente a distorção monoclinica na transição de fase metal-isolante se não afeta em nada, então só muito suavemente a simetria do GCE.

A Figura 4.16 apresenta a frequência quadripolar versus temperatura de amostras com diferentes concentrações de In-

dio e a Figura 4.17 o campo magnético hiperfino versus temperatura de amostras de diferentes concentrações de Índio.

CAPÍTULO V

DISCUSSÃO

A dependência da frequência quadripolar com a temperatura está mostrada na Figura 4.16 para várias concentrações de In. Os círculos cheios correspondem a medidas com $x \leq 10^{-5}$. Os outros símbolos se referem à concentração estimada em 10^{-2} . Símbolos idênticos representam resultados obtidos com a mesma amostra em diferentes temperaturas. Para $x \leq 10^{-5}$ medidas repetidas com diferentes amostras nas mesmas temperaturas sempre deram os mesmos resultados dentro dos desvios experimentais, enquanto para $x = 10^{-2}$ as diferenças eram notáveis (Fig. 4.16), nos vários resultados de medidas na temperatura ambiente para aquela concentração. Estas diferenças refletem, provavelmente, flutuações nas concentrações efetivas de In com o recozimento das amostras. No que segue, vamos, portanto, limitar a discussão para os resultados obtidos com a concentração $x \leq 10^{-5}$, que são os mais reproduzíveis. Algumas observações sobre a dependência da interação quadripolar com a impureza serão feitas abaixo.

Medidas anteriores de IQE por RMN no V_2O_3 ^(33,34), utilizando V^{51} como núcleo sonda, apresentaram os resultados:

$$\text{GCE (77 K) } = 8,4 \times 10^{17} \text{ V/cm}^2$$

$$\text{GCE (296 K) } = 7,4 \times 10^{17} \text{ V/cm}^2$$

Os resultados deste trabalho deram:

$$\text{GCE (77 K)} = 8,28 \times 10^{17} \text{ V/cm}^2$$

$$\text{GCE (296 K)} = 6,57 \times 10^{17} \text{ V/cm}^2$$

Em ambos os casos há um decréscimo do GCE quando da passagem da fase monoclinica para a romboedral, menos pronunciada para o V do que para o Cd.

O GCE produzido pela distribuição de carga em torno do átomo-sonda causa uma deformação quadripolar das camadas eletrônicas fechadas do átomo-sonda. Esta acentuação do GCE é descrita pelo fator de Sternheimer⁽³⁵⁾ $(1-\gamma_\infty)$. Para os dois átomos sonda V^{3+} e Cd^{2+} as correções de Sternheimer diferem por quase quatro vezes: $(1-\gamma_\infty) = 8$ para V^{3+} e $(1-\gamma_\infty) = 30$ para o Cd^{2+} ⁽³⁵⁾. É justificável considerar que as impurezas de In^{3+} ocupam sítios substitucionais de V no V_2O_3 . O fato de que, a despeito da grande diferença entre as correções de Sternheimer para o V e o Cd, os GCE medidos para o V e para o Cd serem apenas ligeiramente diferentes, sugere que no caso do V a contribuição dominante para o GCE vem de sua camada incompleta 3d ($V^{3+}:3d^2$; $Cd^{2+}:3d^{10}$).

Os fatos mais importantes, no nosso entender, da dependência de ω_0 com a temperatura são (Fig. 4.16):

- 1 - na fase isolante antiferromagnética, a frequência quadripolar decresce com o aumento de temperatura, tanto maior sendo a variação quanto mais próxima da temperatura de transição;
- 2 - a transição isolante-metal, em 156 K, é acompanhada por brusco decréscimo de ω_0 , de cerca de 25%;

- 3 - na fase metálica a frequência quadripolar, de 160 K a 627 K, aumenta em cerca de 15%;
- 4 - no intervalo entre 350 K e 650 K, onde se conhece a ocorrência de anomalias nas propriedades elétrica e estrutural, a interação quadripolar varia lentamente com a temperatura.

O aumento da interação quadripolar com a temperatura na fase metálica muito provavelmente reflete mudanças nas posições dos átomos de oxigênio com a temperatura; por causa da dependência em $1/r$ do potencial elétrico são os vizinhos mais próximos da sonda que dão a maior contribuição ao GCE. Para uma sonda de Cd^{111} no sítio do V os vizinhos mais próximos são os átomos de oxigênio. As posições dos oxigênios mudam com a temperatura de tal forma que apesar das distâncias V - O ficarem quase constantes ⁽⁹⁾, a distribuição das cargas do oxigênio em volta da sonda fica menos simétrica, provocando assim um aumento do GCE.

A variação brusca da interação quadripolar na temperatura de transição semiconductor-metal deve-se evidentemente, à mudança de fase cristalina.

Na fase antiferromagnética o GCE decresce com o aumento de temperatura. Para ambas as concentrações de In o decréscimo é tanto maior quanto mais perto se chega ao ponto de transição. Este comportamento não pode ser atribuído a uma expansão de rede uma vez que, nesta fase, os parâmetros de rede não variam com a temperatura ⁽³¹⁾. O decréscimo, provavelmente, também não se deve ao fato do V_2O_3 ser semiconductor naquele intervalo de temperatura. Pelo contrário, mudanças induzidas por temperatura, da densidade e mobilidade eletrônicas na banda de condução de

um semicondutor podem levar a um aumento do GCE com a temperatura (36). Vibrações dos íons da rede parecem ser o mecanismo mais plausível para ocasionar a diminuição do GCE. Neste raciocínio, o acentuado decréscimo do GCE sugeriria um súbito aumento da amplitude vibracional próximo à temperatura de transição, quando então ocorre a variação estrutural.

Como aparece nas Figuras 4.16 e 4.17, a temperatura de transição entre as fases isolante-antiferromagnético e metálica depende sensivelmente da concentração de In nas fontes. Nas amostras de $V_2(1-x)In_{2x}O_3$, com $x \leq 10^{-5}$, a transição ocorre na mesma temperatura que no V_2O_3 policristalino puro, indicando que este nível baixo de impureza deixa as propriedades do V_2O_3 essencialmente imutáveis. Com o aumento da concentração de In a transição se desloca para temperaturas mais altas. Aqui deve ser notado que cada série de medidas sempre partiu de temperaturas elevadas. Efeitos de histerese podem portanto ser excluídos como causa para os deslocamentos da temperatura de transição observados.

Os dados atualmente disponíveis sobre a influência de átomos de impureza na transição metal-isolante sugerem que a valência da impureza é um dos fatores importantes. "Dopagem" moderada com impurezas 4^+ (Ti^{4+} , Zr^{4+}) não tem praticamente nenhum efeito sobre a temperatura de transição, enquanto que impurezas 3^+ (Fe^{3+} , Ti^{3+} , Cr^{3+}) normalmente deslocam a transição notavelmente (6, 10, 36, 38). A influência do In^{3+} registrada aqui está dentro desta última classificação. A adição de Ti^{3+} tem o mesmo efeito do aumento de pressão hidrostática; a transição se move para temperaturas mais baixas até que a fase antiferromag-

nética seja completamente suprimida. A dopagem com Cr^{3+} é equivalente a um decréscimo de pressão e dilatação da rede hospedeira ⁽³⁷⁾ e produz o mesmo comportamento observado a partir da adição de In^{3+} : a temperatura de transição aumenta dentro de certos limites.

Enquanto o campo magnético hiperfino é aparentemente não afetado (dentro de uma margem de erro de 10%) pela concentração de In (Fig. 4.17), a frequência quadripolar depende do nível de concentração de impureza; a maioria dos valores de ω_0 obtidos com $x = 10^{-2}$ são menores que aqueles obtidos para $x \leq 10^{-5}$ na mesma temperatura (Fig. 4.16). A única exceção são os resultados obtidos na temperatura ambiente. Por causa da dependência em $1/r^3$ na interação quadripolar é tentador atribuir este decréscimo de ω_0 a uma dilatação da rede de V_2O_3 com aumento da concentração de In. No caso de dopagem com Cr^{3+} a dilatação da rede é aceita como o mecanismo responsável pelo aumento da temperatura de transição ⁽³⁷⁾. Tal interpretação dos resultados da medida com In estão em conflito, no entanto, com medidas de CADP realizadas em amostras de V_2O_3 dopadas com $\text{Cr}^{(*)}$. Nestas amostras, nas quais se sabe que se expandem com aumento de concentração de Cromo, a frequência quadripolar é tanto mais alta quanto maior a concentração de Cromo. Isto sugere que, apesar de que tanto o In^{3+} quanto o Cr^{3+} deslocam a temperatura de transição para valores mais altos, os mecanismos responsáveis para estes deslocamentos são provavelmente diferentes para as duas impurezas. Estudos sistemáticos de inte

(*) Comunicação particular, Prof. Manfred Forker.

ração quadripolar, em função da temperatura, em amostras com diferentes, porém precisamente conhecidas, concentrações de In^{3+} e Cr^{3+} seriam necessárias para um aprofundamento da questão.

De acordo com os espectros de CADP em baixa temperatura o ângulo β entre as direções do campo magnético hiperfino e a componente principal do GCE, V_{zz} , é $\beta = 68(2)^\circ$, para todas as temperaturas abaixo de 160 K. Este valor está em excelente concordância com o resultado obtido por difração de neutrons, 71° , para o ângulo formado pela inclinação dos momenta 3d em relação ao eixo hexagonal c ⁽²⁾. Aparentemente, o campo magnético hiperfino no sítio e os momenta 3d são colineares e a componente V_{zz} do GCE ainda aponta na direção do eixo c , mesmo após a distorção monoclinica.

O valor da saturação do campo magnético hiperfino no sítio do Cd^{111} , nas amostras de $\text{V}_2(1-x)\text{In}_{2x}\text{O}_3$ com $x \leq 10^{-5}$, foi da ordem de 15 KOe (Figura 4.17).

Interações magnéticas hiperfinas no V_2O_3 antiferromagnético foram já determinadas para sítio de V^{51} ^(16,17,33), e no sítio de impureza de Fe^{57} ^(14,18,19). Os valores de saturação medidos foram:

$$H_{\text{hf}} = 185,9 \text{ KOe para o V} \text{ ⁽³³⁾}$$

e

$$H_{\text{hf}} = 458 \text{ KOe para o Fe} \text{ ⁽¹⁸⁾}$$

respectivamente.

A grande diferença, de mais de uma ordem de grandeza, entre os valores para o V e o Fe, por um lado e para o Cd do outro lado, resultam, no nosso entender, das diferentes estruturas eletrônicas dos átomos-sonda. No caso dos íons 3d, $^{51}\text{V}^{3+}(3d^2)$ e

$^{57}\text{Fe}^{3+}(3d^5)$, a polarização de caroço é a principal fonte do campo hiperfino. Os spins dos momenta ordenados 3d do átomo-sonda polariza suas próprias camadas S fechadas, criando uma densidade finita de spin e assim, através de interação por contato de Fermi, um campo magnético hiperfino no núcleo-sonda.

