

Roberto Silva Sarthour Júnior

Interações Hiperfinas Transferidas no Sistema

$R_x Y_{1-x} Fe_2$ Através da RMN do ^{89}Y

(R = Dy, Gd, Er, Tm, Tb, Ho)

Tese de Mestrado

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

Rio de Janeiro, novembro de 1994

Dedico este trabalho à todos que apoiaram, e principalmente aos meus pais e padrinhos

*Roberto Sarthour, Azélia S. Sarthour,
Amilton Almeida Silva, Alazir Almeida Silva,
Dagoberto Sarthour[†] e Alta Almeida Silva[†] († em memória).*

Algumas Palavras de Agradecimento

Agradeço ao meu orientador Alberto P. Guimarães, cujo convívio, sugestões, ensinamentos, etc, foram fundamentais na minha formação e para o término deste trabalho; ao Ximenes pelas críticas e discussões teóricas; ao Klinger Alves pelas críticas e ajuda na interpretação dos resultados; ao Said Rabbani por ter me aceito como aluno (ainda na graduação) e me mostrado o caminho da física experimental; ao Ivan pelos incentivos, etc. A todos os meus companheiros de laboratório pelo agradável convívio e apoio.

Não posso deixar de mencionar a inestimável contribuição dos Engenheiros Ismar, Gabriel e Alexandre; os técnicos do CAT Ricardo, Marcelo, Marita, Valois, Marcus, etc (estagiários); e secretárias Vanda e Míriam e ao pessoal da criogenia Henrique e Ivanildo.

RESUMO

Os compostos pseudo-binários intermetálicos $R_x Y_{1-x} Fe_2$ (R = Gd, Tb, Ho, Dy, Er e Tm) cristalizam-se na fase de Laves (C15), com estrutura cúbica. O Composto YFe_2 é ferrimagnético e tem uma temperatura de transição $T_c = 542$ K. No presente trabalho, medimos a RMN pulsada do ^{89}Y nestas ligas à temperatura de 4,2 K, e estudamos a variação dos campos hiperfinos devido à presença de impurezas de terras raras (R). Os espectros foram ajustados por computador, segundo um modelo que: 1) levou em consideração as terras raras localizadas até a terceira camada 2) pode distinguir entre dois tipos de contribuições ao campo hiperfino transferido, que são: a) direta, que é a polarização dos elétrons de condução pelos terras raras; b) indireta, que é mediada através dos átomos de Ferro, que são vizinhos comuns aos átomos sonda de Y e da terra rara R.

Os resultados mostram que o campo hiperfino transferido indireto se correlaciona com a integral de troca J_{4f-5d}^R atômica calculada por H.-S. Li e outros. O campo hiperfino transferido devido à presença de terras raras além da terceira camada mostra uma dependência diferente de J_{4f-5d}^R , o que pode ser uma indicação de que o mecanismo de campo hiperfino transferido a longas distâncias não depende dos elétrons "d". Discutimos a possibilidade de distinguir os diferentes mecanismos de interação usando este tipo de experimento.

R = Dy é um caso especial, porque os átomos de Dy na

primeira camada de vizinhos fixam as paredes de domínios, e portanto as configurações em que constam átomos de Dy na primeira camada têm suas linhas de RMN suprimidas.

Aos amigos:

Kitty, Dr. Iannarella, Vítor, Isaias, Ivan, R. Valois, Régio, Hendly, Rossano, Ricardo, Márcio, Denise, Armando, Carlos Eduardo, Wagner, Sandra, Angela, Gerson (apesar dos pesares), Guila, Thiago, Flávio, Maria Muniz, Mônica, Marli, Manoel's Bar (Tião, Ismael, Ronaldo e Rodrigo) e Asténius.

Rio, novembro de 1994

Roberto S. Sarthour Júnior

ABSTRACT

The pseudo-binary intermetallic compounds $R_x Y_{1-x} Fe_2$ (R = Gd, Tb, Ho, Dy, Er e Tm) crystallize in the cubic Laves phase (C15) structure. The compound YFe_2 is ferrimagnetic and has a transition temperature $T_c = 542$ K. In the present work, we have measured the pulsed NMR of ^{89}Y in these alloys at 4.2 K, and studied the variation of the hyperfine field due to the presence of rare earth impurities. The spectra were computer fitted using a model which: 1) considered the impurities (R) up to the third shell of R neighbors; 2) can distinguish between two types of contributions which are: a) direct, which is the polarization of the conduction electrons by the rare earths; b) indirect, i.e, mediated through the Fe atoms that are common neighbors of the Y probe and of the R atom.

The results show that the indirect transferred hyperfine field correlates with the atomic exchange integral J_{4f-5d}^R calculated by H.-S. Li et al. The hyperfine field due to the presence of rare earths beyond the third shell show a different dependence with J_{4f-5d}^R ; this may indicate that the mechanism of the transferred hyperfine field at long distances does not depend on the "d" electrons. We discuss the possibility of distinguishing the different mechanisms of interaction using this type of experiment.

R = Dy is a special case, because the Dy atoms in the first neighbor shell pin the domain walls, and therefore suppress from the NMR spectra the lines corresponding to these configurations.

Lista de Figuras

- Fig. 1.1 - Estrutura C15, fase de Laves. Esta é a estrutura do $MgCu_2$. As esferas maiores são os terras raras R e as menores são os átomos de Fe.....3
- Fig. 2.1 - Níveis de energia do Hamiltoniano \mathcal{H} (eq. 2.4), para $I = 3/2$7
- Fig. 2.2 - Momento magnético $\vec{\mu}$, precessionando ao redor de um campo magnético \vec{H}9
- Fig. 2.3 - Magnetização na presença de um campo magnético efetivo $\vec{H}_{ef} = (H + w_z/g) \hat{k} + H_1 \hat{i}$12
- Fig. 2.4- As magnetizações M_x e M_y , em função de $(\omega_0 - \omega)T_2$, que são soluções das equações de Bloch (eq. 2.11).....17
- Fig. 2.5- Uma partícula ferromagnética que contém uma parede de domínio de 180° , em função do tempo, secção reta de área 'A' e largura W.....20
- Fig. 3.1 - A distribuição esquemática das cargas eletrônicas dos íons de (a) Tb^{+3} e (b) Tm^{+3} . As linhas contínuas correspondem aos estados $|J, M\rangle = |6, 6\rangle$ e as linhas tracejadas correspondem aos estados $|J, 0\rangle = |6, 0\rangle$. Em todos os casos a distribuição é simétrica na direção $\langle \vec{J} \rangle$26

Fig. 3.2 - A distribuição dos primeiros vizinhos para uma liga binária do tipo $A_x B_{1-x}$. Com (a) quatro primeiros vizinhos e (b) doze primeiros vizinhos. As alturas das barras verticais indicam a intensidades das linhas satélites correspondentes a núcleos com m 'A' vizinhos e (N-m) 'B'.....35

Fig. 4.1 - O Diagrama de Blocos do Espectrômetro de RMN, controlado por computador.....42

Fig. 4.2 - Esquema funcional do Modulador de rf.....44

Fig. 4.3 - O fator de qualidade 'Q' de uma bobina em função da frequência.....45

Fig. 4.4 - A sequência de pulsos de Hahn, e o sinal de RMN na frequência de ressonância.....50

Fig. 5.1 - Espectro de RMN da amostra YFe_2 a 4,2 K.....55

Fig. 5.2 - Espectro de RMN da amostra $Dy_{0,005}Y_{0,995}Fe_2$ a 4,2 K.56

Fig. 5.3 - Espectro de RMN da amostra $Dy_{0,0075}Y_{0,9925}Fe_2$ a 4,2K.....57

Fig. 5.4 - Espectro de RMN da amostra $Dy_{0,01}Y_{0,99}Fe_2$ a 4,2 K.58

Fig. 5.5 - Espectro de RMN da amostra $Dy_{0,0125}Y_{0,9875}Fe_2$ a

4,2K.....59

Fig. 5.6 - Espectro de RMN da amostra $Dy_{0,015}Y_{0,985}Fe_2$ a 4,2 K.
.....60

Fig. 5.7 - Espectro de RMN da amostra $Dy_{0,02}Y_{0,98}Fe_2$ a 4,2 K.
.....61

Fig. 5.8 - Espectro de RMN da amostra $Tm_{0,02}Y_{0,98}Fe_2$ a 4,2 K.
.....62

Fig. 5.9 - Espectro de RMN da amostra $Tb_{0,02}Y_{0,98}Fe_2$ a 4,2 K.
.....63

Fig. 5.10 - Espectro de RMN da amostra $Ho_{0,02}Y_{0,98}Fe_2$ a 4,2 K.
.....64

Fig. 5.11 - Espectro de RMN da amostra $Gd_{0,02}Y_{0,98}Fe_2$ a 4,2 K.
.....65

Fig. 5.12 - Espectro de RMN da amostra $Gd_{0,05}Y_{0,95}Fe_2$ a 4,2 K.
.....66

Fig. 5.13 - Espectro de RMN da amostra $Gd_{0,1}Y_{0,9}Fe_2$ a 4,2 K.
.....67

Fig. 5.14 - Espectro de RMN da amostra $Er_{0,02}Y_{0,98}Fe_2$ a 4,2 K.
.....68

Fig. 5.15 - Espectro de RMN da amostra $Er_{0,05}Y_{0,95}Fe_2$ a 4,2 K.
.....69

Fig. 5.16 - Espectro de RMN da amostra $Gd_{0,05}Y_{0,95}Fe_2$ a 4,2 K,
ajustado com larguras diferentes para determinados conjuntos de
linhas.....72

Fig. 5.17 - Campo hiperfino médio das amostras $Dy_xY_{1-x}Fe_2$, dado
pelo baricentro dos espectros de RMN, versus a concentração de

Dy 'x'	73
Fig. 5.18 - Largura de cada lorentzianos espectros das amostras de $Dy_x Y_{1-x} Fe_2$ versus concentração de Dy 'x'	74
Fig. 5.19 - Campo correspondente à configuração $\{0,0,0\}$ das amostras de $Dy_x Y_{1-x} Fe_2$, versus concentração de Dy (x)	75
Fig. 5.20 - Espectro de RMN da amostra $Dy_{0.005} Y_{0.995} Fe_2$ a 4.2K de 38 a 50 MHz, mostrando as linhas da impureza de YFe_3	79
Fig. 6.1 - Campo hiperfino indireto H_{ind} versus o spin da terra rara	86
Fig. 6.2 - Campo hiperfino transferido devido às impurezas (R) situadas além da terceira camada, normalizado pelo campo hiperfino do Gd, versus o spin da terra rara	87
Fig. 6.3 - Variação dos campos hiperfinos transferidos indiretos na primeira e segunda camadas de terras raras, versus as integrais de troca calculadas $J_{4f-5d}^R / J_{4f-5d}^{Gd}$	88
Fig. 6.4 - Deslocamento da linha cuja configuração é $\{0,0,0\}$, com o spin da terra rara	88

Lista de Tabelas

Tab. 5.1- Os campos hiperfinos transferidos direto (H_{dir}) e indireto ($H_{ind} = 6h_{ind}^1 + 2h_{ind}^2 + h_{ind}^3$), na primeira, segunda e terceira camada, respectivamente, de acordo com a terra rara e sua concentração na amostra.....77

Tab. 5.2- A contribuição, ao campo hiperfino transferido no ^{89}Y , de uma terra rara na camada w.....78

ÍNDICE

	pág.
Dedicatória.....	II
Agradecimentos.....	III
Resumo.....	V
Abstract.....	VII
Lista de Figuras.....	VIII
Lista de Tabelas.....	XII
Índice.....	XIII
1) Introdução.....	1
2) Ressonância Magnética Nuclear	
2.1 - Introdução.....	5
2.2 - O Movimento dos Spins.....	8
2.3 - As Equações de Bloch.....	13
2.4 - Ecos de Spin.....	14
2.5 - RMN em Materiais Ferromagnéticos.....	18
3) Interações Hiperfinas	
3.1 - Introdução.....	22
3.2 - Interação Hiperfina do Íon Livre.....	23
3.3 - Interação Hiperfina Intra-Iônica.....	29
3.4 - Interação Hiperfina Extra-Iônica.....	30
3.5 - Os Espectros de RMN e o YFe_2	33
3.6 - Interações Hiperfinas Transferidas em $(R, Y)Fe_2$	36

4) Instrumentação e Técnicas Experimentais	
4.1 - Introdução.....	39
4.2 - A Preparação das Amostras.....	40
4.3 - O Espectrômetro de RMN.....	41
4.4 - O Controle por Computador e o sistema CAMAC.....	47
4.5 - O Procedimento Experimental.....	48
4.6 - Análise dos Dados.....	50
4.7 - O Sistema (Ce,Y)Fe ₂	52
5) Resultados	
5.1 - Os Espectros de RMN.....	54
5.2 - Interpretação dos Dados.....	70
6) Discussão dos Resultados e Conclusões	
Discussão dos Resultados.....	80
Conclusões.....	89
Referências.....	93

CAPÍTULO - 1

INTRODUÇÃO

Os compostos intermetálicos contendo elementos da família dos lantanídeos apresentam propriedades magnéticas muito interessantes. Estes compostos têm sido extensivamente estudados por várias técnicas de medidas, que incluem Magnetização, efeito Mössbauer, Difração de Neutrons, Ressonância Magnética Nuclear (RMN), etc. Todo este esforço foi recompensado não somente com uma melhor compreensão dos mecanismos básicos da física dos sólidos contendo terras raras, mas também no desenvolvimento de numerosos materiais tecnicamente úteis, como por exemplo para a construção de magnetos mais poderosos.

Em um sólido metálico, um núcleo atômico sente um campo magnético devido aos próprios elétrons, aos elétrons na sua vizinhança etc. Este campo é conhecido por campo hiperfino. Através da RMN podemos medir o campo hiperfino ao qual o núcleo está submetido, e ainda o comportamento deste, quando há

mudanças na sua vizinhança. A presença de uma impureza magnética próxima ao núcleo sonda acrescenta um termo ao campo hiperfino sentido por este (campo transferido). Em trabalhos anteriores de RMN do ^{89}Y [1], no sistema YFe_2 , foi relatada uma linha de ressonância cuja frequência é $(45,94 \pm 0,02)$ MHz, a 4,2 K, o que corresponde a um campo magnético de 22,02 T. Na série de compostos intermetálicos pseudo-binários $\text{R}_x\text{Y}_{1-x}\text{Fe}_2$ (onde R = Gd, Ho, Tb, Tm e Er) foram observados campos hiperfinos transferidos no núcleo do ^{89}Y , devido a vizinhos de terra rara. Estes campos têm duas contribuições: uma direta, associada às terras raras vizinhas, e outra indireta, também devida às terras raras, mas que se dá por intermédio dos átomos de Fe vizinhos comuns ao Y e ao R. Nesta série, os momentos magnéticos das terras raras se alinham antiparalelamente aos do Fe [6]. Este sistema tem a estrutura C15 (Fase de Laves, ver figura 1.1), onde todos os átomos terras raras (R), inclusive o Y, ocupam sítios cristalograficamente equivalentes. Em particular, o composto YFe_2 é ferrimagnético, com temperatura de transição de 542 K e com um momento de $1,5\mu_B$ por átomo de Fe, na saturação, e $0,4\mu_B$ por átomo de Y. O eixo de fácil magnetização aponta ao longo da direção [111], e com isto os átomos de Fe ocupam dois sítios magneticamente diferentes, e conseqüentemente, estão submetidos a campos hiperfinos diferentes [7].

Por ser uma técnica muito sensível e precisa, o estudo de RMN destes compostos muito contribuiu para a compreensão dos fenômenos envolvendo compostos com terras raras. Através desta

técnica é possível medir o valor do campo magnético ao qual o núcleo está submetido. Este campo é gerado pelos elétrons do próprio átomo sonda, pelos elétrons dos átomos em sua vizinhança e por campos externos, se existirem. Com isso podemos fazer um estudo destes campos variando a vizinhança do núcleo sonda, em nosso caso introduzindo impurezas de lantanídeos (R).

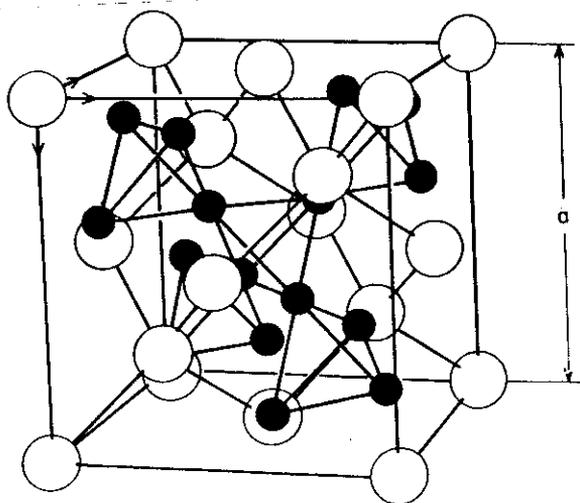


Fig 1.1- Estrutura C15, fase de Laves. É a estrutura do $MgCu_2$. As esferas maiores são os terras raras 'R' e as menores são os átomos de Fe.

No presente trabalho estudamos a interação hiperfina transferida no sítio do Y, através da Ressonância Magnética Nuclear pulsada, na série de compostos intermetálicos pseudo-binários $R_x Y_{1-x} Fe_2$, a 4,2 K, onde R é um lantanídeo (R = Dy, Gd, Er, Tm, Tb e Ho). Estudamos com mais detalhes os compostos contendo Dy (x = 0,005; 0,0075; 0,01; 0,0125; 0,015 e 0,02), e Gd (x = 0,02; 0,05 e 0,1).

Os compostos contendo Dy apresentam um alto campo coercivo [3], o que torna as medidas de RMN muito difíceis de serem feitas.

O Gd possui momento angular orbital igual a zero e o maior momento de spin eletrônico, pois apresenta sete elétrons na sua camada 4f. Por não possuir momento angular orbital, o átomo de Gd é mais simétrico que as outras terras raras e, portanto produz o mesmo efeito em qualquer posição de uma dada camada. Devido a este fato, as linhas nos espectros de RMN de compostos contendo Gd são mais finas. Além disso, o Gd possui o maior momento de spin, o que faz com que os campos hiperfinos transferidos sejam maiores que nas outras terras raras. Devido aos fatos acima, as linhas no espectro de RMN aparecem mais resolvidas.

CAPÍTULO - 2

RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

2.1 - Introdução

A ressonância magnética nuclear, descoberta por F. Bloch [8] e por E. M. Purcell [9] em 1946, é uma das principais técnicas de pesquisa das propriedades magnéticas da matéria. Esta técnica foi muito desenvolvida em termos experimentais, e hoje em dia há várias aplicações, como na química, engenharia, medicina, etc. A Tomografia de RMN, é talvez a mais conhecida, e permite construir a imagem no interior de um objeto observando apenas os sinais de RMN daquela região.

Na área de Física da Matéria Condensada são empregadas diferentes formas da técnica de RMN; uma delas, a pulsada, pode ser usada para investigar os campos magnéticos no interior de um sólido metálico magnético. Neste trabalho esta técnica foi usada no estudo dos campos hiperfinos transferidos em compostos tipo $(R,Y)Fe_2$, onde R é uma terra rara [10].

Podemos estudar a ressonância de núcleos atômicos quando estes possuem momento magnético nuclear $\vec{\mu}$, o qual por

sua vez pode ser associado a um momento angular \vec{J} , tal que:

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{J} , \tag{2.1}$$

onde γ é um fator denominado razão giromagnética, que pode variar com o estado nuclear. Também podemos definir um momento angular adimensional \vec{I} , tal que:

$$\vec{J} = \hbar \vec{I} \tag{2.2}$$

O hamiltoniano de um núcleo submetido ao campo magnético aplicado \vec{H} pode ser descrito como:

$$\mathcal{H} = - \vec{\mu} \cdot \vec{H} \tag{2.3}$$

Se tomarmos \vec{H} ao longo da direção \hat{z} ($\vec{H} = H_0 \hat{z}$), o hamiltoniano acima pode ser facilmente diagonalizado em:

$$E = - \gamma \hbar H_0 m_z , \tag{2.4}$$

onde m_z são os autovalores do operador I_z , que podem assumir os valores $m = I, I-1, \dots, -I$. Por exemplo, para $I = 3/2$, os níveis de energia estão ilustrados na figura 2.1.

Estes níveis estão igualmente espaçados, e a distância

entre eles é $\Delta E = \gamma \hbar H_0$. Esta energia ΔE está relacionada com uma frequência angular de tal modo que $\omega = \gamma H_0$. Esta frequência angular (ω) é a frequência do fóton que deve ser emitido ou absorvido para que haja transições entre os níveis de energia do sistema e também é a frequência de precessão do momento magnético nuclear ao redor da direção do campo magnético \vec{H} , como veremos mais adiante.

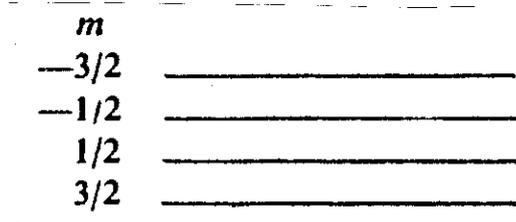


Fig 2.1- Níveis de energia do Hamiltoniano H (eq. 2.4), para $I = 3/2$.

2.2 - O Movimento dos Spins

É possível abordar o problema do movimento dos spins de duas maneiras, através da mecânica quântica e do tratamento clássico. Embora a quantidade mensurável no fenômeno da RMN seja a energia emitida na transição entre os níveis de energia de um sistema quântico, usaremos o tratamento clássico, e quando necessário explicaremos ou faremos analogia com o tratamento quântico.

Vamos considerar um spin num campo magnético \vec{H} , onde \vec{H} pode variar com o tempo. Um campo magnético \vec{H} , constante no tempo, produz no momento magnético $\vec{\mu}$ um torque $\vec{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{H}$. Se aplicarmos um campo magnético numa pequena barra magnética comum (um pequeno ímã), que não tenha atrito com a superfície em que está apoiada, esta vai oscilar em torno de uma direção de equilíbrio, que é a direção de \vec{H} . No caso em que existe atrito entre a superfície e a barra, esta vai sofrer uma oscilação amortecida até cessar o movimento, alinhando-se com a direção do campo aplicado \vec{H} .

O comportamento de um momento magnético é análogo ao da barra, quando o primeiro se encontra na presença de um campo magnético \vec{H} . Vamos imaginar este momento magnético, que pode ser devido a um spin de um núcleo atômico, na presença de um campo \vec{H} . É evidente que se esse núcleo possuir momento angular, este vai precessionar ao redor do campo \vec{H} , como um giroscópio. O módulo do momento angular vai permanecer constante no tempo e

fazendo um ângulo θ , constante, com a direção de \vec{H} , como podemos ver na fig. 2.2.

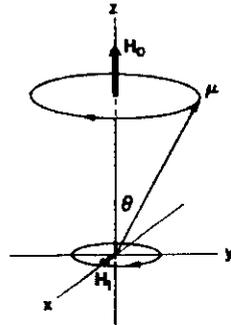


Fig2.2- Momento magnético μ , precessionado ao redor de um campo magnético H .

A equação que descreve tal movimento é encontrada igualando-se o torque com a taxa de variação do momento angular com o tempo, e lembrando que $\vec{\mu} = \gamma\vec{J}$; então podemos escrever:

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \vec{\mu} \times (\gamma\vec{H})$$

(2.5)

Podemos descrever um vetor $\vec{v}(t)$ que pode variar com o tempo em um sistema de coordenadas retangulares girantes da seguinte maneira:

$$\frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{\delta\vec{v}}{\delta t} + \vec{\omega} \times \vec{v},$$

(2.6)

onde δ indica que a derivada é tomada em relação ao sistema de coordenadas girantes. Podemos escrever a equação (2.5) vista de um referencial girante com velocidade angular $\vec{\omega}$ e assim temos:

$$\frac{\delta\vec{\mu}}{\delta t} = \vec{\mu} \times (\gamma\vec{H} + \vec{\omega})$$

(2.7)

Esta equação é igual à equação 2.5, se substituirmos \vec{H} por um campo efetivo \vec{H}_{ef} , tal que:

$$\vec{H}_{ef} = \vec{H} + \vec{\omega} / \gamma$$

(2.8)

Esta equação é facilmente resolvida para um campo \vec{H} estático na direção \hat{k} , se escolhermos $\vec{\omega}$ tal que $\vec{H}_{ef} = 0$, ou seja, $\vec{\omega} = -\gamma H_0 \hat{k}$. Neste sistema de referência $\delta\vec{\mu}/\delta t = 0$, e $\vec{\mu}$

permanece fixo em relação ao mesmo. O movimento em relação ao sistema de laboratório é o de um vetor ($\vec{\mu}$) girando com velocidade angular $\vec{\omega} = -\gamma H_0 \hat{k}$. Esta frequência de rotação é chamada de "Frequência de Larmor".

Esta frequência de precessão é a mesma frequência do fóton que deve ser emitido para induzir transições entre os níveis quânticos descritos pela equação 2.4.

Vamos estudar o efeito de se submeter a amostra a um campo magnético girante, com velocidade angular $\vec{\omega} = \omega_z \hat{k}$, que pode ser descrito pela equação:

$$\vec{H}_1 = H_1 [\hat{i} \cos(\omega_z t) + \hat{j} \sin(\omega_z t)] \quad (2.9)$$

Num sistema referencial girante com velocidade angular $\vec{\omega}_z$, \vec{H}_1 será estático. Podemos fazer os eixos z dos referenciais coincidirem, e propor $\vec{H}_1 = H_1 \hat{i}$, de modo que a equação que descreve o movimento no referencial girante fique:

$$\frac{\delta \vec{\mu}}{\delta t} = \vec{\mu} \times [(\gamma H_0 + \omega_z) \hat{k} + \gamma H_1 \hat{i}] \quad (2.10)$$

Esta equação traduz que um momento magnético $\vec{\mu}$ vai sentir a presença de três campos, H_0 , H_1 e ω_z/γ . Apenas os dois primeiros são reais, o terceiro é um campo fictício que $\vec{\mu}$ sente somente porque estamos analisando o movimento num referencial girante. Naturalmente $\vec{\mu}$ vai agora precessionar ao redor de um campo magnético efetivo $\vec{H}_{ef} = (H + \omega_z/\gamma) \hat{k} + H_1 \hat{i}$, como está na

figura 2.3.

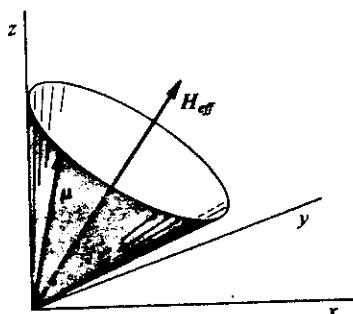


Fig2.3- Magnetização na presença de um campo magnético efetivo $H_{ef} = (H + \omega_z/g) \mathbf{k} + H_1 \mathbf{i}$.

Ainda analisando o problema no referencial girante, quando ω_z for igual a frequência de ressonância, ou seja $\omega_z = -\gamma H_0$, $\vec{\mu}$ vai sentir somente a presença do campo \vec{H}_1 , e vai precessionar somente em torno deste. Este é um fator importante na RMN pulsada, que foi usada no presente trabalho.

2.3 - As Equações de Bloch

No fenômeno da RMN há dois tipos de relaxação, que são caracterizadas pelos seus respectivos tempos T_1 e T_2 .

O primeiro (T_1) é o tempo que a magnetização leva para retornar para o seu estado de menor energia, ou seja, alinhada na mesma direção do campo magnético \vec{H} . O tempo que o sistema leva para retornar ao seu estado de menor energia depende dos mecanismos de interação entre os spins nucleares e a rede cristalina, que são interações com elétrons, fótons, fônons, magnons, etc.

O outro (T_2) é o tempo que a magnetização leva para se anular no plano xy antes de alinhar-se novamente com \vec{H} . Isto ocorre devido à interação entre os spins, ou seja, cada spin sente que o seu vizinho também está girando, fazendo com que cada um sinta uma pequena perturbação no campo magnético \vec{H} . Como a frequência de precessão depende deste campo, a componente transversal da magnetização vai decair exponencialmente com o tempo [11].

Para os materiais ferromagnéticos que estudamos neste trabalho, esses tempos são geralmente da ordem de microssegundos para T_2 e milissegundos para T_1 , ou seja o sistema atinge um equilíbrio termodinâmico no plano xy antes dos momentos magnéticos se alinharem novamente com o eixo "z".

As equações de Bloch são na verdade as equações 2.5 para as componentes M_x , M_y e M_z da magnetização, levando-se em consideração os termos de relaxação. Estas equações são:

$$\begin{aligned}\frac{dM_z}{dt} &= \gamma (\vec{M} \times \vec{H})_z + \frac{M_0 - M_z}{T_1} \\ \frac{dM_x}{dt} &= \gamma (\vec{M} \times \vec{H})_x - \frac{M_x}{T_2} \\ \frac{dM_y}{dt} &= \gamma (\vec{M} \times \vec{H})_y - \frac{M_y}{T_2} \quad ,\end{aligned}\tag{2.11}$$

onde M_0 é a magnetização inicial. Após a aplicação de H_1 , o sistema evoluirá como está descrito pelas equações acima, ou seja, as componentes da magnetização M_x e M_y , decrescem segundo uma lei exponencial, enquanto que M_z recupera-se também segundo uma lei exponencial [11].

2.4 - Ecos de Spin

Numa experiência de RMN pulsada na verdade medimos não somente o que acontece a um momento μ , mas à soma de todos os momentos presentes numa amostra, ou seja, a magnetização nuclear por unidade de volume \vec{M} :

$$\vec{M} = \lim_{\Delta\nu \rightarrow 0} \frac{\sum_i \vec{\mu}_i}{\Delta\nu}\tag{2.12}$$

A experiência é realizada com a amostra dentro de uma pequena bobina, na qual se aplica um campo alternado H_1 , na verdade um pulso de radiofrequência (rf), que tem curta duração no tempo (da ordem de μs), para que a magnetização gire de $\pi/2$ e passe a precessionar com a mesma frequência angular ω_z , no plano xy. Após este pulso chamado de pulso $\pi/2$, a magnetização transversal (M_x e M_y) vai anular-se, entrando em um aparente equilíbrio, pois para que o equilíbrio total seja alcançado, é necessário que a magnetização volte a ter somente componente longitudinal (na direção \hat{k}). Logo após o pulso de $\pi/2$ existe uma componente transversal da magnetização, que diminui com o tempo. Como no referencial de laboratório esta componente está girando, isto vai implicar em uma variação do fluxo magnético, e esta vai induzir uma voltagem, variável no tempo, na bobina. Esta voltagem induzida é o que se mede numa experiência de RMN, e também é o que se chama de sinal. Em particular este sinal, após o primeiro pulso, é chamado de decaimento da indução livre (em inglês Free Induction Decay FID). Após este sinal o sistema entra em equilíbrio transversal. Nesta situação os spins ainda estão no plano xy, mas como cada um sente um campo um pouco diferente de H_0 , existe uma distribuição de velocidades angulares tal que:

$$\omega = \omega_0 \pm \delta\omega \quad (2.13)$$

onde a magnitude de $\delta\omega$ depende da inomogeneidade dos campos

locais e da interação spin-spin. Quando a resultante da magnetização se anula no plano xy , aplicamos então um segundo pulso de rf, que deve fazer com que os spins que ainda estão no plano transversal girem de um ângulo de 180° com relação ao eixo "z". Agora a posição dos spins se inverteu, o que tinha maior velocidade está atrás do que tinha menor velocidade, e vice-versa. A magnetização transversal, que era nula, cresce até passar por um máximo, e decai novamente, como está ilustrado na figura 2.4. Este sinal é conhecido por "Eco de Spin", e sua forma pode ser descrita pelas soluções das equações de Bloch. A duração deste fenômeno, nos metais, é da ordem de poucas centenas de microssegundos ($\approx 200\mu s$). Depois desta operação, esperamos um tempo maior (da ordem de alguns ms) para que o sistema finalmente entre em equilíbrio termodinâmico, e repetimos a experiência.

A descrição acima somente é válida na frequência de ressonância, $\omega_z = -\gamma H_0$. Quando a excitação estiver fora dela o sistema não vai responder, ou seja, não vai haver sinal de RMN. Ou ainda, somente haverá transição entre os níveis de energia quando $\Delta E = \gamma \hbar H_0 = \omega_0 \hbar$. Quando a frequência se aproximar da frequência de ressonância, haverá o fenômeno do batimento, cujo detalhes podem ser vistos nas referências [11] e [12].

Numa experiência de RMN pulsada, aplicamos H_1 variando sua frequência " ω ", e registrando o sinal de RMN em função da mesma. Conhecendo ω_0 , podemos conhecer H_0 , que, no caso de materiais ferromagnéticos, é o próprio campo hiperfino, como será visto na próxima seção.

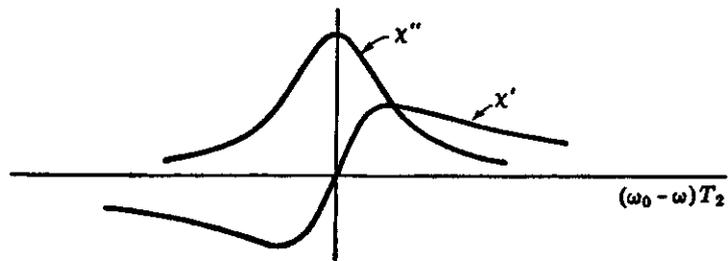


Fig 2.4- As magnetizações M_x e M_y , em função de $(\omega_0 - \omega) T_2$, que são soluções das equações de Bloch (eq. 2.11).

2.5 - RMN em Materiais Ferromagnéticos

Nos metais, e particularmente nos ferromagnetos, existem vários fatores que dificultam a detecção do sinal de RMN. Por outro lado, a RMN é o método mais preciso de medição dos parâmetros hiperfinos, e também de estudo das pequenas variações nestes, causadas por diferenças nas vizinhanças iônicas.

Num ferromagneto, abaixo da temperatura de Curie, existem regiões em que os momentos magnéticos estão orientados numa mesma direção; estas regiões são chamadas de domínios. Isto acontece porque o sistema se arranja de tal modo que a sua energia seja mínima, ou seja, as magnetizações se anulam total ou parcialmente. Dentro de um domínio a magnetização está saturada, porém quando se passa de um domínio para outro esta muda de direção. Esta região, entre domínios, em que os momentos magnéticos apontam para direções diferentes das dos domínios, são conhecidas como paredes de domínios.

Quando aplicamos um campo de radiofrequência (rf) a um sistema ferromagnético, tanto a magnetização nuclear quanto a magnetização iônica interagem com ele. Um efeito desta última interação é o aparecimento de uma componente transversal oscilante do campo hiperfino no sítio nuclear. Esta componente se superpõe ao campo aplicado, de modo que o campo sentido pelo núcleo é um campo de rf amplificado [13] [6] [10].

$$\vec{H}'_1(t) = \vec{H}_1(t) + \mu_0 \alpha \vec{M}(t) , \quad (2.14)$$

onde $\vec{M}(t)$ é a componente transversal da magnetização iônica induzida pelo campo aplicado, μ_0 é permeabilidade magnética do vácuo e α uma constante de proporcionalidade. Podemos dizer que: $\vec{M}(t) = \chi(\omega) \vec{H}_1(t)$, onde $\chi(\omega)$ é a susceptibilidade iônica [10]. Deste modo, o campo de rf sentido pelo núcleo fica acrescido de um fator $\eta = \mu\alpha\chi(\omega)$ de amplificação. O campo de rf é, portanto amplificado por um efeito dinâmico do campo hiperfino.

$$\vec{H}'_1(t) = (1 + \eta) \vec{H}_1(t) \quad (2.15)$$

Dentro dos domínios a susceptibilidade $\chi(\omega)$ é uniforme, o que não ocorre no interior das paredes de domínios. Para entendermos o mecanismo de amplificação dentro das paredes, imaginemos dois domínios adjacentes com magnetizações formando um ângulo de 180° (fig. 2.5).

Ao aplicarmos um campo $\vec{B}_1(t)$ na direção y , haverá uma distribuição de fatores de amplificação ao longo da parede. Pode-se mostrar que [10] η_p é proporcional à variação do ângulo que a magnetização dentro da parede faz com a direção da magnetização do domínio.

O fato de haver uma distribuição espacial de η implica que dado um pulso de rf de baixa amplitude, a maior contribuição para o sinal de RMN será devida a núcleos que se encontram próximos ao centro das paredes.

CAPÍTULO - 3

INTERAÇÕES HIPERFINAS

3.1 - Introdução

Nos compostos intermetálicos do tipo R_xM_y , onde R é um lantanídeo e M é um metal de transição, as terras raras (R) possuem a configuração eletrônica do gás nobre Xenônio (Xe), mais os elétrons $4f^n$ (n depende da terra rara), $5d^1$ e $6s^2$. Os elétrons $5d^1$ e $6s^2$ ocupam a banda de condução, deixando o íon terra rara com valência +3 nestes compostos; o raio da camada $4f^n$ é menor que a separação intra-iônica.

O momento magnético nuclear interage com o momento magnético da camada $4f$, com os momentos magnéticos da banda de condução e com os momentos magnéticos dos átomos vizinhos. A carga presente no núcleo interage com as cargas eletrônicas do átomo pai (do próprio átomo) e com a distribuição de cargas dos átomos vizinhos.

As interações descritas acima (excluindo o termo coulombiano) são conhecidas como interações hiperfinas, pois elas são muito menores que a interação de troca e a interação do íon com o campo cristalino, que por sua vez são menores que

a interação spin-órbita [10].

$$\mathcal{H}_{so} \gg \mathcal{H}_{troca} + \mathcal{H}_{cc} \gg \mathcal{H}_{hf} \quad (3.1)$$

Em geral, denominamos interação hiperfina à interação cujo hamiltoniano pode ser expresso por uma função linear de $\vec{I} \cdot \vec{J}$, onde \vec{I} é o momento angular do núcleo, e \vec{J} é o momento angular total do átomo.

3.2 - Interação Hiperfina do Íon Livre

A interação hiperfina do íon livre pode ser subdividida em duas partes, que são: a interação dipolar magnética e interação quadrupolar elétrica.

$$\mathcal{H}_{hf} = \mathcal{H}_d + \mathcal{H}_q \quad (3.2)$$

A primeira é a interação do momento magnético de dipolo com o campo hiperfino (\vec{B}_{hf}), sendo então dada por $\mathcal{H}_d = - \vec{\mu}_n \cdot \vec{B}_{hf}$, que também pode ser escrita como:

$$\mathcal{H}_d = hA_o \vec{J} \cdot \vec{I} , \quad (3.3)$$

onde \vec{J} é o momento angular total dos elétrons, \vec{I} o momento

angular de spin nuclear e A_0 a constante de acoplamento hiperfino. O campo magnético hiperfino é formado pelas correntes eletrônicas ao redor do núcleo, e pode ser escrito: $\vec{B}_{hf} = -(hA_0/g_n\beta_n)\vec{J}$, uma vez que $\vec{\mu}_n = g_n\mu_N\vec{I}$ (g_n é o fator nuclear, e μ_N é a constante conhecida como magneton nuclear).

Nos íons que possuem momento angular eletrônico diferente de zero, a contribuição principal dada ao campo hiperfino vem do termo orbital, que tem sua origem no movimento dos elétrons da camada 4f (no caso do íon ser uma terra rara). Nesse caso a energia da interação do momento magnético nuclear com o campo gerado pelo termo orbital é uma ordem de grandeza maior que a energia de interação do campo gerado pelo termo de spin. Esta última interação vem do acoplamento da resultante de spin da camada 4f com o momento magnético nuclear.

O momento dipolar da camada 4f também contribui indiretamente para o campo hiperfino total, por um mecanismo conhecido como polarização do caroço, que envolve os elétrons da camada "s". Embora as camadas "s" nas terras raras (com exceção da 6s) sejam fechadas e portanto não possuem momento magnético, estas são localmente polarizadas pelo momento magnético da camada 4f, causando assim uma magnetização de spin $\vec{M}_s(\vec{r})$, que varia espacialmente. Esta magnetização de spin $\vec{M}_s(0)$ induzida no núcleo pelos elétrons 4f se acopla com o momento nuclear de acordo com a interação de contato de Fermi.¹

¹ A interação de contato de Fermi vai ocorrer quando houver uma superposição da magnetização eletrônica com o núcleo, portanto

$$\mathcal{H}_f = -(2/3)\mu_o \vec{M}_s(0) \cdot \vec{\mu}_n \quad (3.4)$$

A contribuição do termo de polarização do caroço, também é uma ordem de grandeza menor que a do termo orbital.

A energia de um núcleo pode depender não somente da orientação de seu momento magnético com relação à direção do campo magnético (hiperfino e/ou aplicado). Podemos observar que a energia do núcleo possui uma componente de natureza eletrostática. De fato, alguns núcleos não possuem uma distribuição esférica de carga, o que implica em uma energia orientacional, quando estes estiverem submetidos a um gradiente de campo elétrico.

O fato da distribuição de cargas num núcleo não ser esfericamente simétrica está relacionado com a forma do potencial nuclear, responsável pela interação forte, que depende dos spins dos nucleons.

A energia da interação quadrupolar depende da orientação do núcleo com as cargas do íon, e esta deve relacionar-se com o spin nuclear \vec{I} . No caso mais simples de uma distribuição de carga não esférica, tanto o núcleo quanto o íon têm a forma de um elipsóide de revolução, ver figura 3.1.

Pode-se escrever o hamiltoniano desta interação de forma clássica, e posteriormente substituir as variáveis

só os elétrons 's' podem contribuir significativamente para esta interação [14].

clássicas pelos respectivos operadores quânticos. O hamiltoniano clássico é:

$$\mathcal{H}_q = (1/6) \sum_{ij} V_{ij} Q_{ij} \quad , \quad (3.5)$$

onde $V_{ij} \equiv \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j}$ é o tensor gradiente de campo elétrico, e $Q_{ij} \equiv \int (3x_i x_j - \delta_{ij} r^2) \rho(\vec{r}) d\tau$ é o tensor momento de quadrupolo elétrico.

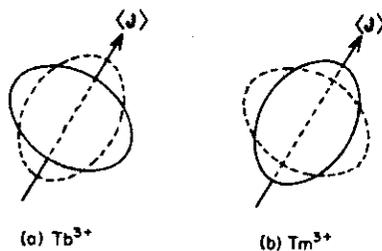


Fig 3.1- A distribuição esquemática das cargas eletrônicas dos íons de (a) Tb^{+3} e (b) Tm^{+3} . As linhas contínuas correspondem aos estados $|J, M\rangle = |6, 6\rangle$ e as linhas tracejadas correspondem aos estados $|J, 0\rangle = |6, 0\rangle$. Em todos os casos a distribuição é simétrica na direção $\langle J \rangle$.

O operador quântico é obtido transformando a integral de Q_{ij} numa soma discreta sobre as partículas nucleares carregadas, os prótons. Assim podemos escrever Q_{ij} da forma:

$$Q_{ij} = e \sum_k (3x_{ik}x_{jk} - \delta_{ij}r_k^2) \quad , \quad (3.6)$$

onde x_{ik} é a coordenada espacial na direção \hat{i} do k -ésimo núcleo. Pode-se fazer uma transformação das variáveis espaciais para as variáveis de momento angular (teorema de Wigner-Eckart [4]), que permite escrever:

$$\langle \zeta | Q_{ij} | \zeta' \rangle = \frac{eQ}{I(2I-1)} \langle \zeta | 3 \frac{I_i I_j + I_j I_i}{2} - \delta_{ij} I^2 | \zeta' \rangle \quad , \quad (3.7)$$

onde $|\zeta\rangle$ determina o estado nuclear. O hamiltoniano pode ser escrito:

$$\mathcal{H}_q = \frac{eQ}{6I(2I-1)} \sum_{ij} V_{ij} [(3/2)(I_i I_j + I_j I_i) - \delta_{ij} I^2] \quad , \quad (3.8)$$

onde Q é o momento de quadrupolo elétrico nuclear.

Os gradientes de campo elétrico que atuam sobre os núcleos nos sólidos são originados pelas cargas eletrônicas do próprio íon, cargas iônicas e dos elétrons da banda de condução, quando o átomo estiver num metal ou num semiconductor.

Assim como o operador Q_{ij} pode ser escrito em função

das componentes do momento angular do núcleo, pode se escrever Q_{ij} , empregando-se as componentes do momento angular orbital [4] [3]. O hamiltoniano da interação quadrupolar pode ser escrito:

$$\mathcal{H}_q = e^2 q Q \left[\frac{3(\vec{J} \cdot \vec{I})^2 + 3/2(\vec{J} \cdot \vec{I}) - J(J+1) I(I+1)}{2J(2J-1) I(2I-1)} \right], \quad (3.9)$$

onde eq é o gradiente de campo elétrico e Q é o momento de quadrupolo do núcleo.

Esta interação é uma ordem de grandeza menor que a interação dipolar magnética.

Vamos considerar agora a natureza das interações hiperfinas, quando este íon encontra-se em um meio metálico (McCausland e Mackenzie [10]).

Há dois efeitos distintos neste caso. Primeiro, a interação de troca e de campo cristalino às quais o íon está submetido são responsáveis pelas grandes alterações do campo hiperfino. Segundo, o núcleo interage não somente com os elétrons do seu próprio íon (vamos chamar de átomo pai), mas também com os campos elétricos e magnéticos dos átomos vizinhos e dos elétrons da banda de condução. Por isso devemos considerar não somente as interações do núcleo com seu átomo pai, mas também com seus átomos e elétrons vizinhos. Assim podemos dividir a interação hiperfina em duas partes:

$$\mathcal{H}_{hf} = \mathcal{H}^{int} + \mathcal{H}^{ext}$$

(3.10)

\mathcal{H}^{int} é a interação hiperfina intra-iônica, que é devida às interações do núcleo com os elétrons do seu próprio átomo, e \mathcal{H}^{ext} é a interação hiperfina extra-iônica, devido as interações do núcleo com campos elétricos e magnéticos dos outros íons e elétrons, inclusive de condução.

3.3 - Interação Hiperfina Intra-Iônica

O comportamento das interações hiperfinas intra-iônicas pode ser analisada como fizemos com o íon isolado, separando-se a interação em duas partes. Uma delas é relativa à contribuição dipolar magnética e outra relativa ao momento de quadrupolo elétrico. Assim teremos:

$$\mathcal{H}^{\text{int}} = \mathcal{H}_d^{\text{int}} + \mathcal{H}_q^{\text{int}} \quad (3.11)$$

O termo dipolar é a interação do momento magnético nuclear com o campo magnético gerado pelas correntes dos elétrons da camada incompleta do átomo pai. Como já vimos anteriormente, este campo depende do momento angular \vec{J} , e podemos escrever a interação como sendo:

$$\mathcal{H}_d^{\text{int}} = hA_o \langle \vec{J} \rangle \cdot \vec{I} = -\vec{B} \cdot \vec{\mu}_n, \quad (3.12)$$

onde A_0 é a constante de acoplamento hiperfino. Considerando \vec{J} paralelo ao eixo \hat{z} , podemos escrever $\vec{B} = - (h/g_N \mu_N) A_0 \langle J_z \rangle$. Pode-se estimar o módulo do valor deste campo sendo $B = 0.13118 A_0 \langle J_z \rangle / g_N$ Tesla (o produto $A_0 \langle J_z \rangle$ deve ser dado em MHz; ver ref. [8]).