O Cd é um íon com camada fechada ($4d^{10}$). Efeitos devidos à polarização de caroço não são, portanto, esperados. Neste caso, o campo hiperfino deve-se provavelmente a uma transferência de polarização de spin dos íons de V para a sonda Cd, através do caminho de troca $\text{V}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Cd}^{2+}$ (campo hiperfino transferido). Desde que os íons de V são apenas os segundos vizinhos mais próximos do átomo-sonda de Cd quando este se coloca substitucionalmente a um V, a polarização de spin das várias órbitas s do Cd devido a uma superposição direta com os elétrons polarizados 3d do V deveria ser desprezível. Os vizinhos mais próximos são os íons oxigênio que formam um octaedro ligeiramente distorcido. Medidas de RMN ⁽¹³⁾ no O^{17} do V_2O_3 mostram que a transferência de carga covalente e consequente superposição entre íons de V e O causam uma polarização de spin das órbitas do oxigênio, principalmente do orbital 2p. Parte desta polarização é transferida aos orbitais S do Cd pela covalência e superposição das bandas Cd-O, causando um campo magnético hiperfino no núcleo de Cd. Por causa do ordenamento antiferromagnético dos momenta 3d do V as contribuições dos diferentes vizinhos do Cd se cancelam parcialmente, deixando somente um pequeno campo hiperfino residual. No caso de Fe^{57} e V^{51} os momenta magnéticos das próprias sondas dão origem à quase totalidade do campo magnético hiperfino. Estas sondas são portanto muito insensíveis ao ordenamento antiferromagnético da matriz. A Figura 4.17 mostra a de -

pendência com a temperatura do campo magnético hiperfino para concentrações de In, $x = 10^{-2}$ (círculos abertos) e $x \leq 10^{-5}$ (círculos cheios). O decréscimo de H_{hf} com o aumento de temperatura foi analisado num modelo de campo molecular⁽³⁹⁾ ajustando a expressão teórica da magnetização espontânea aos dados experimentais. O campo de saturação e uma temperatura de Neel extrapolada foram ajustados para diferentes valores fixos do spin S . Para a concentração $x = 10^{-2}$ o melhor ajuste deu os valores $H_{hf}(0) = 15,9(1)$ KOe e a temperatura de Neel extrapolada $T_N = 188(1)$ K. No caso $x \leq 10^{-5}$ a transição metal-isolante acontece numa temperatura mais baixa. Até esta temperatura observa-se um pequeno decréscimo do campo hiperfino, indicando que para $x \leq 10^{-5}$ a temperatura de Neel é mais alta do que para $x=10^{-2}$. Para $x \leq 10^{-5}$ um ajuste de S e T_N é mais difícil por causa da correlação forte entre esses dois parâmetros. A Figura 4.17 mostra dois ajustes para spins diferentes: para $S = 1/2$ a temperatura de Neel é $T = 206(1)$ K, para $S = 3/2$ resulta $T = 233(1)$ K. Isto não é de todo inesperado, uma vez que a substituição de íons paramagnéticos V por íons diamagnéticos In dilui o sistema magnético, de tal forma que o ordenamento magnético apareça só em temperaturas mais baixas. Por outro lado, o aumento de concentração de In desloca a temperatura de transição metal-isolante para valores mais altos, o que sugere que não é o estabelecimento do ordenamento magnético que conduz o mecanismo de transição metal-isolante no V_2O_3 .

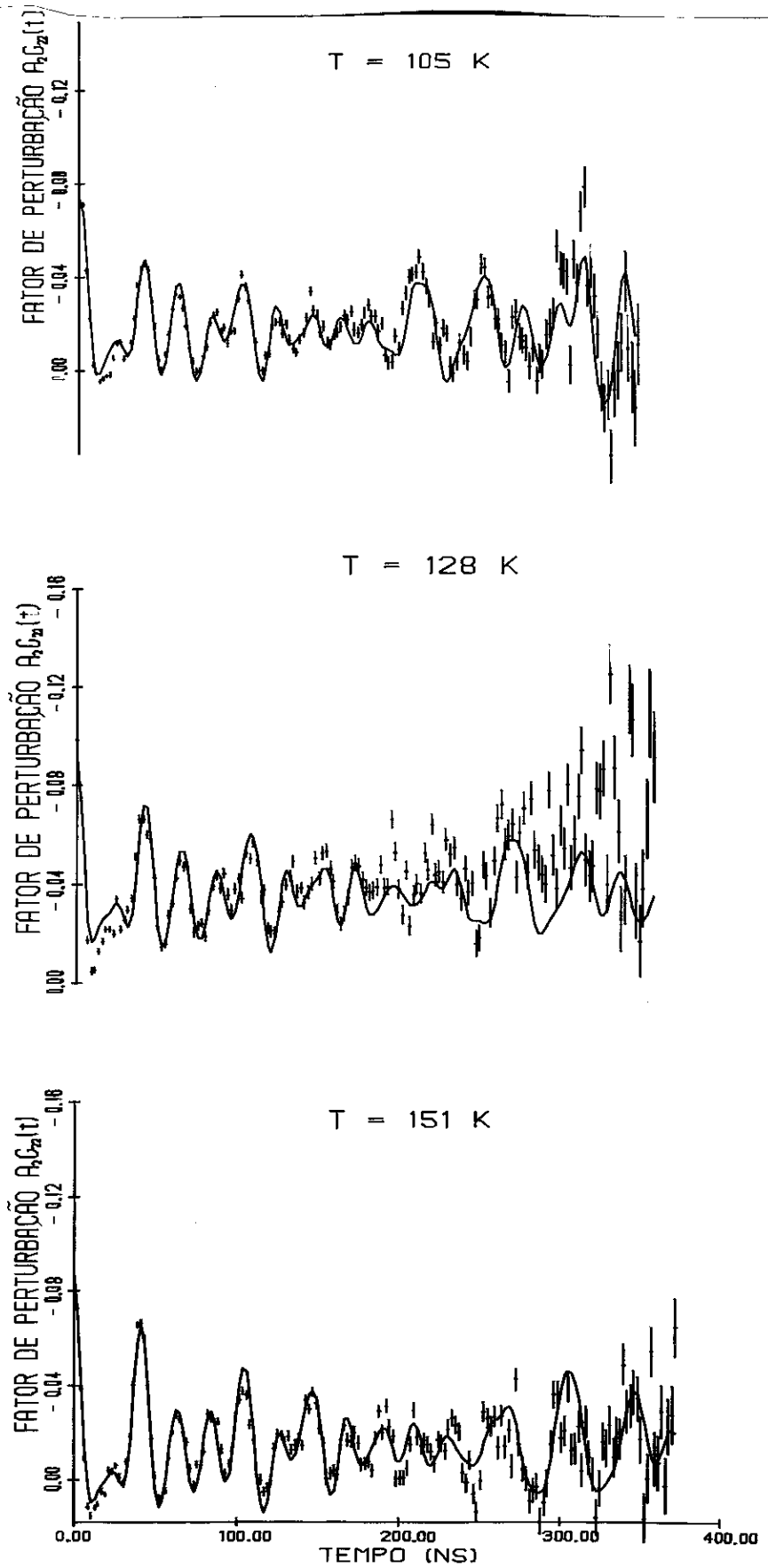


FIGURA 4.1 - $R(t)$ do $V_{2(1-x)}\text{In}_{2x}\text{O}_3$ (amostra 1) diversas temperaturas $x = 10^{-2}$.

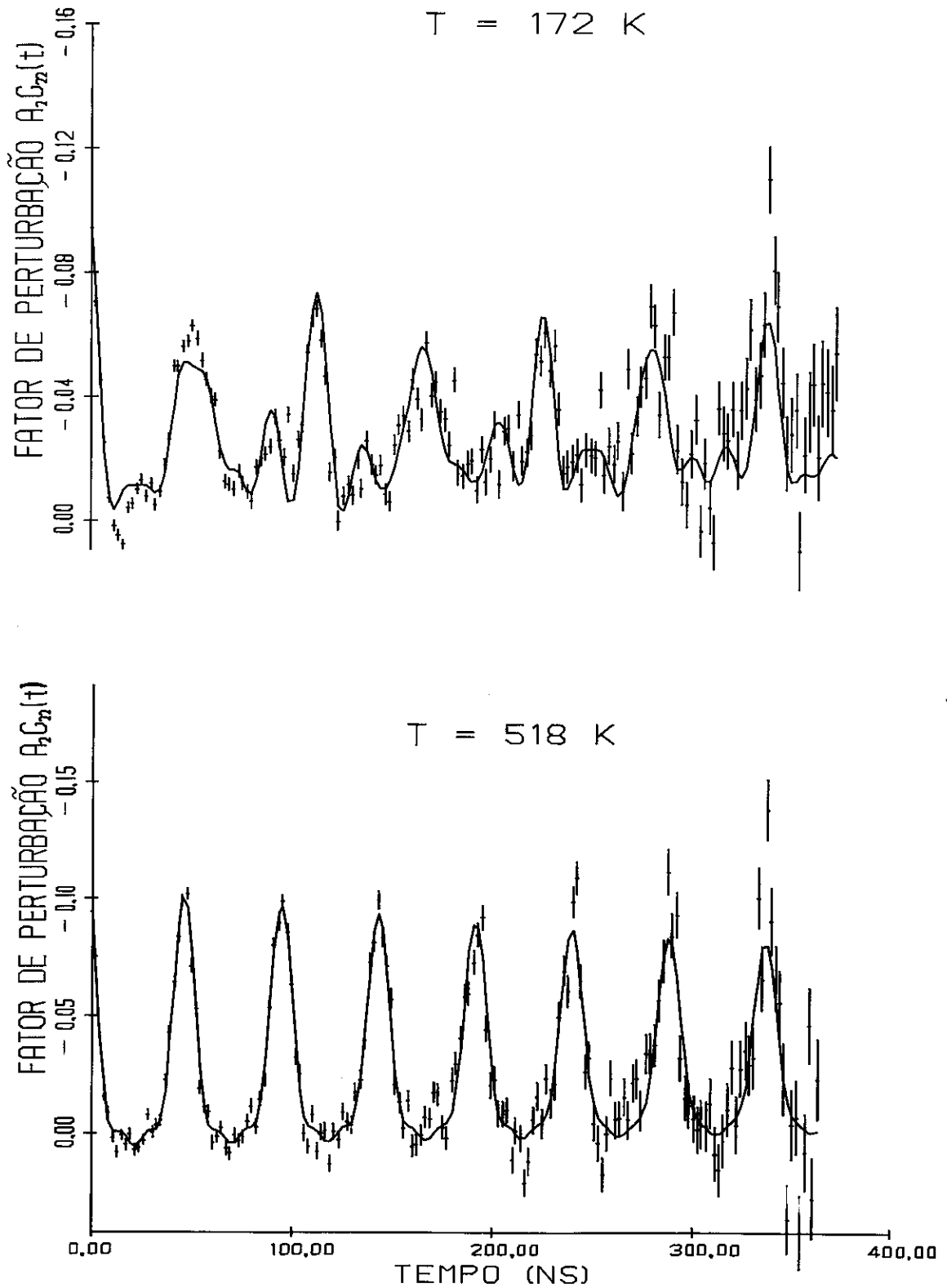


FIGURA 4.2 - $R(t)$ do $V_{2(1-x)}\text{In}_{2x}\text{O}_3$, $x = 10^{-2}$ (amostra 1): a) $T=172\text{K}$; b) $T=518\text{K}$.

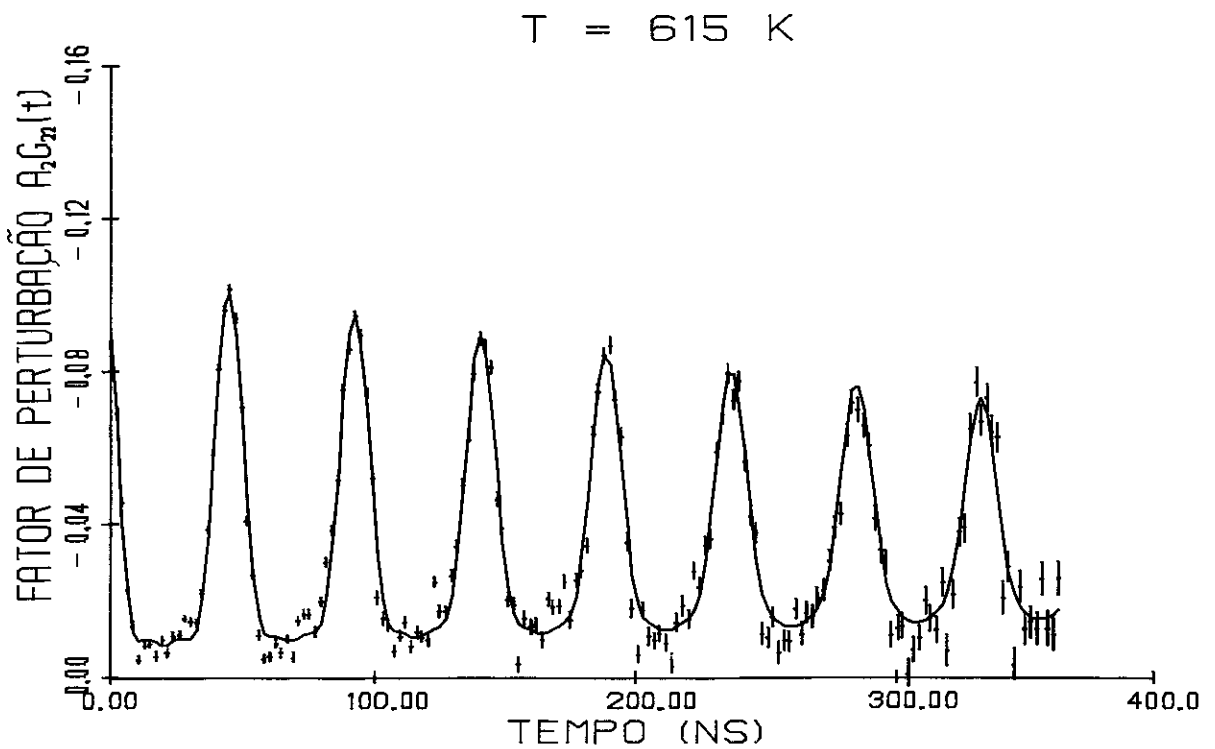
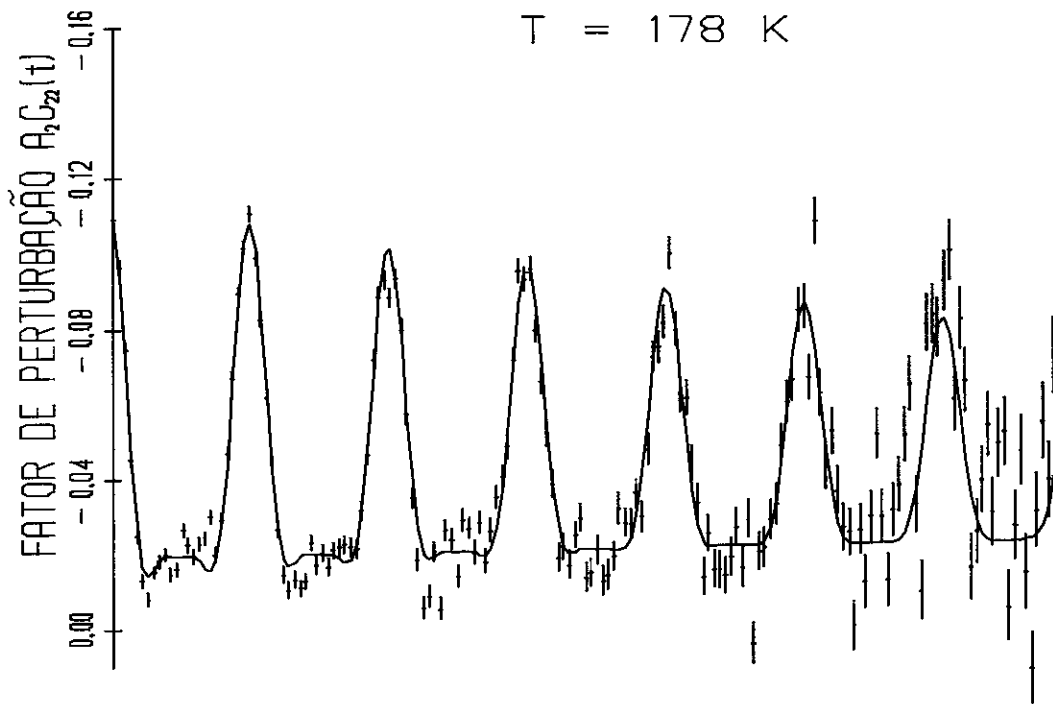


FIGURA 4.3 - $R(t)$ do $V_{2(1-x)}In_{2x}O_3$, $x = 10^{-2}$ (amostra 1) diversas temperaturas.

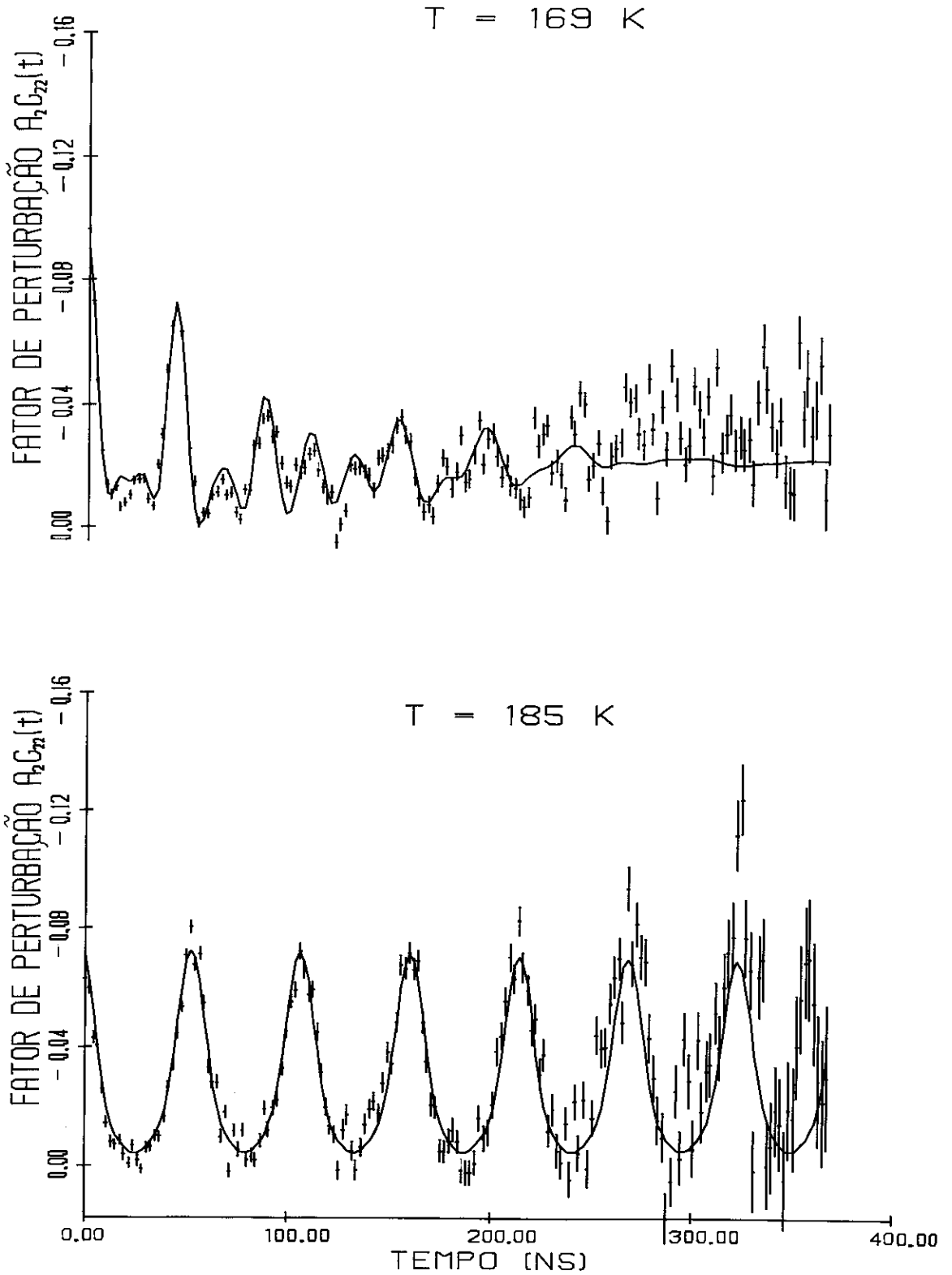


FIGURA 4.4 - $R(t)$ do $V_2(1-x)In_{2x}O_3$, $x = 10^{-2}$: a) $T=169K$ (amostra 2)
b) $T=185K$ (amostra 3).

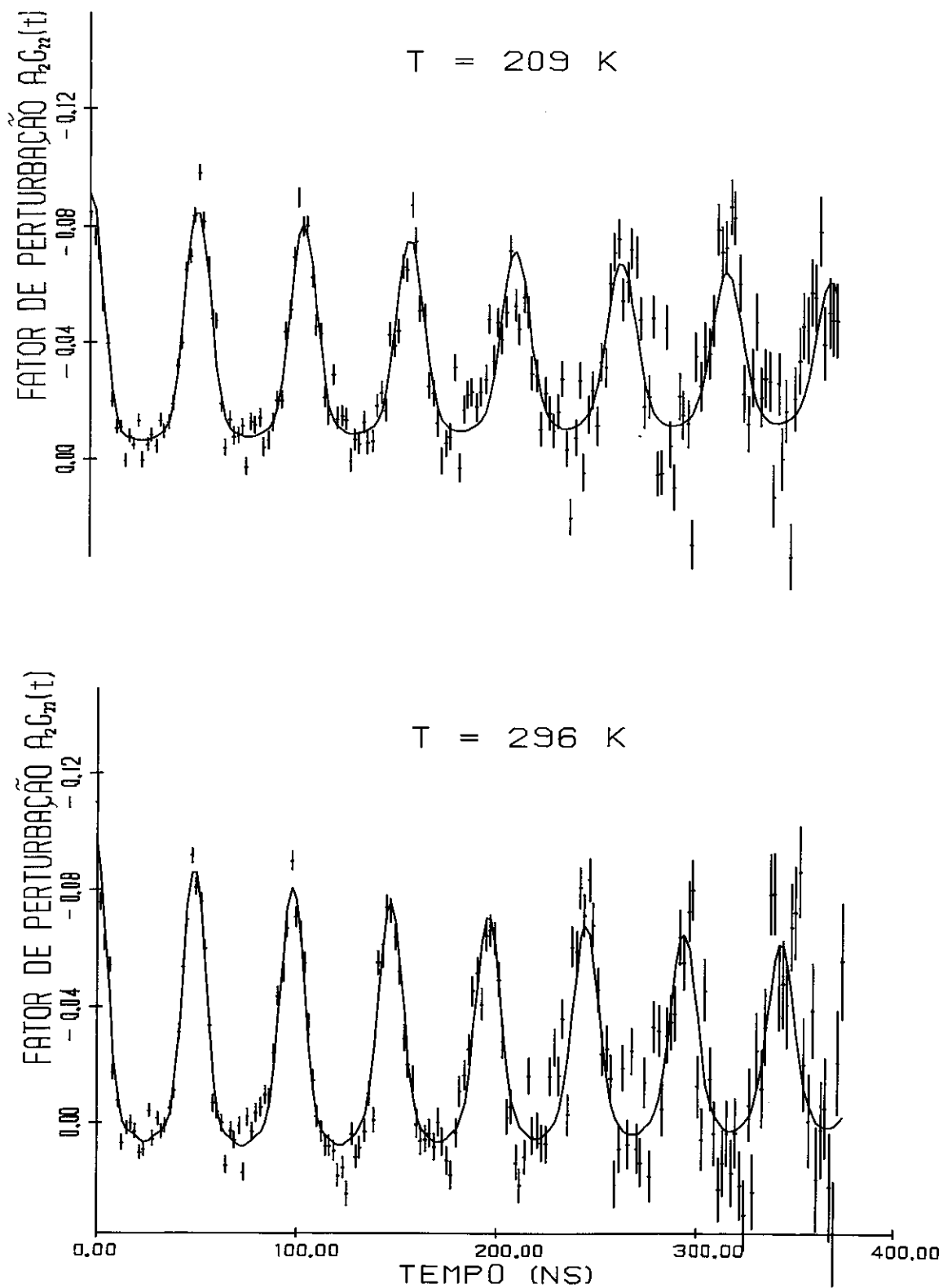


FIGURA 4.5 - $R(t)$ do $V_{2(1-x)}\text{In}_{2x}\text{O}_3$, $x = 10^{-2}$ (amostra 4) diversas temperaturas.