Assim, vemos que B , e portanto $\mathcal{H}_d^{\text{int}}$, depende de $\langle J_z \rangle$, e portanto do estado fundamental eletrônico em que se encontra o íon $|E_0\rangle$. No caso em que a liga é um ferromagneto, à baixa temperatura o íon está completamente polarizado, e neste caso $|E_0\rangle = |J, J\rangle$, ou seja J_z tem seu valor máximo.

Para a interação quadrupolar hiperfina $\mathcal{H}_q^{\text{int}}$, a equação é idêntica a equação 3.9, e precisamos saber qual o momento angular, e o estado do íon, para simplificá-la. Obviamente este estado eletrônico vai depender do meio em que estiver o átomo.

3.4 - Interação Hiperfina Extra-Iônica

A interação hiperfina extra-iônica \mathcal{H}^{ext} pode ser dividida também em duas partes:

$$\mathcal{H}^{\text{ext}} = \mathcal{H}_d^{\text{ext}} + \mathcal{H}_q^{\text{ext}}, \quad (3.13)$$

onde $\mathcal{H}_d^{\text{ext}}$ é a energia dipolar magnética, e $\mathcal{H}_q^{\text{ext}}$ é a energia quadrupolar elétrica.

A interação hiperfina extra-iônica dipolar é a

interação do momento magnético do núcleo com os campos magnéticos gerados pelos elétrons da banda de condução, pelos elétrons dos átomos vizinhos e com o campo externo aplicado (quando houver um). Esta interação se traduz pela equação:

$$\mathcal{H}_d^{ext} = - \vec{B} \cdot \vec{\mu}_n \quad (3.14)$$

Este campo \vec{B} , pode ser subdividido em:

$$\vec{B} = \vec{B}_a + \vec{B}_d + \vec{B}_{CF} + \vec{B}_{orb} , \quad (3.15)$$

onde \vec{B}_a é o campo aplicado, \vec{B}_d é o campo dipolar, \vec{B}_{CF} representa a interação de contato de Fermi com os elétrons da banda de condução e \vec{B}_{orb} é devido ao movimento orbital dos elétrons da banda de condução, na vizinhança do íon.

O campo dipolar é a soma vetorial dos campos:

$$\vec{B}_d = \sum_j \frac{\mu_o}{4\pi r_j^5} \{ 3(\langle \vec{\mu}_j \rangle \cdot \vec{r}_j) \vec{r}_j - r_j^2 \langle \vec{\mu}_j \rangle \} , \quad (3.16)$$

onde o somatório sobre "j", representa a soma sobre todos os momentos magnéticos $\vec{\mu}_j$ presentes na amostra, excluindo os do átomo pai.

\vec{B}_{CF} é o campo de contato de Fermi que é produzido pelos elétrons polarizados da banda de condução. Este campo é

dividido em dois termos: a) um de contato direto e b) outro de contato indireto. O termo direto é a interação do núcleo com os elétrons da banda de condução "s" (que têm $\ell=0$ e probabilidade espacial não nula no interior do núcleo). O termo indireto é a interação do núcleo com os elétrons da camada "s" do próprio átomo pai, e estes por sua vez, são polarizados pelos outros elétrons das bandas de condução.

O termo \vec{B}_{orb} é o campo gerado pelo movimento orbital dos elétrons da banda de condução próximo ao núcleo sonda. Não podemos distinguir este termo dentre as demais contribuições, e por este motivo incluímos a sua contribuição nos demais termos.

Podemos então subdividir a contribuição devido ao termo de contato de Fermi:

$$\vec{B}_{CF} = K_o \vec{B}_a + \vec{B}_{pai} + \vec{B}_n \quad (3.17)$$

O primeiro termo é o campo gerado pelos elétrons da banda de condução que foram polarizados pelo campo aplicado, \vec{B}_{pai} é o campo produzido pela polarização dos elétrons "s" do íon pai, pelos elétrons da banda de condução, e \vec{B}_n é o campo produzido pelos íons vizinhos que polarizam os elétrons da banda de condução. Este último é conhecido como campo hiperfino transferido.

Devemos admitir que os campos dependem linearmente das projeções dos spins do próprio átomo e dos seus vizinhos, e então podemos escrever que:

$$\vec{B}_{pai} = K_{pai} \langle \vec{\sigma}_{pai} \rangle \quad (a)$$

$$\vec{B}_n = \sum_j f(\vec{r}_j) \langle \vec{\sigma}_j \rangle \quad (b) ,$$

(3.18)

onde K_{pai} é uma constante, e σ é a projeção do spin sobre J, que vale $\sigma = (g-1)J$. É razoável que os campos devidos aos vizinhos dependam da distância destes, por isso usa-se uma função $(f(\vec{r}))$ na expressão destes campos, que é uma função característica de cada composto.

3.5) Os Espectros de RMN e o YFe_2

As linhas que aparecem num espectro de RMN, são devidas a um núcleo sentindo um determinado campo \vec{B} . Em alguns compostos, a mesma espécie nuclear pode sentir mais de um valor de campo [15] (por exemplo o núcleo de Fe no composto YFe_2), devido à existência de dois sítios magnéticamente não equivalentes.

Vamos considerar um composto qualquer, por exemplo um binário, contendo duas espécies atômicas diferentes, do tipo $A_x B_{1-x}$, e com a mesma separação entre os átomos (por exemplo numa rede cúbica, a distância entre A e B ou A e A é α). Um núcleo atômico de qualquer uma das espécies sente um campo magnético que depende do seu próprio momento e dos momentos magnéticos da sua vizinhança. Considerando somente o efeito da

sua camada mais próxima, e levando em consideração que os momentos magnéticos dependem das suas projeções de spin sobre \vec{J} teremos:

$$\vec{B}_n = \{m\langle\vec{\sigma}_A\rangle + (N-m)\langle\vec{\sigma}_B\rangle\}f(\alpha) , \quad (3.19)$$

onde m é o número de vizinhos do tipo A, $\vec{\sigma}_A$ e $\vec{\sigma}_B$ são as projeções dos spins sobre \vec{J} , N é o número de sítios existentes e $f(\alpha)$ é uma função que depende da distância entre os íons. O número m pode variar de $m = 0, 1, 2, \dots, N$. Se a distribuição dos átomos na rede cristalina for realmente aleatória, a probabilidade de haver uma vizinhança com m átomos do tipo A é dada por [16]:

$$P(N, m, x) = \frac{N! x^m (1-x)^{N-m}}{m! (N-m)!} \quad (3.20)$$

A área total de cada linha no espectro de RMN é proporcional à $P(N, m, x)$. No caso do composto tipo RM_2 , as probabilidades para $N = 4$ e $N = 12$ estão ilustradas na figura 3.2.

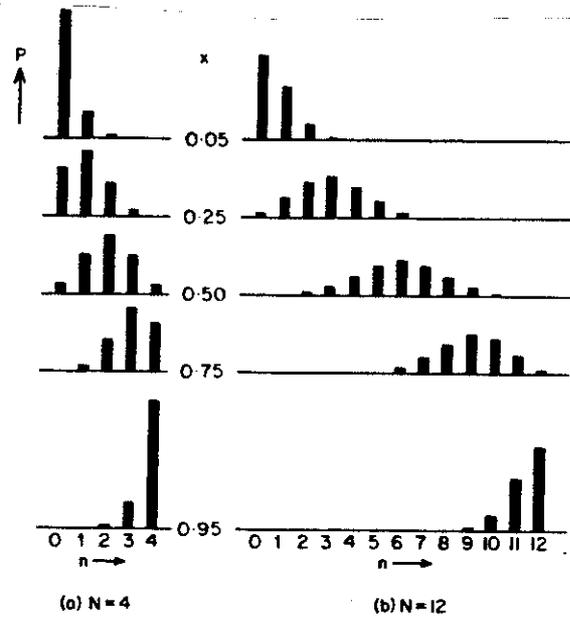


Fig 3.2- A distribuição dos primeiros vizinhos para uma liga binária do tipo A_xB_{1-x} . Com (a) quatro primeiros vizinhos e (b) doze primeiros vizinhos. As alturas das barras verticais indicam a intensidades das linhas satélites correspondentes a núcleos com m 'A' vizinhos e (N-m) 'B' vizinhos.

Pode haver um alargamento de linhas devido a vários fatores: inhomogeneidade da amostra, da bobina, etc. Dependendo da largura destas linhas, estas podem estar resolvidas ou não no espectro de RMN.

3.6) Interações Hiperfinas Transferidas em (R,Y)Fe₂

Nos compostos intermetálicos RFe₂, as terras raras (R) são trivalentes. Este é o caso do ítrio (Y), que embora não esteja na série dos lantanídeos, pode ser considerado uma terra rara, pois possui uma configuração eletrônica semelhante a estas últimas. Nestes compostos o íon terra rara tem a seguinte configuração de vizinhos terras raras: 4 átomos de R (terra rara) na primeira camada, 12 na segunda e 12 na terceira, sendo a sua camada mais próxima constituída de 12 átomos de Fe.

O íon Y⁺³ tem a sua última camada eletrônica fechada, ou seja, o seu caroço é o átomo do gás nobre kriptônio (Kr). Portanto o Y⁺³ não é magnético. Espera-se que o íon de ítrio não tenha momento magnético nestes compostos, embora tenha sido encontrado um pequeno momento magnético localizado no sítio do Y de $-0,4 \mu_B$, no YFe₂ [17]; este momento seria devido à polarização deste íon por seus vizinhos de Fe.

Através de medidas de RMN, encontra-se no sítio do ⁸⁹Y um campo de $-220,2$ kG para o composto YFe₂ [1]. Como o íon é considerado não magnético, toda contribuição para o campo hiperfino é extra-iônica.

Podemos, neste composto, identificar todas as contribuições extra-iônicas, como o faremos a seguir. O campo dipolar (\vec{B}_d) é zero, pois o Y ocupa um sítio de alta simetria ($\bar{4}3m$) no YFe₂. O campo devido à polarização da camada "s" do íon pai pelos elétrons da banda de condução, (\vec{B}_{pai}), também é

zero, porque o Y^{+3} é não magnético. Assim, resta somente o campo hiperfino transferido \vec{B}_n .

A origem deste campo foi atribuída, por alguns autores [17], ao mecanismo RKKY [18], embora essa explicação seja questionável. O momento de Fe induziria uma polarização dos elétrons de condução de longo alcance, e o núcleo sentiria esta polarização através da interação de contato de Fermi. Esta última interpretação não está de acordo com a proposta de Campbell [19], que atribui um papel essencial aos elétrons "d". No modelo Campbell, os elétrons "d" da terra rara se acoplarão aos elétrons "d" do metal de transição, no caso o Fe, e as funções de onda dos elétrons "d" do lantanídeo farão uma superposição com as funções de onda "s" do próprio íon, fazendo sentir deste modo um campo no núcleo de Y.

Podemos separar experimentalmente o campo hiperfino transferido no sítio do ^{89}Y , nos compostos $R_x Y_{1-x} Fe_2$ devido às impurezas R, em duas contribuições, uma direta e outra indireta. Assim podemos escrever:

$$H_n = H_{dir} + H_{ind} \quad (3.21)$$

O termo H_{dir} seria uma contribuição da terra rara através da polarização dos elétrons de condução, e o seu valor depende da camada em que está situada a terra rara. H_{ind} é o campo hiperfino transferido produzido por terras raras cujo caminho de interação ocorre através dos átomos de Fe vizinhos comuns a R e Y.

Como já vimos, um íon de Y tem na sua camada mais próxima 12 átomos de Fe. Um íon terra rara na primeira camada (de terras raras) possui 6 vizinhos comuns de Fe com aquele Y, um outro íon na segunda camada possui 2, e finalmente na terceira camada o íon possui apenas 1 vizinho em comum de Fe com o Y, que é o nosso átomo sonda.

A contribuição indireta ao campo hiperfino transferido pode ser escrita, portanto, como:

$$H_{\text{ind}} = n_1 6h_{\text{ind}}^1 + n_2 2h_{\text{ind}}^2 + n_3 h_{\text{ind}}^3 , \quad (3.22)$$

onde h_{ind}^1 , h_{ind}^2 , h_{ind}^3 são as contribuições indiretas ao campo hiperfino de íons na primeira, segunda e terceira camadas respectivamente, e n_1 , n_2 , n_3 são os números de ocupação da primeira, segunda e terceira camadas, respectivamente. Como o íon Y^{+3} pode ser considerado não magnético no composto $(Y,R)Fe_2$, somente haverá contribuição ao campo hiperfino quando na sua vizinhança de terras raras estiverem presentes um ou mais átomos de R.

Resumindo, a contribuição total ao campo hiperfino transferido é dada por:

$$H_n = n_1 H_{\text{dir}} + n_1 6h_{\text{ind}}^1 + n_2 2h_{\text{ind}}^2 + n_3 h_{\text{ind}}^3 . \quad (3.23)$$

CAPÍTULO - 4

INSTRUMENTAÇÃO E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

4.1 - Introdução

No presente trabalho foi utilizada a técnica de Ressonância Magnética Nuclear pulsada. Esta técnica tem sido muito utilizada na área de física da matéria condensada, e particularmente no estudo de materiais ferromagnéticos.

Basicamente esta técnica consiste na aplicação de dois pulsos de radiofrequência, numa bobina, com durações t_1 e t_2 , que em geral são tempos da ordem de centenas de ns, no caso dos materiais ferromagnéticos. Após estes pulsos, é medida a voltagem induzida na bobina, decorrente da variação da magnetização nuclear da amostra com o tempo [21]. Este sinal, chamado de "eco", é então digitalizado e registrado. É feito um gráfico da integral do eco, em função da frequência da rf utilizada para produzi-lo. Este gráfico é o espectro de RMN.

Existem várias etapas que antecedem a realização de um espectro de RMN. Estas etapas envolvem desde a preparação das amostras que desejamos medir a ajustes no espectrômetro de RMN

para que este tenha um bom desempenho na faixa de frequência que desejamos estudar. Faz parte ainda do trabalho experimental a construção das bobinas em que são aplicados os pulsos de rf e também medidos os sinais induzidos pela variação da magnetização (eco). A qualidade destas bobinas é essencial para que façamos bons espectros de RMN.

Neste capítulo faremos uma breve descrição dos detalhes da preparação das amostras, uma breve descrição do espectrômetro, do procedimento experimental utilizado para as medidas de RMN e da análise dos dados.

4.2 - A Preparação das Amostras

As amostras foram preparadas a partir dos elementos com alto grau de pureza (O ferro com uma pureza de 99,999% fornecido por *Johnson & Matthey*, e as terras raras com pureza 99,99% fornecidas por *Alpha Products*), com seus pesos nas devidas proporções estequiométricas, e fundidos num forno a arco voltaico.

O processo de fusão consiste em colocar os metais sobre uma base de cobre, que é resfriada por uma corrente de água, e sob $\approx 1/3$ de atmosfera de argônio (Ar) ultra puro. Uma tensão de cerca de 50 V e uma corrente variável durante o processo de fusão, de 60 até 120 A, é aplicada. A amostra é fundida duas ou três vezes, para que fique homogênea.

Após a fusão, é comum que a amostra apresente uma

fase espúria, devido ao resfriamento ser não homogêneo, perda de massa de algum componente, etc. Para que a amostra fique homogênea, é necessário um tratamento térmico. Para isto a mesma é envolvida em uma pequena folha de tântalo, que funciona como uma armadilha para eventuais impurezas, como oxigênio. A amostra é selada em um tubo de quartzo, também sob $\approx 1/3$ de atmosfera de Ar. O tubo de quartzo é posto em um forno tubular, sob uma temperatura de 850°C por cerca de uma semana. O tubo é retirado do forno tubular e mergulhado no nitrogênio líquido. A temperatura de tratamento térmico é obtida a partir do estudo dos diagramas de fase das ligas que desejamos fabricar.

Após o tratamento térmico, é feito um espectro de Raios-X para determinar se as amostras estão com a fase desejada. Finalmente, quando a amostra se encontra na fase correta, inicia-se a preparação do espectro RMN.

4.3 - O Espectrômetro de RMN

O espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear pulsada utilizado é um modelo BRUKER SXP, com várias modificações: a) Inversão do primeiro pulso pelo modulador; b) O Pré-Amplificador não precisa de ajustes em cada frequência, pois demodulamos a magnetização em duas componentes ortogonais M_x e M_y ; c) O sistema de aquisição de dados foi substituído por um sistema de digitalização CAMAC; d) As larguras dos pulsos, suas posições (no tempo) e o sintetizador são controlados por

um computador [22].

O espectrômetro pode ser dividido em vários blocos [23], como mostra a figura 4.1.

O equipamento do CBPF está automatizado. Um computador PC/AT 486 controla praticamente toda a experiência, que precisa somente de pequenos ajustes manuais no receptor devido a instabilidades eletrônicas.

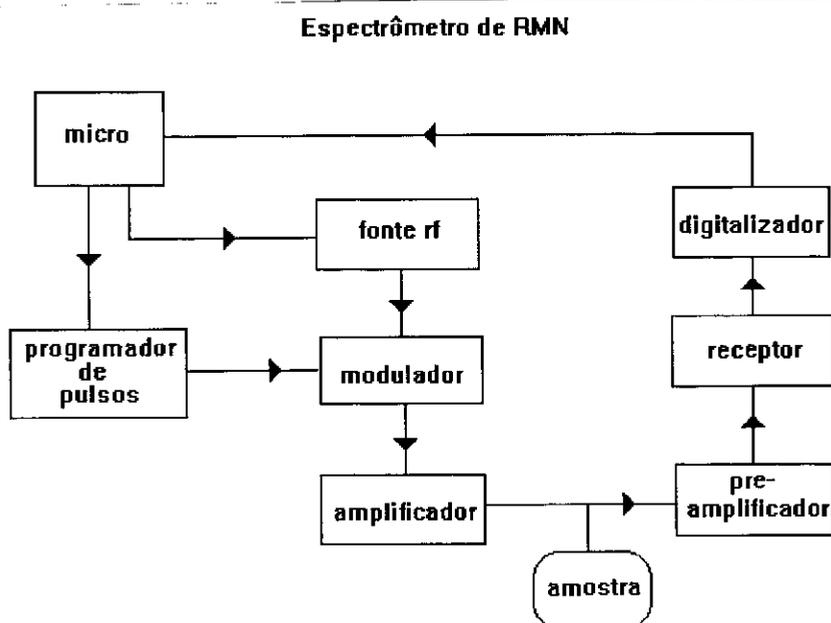


Fig 4.1- Diagrama de bloco do espectrômetro de RMN, controlado por computador.

A seguir explicamos o funcionamento de cada parte do equipamento [24] [25].

- a) O Gerador de Pulsos (construído no CERN em colaboração com CBPF)

O Gerador de Pulsos possui seis canais que geram pulsos quadrados com largura mínima de $0,1 \mu\text{s}$. As larguras dos pulsos, bem como as suas posições no tempo, podem ser controladas por computador, via uma interface computador-GPIB, GPIB-CAMAC. A interface GPIB é uma placa que fica dentro do micro. O Gerador de Pulsos recebe um sinal (um pulso quadrado de $\approx 5 \text{ V}$ e $1 \mu\text{s}$ de duração) e após este envia uma sequência de pulsos (um cada canal) previamente programada em sua memória.

A sua programação é feita através do módulo de controle CAMAC (LeCroy 6010). Como vimos no capítulo 2, são necessários dois pulsos de rf para que haja sinal de RMN.

- b) O Sintetizador (FLUKE mod. 6061A)

O Sintetizador gera uma senóide com a frequência desejada. Opera na faixa de $0,01$ até 1050 MHz , e é controlado pelo micro-computador via uma interface GPIB (IEEE-488).

- c) O Modulador (original do espectrômetro Bruker)

O Modulador recebe a senóide gerada pelo sintetizador e a modula com os pulsos que vêm do gerador. O equipamento foi modificado para inverter a fase do primeiro pulso de 180° , ao receber um sinal do programador de pulsos. A sua saída consiste

de dois pulsos de rf, como mostra a figura 4.2.

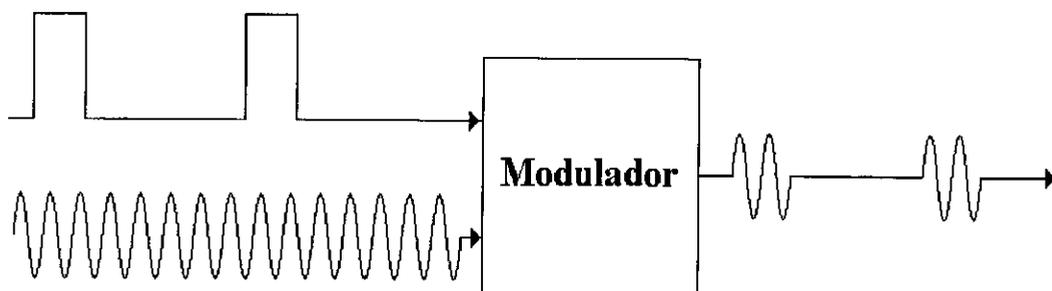


Fig 4.2- O modulador. Entramos com a radio frequência (RF), e os pulsos retangulares. A saída é a RF modulada pelos pulsos. Esta RF modulada é então amplificada e enviada à amostra.

d) Amplificador de Potência (ENI 3100LA ou 5100L)

O Amplificador amplifica o sinal que sai do modulador, podendo esta amplificação variar até 50 dB, dependendo do modelo utilizado, ou ainda do uso de atenuadores, que podem ser postos no caminho da rf.

O modelo 3100LA opera na faixa de 250 kHz - 120 MHz, o modelo 5100L opera na faixa de 5 - 400 MHz.

e) Bobina (circuito RLC)

As bobinas são fabricadas para cada aplicação

específica e faixas de frequência em serão utilizadas. Estas são circuitos RLC de baixo Q (fator de qualidade) [23], para que o circuito tenha resposta plana na faixa de frequência que queremos estudar, como mostra a figura 4.3.

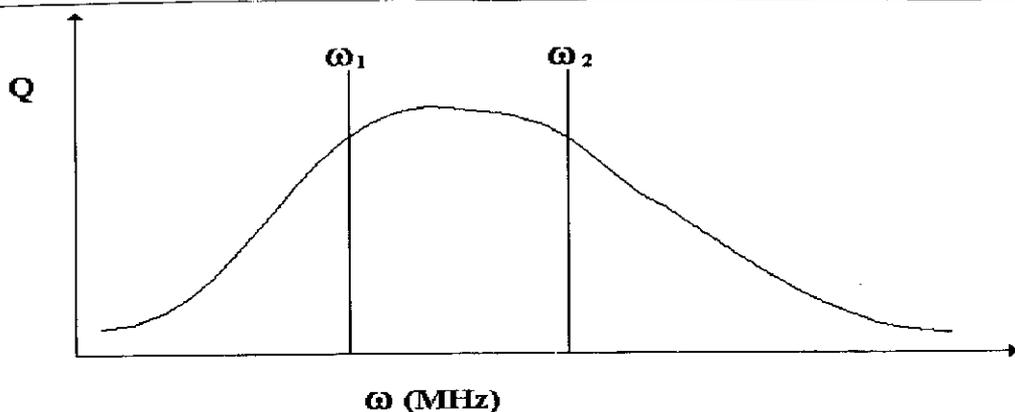


Fig 4.3- O fator de qualidade (Q) de uma bobina em função da frequência. Podemos dizer que a bobina é razoável na região entre ω_1 e ω_2 .