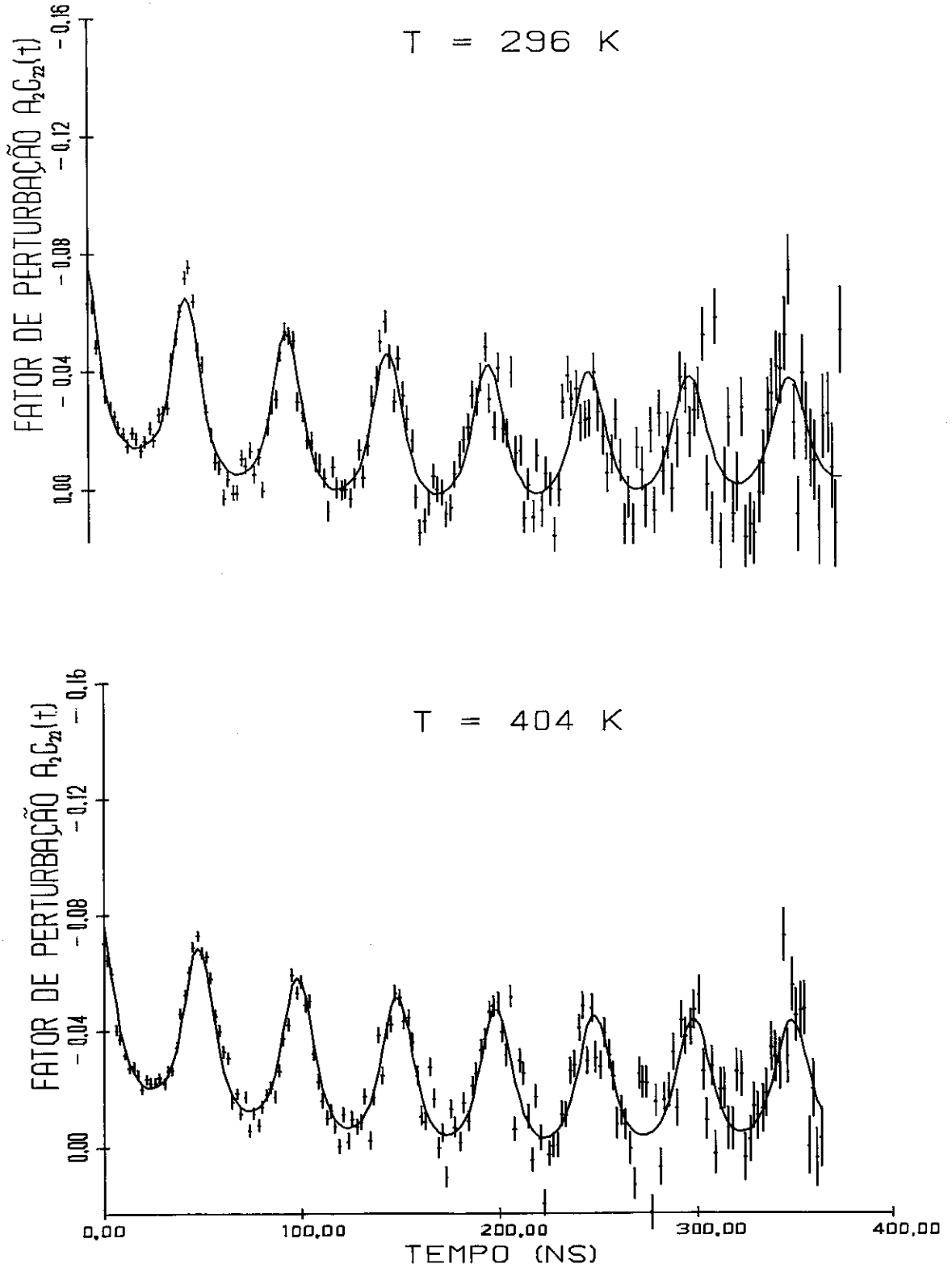


FIGURA 4.6 - $R(t)$ do $V_{2(1-x)}In_{2x}O_3$, $x = 10^{-2}$ (amostra 5) diversas temperaturas.

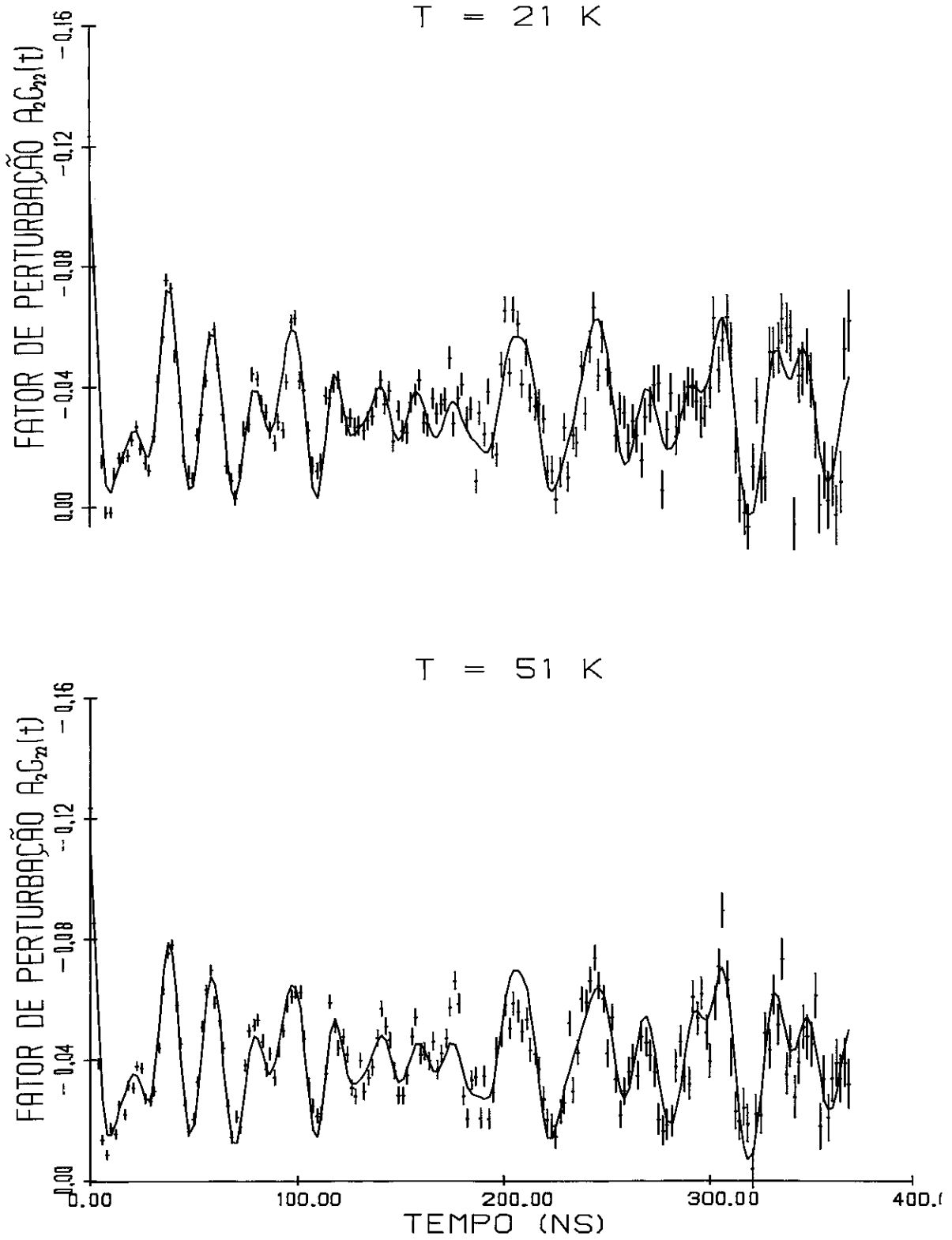


FIGURA 4.7 - $R(t)$ do $V_{2(1-x)}\text{In}_{2x}\text{O}_3$, $x \leq 10^{-5}$ diversas temperaturas.