A resposta plana em frequência é importante para obtenção automática de espectros, sem que seja necessário otimizar o sistema para cada frequência.

Para a construção das bobinas, um fio de cobre é enrolado de modo que a separação entre as espiras seja igual ao diâmetro do próprio fio, numa haste metálica com o mesmo diâmetro do porta amostra, e uma fina placa de cobre é colada sobre a bobina, de modo que não cubra a mesma totalmente. A bobina é pintada com uma tinta condutora, e esta fará uma ligação com a placa de cobre (este circuito é uma linha de atraso). Com isso haverá uma distribuição da capacitância e da indutância do circuito, ao longo de toda a bobina, que é importante para que a bobina fique com um baixo Q.

f) Pré-Amplificador (original do espectrômetro Bruker)

Apesar da rf que enviamos à amostra ter uma amplitude de $\approx 100-200 V_{p-p}$ (pico a pico), o sinal de eco que medimos é da ordem de alguns microvolts, e portanto precisa ser amplificado antes de ser demodulado. Este aparelho amplifica o sinal que recebe da amostra.

g) Receptor (ou demodulador - original do espectrômetro Bruker)

O sinal de eco que vem da amostra é modulado pela rf que foi enviada, quando estudamos o fenômeno no referencial de laboratório. A função do receptor é demodular a onda portadora, ou seja, retirar da resposta da bobina a rf que foi enviada à amostra, para que então se possa estudar o fenômeno no referencial girante (que gira com a frequência da rf enviada).

A detecção é em quadratura e os canais de saída "u" e

"v" do receptor mostram as projeções do vetor magnetização nuclear (M_x e M_y) em dois eixos ortogonais, no referencial girante.

h) Sistema de aquisição dos dados

São dois conversores analógicos-digitais (um para cada canal de saída do receptor), modelo TR8818A com extensões de memória MM8103A e um amplificador de dois canais 6102, todos fabricados pela LeCroy. Os componentes são controlados pelo 6010 através do barramento CAMAC, e o controlador 6010 comunica-se com o micro-computador através de uma interface GPIB.

Todo este sistema tem a função de transformar o sinal, que é a voltagem induzida na bobina, que varia no tempo, em um sinal digital, e enviá-lo para o computador, onde é processado.

Em resumo, o sinal de rf é modulado com pulsos quadrados, amplificado e enviado à amostra. Esta responde, e então o sinal é amplificado e enviado ao receptor, que o demodula. O sinal é então digitalizado e enviado ao computador, onde são armazenadas: a) A integral dos canais "u" e "v" e b) A frequência da rf enviada para a amostra. Estas são as informações necessárias para a construção do espectro de RMN.

4.4 - O Controle por Computador e o sistema CAMAC

O sistema CAMAC é controlado pelo controlador de

bastidor 6010 da LeCroy, que por sua vez é controlado pelo micro-computador via uma interface GPIB. O controlador 6010 é um micro-computador que controla os conversores analógicos-digitais TR8818A (LeCroy), com extensões de memória MM8103A (LeCroy).

Com este sistema, podemos programar uma sequência de pulsos retangulares, com largura mínima de 100 ns e com qualquer posição (no tempo) que seja conveniente. Esta escolha depende da resposta da amostra. Apenas devemos procurar a configuração em que a relação sinal/ruído seja máxima.

Com o controlador podemos medir o sinal de RMN um dado número de vezes, fazendo-se uma média aritmética, o que possibilita uma melhor qualidade da medida.

Após sair do receptor, o sinal vai para o amplificador 6102 do CAMAC e depois para os digitalizadores TR8818A. Estes digitalizam o sinal e o armazenam nas memórias MM8103A. Depois de feita a média, os pontos são então enviados para o micro-computador, onde são processados.

4.5 - O Procedimento Experimental

Todas as amostras usadas neste trabalho são magnéticas na temperatura do Hélio líquido, e portanto dispensaram o uso de campo magnético externo.

Foi usada uma bobina de resposta plana entre 44-60 MHz. A configuração dos pulsos de rf foi de 100 ns de largura

para o primeiro pulso e 200 ns para o segundo, com separação de 80 μ s. A janela variou de acordo com a amostra, mas estava na faixa de 32-82 μ s.

O número de medidas de cada ponto no espectro também variou de acordo com a amostra. Para as amostras contendo Er e Dy foram feitas 5000 medidas por ponto (med/pto) nas mais concentradas (1,25%; 1,5%; 2% e 5%) e 3000 med/pto nas menos concentradas. Nas amostras com as outras terras raras, usamos somente 1000 med/pto, pois o sinal é mais forte do que nas amostras com Dy e Er.

Durante a medida de um eco, pode haver uma interferência do segundo pulso, e portanto invertemos o eco, para que esta interferência seja anulada. Para invertermos o eco, devemos mudar a fase da rf do primeiro pulso de 180°. Medimos o sinal de eco com uma fase ϕ e $\phi + 180^\circ$ [22], e subtraímos uma medida da outra. Este procedimento cancela qualquer interferência do segundo pulso e também alguma possível diferença na linha de base, como pode ser visto na figura 4.4.

Como já foi dito, o sinal de RMN é decomposto em duas componentes ortogonais ($u(t)$ e $v(t)$), que são digitalizadas e enviadas ao micro-computador. Com os sinais digitalizados, $u(t)$ e $v(t)$, podemos construir o espectro de RMN, fazendo o seguinte cálculo para cada frequência " ν " [22].

$$\text{eco } (\nu) = \sqrt{(\int u(t) dt)^2 + (\int v(t) dt)^2} \tag{4.1}$$

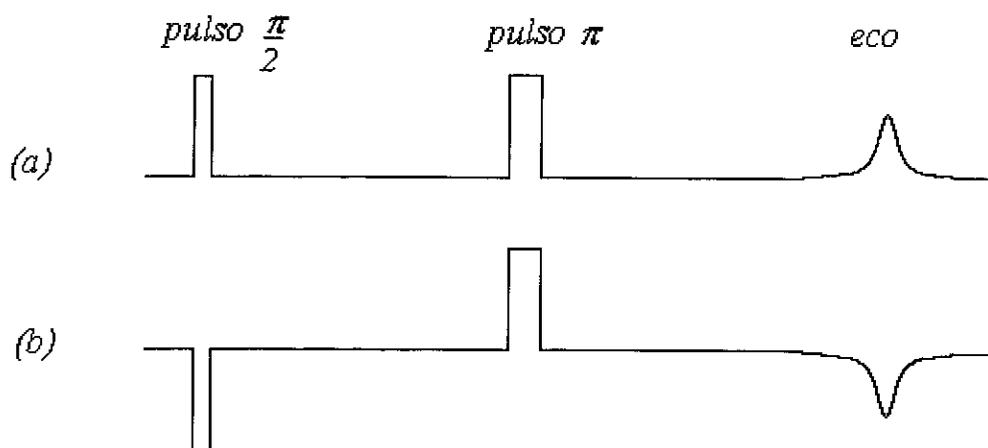


Fig 4.4- A seqüência de pulsos de Hahn, e o sinal de RMN. (a) A primeira seqüência, os pulsos estão com a mesma fase. (b) Os pulsos estão defasados de 180° .

4.6 - Análise dos Dados

O núcleo de ^{89}Y é monoisotópico, ou seja, é 100% abundante, e além disso possui spin $1/2$. Por possuir spin $1/2$, na análise dos dados por computador, podemos atribuir a cada linha do espectro de RMN uma lorentziana, que é uma curva do tipo:

$$f(\nu) = \frac{a_1 a_2}{a_2^2 + 4(a_3 - \nu)^2}; \quad (4.2)$$

onde os parâmetros a_1 , a_2 e a_3 são intensidade, largura total a meia altura (FWHM full width at half maximum) e posição do pico, respectivamente. No espectro de Y num composto $(R,Y)Fe_2$, escolhemos um modelo em que a razão das intensidades das linhas que podem aparecer é conhecida, uma vez que estas só dependem da concentração "x" de terra-rara no composto.

De acordo com o modelo, relacionamos cada uma dessas lorentzianas com os parâmetros que desejamos estudar, como o campo hiperfino transferido indireto na primeira, segunda e em alguns casos terceira camada, assim como também o campo hiperfino transferido direto, este somente da primeira camada.

Ajustando as lorentzianas às medidas experimentais, podemos determinar quais os campos hiperfinos aos quais o núcleo está submetido, e também estudar o comportamento destes com a concentração "x" e o tipo de terra-rara "R". Além disto, podemos propor modelos que determinam os valores de campo hiperfino neste sistema. Para tanto foram construídos vários programas de ajuste, nos quais o modelo já estava embutido na função do programa. Escolhemos, através destes ajustes, o modelo que melhor explicou os comportamentos dos campos observados.

As intensidades das linhas de campo hiperfino num espectro de RMN dependem de vários fatores, que podem ser: frequência, bobina, algum componente do sistema, etc. Portanto

fizemos ajustes no equipamento, para que as intensidades fossem medidas corretamente, e pudessem ser comparadas.

4.7 - O Sistema $(\text{Ce},\text{Y})\text{Fe}_2$

Na primeira parte do nosso trabalho, havíamos planejado estudar os compostos $\text{Ce}_x\text{Y}_{1-x}\text{Fe}_2$ [26]. A valência do Ce varia de +3 a +4 no metal, ao longo da série, tornando o estudo deste sistema muito interessante, principalmente em baixas concentrações de Ce, quando poderíamos estudar o comportamento do campo hiperfino no metal, em função da troca de valência do Ce.

A análise de Raio-X revelou que as amostras deste sistema possuíam duas fases, que são:

1) A fase de Laves C15. A maior parte da amostra se encontrava nesta fase;

2) Uma fase romboédrica, que é a fase do sistema YFe_3 , presente em menor quantidade.

A nossa maior dificuldade com o sistema $\text{Ce}_x\text{Y}_{1-x}\text{Fe}_2$ consiste no raio iônico do Ce^{+3} ser muito maior do que o Y^{+3} na estrutura YFe_2 . Em altas concentrações de Ce, este problema desaparece porque o Ce torna-se aproximadamente tetravalente, ficando assim com um raio iônico menor e encaixando-se perfeitamente na estrutura desejada.

Foi feita uma análise térmica diferencial (DTA), numa amostra com $x = 0,02$, e esta revelou que realmente havia duas

fases presentes na amostra, como já havia sido determinado com o estudo de Raio-X, e que seria necessário fazer um tratamento térmico a temperatura de 1100°C durante cerca de um mês, para que a amostra ficasse com a estrutura desejada.

Foram feitas amostras em várias concentrações ($x = 0,005; 0,01; 0,02; 0,03; 0,05; 0,1$ e $0,4$) e vários tratamentos térmicos, tentando a homogeneização das amostras, mas não obtivemos sucesso. A análise com DTA revelou que a temperatura ideal seria de aproximadamente 1100°C, mas nós já havíamos feito vários tratamentos térmicos, inclusive à esta temperatura, e conseguimos um melhor resultado em 1050°C, sem no entanto conseguir que a amostra apresentasse somente uma estrutura. Em outros trabalhos, estas amostras foram fabricadas usando uma técnica de tratamento térmico sob pressão [27] [28] [29] [30].

Concluimos que, com as condições que dispomos atualmente no laboratório, seria muito difícil obter amostras com baixas concentrações de Ce, contendo somente uma fase.

CAPÍTULO - 5

RESULTADOS

5.1 - Os Espectros de RMN

Foram medidos espectros de RMN do sistema $R_x Y_{1-x} Fe_2$, onde $R = Dy$ ($x = 0,005; 0,0075; 0,01; 0,0125; 0,015$ e $0,02$), $R = Gd$ ($x = 0,02; 0,05$ e $0,1$), $R = Er$ ($x = 0,02$ e $0,05$) e $R = Ho, Tm$ e Tb ($x = 0,02$). Todos os espectros foram feitos à temperatura de 4,2 K.

A figura 5.1 mostra o espectro do YFe_2 , que apresenta uma linha simétrica em torno de $(45,95 \pm 0,01)$ MHz, e foi ajustado com apenas uma lorentziana.

Os espectros das amostras $R_x Y_{1-x} Fe_2$ foram ajustados com diversas lorentzianas. No ajuste, a intensidade (área) de cada lorentziana foi imposta como sendo proporcional à probabilidade de uma determinada configuração de ocupação do metal terra rara na amostra, equação 3.20.

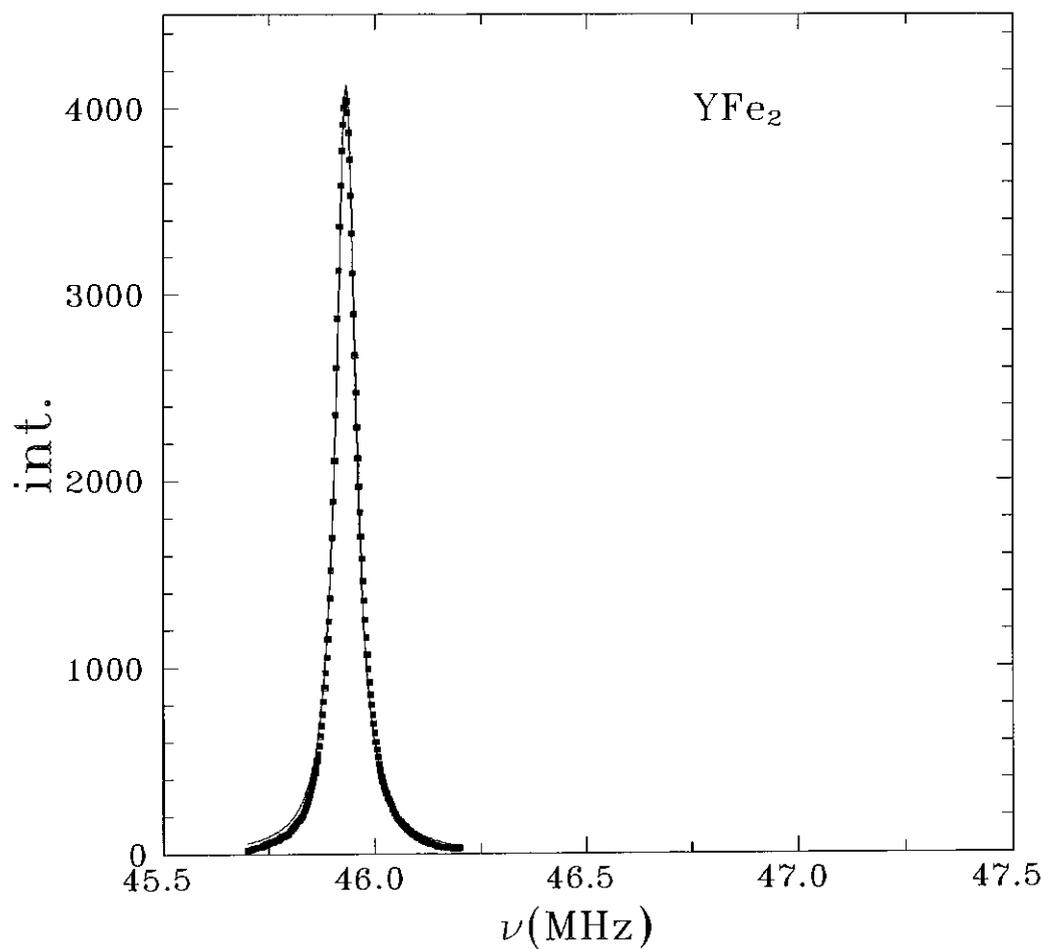


Fig. 5.1- Espectro de RMN da amostra YFe_2 a 4.2 K. A ordenada é a integral do sinal de RMN, em unidades arbitrárias, e a abscissa é a frequência de medida. Os pontos são os dados experimentais e a linha é o ajuste feito por computador, segundo modelo descrito no capítulo 4.

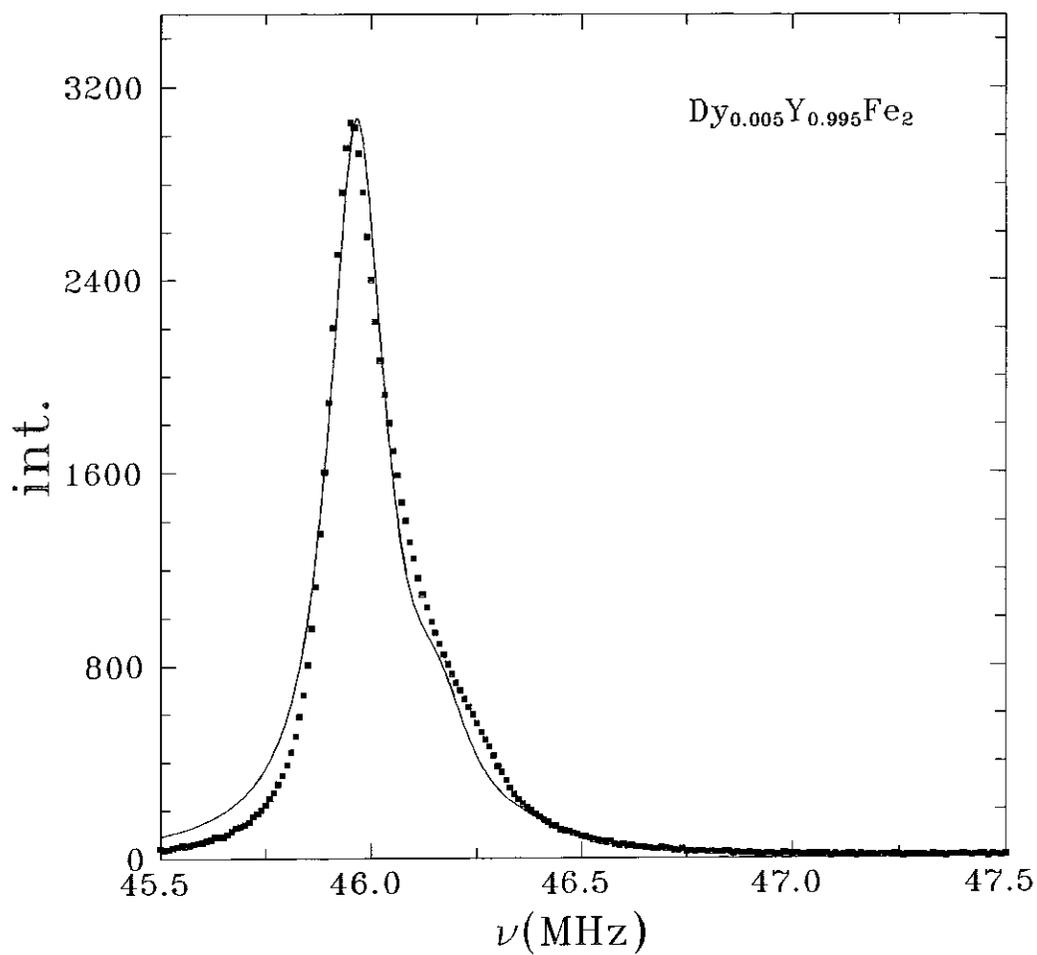


Fig. 5.2- Espectro de RMN da amostra $Dy_{0.005}Y_{0.995}Fe_2$ a 4.2 K. A ordenada é a integral do sinal de RMN, em unidades arbitrárias, e a abscissa é a frequência de medida. Os pontos são os dados experimentais e a linha é o ajuste feito por computador, segundo modelo descrito no capítulo 4.

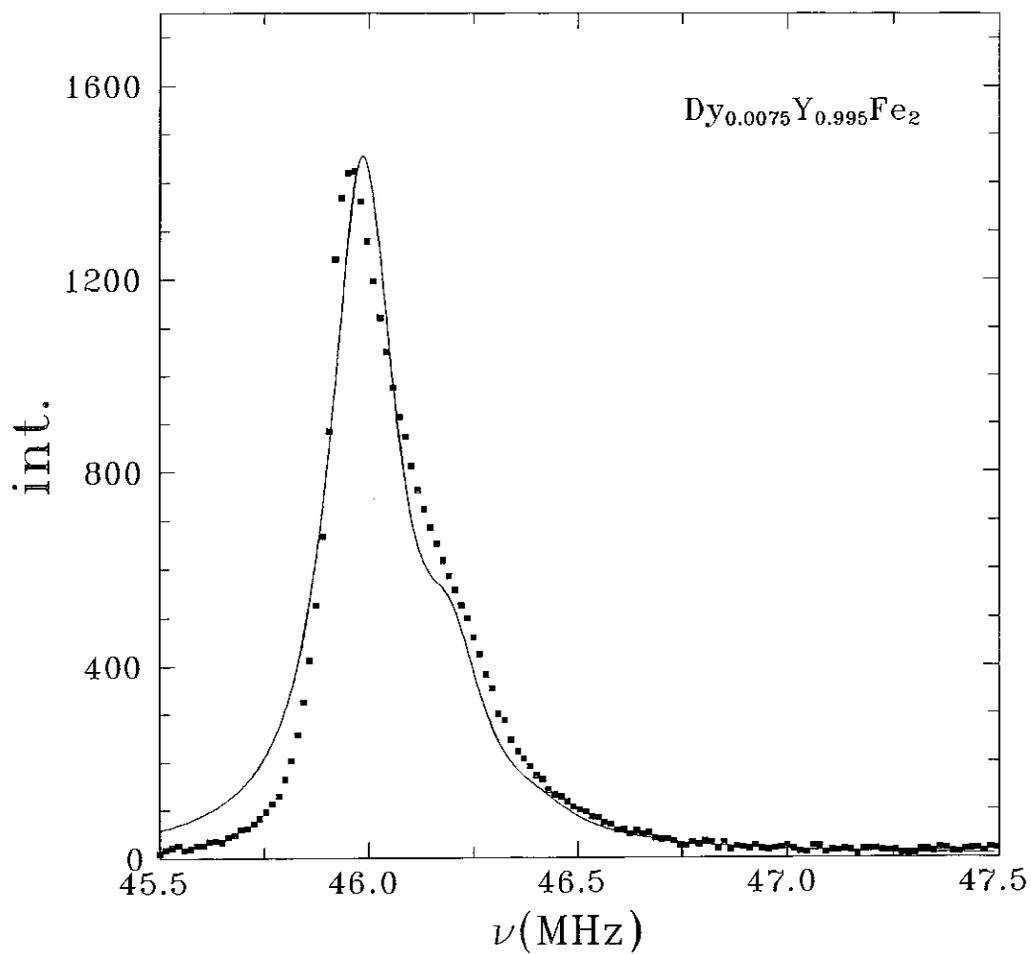


Fig. 5.3- Espectro de RMN da amostra $Dy_{0.0075}Y_{0.9925}Fe_2$ a 4.2 K. A ordenada é a integral do sinal de RMN, em unidades arbitrárias, e a abscissa é a frequência de medida. Os pontos são os dados experimentais e a linha é o ajuste feito por computador, segundo modelo descrito no capítulo 4.

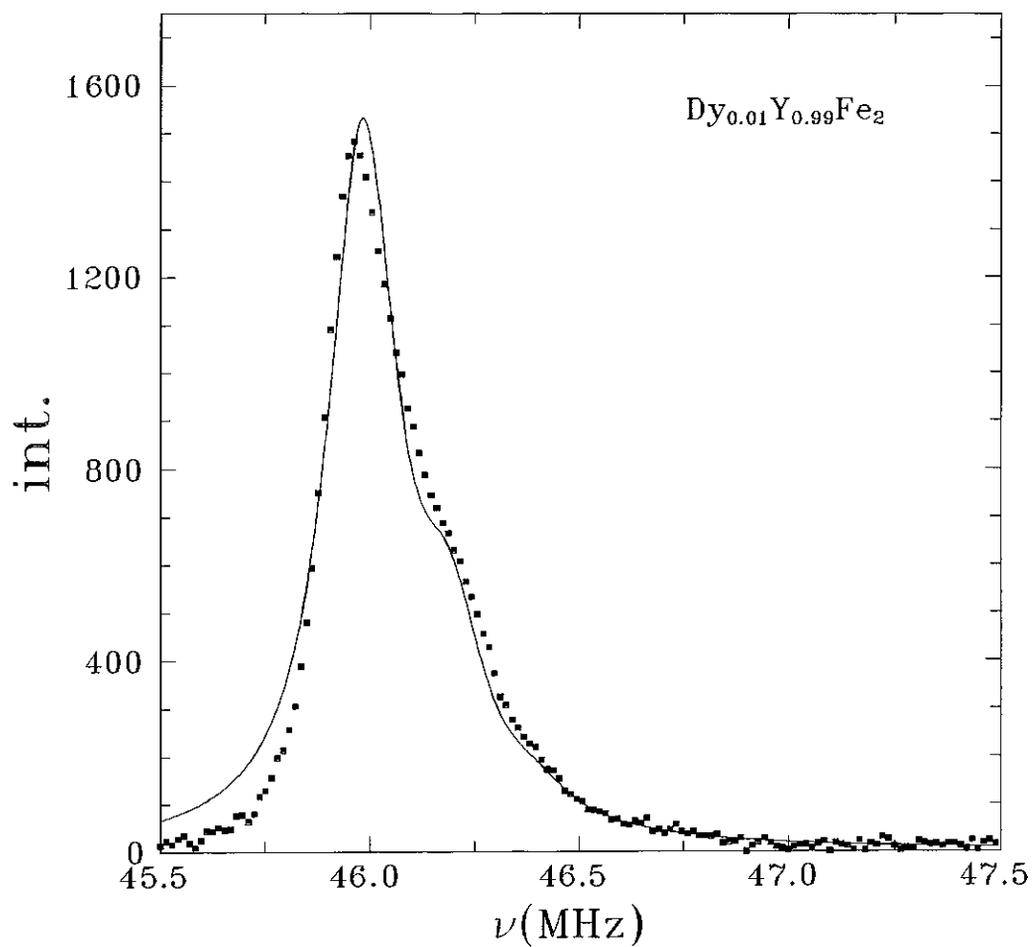


Fig. 5.4- Espectro de RMN da amostra $\text{Dy}_{0.01}\text{Y}_{0.99}\text{Fe}_2$ a 4.2 K. A ordenada é a integral do sinal de RMN, em unidades arbitrárias, a abscissa é a frequência de medida. Os pontos são os dados experimentais e a linha é o ajuste feito por computador, segundo modelo descrito no capítulo 4.

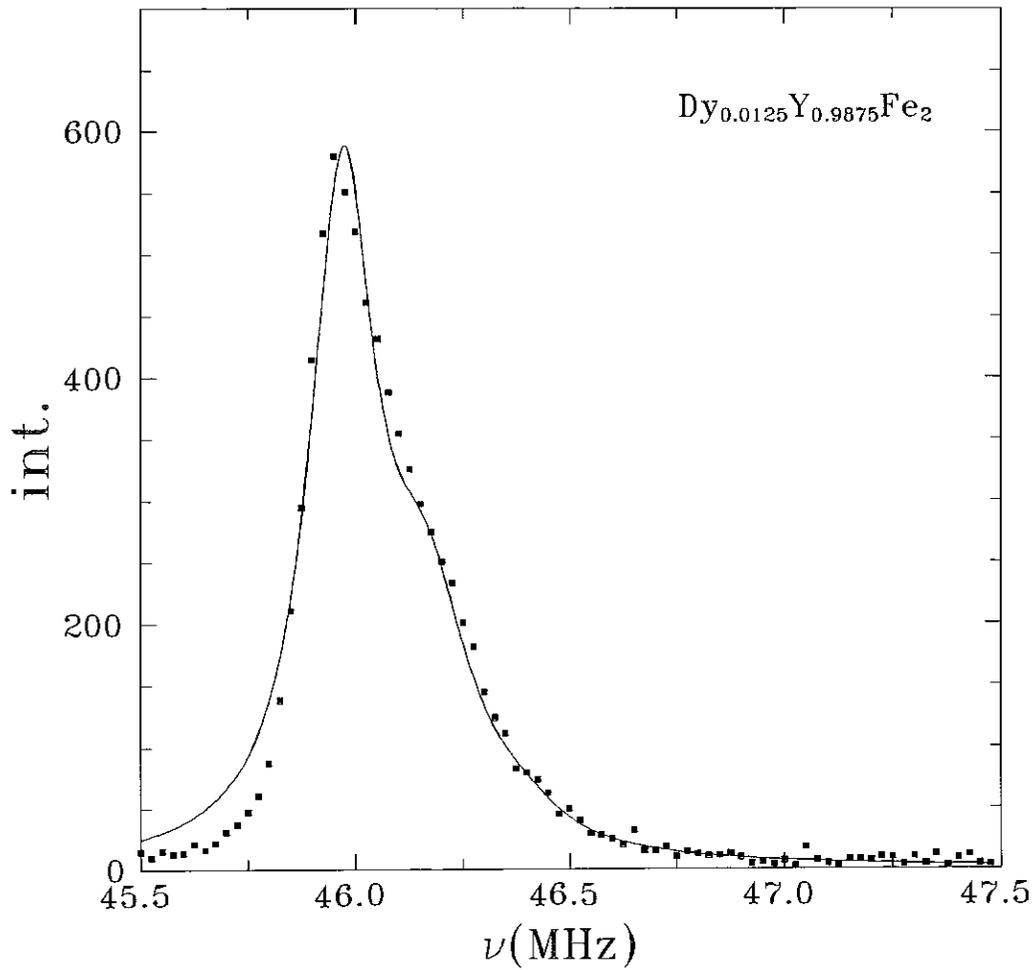


Fig. 5.5- Espectro de RMN da amostra $Dy_{0.0125}Y_{0.9875}Fe_2$ a 4.2 K. A ordenada é a integral do sinal de RMN, em unidades arbitrárias, e a abscissa é a frequência de medida. Os pontos são os dados experimentais e a linha é o ajuste feito por computador, segundo modelo descrito no capítulo 4.

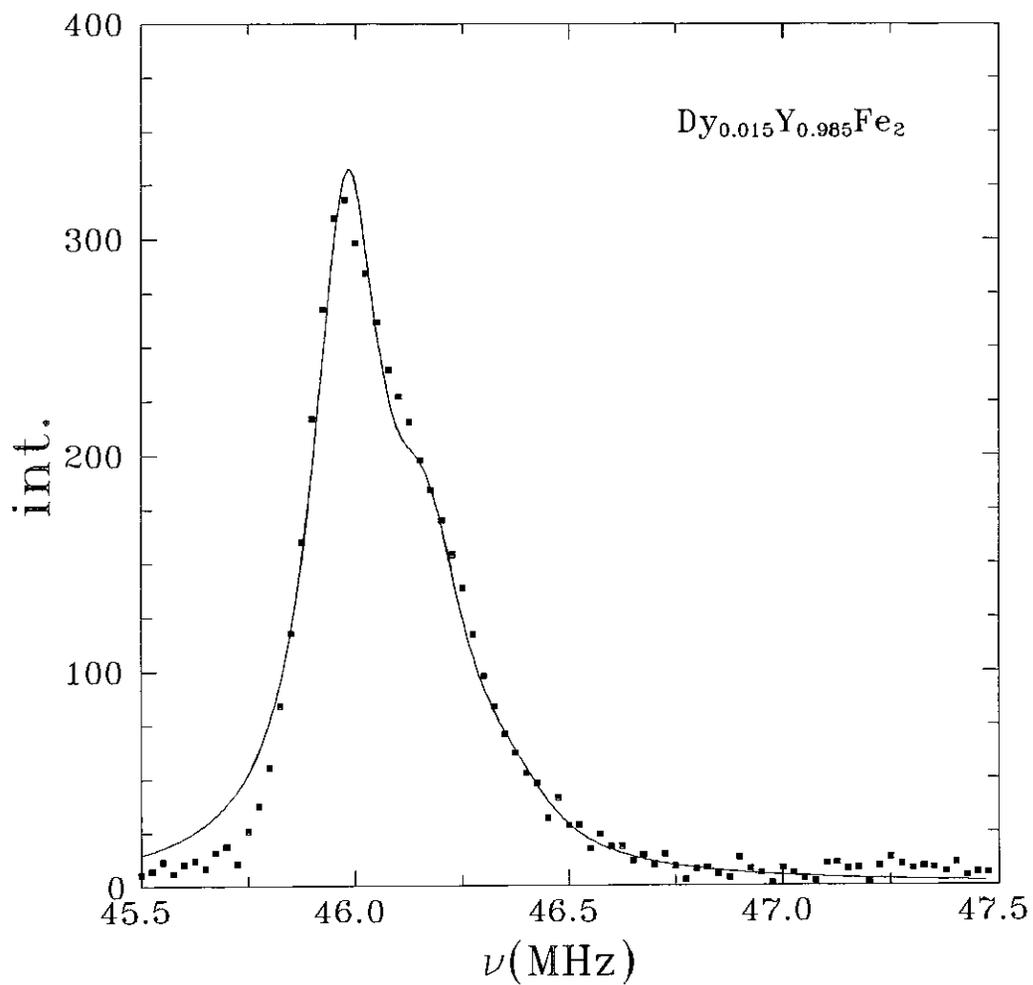


Fig. 5.6- Espectro de RMN da amostra $Dy_{0.015}Y_{0.985}Fe_2$ a 4.2 K. A ordenada é a integral do sinal de RMN, em unidades arbitrárias, e a abscissa é a frequência de medida. Os pontos são os dados experimentais e a linha é o ajuste feito por computador, segundo modelo descrito no capítulo 4.

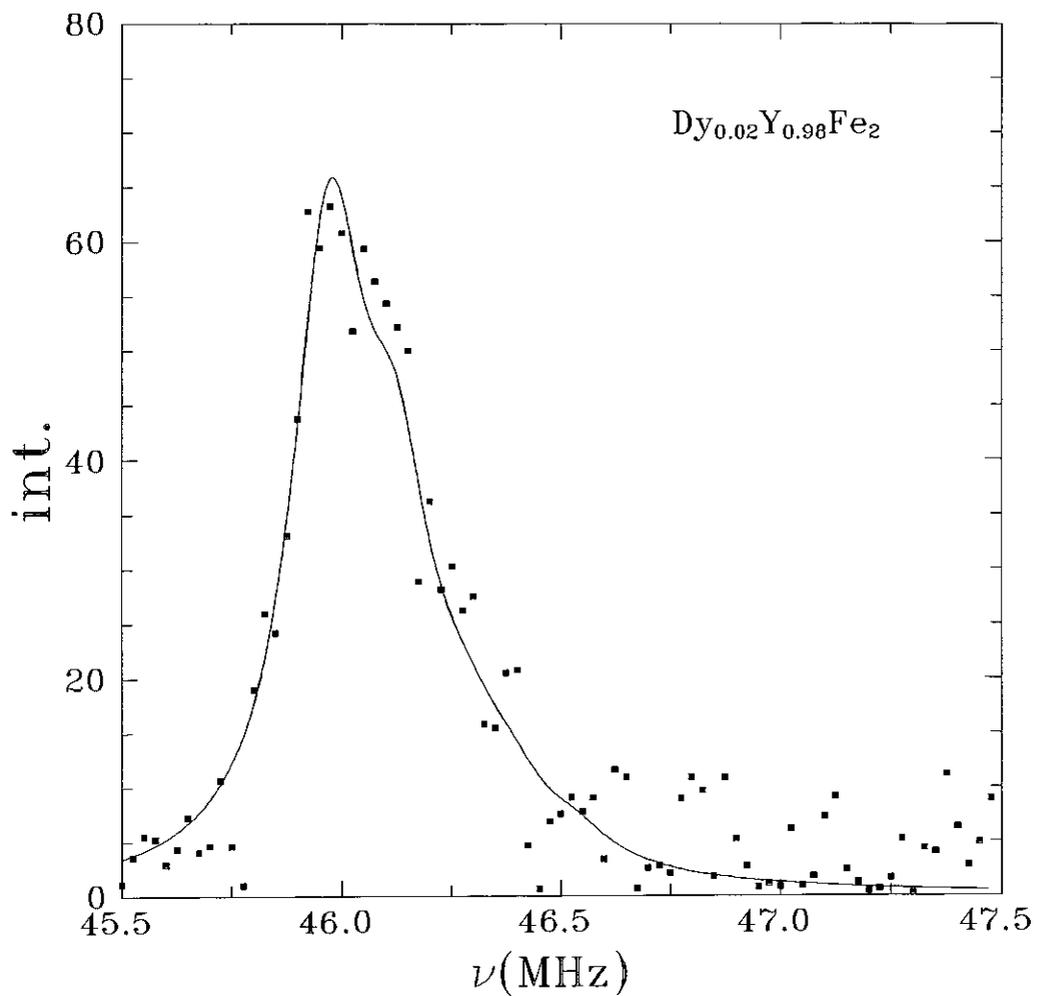


Fig. 5.7- Espectro de RMN da amostra $Dy_{0.02}Y_{0.98}Fe_2$ a 4.2 K. A ordenada é a integral do sinal de RMN, em unidades arbitrárias, e a abscissa é a frequência de medida. Os pontos são os dados experimentais e a linha é o ajuste feito por computador, segundo modelo descrito no capítulo 4.

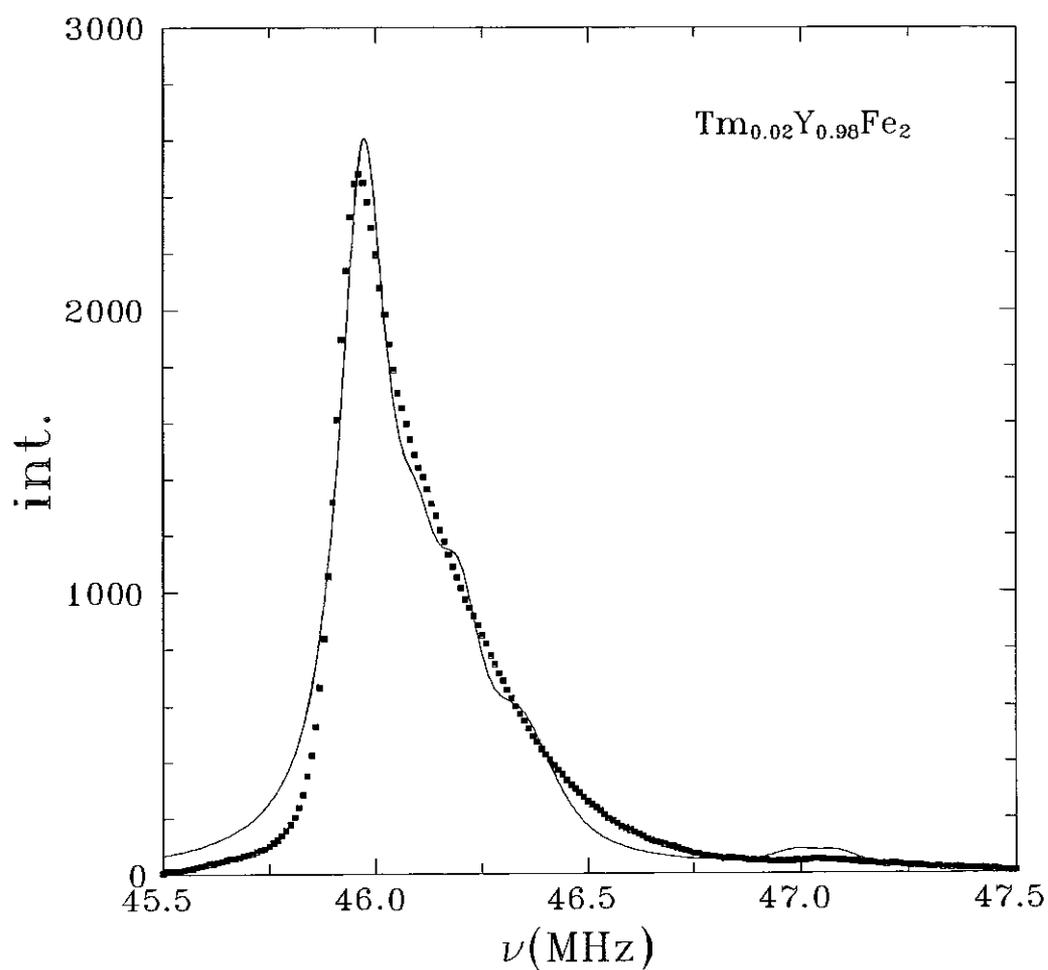


Fig. 5.8- Espectro de RMN da amostra $Tm_{0.02}Y_{0.98}Fe_2$ a 4.2 K. A ordenada é a integral do sinal de RMN, em unidades arbitrárias, e a abscissa é a frequência de medida. Os pontos são os dados experimentais e a linha é o ajuste feito por computador, segundo modelo descrito no capítulo 4.

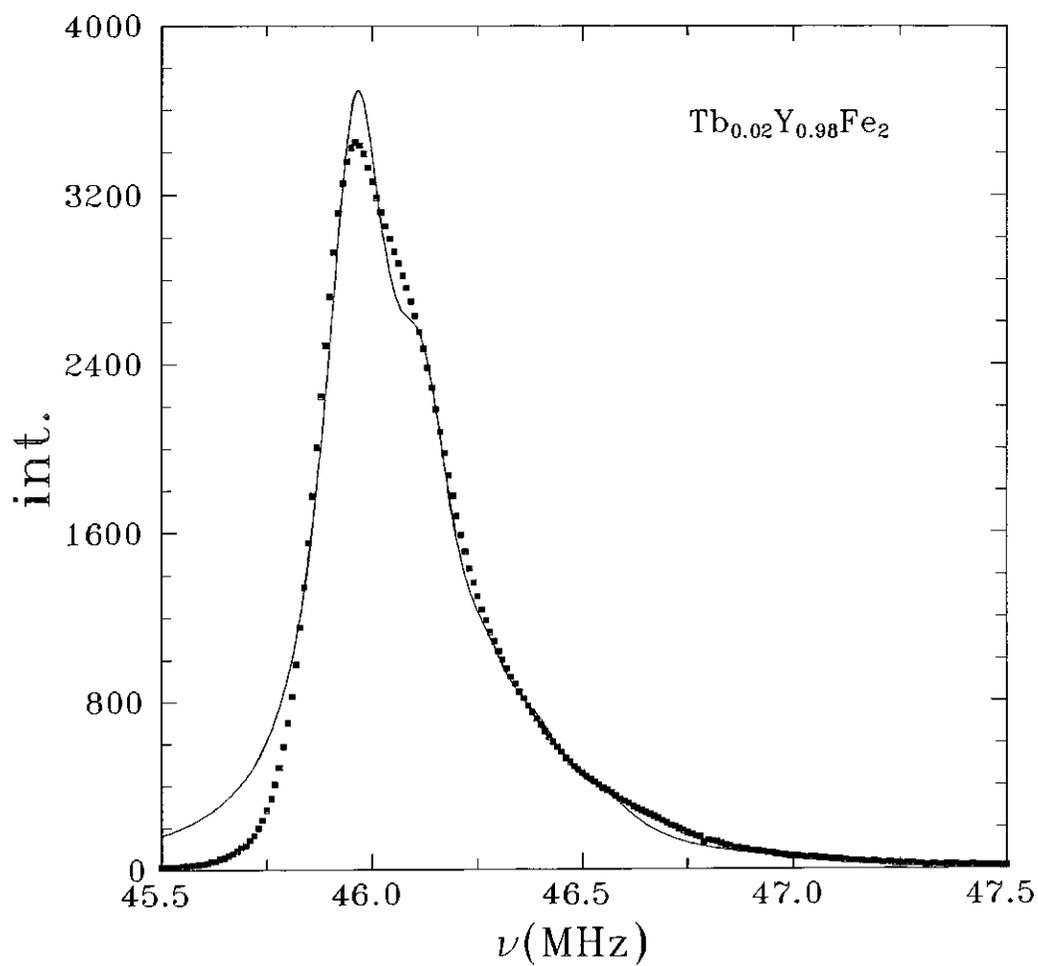


Fig. 5.9- Espectro de RMN da amostra $Tb_{0.02}Y_{0.98}Fe_2$ a 4.2 K. A ordenada é a integral do sinal de RMN, em unidades arbitrárias, e a abscissa é a frequência de medida. Os pontos são os dados experimentais e a linha é o ajuste feito por computador, segundo modelo descrito no capítulo 4.

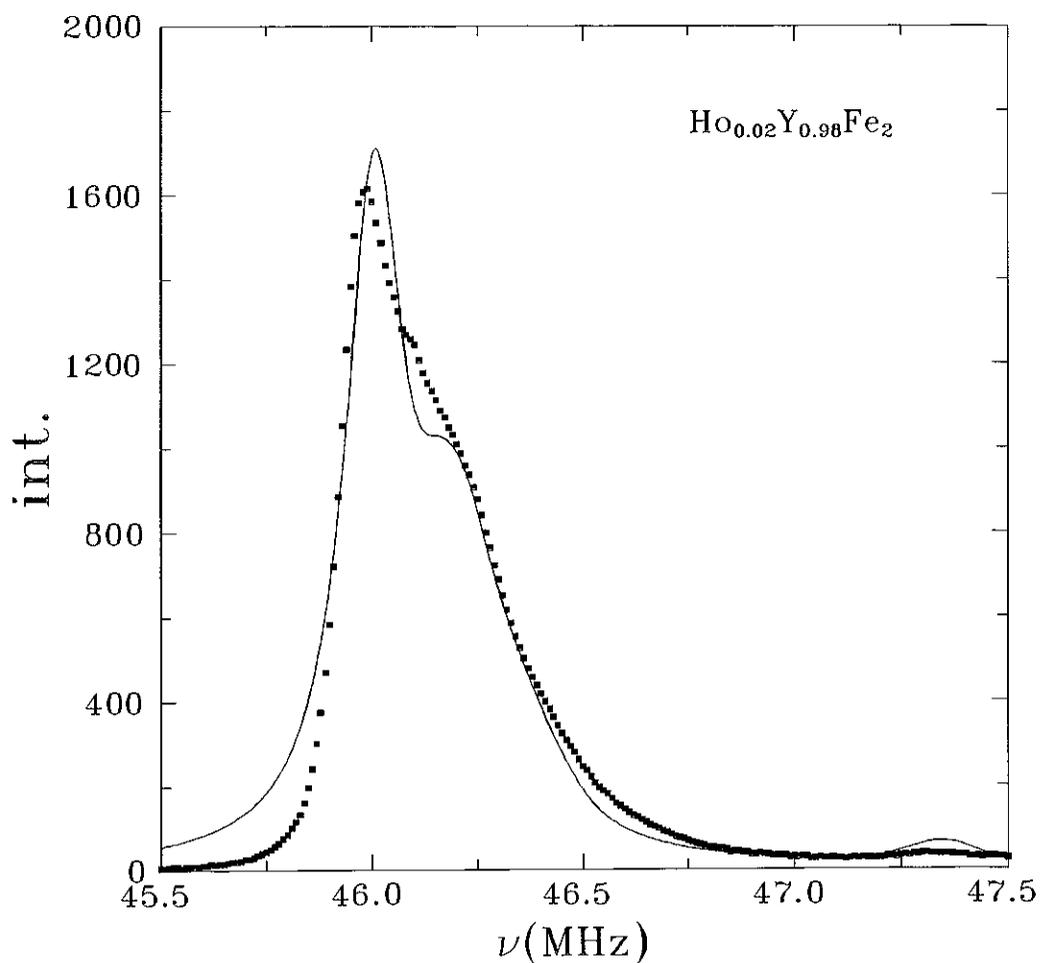


Fig. 5.10- Espectro de RMN da amostra $\text{Ho}_{0.02}\text{Y}_{0.98}\text{Fe}_2$ a 4.2 K. A ordenada é a integral do sinal de RMN, em unidades arbitrárias, e a abscissa é a frequência de medida. Os pontos são os dados experimentais e a linha é o ajuste feito por computador, segundo modelo descrito no capítulo 4.