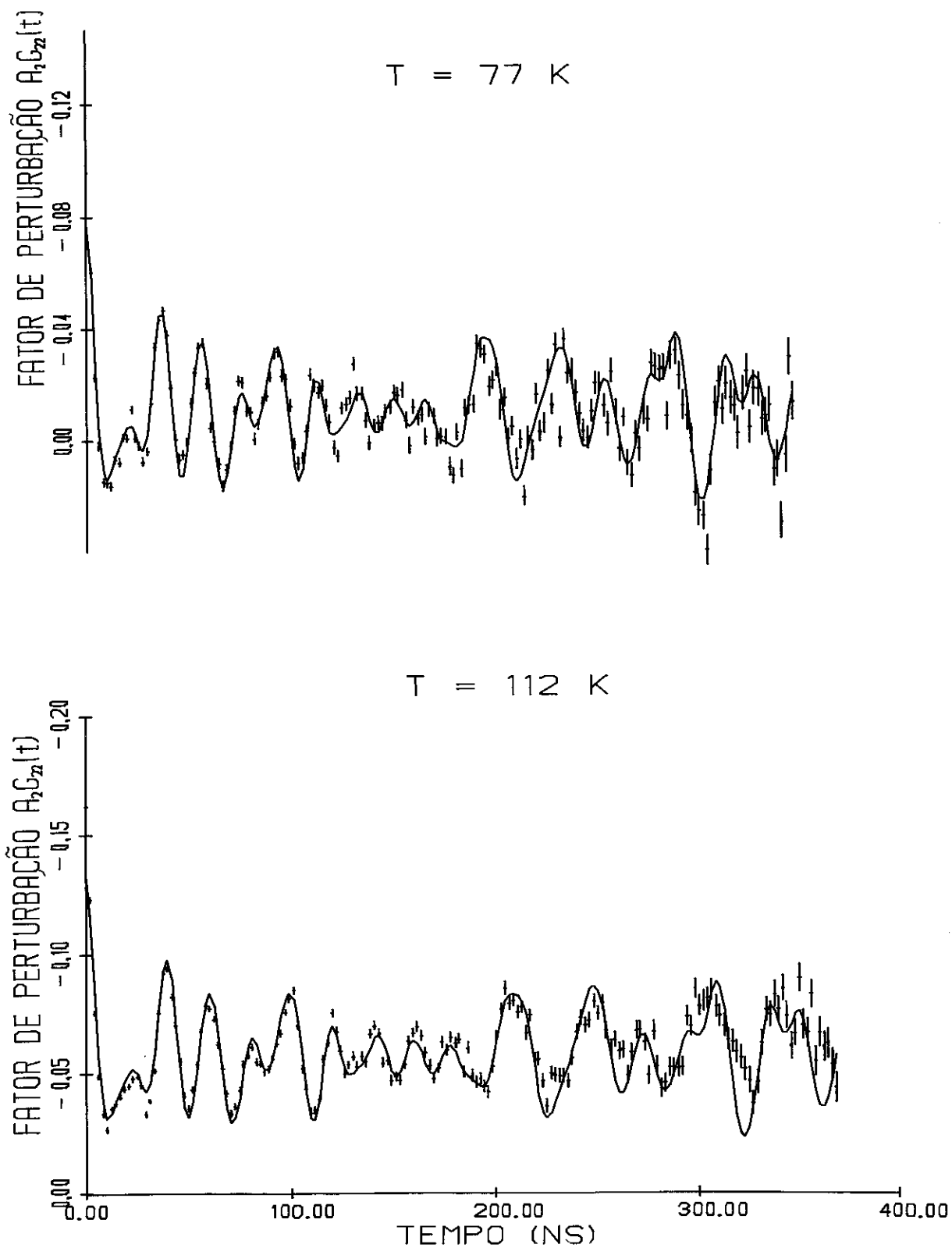


FIGURA 4.8 - $R(t)$ do $V_{2(1-x)}\text{In}_{2x}\text{O}_3$, $x \leq 10^{-5}$ diversas temperaturas.

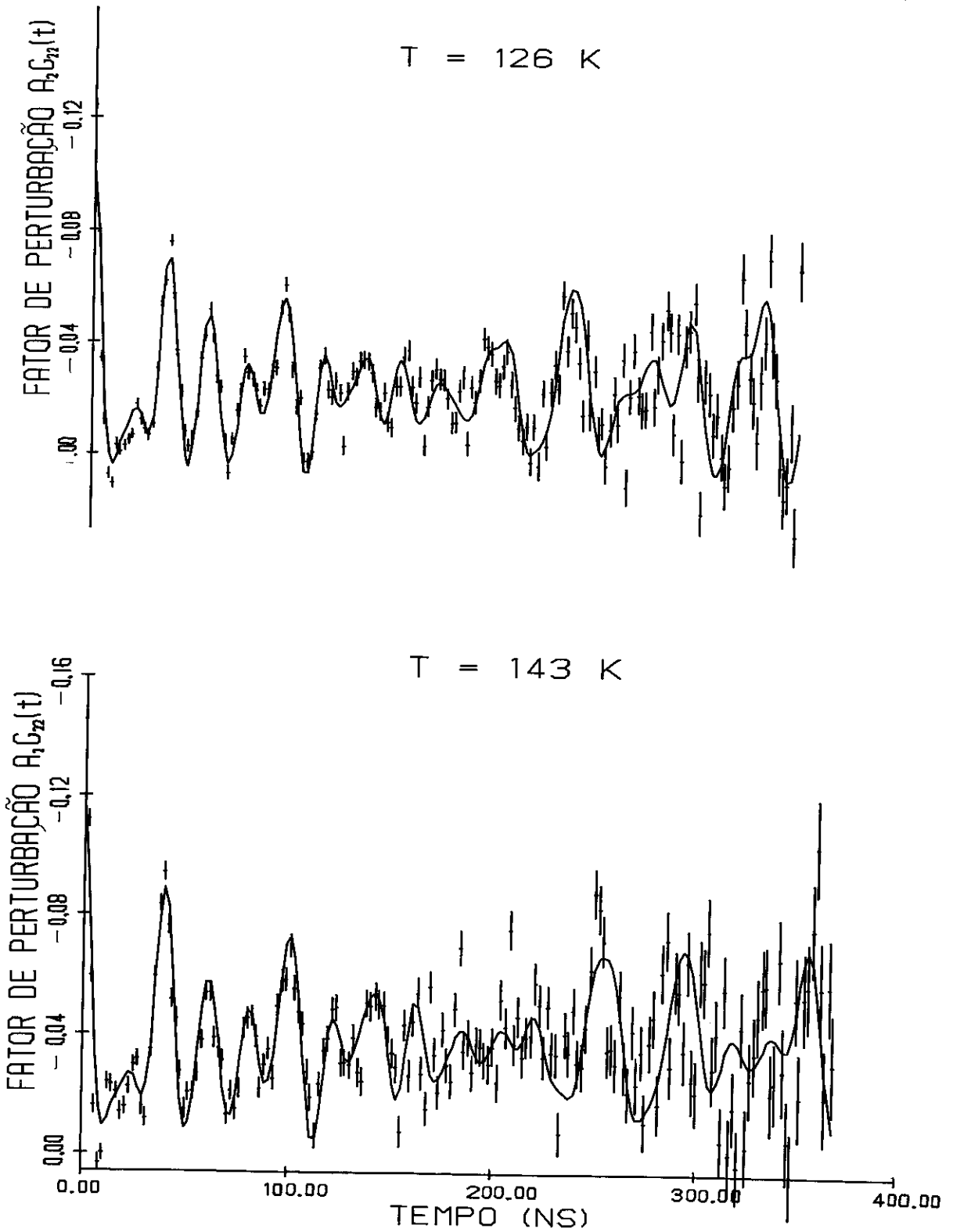


FIGURA 4.9 - $R(t)$ do $V_{2(1-x)}In_{2x}O_3$, $x \leq 10^{-5}$ diversas temperaturas.

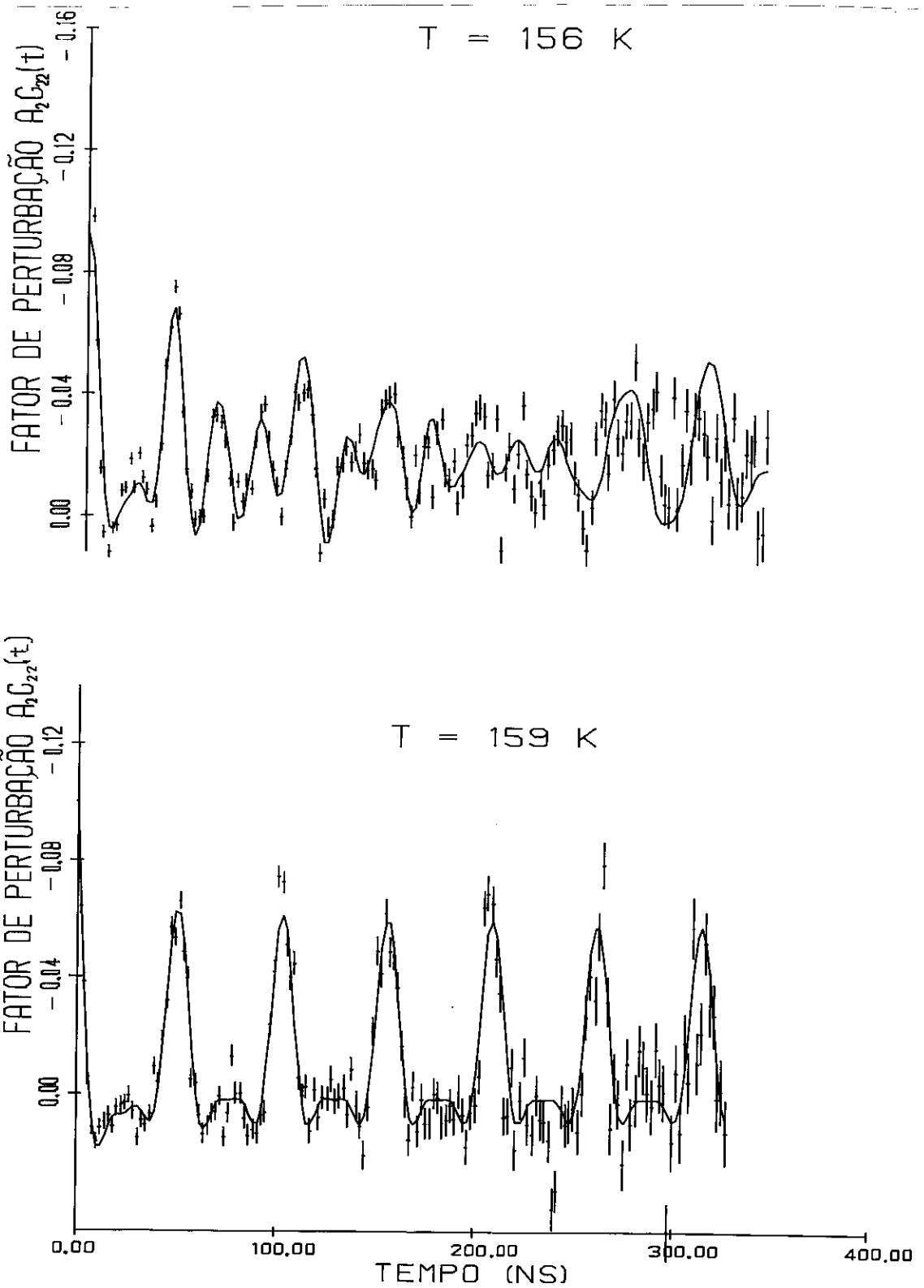


FIGURA 4.10 - $R(t)$ do $V_{2(1-x)}In_{2x}O_3$, $x \leq 10^{-5}$: a) $T=156K$; b) $T=159K$.