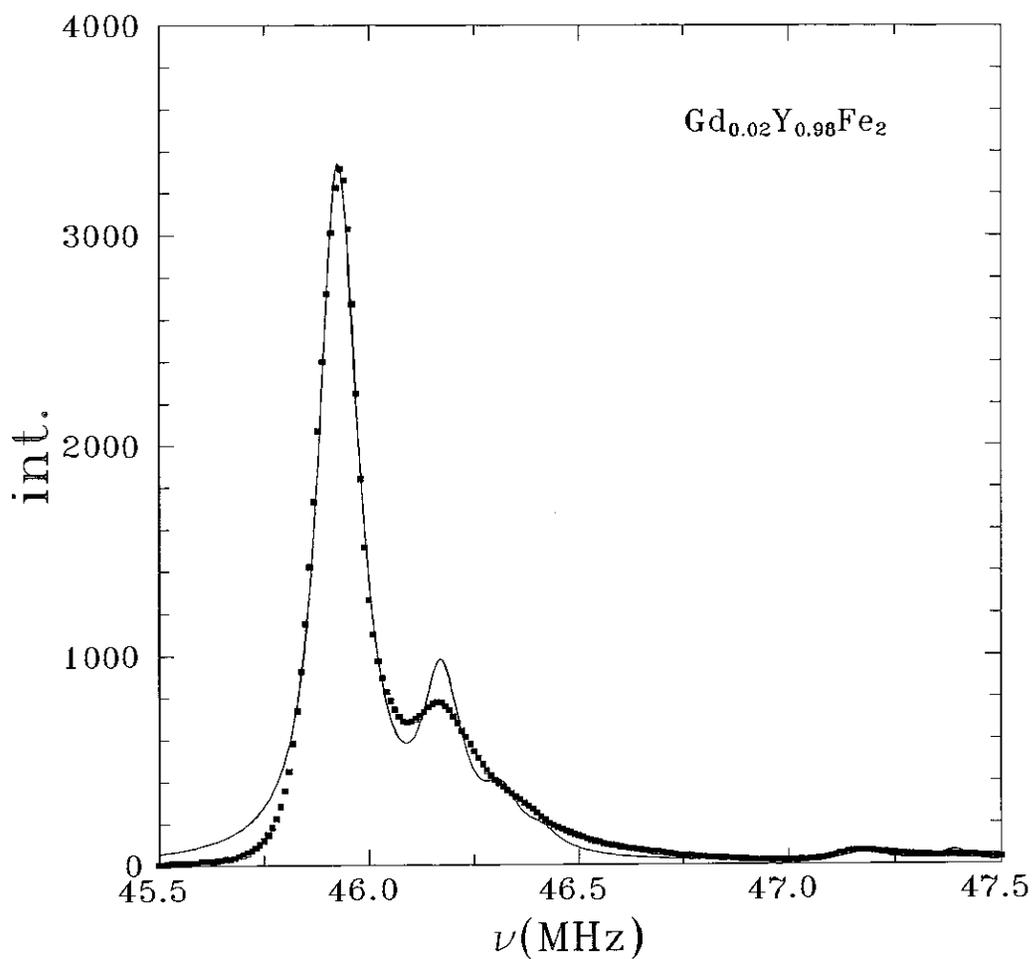


Fig. 5.11- Espectro de RMN da amostra $Gd_{0.02}Y_{0.98}Fe_2$ a 4.2 K. A ordenada é a integral do sinal de RMN, em unidades arbitrárias, e a abscissa é a frequência de medida. Os pontos são os dados experimentais e a linha é o ajuste feito por computador, segundo modelo descrito no capítulo 4.

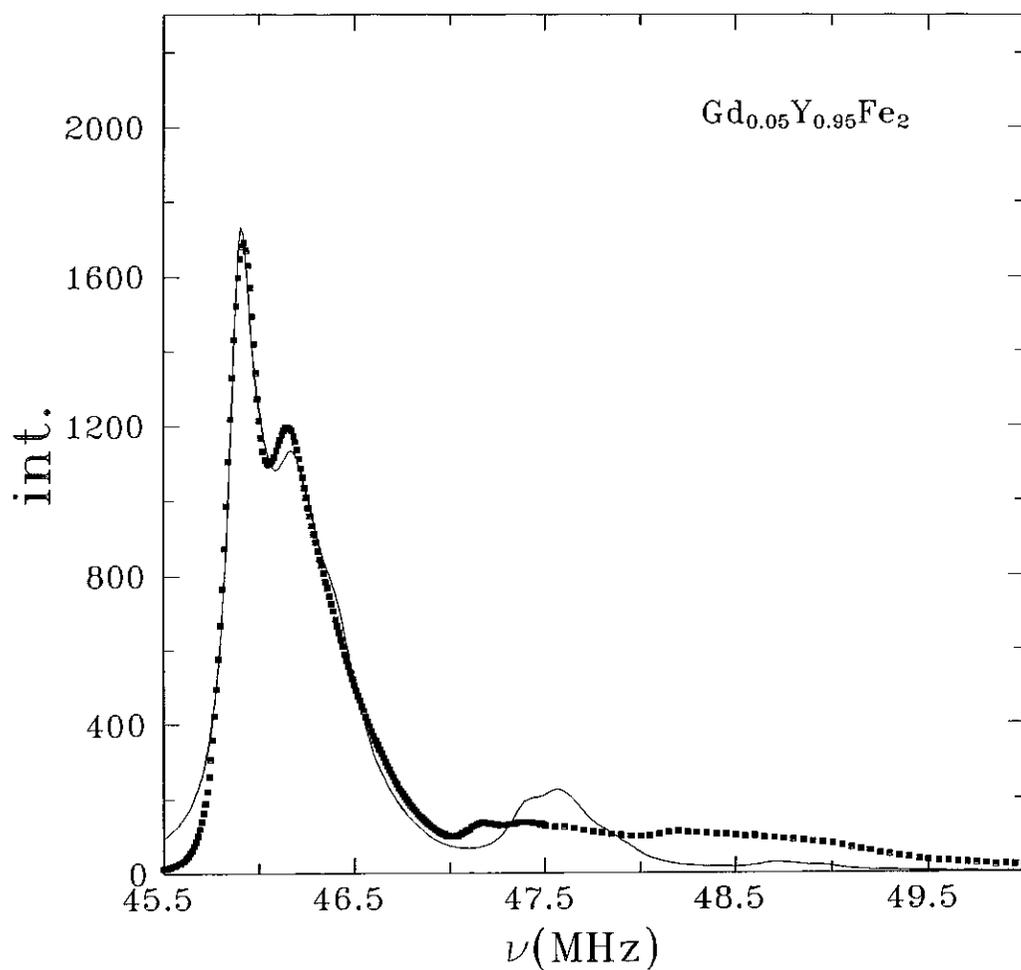


Fig. 5.12- Espectro de RMN da amostra $Gd_{0.05}Y_{0.95}Fe_2$ a 4.2 K. A ordenada é a integral do sinal de RMN, em unidades arbitrárias, e a abscissa é a frequência de medida. Os pontos são os dados experimentais e a linha é o ajuste feito por computador, segundo modelo descrito no capítulo 4.

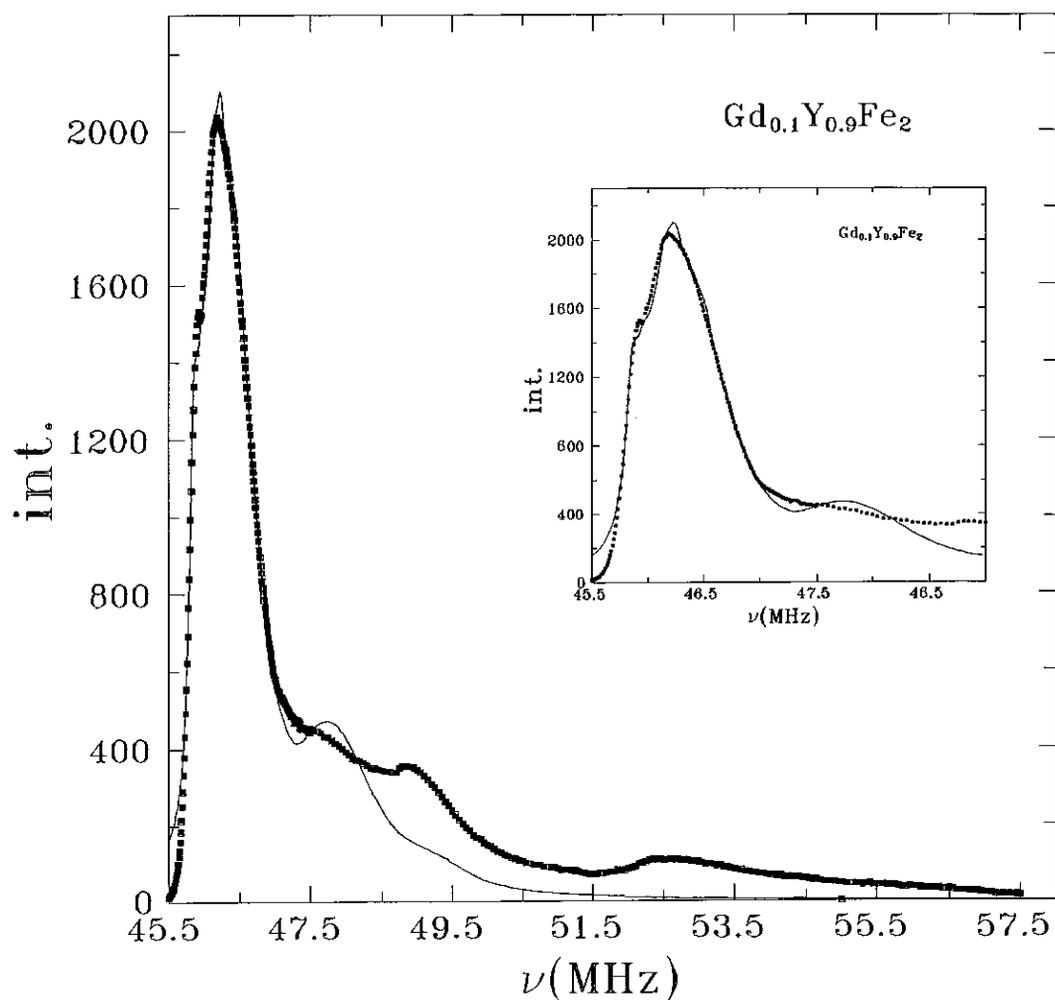


Fig. 5.13- Espectro de RMN da amostra $Gd_{0.1}Y_{0.9}Fe_2$ a 4.2 K. A ordenada é a integral do sinal de RMN, em unidades arbitrárias, e a abscissa é a frequência de medida. Os pontos são os dados experimentais e a linha é o ajuste feito por computador, segundo modelo descrito no capítulo 4.

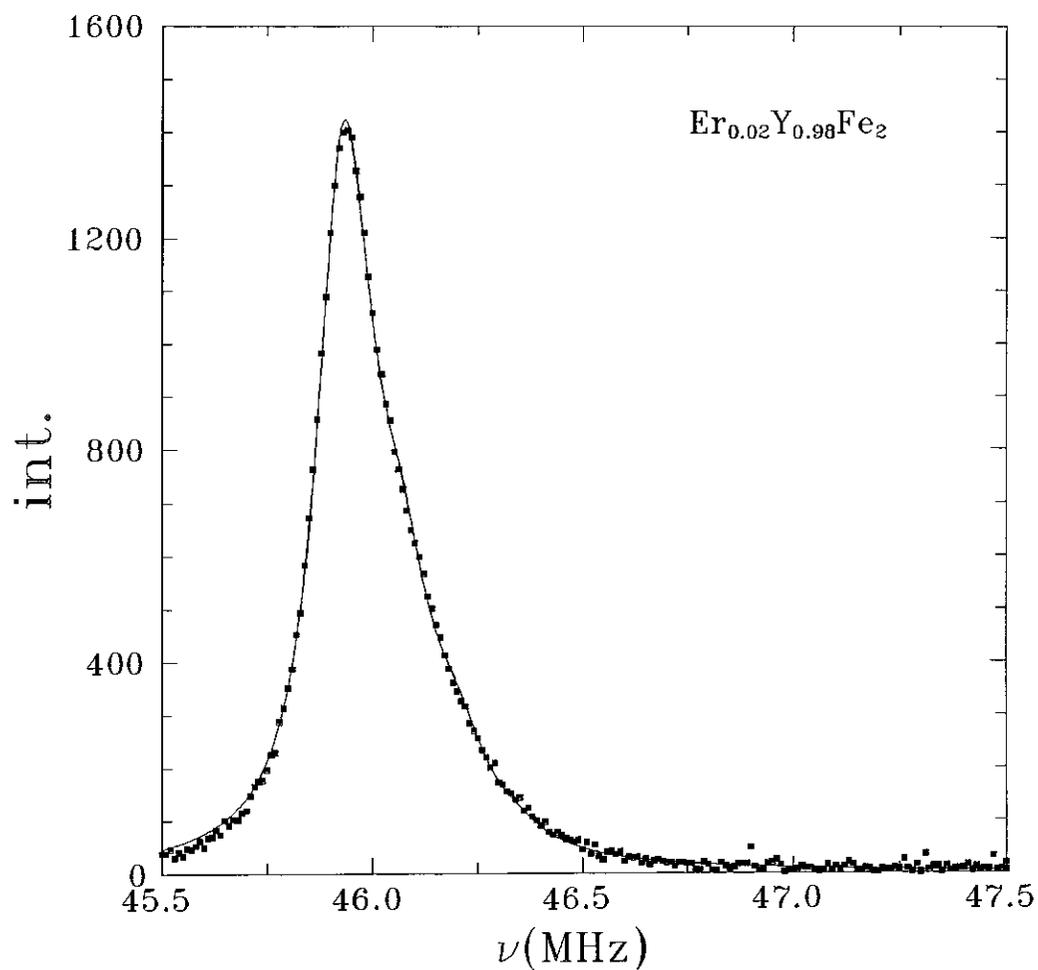


Fig. 5.14- Espectro de RMN da amostra $\text{Er}_{0.02}\text{Y}_{0.98}\text{Fe}_2$ a 4.2 K. A ordenada é a integral do sinal de RMN, em unidades arbitrárias, e a abscissa é a frequência de medida. Os pontos são os dados experimentais e a linha é o ajuste feito por computador, segundo modelo descrito no capítulo 4.

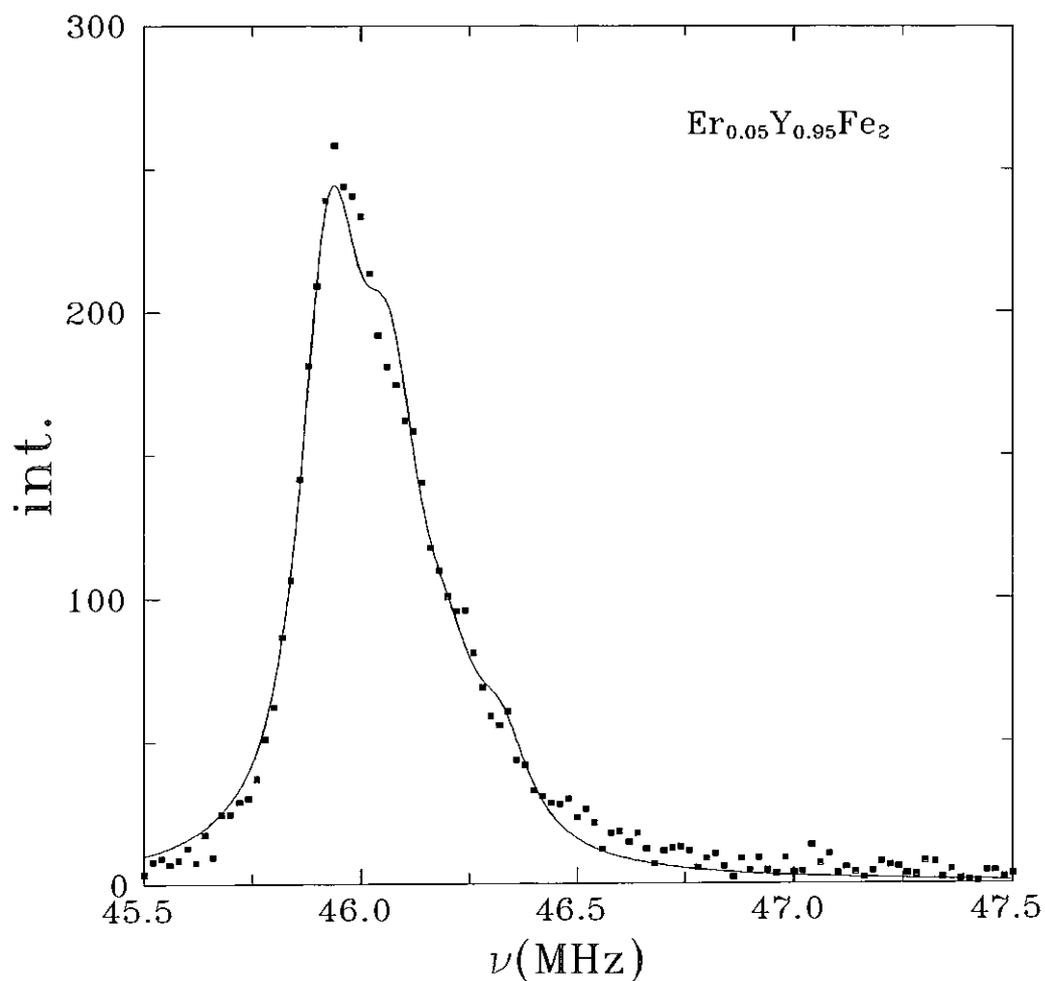


Fig. 5.15- Espectro de RMN da amostra $\text{Er}_{0.05}\text{Y}_{0.95}\text{Fe}_2$ a 4.2 K. A ordenada é a integral do sinal de RMN, em unidades arbitrárias, e a abscissa é a frequência de medida. Os pontos são os dados experimentais e a linha é o ajuste feito por computador, segundo modelo descrito no capítulo 4.

5.2 - Interpretação dos Dados

Nos espectros com concentrações menores ou iguais a 2% ($x = 0,02$), os ajustes foram feitos utilizando nove lorentzianas. Os parâmetros de ajuste foram: a posição da linha com configuração $\{0,0,0\}$, a largura e a área desta mesma linha, o campo hiperfino transferido indireto na primeira, segunda e terceira camadas e o campo hiperfino transferido direto somente das impurezas na primeira camada.

Nos espectros das amostras $Dy_x Y_{1-x} Fe_2$, observamos uma queda do sinal de RMN com o aumento da concentração de Dy. Cada espectro destas amostras levou mais de cinco horas para ser feito, sendo que as últimas ($x = 0,015$; $0,02$) levaram aproximadamente dez horas. Os ajustes podem ser considerados muito bons nestas amostras, como pode ser observado nas figuras 5.2 a 5.7.

Nas demais terras raras, com exceção do Er, os espectros foram medidos com mais facilidade. Alguns espectros, no entanto, não puderam ser bem ajustados com o modelo empregado. Este é o caso dos espectros do Ho e do Gd ($x=0,05$ e $0,1$) que podem ser observado nas figuras 5.10, 5.12 e 5.13.

Nas concentrações maiores do que 2%, foram usadas um número maior de lorentzianas. Para $x = 0,05$ (Gd e Er) foram feitos ajustes com 24 lorentzianas e para $x = 0,1$ (Gd) foi usado um ajuste com 45 lorentzianas.

Na figura 5.16, observa-se um ajuste na amostra

$Gd_{0.05}Y_{0.95}Fe_2$. Neste ajuste, em particular, foram usadas duas larguras de lorentzianas, uma para as linhas cujas configurações não contém Gd na primeira camada, e outra largura para as linhas cujas configurações contém Gd na primeira camada.

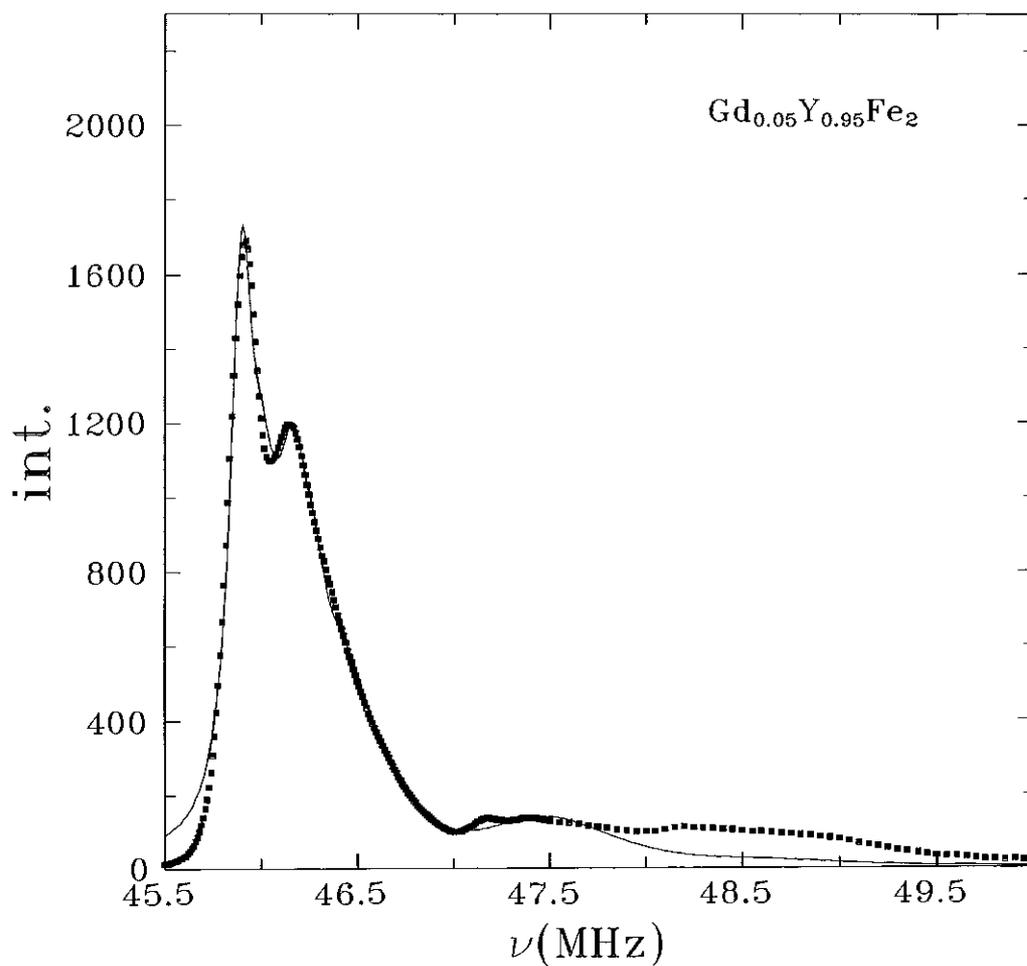


Fig. 5.16- Espectro de RMN da amostra $Gd_{0.05}Y_{0.95}Fe_2$ a 4.2 K. A ordenada é a integral do sinal de RMN, em unidades arbitrárias, e a abscissa é a frequência de medida. Os pontos são os dados experimentais e a linha é o ajuste feito por computador, segundo modelo descrito no capítulo 4. Neste ajuste foi permitido que as linhas, cujas configurações contivessem um ou mais vizinhos na primeira camada de Gd, pudessem ter uma largura maior.

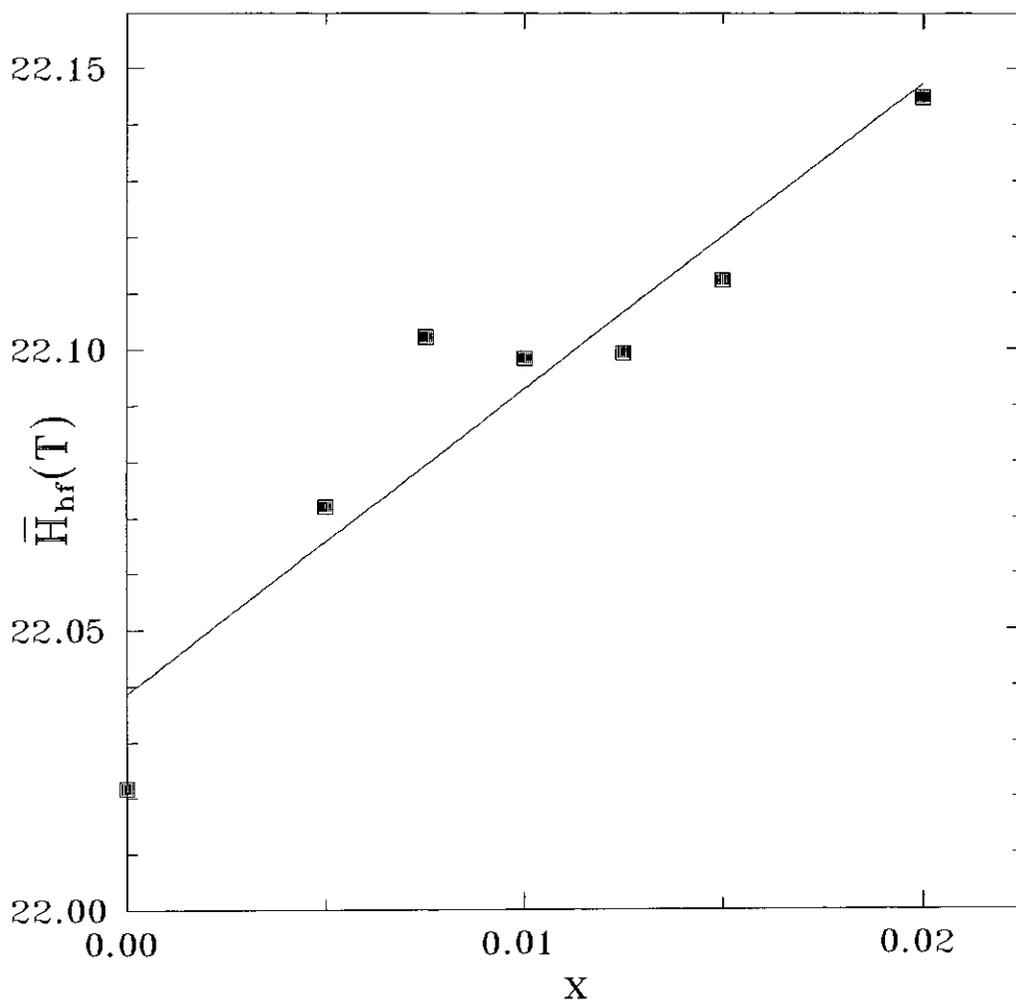


Fig 5.17- Campo hiperfino médio das amostras de $Dy_xY_{1-x}Fe_2$, dado pelo baricentro dos espectros de RMN, versus a concentração de Dy (x).

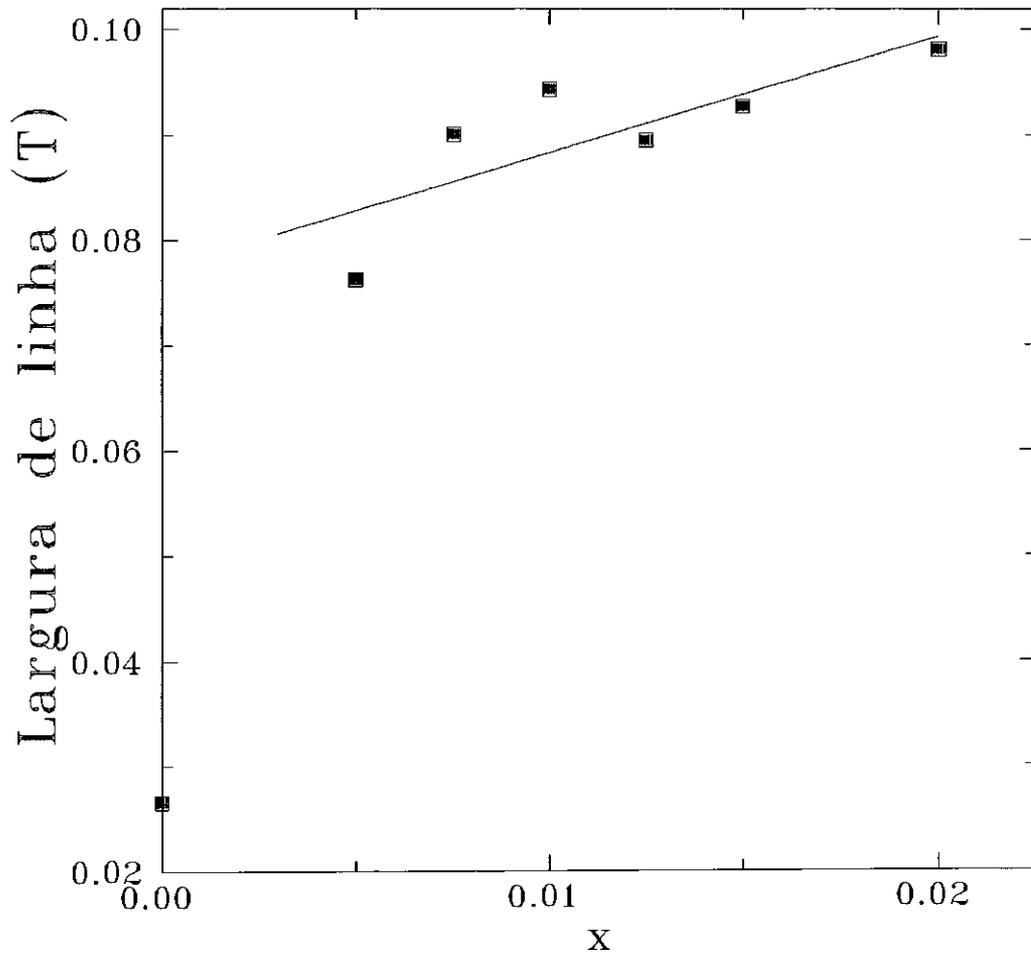


Fig 5.18- Largura de cada lorentziana ajustada nos espectros das amostras de $Dy_xY_{1-x}Fe_2$ versus concentração de Dy (x). A linha é somente um guia para os olhos.

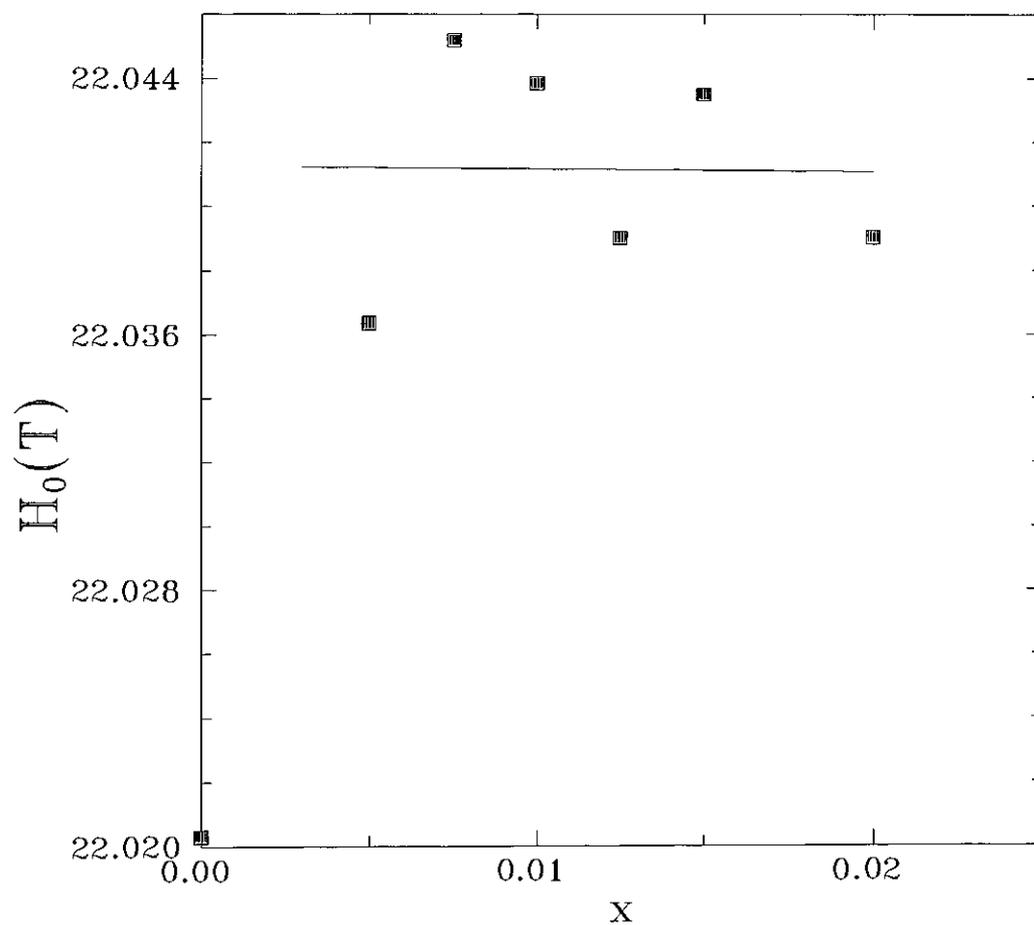


Fig 5.19- Campo hiperfino correspondente à configuração $\{0,0,0\}$ das amostras de $Dy_xY_{1-x}Fe_2$, versus concentração de Dy (x). A linha é somente um guia para os olhos.

Ajustando somente uma lorentziana em um espectro, a posição desta é o baricentro do mesmo. Na figura 5.17 observa-se a variação de posição do baricentro dos espectros de RMN das amostras $Dy_x Y_{1-x} Fe_2$ versus a concentração de Dy. Ainda nas amostras contendo Dy, podemos observar o alargamento das linhas dos espectros com x (figura 5.18), e a posição da linha de configuração $\{0,0,0\}$ versus x (figura 5.19). Nas amostras com 1% e 2% de Dy, foi encontrada uma linha em 46,65 MHz, que corresponde à ressonância do ^{57}Fe à temperatura de 4,2 K. Esta linha foi retirada dos espectros.

Os parâmetros obtidos dos ajustes dos espectros de RMN, estão apresentados na tabela 5.1. Estes parâmetros são: campo hiperfino transferido indireto na primeira camada (h_{ind}^1), segunda (h_{ind}^2), terceira (h_{ind}^3) e campo hiperfino transferido direto (H_{dir}). Os valores foram transformados de MHz para Tesla (T), tomando o valor de $2\pi/\gamma = 0,47941$ T/MHz do ^{89}Y [31].

R	x(%)	h_{ind}^1 (T)	h_{ind}^2 (T)	h_{ind}^3 (T)	H_{dir} (T)
Tb	2	0,0349	0,0401	0,0703	
Ho	2	0,0242	0,0530	0,0744	0,4058
Tm	2	0,0309	0,0533	0,0598	0,2412
Gd	2	0,0314	0,0587	0,0170	0,3977
Gd	5	0,0423	0,0677	0,0425	0,3439
Gd	10	0,0190	0,0785	0,0523	0,6231
Er	2	0,0215	0,0346	0,0284	
Er	5	0,0327	0,0328	0,0158	
Dy	0,5	0,0142	0,0525	0,0839	
Dy	0,75	0,0171	0,0508	0,1016	
Dy	1	0,0183	0,0491	0,0983	
Dy	1,25	0,0209	0,0507	0,0761	
Dy	1,5	0,0194	0,0474	0,0763	
Dy	2	0,0326	0,0367	0,0735	

Tab. 5.1- Os campos hiperfinos transferidos direto (H_{dir}) e indireto ($H_{ind} = 6h_{ind}^1 + 2h_{ind}^2 + h_{ind}^3$), na primeira, segunda e terceira camada, respectivamente, de acordo com a terra rara e sua concentração na amostra.

Da análise dos espectros com 2% das diversas terras raras, podemos concluir, que o efeito causado por uma terra rara R na camada w é de acrescentar ΔH_w (MHz) ao campo hiperfino transferido, como podemos ver na tabela 5.2.

R	ΔH_1 (T)	ΔH_2 (T)	ΔH_3 (T)
Tm	0.204	0.126	0.079
Er	0.126	0.067	0.026
Ho	0.247	0.141	0.110
Dy	0.140	0.118	0.100
Tb	0.223	0.094	0.084
Gd	0.183	0.112	0.012

Tab. 5.2- A contribuição, ao campo hiperfino transferido no ^{89}Y , de uma terra rara na camada w.

Nas amostras contendo Dy, foi encontrada uma pequena impureza de YFe_3 , que não foi detectada na análise de Raios-X. Como as medidas de Dy são difíceis de serem realizadas, pois a adição de Dy ao composto fixa as paredes de domínios, as impurezas que normalmente não seriam vistas num espectro de RMN, foram detectadas, como pode ser visto na figura 5.20.

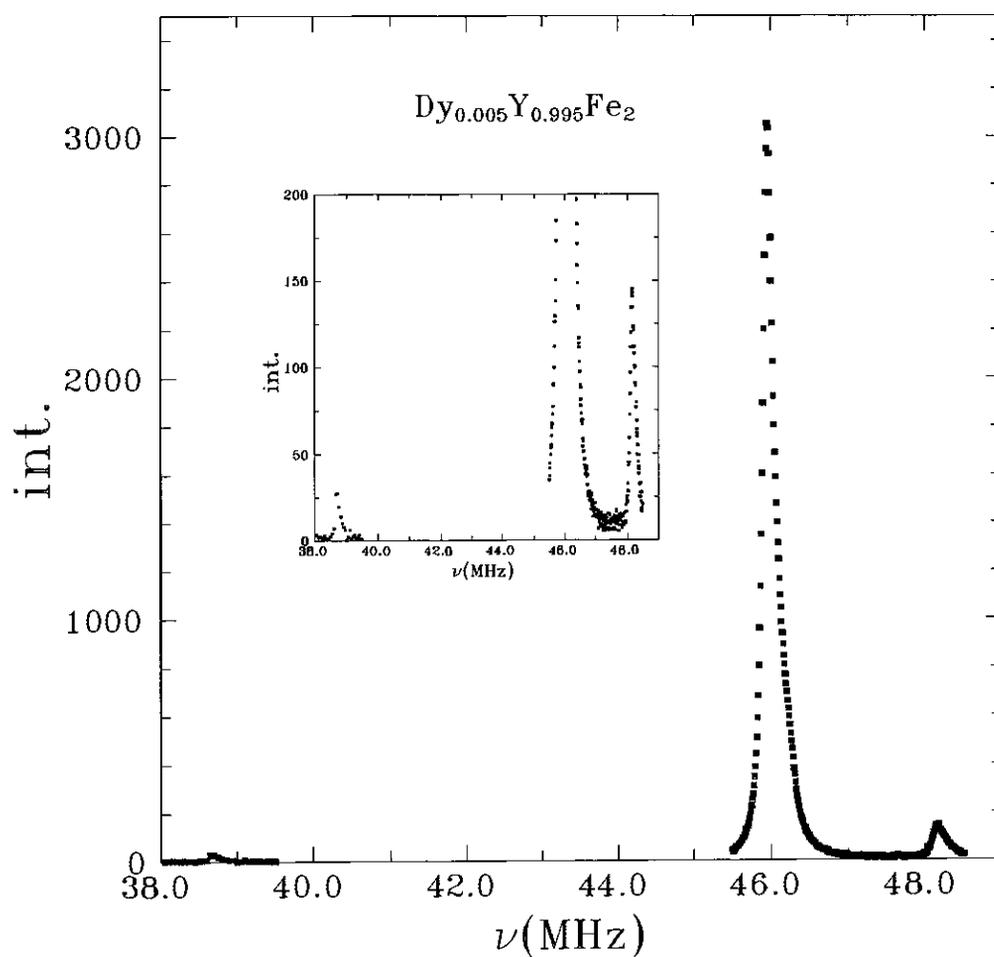


Fig. 5.20- Espectro de RMN da amostra $Dy_{0.005}Y_{0.995}Fe_2$ a 4.2 K. A ordenada é a integral do sinal de RMN, em unidades arbitrárias, e a abscissa é a frequência de medida. Os pontos são os dados experimentais. As linhas à esquerda e direita da linha central são ressonâncias do YFe_3 , em 38,7 MHz e 48,2 MHz.

CAPÍTULO - 6

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES

Discussão dos resultados

O sistema $R_x Y_{1-x} Fe_2$ é formado por uma série de compostos pseudobinários intermetálicos que se cristalizam na fase de Laves com simetria cúbica $Fd\bar{3}m$ (estrutura C15). Nesta série a terra rara (no nosso caso o Y) tem a seguinte distribuição de vizinhos:

- 12 vizinhos de Fe,
- 4 vizinhos de R ou Y na 1^a camada,
- 12 vizinhos de R ou Y na 2^a camada e
- 12 vizinhos de R ou Y na 3^a camada de R.

A camada mais próxima de vizinhos dos átomos R ou Y é a de ferro, e entre as camadas de terras raras há camadas de Fe.

A série estudada inclui os seguintes elementos: ítrio (Y), um lantanídeo (R, que pode ser: Dy, Gd, Er, Tm, Tb e Ho) e ferro (Fe). O ítrio (Y) possui a configuração $[Kr]4d^1 5s^2$, que é a configuração do átomo de Kriptônio mais os elétrons $4d^1 5s^2$, o ferro (Fe) tem a configuração $[Ar]3d^6 4s^2$ e finalmente a terra rara (R) apresenta a configuração $[Xe]4f^n 5d^1 6s^2$, onde o número

n é característico de cada terra rara.

Os espectros de RMN no sítio do ^{89}Y desta série foram ajustados segundo modelos que mostram as contribuições para o campo hiperfino transferido neste sistema. Ajustamos os dados com um modelo que pode nos mostrar quais são as contribuições para o campo hiperfino transferido no sítio do Y, quando substituímos uma outra terra rara, por exemplo o Dy, nas 1^a, 2^a e 3^a camadas de vizinhos. Como foi exposto no capítulo 3, podemos saber, através da relação das intensidades das linhas que devem aparecer no espectro de RMN, qual é a contribuição para o campo hiperfino transferido de uma determinada distribuição dos elementos terras raras. Por exemplo, a configuração $\{0,1,2\}$ (isto significa nenhum vizinho de lantanídeo na primeira camada, um na segunda camada e dois na terceira) pode ser distinguida da configuração $\{1,0,1\}$. Ainda neste modelo é possível distinguir as contribuições diretas e indiretas para o campo hiperfino transferido no sítio do Y; isto é feito também a partir da análise das intensidades das linhas do espectro de RMN. Em todos os casos foi suposta uma ocupação aleatória dos sítios do Y por impurezas de R.

No sistema $R = \text{Dy}$ o campo coercivo é alto, mesmo em baixas concentrações de Dy, e as medidas de RMN tornam-se mais difíceis de serem realizadas, pois o sinal de RMN tem uma contribuição muito forte das paredes de domínios e a adição de Dy ao composto fixa estas paredes [3] [5]. Devido a esta dificuldade, para $R = \text{Dy}$ foi feito um estudo com menores concentrações ($x = 0,005; 0,0075; 0,01; 0,0125; 0,015; 0,02$). Isto tornou possível conhecer melhor o comportamento do campo

hiperfino neste sistema. O ajuste para a série contendo Dy pode ser considerado satisfatório.

Ainda nos compostos contendo Dy, os espectros de RMN mostram linhas em torno de 48,20 e 38,70 MHz (esta última muito fraca). Estas linhas foram atribuídas a pequenas quantidades de impurezas de YFe_3 nessas amostras, impurezas que não foram observadas nos espectros de Raios-X. Estas supostas linhas de YFe_3 aparecem no espectro de RMN porque, nas amostras contendo Dy, foi usado um número maior de contagens por ponto do espectro. Devido à perda da mobilidade das paredes, uma quantidade muito pequena de impureza tem um sinal de RMN tão forte quanto o do composto de YFe_2 contendo Dy. As posições em que foram encontradas as linhas de YFe_3 (48,21 e 38,70 MHz), estão de acordo com um trabalho de P. C. Riedi e G. D. Webber, no intermetálico puro [32]. Neste trabalho, os autores apresentaram somente os valores das frequências extrapoladas para $T = 0$ K. Estes valores, mesmo extrapolados, diferem somente em 0,2% e 0,95%, respectivamente, dos valores encontrados no presente trabalho a $T = 4,2$ K. Também aparece uma linha de Fe metálico nas concentrações $x = 0,01$ e $x = 0,02$. Podemos afirmar que se tratam de linhas de Fe, porque estas coincidem com a frequência de ressonância do ^{57}Fe a 4,2 K. Todos os ajustes e cálculos (baricentro, etc.) foram feitos sem as linhas de impurezas.

O estudo dos campos hiperfinos transferidos no sistema contendo Gd ajudou a esclarecer melhor o comportamento destes campos nos outros sistemas com as demais terras-raras ($R = Tb, Ho, Er, Tm$ e Dy) para $x = 0,02$, porque o Gd não possui momento

angular orbital e apresenta o maior valor do momento de spin "S". Em consequência, as linhas de campo aparecem mais resolvidas do que nos sistemas contendo as demais terras raras.

O mesmo modelo usado no sistema com o Dy foi usado no ajuste para os outros sistemas. Nestes ajustes foi observado que uma terra-rara na primeira camada só contribui para o H_{hf}^{dir} quando há outras terras-raras na segunda e terceira camadas. Foi observado também que as linhas individuais do espectro de RMN se alargam com o aumento da concentração de terras-raras. Com este modelo foi possível determinar quais as contribuições H_{hf}^{dir} e H_{hf}^{ind} .

Nos sistemas R_xT_y (onde R é um lantanídeo e T é um metal de transição), podemos dizer de maneira esquemática que a ordem magnética surge da ação de três interações de troca: T-T, R-T e R-R. Como os elétrons da camada 4f são localizados, podemos dizer que o momento produzido por estes elétrons induz uma magnetização local nos elétrons da banda de condução, através das interações de troca eficazes 4f-5d, 4f-6s e 4f-6p. Estas interações de troca podem ser descritas pelas integrais de troca: J_{4f-5d}^R , J_{4f-6s}^R e J_{4f-6p}^R .