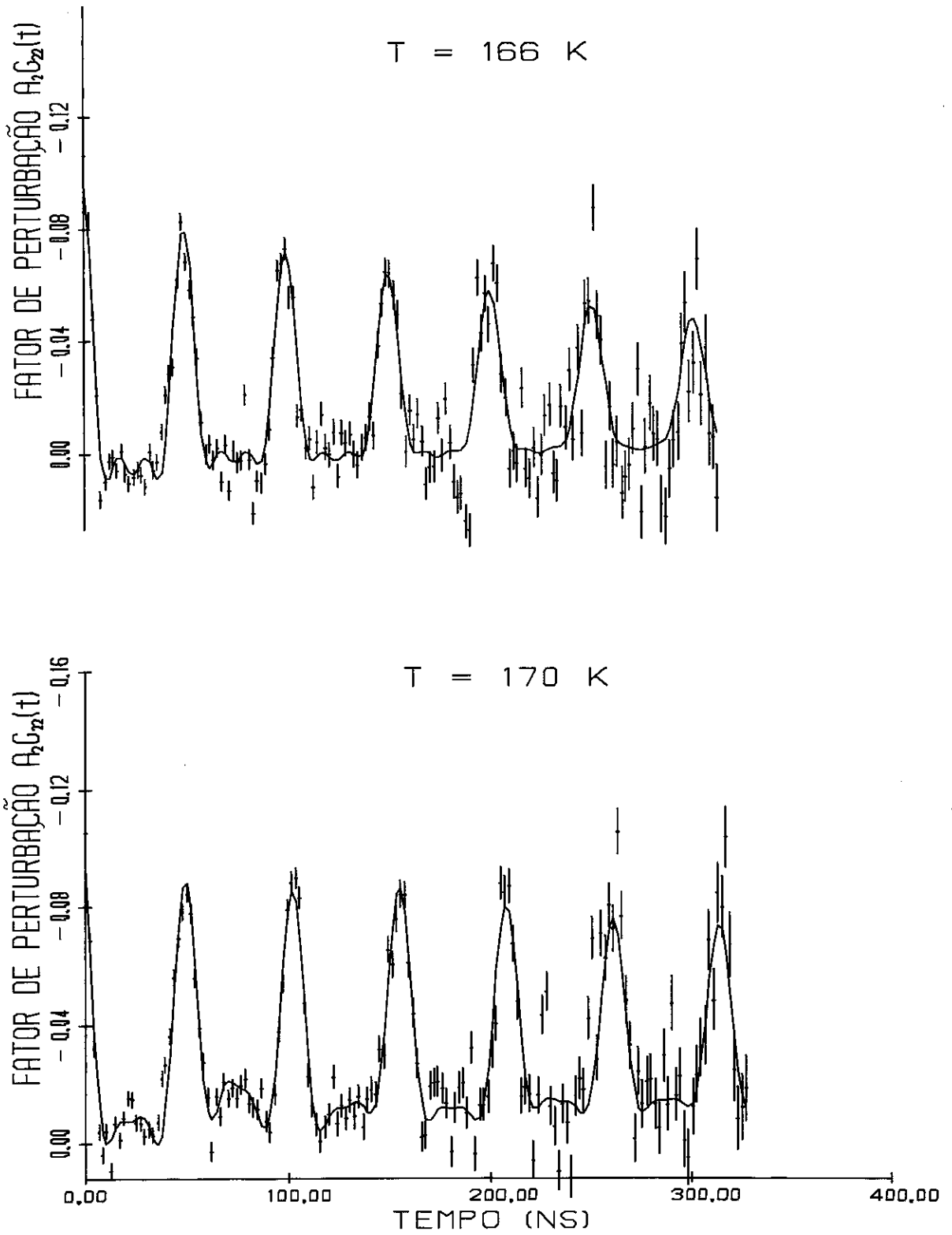


FIGURA 4.11 - $R(t)$ do $V_2(1-x)In_{2x}O_3$, $x \leq 10^{-5}$ diversas temperaturas.

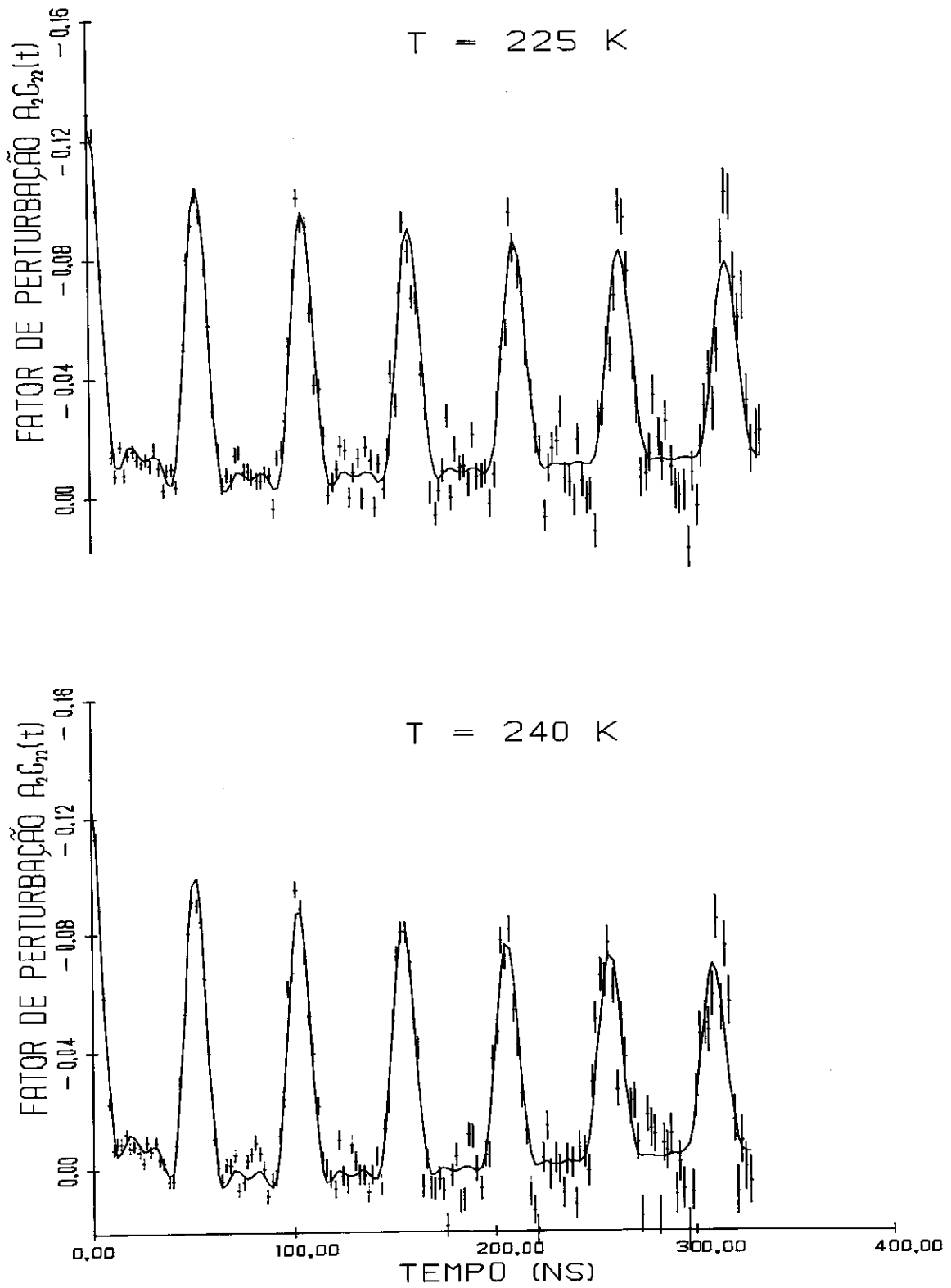


FIGURA 4.12 - $R(t)$ do $V_{2(1-x)}In_{2x}O_3$, $x \leq 10^{-5}$ diversas temperaturas.

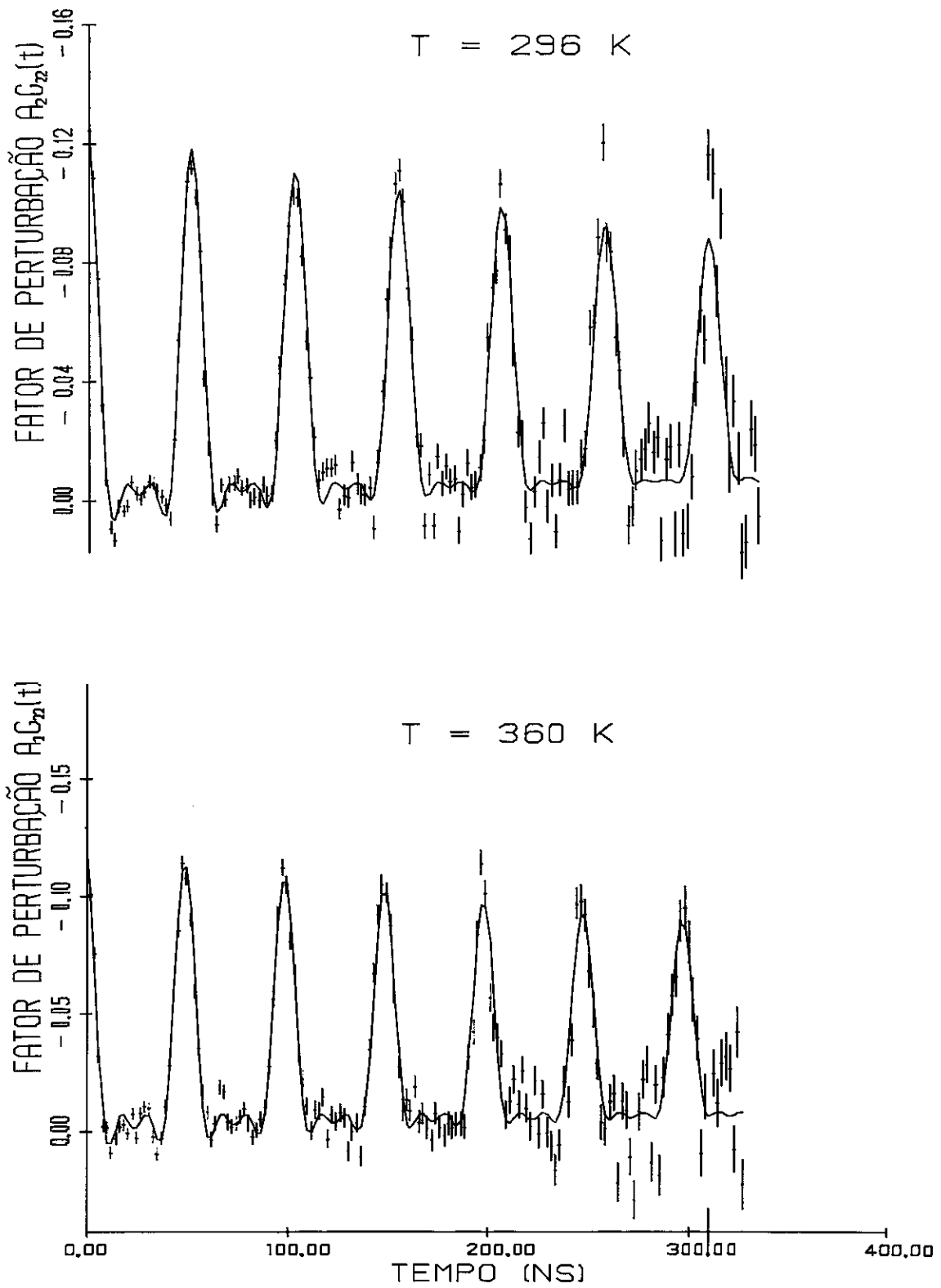


FIGURA 4.13 - $R(t)$ do $V_{2(1-x)}\text{In}_{2x}\text{O}_3$, $x \leq 10^{-5}$ diversas temperaturas.

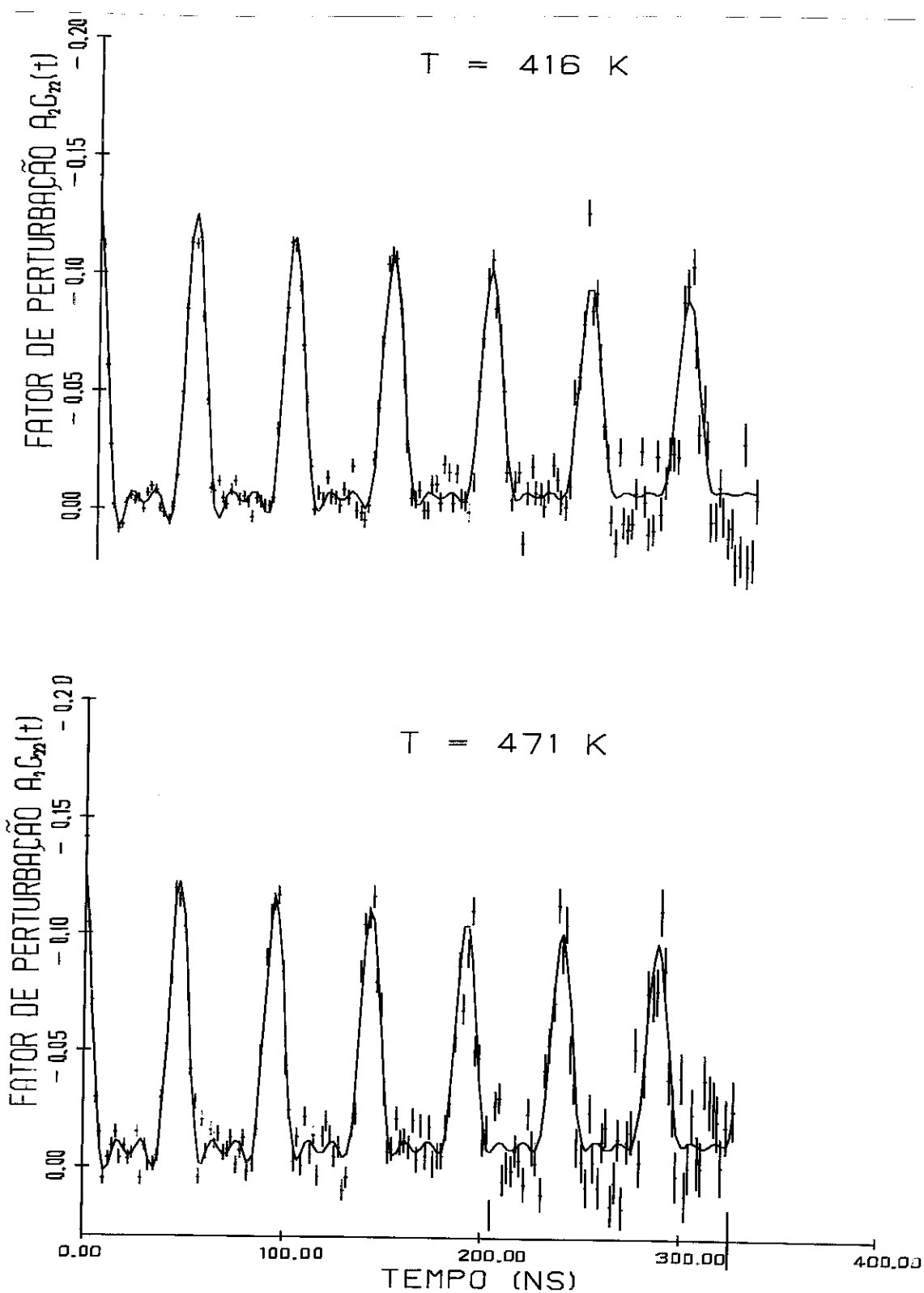


FIGURA 4.14 - $R(t)$ do $V_{2(1-x)}\text{In}_{2x}\text{O}_3$, $x \leq 10^{-5}$ diversas temperaturas.

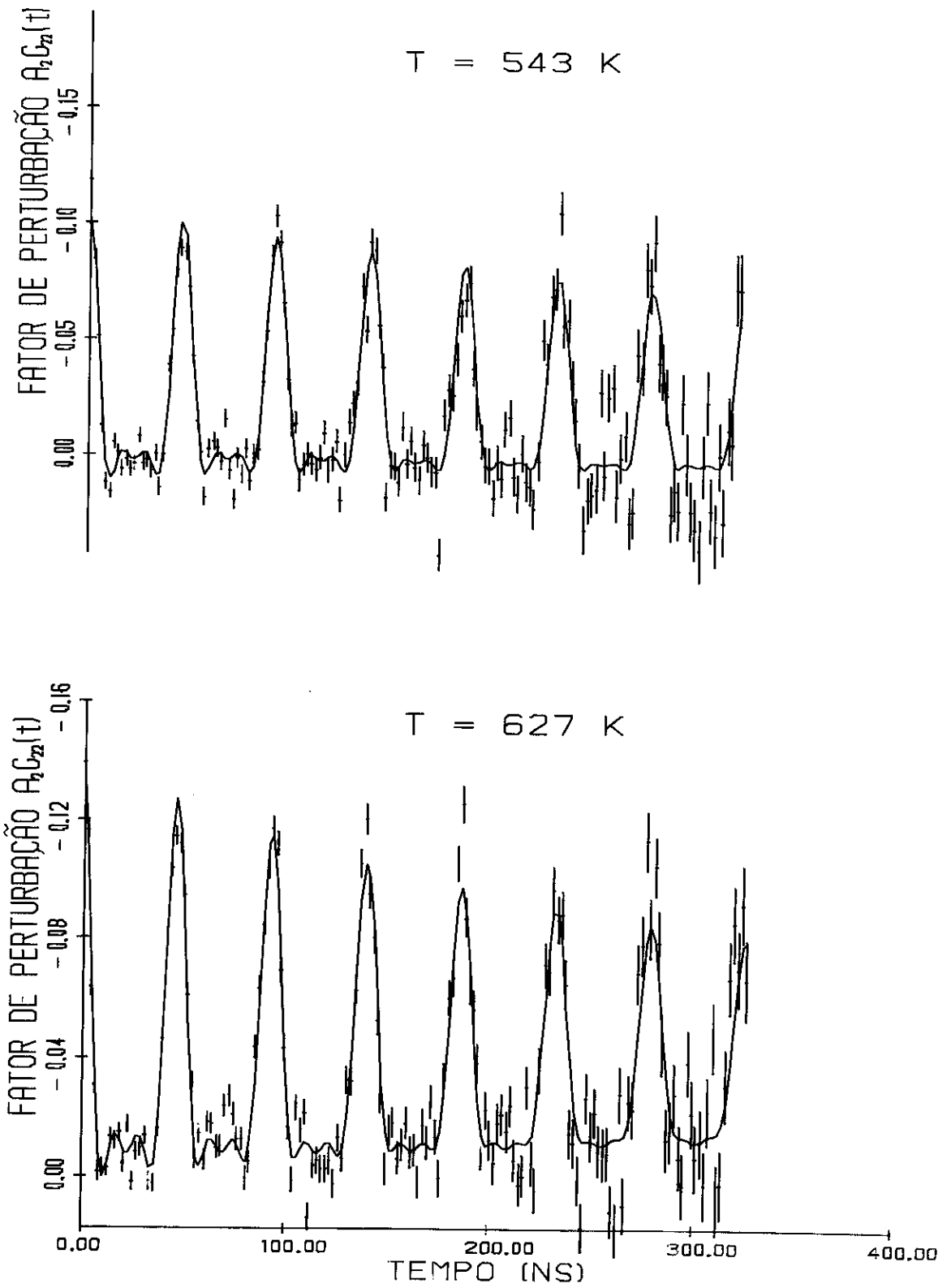


FIGURA 4.15 - $R(t)$ do $V_{2(1-x)}\text{In}_{2x}\text{O}_3$, $x \leq 10^{-5}$: a) $T=543 \text{ K}$; b) $T=627 \text{ K}$.

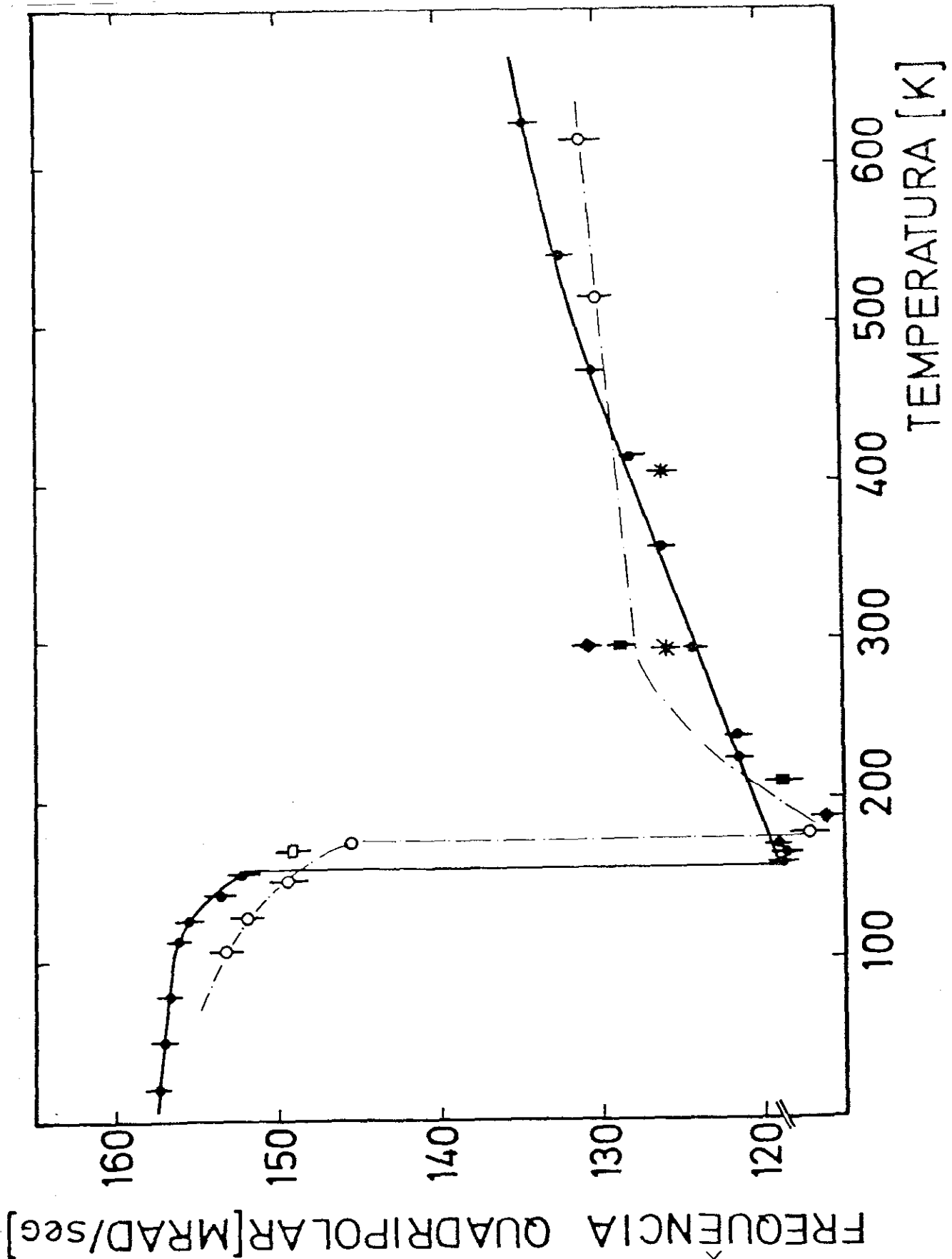


FIGURA 4.16 - Dependência da frequência quadripolar ω_0 do Cd^{111} em $\text{V}_{2(1-x)}\text{In}_{2x}\text{O}_3$ com a temperatura. Os círculos cheios correspondem a medidas com $x \leq 10^{-5}$, os demais símbolos para amostras com $x = 10^{-2}$. Símbolos idênticos representam medidas feitas com a mesma amostra em diversas temperaturas.

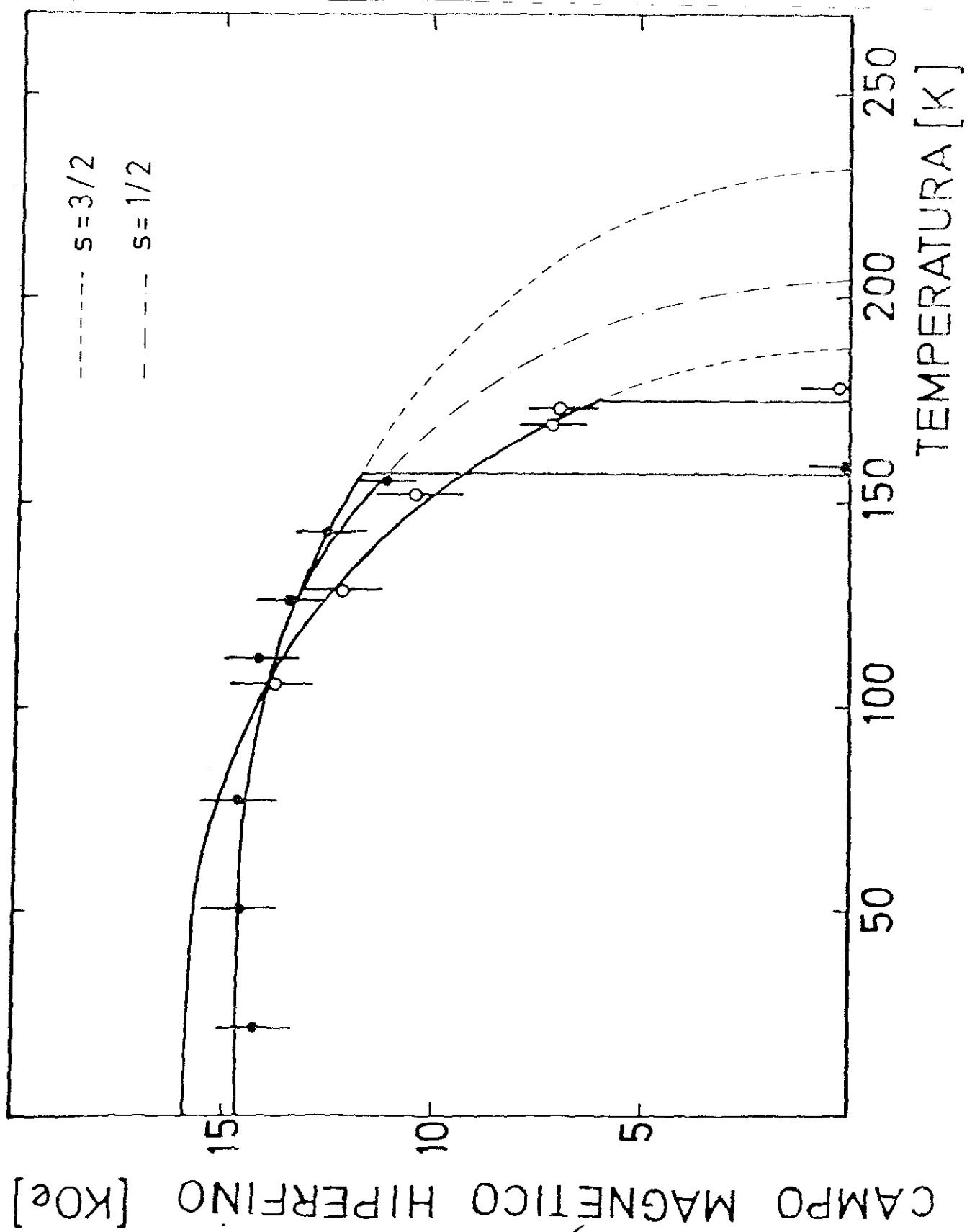


FIGURA 4.17 - Dependência do campo magnético hiperfino no sítio de Cd^{111} em $\text{V}_{2(1-x)}\text{In}_{2x}\text{O}_3$ em função da temperatura. Os círculos cheios e vazios representam medidas com $x \leq 10^{-5}$ e $x = 10^{-2}$, respectivamente.

BIBLIOGRAFIA

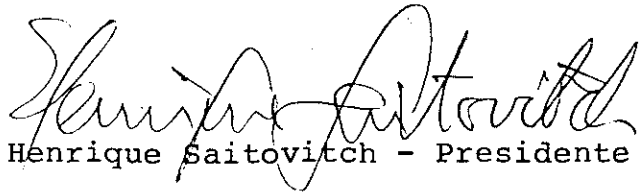
- (1) - J. Feinleib e W. Paul, "Semiconductor-to-Metal Transition in V_2O_3 ", Physical Review 155(1967)841.
- (2) - R.M. Moon, "Antiferromagnetism in V_2O_3 ", Physical Review Letters 25(1970)527.
- (3) - W.F. Brinkman e T.M. Rice, "Application of Gutzwiller's Variational Method to the Metal-Insulator Transition", Phys. Rev. B 2(1970)4302.
- (4) - C. Castellani, C.R. Natoli e J. Ranninger, "Magnetic Structure of V_2O_3 in the Insulating Phase", Phys. Rev. B 18(1978)4945.
- (5) - J.B. Goodenough, "Metallic Oxides", Prog. Solid State Chem. 5(1971)145.
- (6) - D.B. McWhan, A. Ment e J.P. Remeika, "Metal-Insulator Transitions in Transition Metal Oxides", J. Physique 32 C1(1971)1079.
- (7) - J.M. Honig, G.V. Chandrashekhar e A.B.P. Sinha, "Reexamination of the High-Temperature Resistivity Anomaly in $(Cr_{0,01}V_{0,99})_2O_3$ ", Phys. Rev. Lett. 32(1974)13.
- (8) - G.V. Chandrashekhar, A.B.P. Sinha e J.M. Honig, "An X-Ray Investigation of the High Temperature Anomaly in Pure V_2O_3 ", Phys. Rev. Lett. A 47(1974)185.
- (9) - W.R. Robinson, "High-Temperature Crystal Chemistry of V_2O_3 and 1% Chromium-Doped V_2O_3 ", Acta Cryst. B 31(1975)1153.
- (10) - D.B. McWhan, T.M. Rice e J.P. Remeika, "Mott Transition in Cr-Doped V_2O_3 ", Phys. Rev. Lett. 23(1969)1384.
- (11) - A.W. Overhauser, citado por J.M. Honig e L.L. Zandt, "The

- Metal-Insulator Transition in Selected Oxides", Ann. Rev. Mater. Sci. 5(1975)221.
- (12) - E.D. Jones, "Contributions to the V^{51} Nuclear Magnetic Resonance Frequency Shift and Susceptibility in Vanadium Sesquioxide", Phys. Rev. A137(1965)978.
- (13) - A.C. Gossard e J.P. Remeika, "Covalent Distribution of Spin in V_2O_3 : O^{17} Nuclear Resonance", Solid State Commun. 15(1974)609.
- (14) - T. Shinjo e K. Kosuge, "Mossbauer Effect Study of V_2O_3 ", J. Physical Society of Japan 21(1966)2622.
- (15) - Y. Yeda, K. Kosuge, S. Kashi, T. Shinjo e T. Takada, "Metallic-Antiferromagnetism of Non-Stoichiometric V_2O_{3+x} Studied by (Fe^{57}) Mossbauer Effect", Mater. Res. Bull. 12(1977)87.
- (16) - K. Andres, "Observation of Nuclear Specific Heat in V_2O_3 ", Phys. Rev. B2(1970)3768.
- (17) - A. Heiddemann, "Measurement of the Internal Magnetic Field in V_2O_3 Using the Inelastic Spin-flip-scattering of Neutrons", Z. Phys. 238(1970)208.
- (18) - G.K. Wertheim, J.P. Remeika, H.J. Guggenheim e D.N.E. Buchanan, "Mossbauer Effect Study of Metal Insulator Transition in V_2O_3 ", Phys. Rev. Letters 25(1970)94.
- (19) - T. Shinjo, K. Kosuge, M. Shiga, Y. Nakamura, S. Kashi e H. Takashi, "Mossbauer Effect of Fe^{57} Doped in V_2O_3 ", Phys. Letters 19(1965)91.
- (20) - H. Frauenfelder e R.M. Steffen, "Angular Correlation", Alpha-Beta-and-Gamma Ray Spectroscopy, Cap. XIX 2(1974)997.
- (21) - H.J. Rose e D.M. Brink, "Angular Distribution of Gamma Rays in Terms of Phase - Defined Reduced Matrix Element", Reviews of Modern Physics 39(1967)306.

- (22) - H.J. Leise, "Perturbation in Angular Correlation as an Interference Phenomenon", *Annals of Physics* 84(1974)39.
- (23) - A. Messiah, "Quantum Mechanics" - New York: John Wiley & Sons (1966).
- (24) - E. Matthias, W. Schneider e R.M. Sttefen, "Nuclear Level Splitting Caused by Combined Electric Quadrupole and Magnetic Dipole Interaction", *Phys. Rev.* 125(1962)261.
- (25) - E. Matthias, W. Schneider e R.M. Sttefen, "Nuclear Level Splitting Caused by Combined Magnetic Dipole and Non-Axially Symmetric Electric Quadrupole Interaction", *Arkiv for Fysik* 24(1963)97.
- (26) - L. Bostrom, E. Karlsson e S. Zetterlund, "Calculation of Differential Angular Correlation Factors for Non-Coaxial Electric and Magnetic Field", *Physica Scripta* 2(1970)65.
- (27) - M. Forker and R.J. Vienden, "Perturbed Angular Correlation - A Nuclear Physics Technique in Materials Research", *Magnetic Resonance Review* 7(1982)275.
- (28) - R.M. Steffen, "Influence of the Quadrupole Interaction on the Directional Correlation of the Cd^{111} Gamma Rays", *Phys. Rev.* 103(1956)116.
- (29) - P.R. Benvington, "Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences", McGraw-Hill (1969).
- (30) - F.J. Morin, "Oxides which Show a Metal-to-Insulator Transition at the Neel Temperature", *Phys.Rev. Lett.* 3(1959)34.
- (31) - D.B. McWhan and J.P. Remeika, "Metal-Insulator in $(\text{V}_{(1-x)}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ ", *Phys. Rev. B* 2(1970)3734.
- (32) - P.D. Dernier and M. Marezio, "Crystal Structure of the Low-Temperature Antiferromagnetic Phase of V_2O_3 ", *Phys. Rev.* B18(1970)3771.
- (33) - H. Yasuoka, H. Nishiara, Y. Nakamura and J.P. Remeika,

- "Observation of V^{51} NMR in Antiferromagnetic State of V_2O_3 ", Phys. Letters A37(1971)299.
- (34) - L.C. Erich, H. Yasuoka, A.C. Gossard and J.P. Remeika, "Nuclear Quadrupole Interaction in the Metallic State of V_2O_3 ", J. Phys. Soc. Japan 35(1973)1256.
- (35) - F.D. Feiock and W.R. Johnson, "Atomic Susceptibilities and Shielding Factors", Phys. Rev. 187(1969)39.
- (36) - H. Barfuss, G. Bohnlein, R. Freunek, H. Homann, H. Hohenstern, W. Kreisch, N. Niedrig, A. Reiner, W. Keppner and W. Korner, "The Temperature Dependence of the Electric Quadrupole Interaction for Cd^{111} in the Semiconductor Tellurium", Hyperfine Interactions 9(1981)235.
- (37) - D.B. McWhan, A. Menth, J.P. Remeika, W.F. Brinkman and T.M. Rice, "Metal-Insulator Transitions in Pure and Doped V_2O_3 ", Phys. Rev. B7(1973)1920.
- (38) - J.M. Honig, L.L. Van Zandt, R.D. Board and H.E. Weaver, "Study of V_2O_3 by X-Ray Photoelectron Spectroscopy", Phys. Rev. B6(1972)1323.
- (39) - C. Kittel, "Introduction to Solid State Physics", 1976. John Wiley & Sons.

Tese apresentada ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, fazendo parte da Banca Examinadora os seguintes professores:


Henrique Saitovitch - Presidente


Paulo Henrique Porchetto Domingues


Sonia Franco da Cunha

Rio de Janeiro, 19 de dezembro de 1985