Os mecanismos de interação, no nosso sistema, entre R-R e R-T (onde T = Fe e R = um lantanídeo), podem ocorrer via (4f-5d-5d-4f + 4f-6s-6s-4f + 4f-6p-6p-4f) (no caso R-R) e (4f-5d-3d + 4f-6s-3d + 4f-6p-3d) (no caso R-T) [36]. Existem contradições entre modelos teóricos que tentam explicar os "caminhos" de interação nestes sistemas: a) Há modelos que descrevem os elétrons "d" como a principal via de interação entre os R-T e R-R, por exemplo Campbell (proposto por Campbell

em 1972) [19] e Troper (1979) [33]. Portanto podemos dizer que o caminho de interação entre R-T e R-R é (4f-5d-3d e 4f-5d-5d-4f, respectivamente). b) O segundo, conhecido por RKKY (proposto por Ruderman e Kittel 1954 [34], Kasuya 1956 [35] e Yosida 1957 [36]), mostra que a interação é de longo alcance, tem um comportamento oscilatório, e os elétrons da camada "s" são os mais importantes nesta interação. Portanto, os caminhos de interação será o 4f-6s-... e 4f-6s-.... Cálculos autoconsistentes relativísticos realizados nos sítios das terras raras, das integrais de troca J_{4f-5d}^R , J_{4f-6s}^R e J_{4f-6p}^R [37], mostraram que a primeira integral J_{4f-5d}^R é a mais importante, o que tende a reforçar o modelos que enfatizam a importância dos elétrons "d" no acoplamento. Existe uma contribuição, embora menor, da integral J_{4f-6s}^R , e outra bem pequena da integral J_{4f-6p}^R . No caso da interação R-Y, é claro que os caminhos de interação devem ser (4f-5d-4d + 4f-6s-5s).

Podemos tentar comparar os campos hiperfinos transferidos obtidos com a variação da polarização dos elétrons "d" e "s" pelos elétrons "4f" de R. Para isto analisaremos a variação das integrais de troca calculadas por H.-S. Li et al. [37] para diferentes terras raras em função do seu respectivo spin.

Encontramos que a reta ajustada da variação do campo hiperfino indireto ($H_{hf}^{ind} = 6h_1^{ind} + 2h_2^{ind} + h_3^{ind}$) (vide seção 3.5) é aproximadamente paralela à variação das integrais de troca J_{4f-5d}^R com o spin da terra rara (figura 6.1).

É difícil mostrar a dependência do campo transferido direto com S_R , pois as linhas correspondentes a impurezas de R

próximas às vezes não são visíveis porque a mobilidade das paredes é reduzida. Podemos tentar ver o efeito da contribuição direta através do campo transferido por impurezas além da terceira camada de R. Este campo transferido é medido pela posição da linha de zero vizinhos de R na primeira, segunda e terceira camadas ($H_{(0,0,0)}^R$). A reta ajustada destes campos contra o spin da terra rara apresenta uma inclinação bastante diferente das retas ajustadas das variações das integrais de troca J_{4f-5d}^R e J_{4f-6s}^R com S_R (figura 6.2).

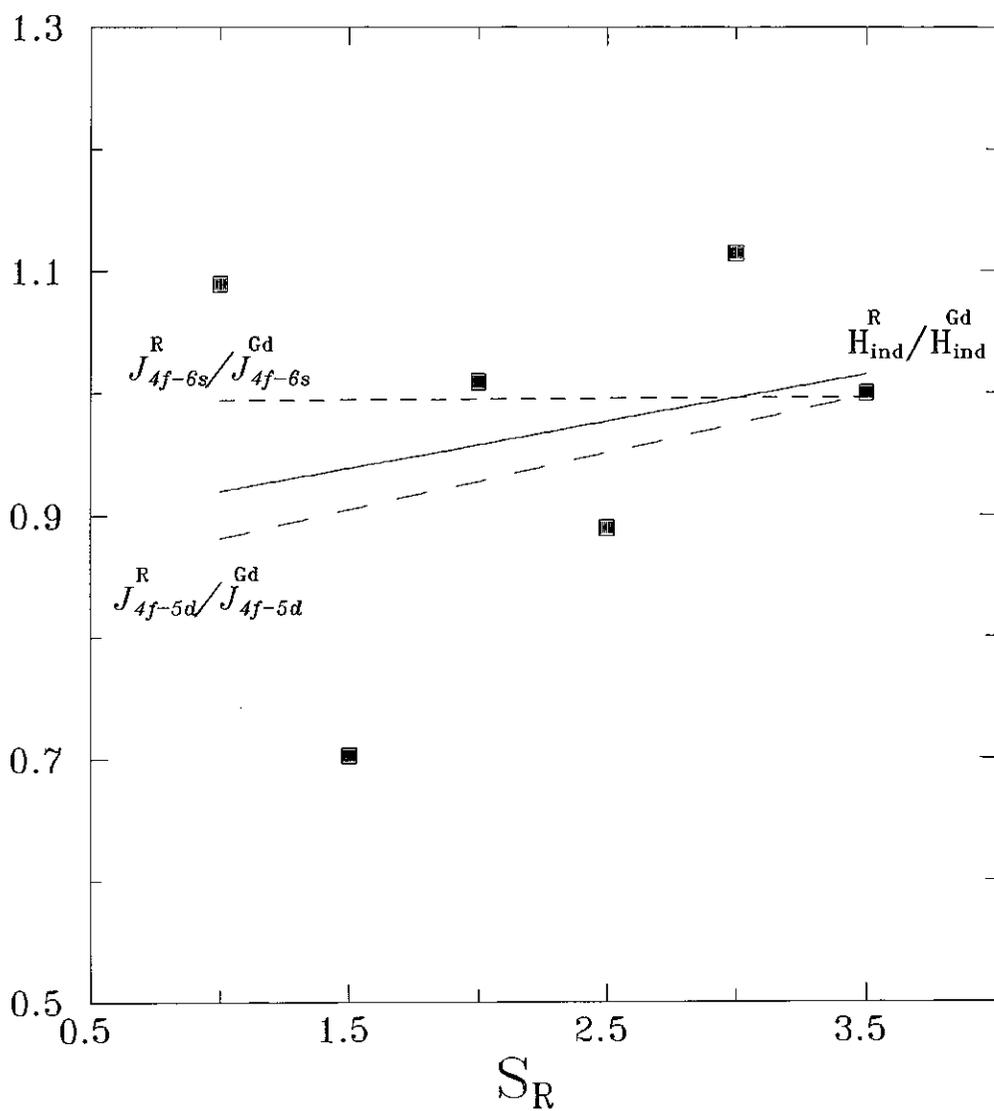


Fig. 6.1- Campo hiperfino indireto ($H_{ind} = 6h^1 + 2h^2 + h^3$) versus o spin das terras raras. A linha contínua é um ajuste linear de mínimos quadrados aos pontos experimentais (■). As linhas pontilhadas são as variações das integrais de troca com o spin da terra rara, normalizadas em relação ao Gd.

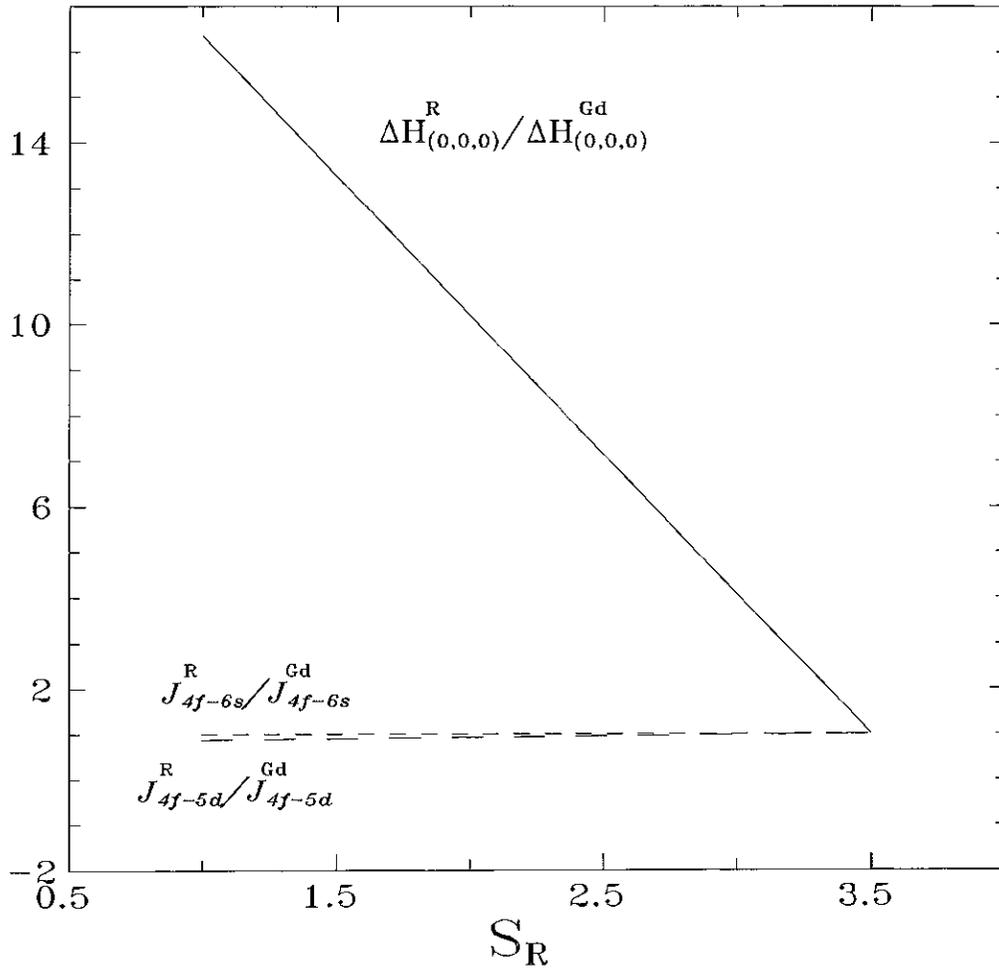


Fig. 6.2- Campo hiperfino transferido, devido às impurezas (R) situadas além da terceira camada de terra rara, versus o spin da terra rara. Este campo hiperfino é dado pela diferença entre a posição da linha de zero vizinhos na primeira, segunda e terceira camadas de terras raras e a posição da linha de YFe_2 puro. A linha contínua é um ajuste linear de mínimos quadrados dos dados experimentais, normalizados em relação ao Gd. As linhas pontilhadas são as variações das integrais de troca [37] com o spin da terra rara, também normalizadas em relação ao Gd.

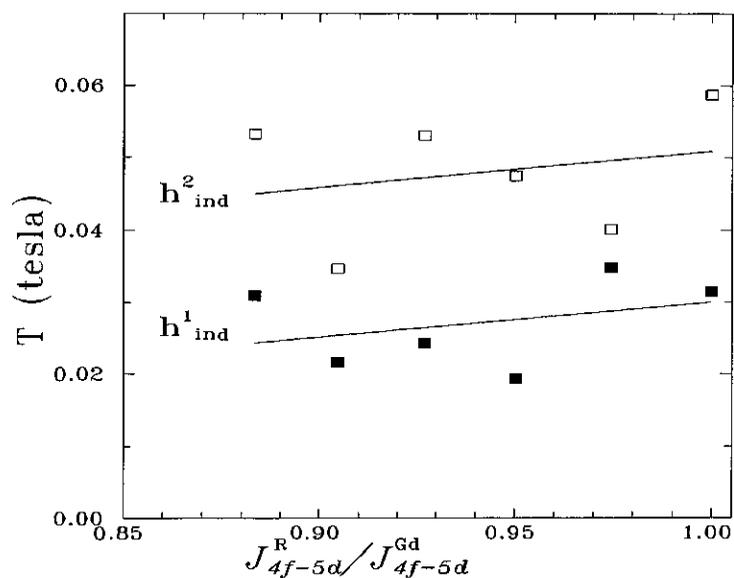


Fig. 6.3 - Variação dos campos hiperfinos transferidos indiretos h_{ind}^w , na camada w de terras raras, versus as integrais de troca calculadas [37], normalizadas pela integral de troca do Gd. As linhas contínuas são ajustes de mínimos quadrados.

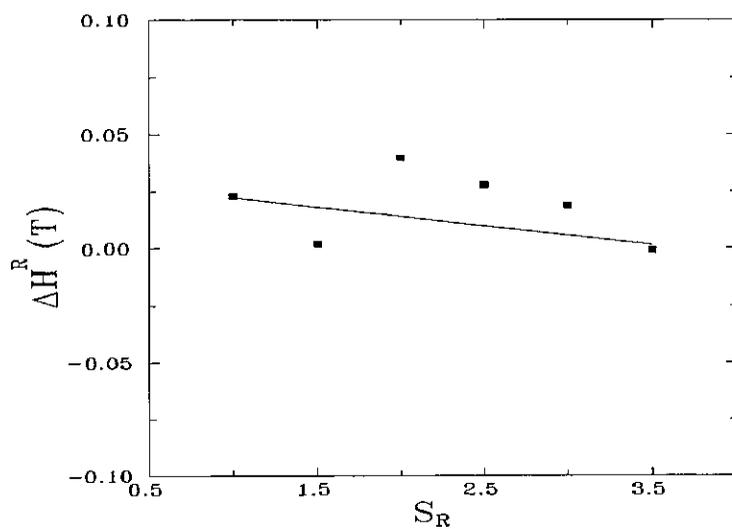


Fig. 6.4 - Deslocamento da linha (em tesla) cuja configuração é $\{0,0,0\}$ com o spin da terra rara. Este deslocamento mede a variação do campo hiperfino transferido devido às impurezas (R) situadas além da terceira camada de terras raras. A linha contínua é um ajuste ponderado de mínimos quadrados.

CONCLUSÕES

Em todas as amostras estudadas, observamos que há um alargamento nos espectros para a direita, ou seja, há um aumento do campo hiperfino no Y (em módulo), quando é adicionada uma das terras raras. As linhas correspondentes aos campos hiperfinos transferidos diretos aparecem resolvidas nos espectros (Tm, Ho e Gd). Os campos diretos são uma ordem de grandeza maiores que os indiretos (por terra rara). No Tm o valor do campo hiperfino transferido direto é $\approx 0,24$ T por átomo de R; é $\approx 0,40$ T por átomo de R, no caso do Gd e Ho.

Conclusões para R = Dy

a) as linhas de campo hiperfino se alargam à medida que aumenta a concentração de Dy (de 0,027T para 0,098T), b) há um aumento do \bar{H}_{hf} (campo hiperfino médio, que é dado pela frequência do baricentro do espectro de RMN) com a concentração de Dy e c) não aparecem no espectro de RMN as linhas que têm contribuições do campo hiperfino direto. Este efeito ocorre porque o Dy imobiliza as paredes de Bloch, e como o sinal de RMN tem um fator de amplificação que depende da mobilidade dessas paredes, a linha correspondente à configuração de um átomo sonda de Y, que tem na primeira camada de sua vizinhança um átomo de Dy, não é vista no espectro de RMN. Este efeito de aprisionamento das paredes também é observado para R = Er e Tb,

em menor escala. O tempo de medida necessário para a obtenção de cada espectro aumenta com a concentração de Dy. A medida do espectro da amostra com 0,5% de Dy ($x = 0,005$) durou cerca de 3 horas, enquanto a medida do espectro da amostra com 2% de Dy ($x = 0,02$) durou cerca de 10 horas.

Conclusões para $R = Gd$

Como as linhas de campo hiperfino aparecem mais resolvidas neste sistema, foi possível usar uma linha mais fina no ajuste para a configuração $\{0,0,0\}$ (ou seja, nenhum vizinho de Gd na 1^a, 2^a e 3^a camada). Neste sistema foram preparadas amostras nas concentrações $x = 0,05$ e $0,1$; nestas amostras tivemos que utilizar uma quantidade muito grande de linhas no ajuste (24 linhas para $x = 0,05$ e 45 para $x = 0,1$, de acordo com o modelo), o que dificultou bastante a análise dos resultados. Não conseguimos explicar satisfatoriamente a porção do espectro acima de 49 MHz, onde aparecem linhas que poderíamos atribuir a configurações com três ou quatro vizinhos de terra rara na primeira camada. Uma possível explicação é que a distribuição de terras raras na amostra talvez não seja aleatória, e isto altera as probabilidades de se encontrar as diferentes configurações. Neste caso, as relações de intensidades usadas no ajuste não seriam aplicáveis.

Conclusões Gerais

Concluimos: **a)** Há um alargamento da linha quando acrescentamos terras raras, e este sempre ocorre para o lado direito do espectro relativo a YFe_2 , ou seja, o efeito da substituição é o de aumentar o campo hiperfino no sítio do Y; **b)** O modelo é bom para explicar o comportamento dos campos hiperfinos transferidos em baixas concentrações; **c)** Uma terra rara na primeira camada só contribui para o campo hiperfino direto quando há outras terras raras na segunda e terceira camadas; **d)** No sistema contendo Dy, o campo devido à polarização de longo alcance de impurezas situadas além da terceira camada de terra rara é praticamente constante quando adicionamos terras raras até 2% (é dado pela posição da linha de zero vizinhos nos espectros, figura 5.19); **e)** O coeficiente angular da reta ajustada no baricentro dos espectros versus concentração de Dy é uma média de todas as contribuições transferidas, ponderadas pela probabilidades das linhas correspondentes e vale 5,43 T/x (tesla por concentração de Dy); **f)** Os campos hiperfinos transferidos indiretos mostram uma correlação com a integral de troca J_{4f-5d}^R calculada, o que tende a reforçar a importância dos elétrons "d" nesses campos (figura 6.1); **g)** A contribuição indireta por terra rara da segunda camada é maior do que a da primeira; ambas mostram dependência aproximadamente linear com J_{4f-5d}^R , com a mesma inclinação (figura 6.3) e **h)** Os campos hiperfinos transferidos devido às terras raras situadas além da terceira camada mostram uma dependência com S_R diferente da dependência da integral de troca calculada J_{4f-5d}^R , o que pode ser uma indicação de que o mecanismo de campo hiperfino transferido a longas distâncias

não depende dos elétrons "d" (figura 6.2).

Os resultados no presente trabalho mostram que em princípio é possível distinguir entre os mecanismos de interação hiperfina transferida, através de medidas de RMN dos parâmetros hiperfinos. No entanto, para obter resultados menos ambíguos, é necessário maior precisão nas medidas.

A partir do estudo efetuado, fazemos as seguintes propostas para a continuidade do trabalho:

a) Estudar as amostras com Gd em baixas concentrações, como foi feito no caso com Dy. Isto poderá esclarecer o comportamento dos campos hiperfinos nestes sistemas, com a facilidade de que, no caso do Gd, não há o efeito do aprisionamento das paredes, o que aumenta a intensidade do sinal de RMN;

b) Preparar amostras com terras raras leves (Sm e Nd) para completar o estudo do campo hiperfino transferido nesta série. Nesses casos, os momentos magnéticos das terras raras se alinham paralelamente com os momentos de Ferro, ao contrário do que ocorre com as terras raras pesadas;

c) Analisar o campo hiperfino no Y em amostras do tipo $Y_x R_{1-x} Fe_2$, com alta concentração de R, ou seja, nesse caso o Y estaria em baixa concentração nos compostos.

Referências

- [1] K. M. B. Alves e A. P. Guimarães, J. Appl. Phys. 70 (12), 7632-7634 (1991).
- [2] K. M. B. Alves, N. Alves, A. P. Guimarães, I. S. Mackenzie, e J. W. Ross, J. Mag. Mag. Mat. 54-57, 501 (1986).
- [3] K. M. B. Alves, N. Alves, L. C. Sampaio, S. F. da Cunha e A. P. Guimarães, J. Appl. Phys. 67 5867 (1990).
- [4] K. M. B. Alves e A. P. Guimarães, J. Mag. Mag. Mat. 104-107, 1460-1462 (1992).
- [5] K. M. B. Alves, L. C. Sampaio, A. P. Guimarães e S. F. da Cunha, J. of Alloys Compounds, 210 325-330 (1994).
- [6] G. T. Rado e H. Suhl: "Magnetism" (Academic Press, New York, 1963).
- [7] K. H. J. Buschow, Rep. Prog. Phys. 42, 1373 (1979).
- [8] F. Bloch, W. W. Hansen e M. Packard, Phys. Rev. 56 474 (1946).
- [9] E. M. Purcell, H. C. Torrey e R. V. Pound, Phys. Rev. 63 37 (1946).
- [10] M. A. H. McCausland e I. S. Mackenzie: "Nuclear Magnetic Resonance in Rare Earth Metals" (Taylor & Francis 1980).
- [11] C. P. Slichter: "Principles of Magnetic Resonance" (Springer-Verlag, Berlin, 1978)
- [12] A. Abragam: "Principles of Nuclear Magnetism" (Oxford University Press, New York 1985)
- [13] T. C. Farrar e E. D. Becker: "Pulse and Fourier Transform NMR" (Academic Press, New York, 1971).

- [14] "Hyperfine Interactions" Ed. R. B. Frankel (Academic Press, New York, 1967).
- [15] "Magnetic Properties of Rare Earth Metals" Ed. R. J. Elliot (Plenum Press, London, 1972).
- [16] C. Kittel: "Introduction to Solid State Physics" (John Wiley & Sons, 1971).
- [17] T. Dumelow, P. C. Riedi, P. Mohn, K. Schwartz e Y. Yamada, J. Mag. Mag. Mat. 54-7 1081 (1986).
- [18] C. Kittel "Quantum Theory of Solids" (John Wiley & Sons, Inc., 1963).
- [19] I. A. Campbell, J. Phys. F: Met. Phys. 2 L47 (1972).
- [20] I. A. Campbell, J. Phys. C 2, 1338 (1969).
- [21] H. Barkhuijsen, R de Beer, W. M. M. J. Bovée, e D. Van Ormondt, J. Mag. Res. 61, 465-481 (1985)
- [22] T. Dumelow e P. C. Riedi, Hyperfine Interactions 35 1061-1064 (1987)
- [23] G. D. Webber e P. C. Riedi, J. Phys. E. Sci. Instrum., vol. 14 (1981).
- [24] E. Fukushima e S. B. W. Roeder, "Experimental Pulse NMR" Addison-Wesley, (1981).
- [25] T. Dumelow e P. C. Riedi, Hyperfine Interactions 35 1061-1064 (1987)
- [26] S. F. da Cunha, A. P. Guimarães e F. P. Livi, J. Phys. Chem. Solids 41, 761-763 (1980)
- [27] O. Eriksson, L. Nordström, M. S. S. Brooks e B. Johansson, Phys. Rev. Lett. 60, 24, 2523-2526 (1988).
- [28] M. Shimotomai, M. Doyama e H. Fujisawa, J. Mag. Mag. Mat.

47-48, 102-104 (1985).

[29] M. Shimotomai, A. O. Mekhrabov e M. Doyama, *Physica* 130B 283-285 (1985).

[30] M. Shimotomai, H. Miyake e M. Doyama, *J. Phys. F: Metal Phys.*, 10 707-713 (1980)

[31] E. Dormann: "NMR in Intermetallic Compounds" -Handbook on the Physics e Chemistry of Rare Earths, vol 14- Ed. K. A. Gschneidner e L. Eyring (Elsevier 1991).

[32] P. C. Riedi e G. D. Webber, *J. Phys. F: Met. Phys.* 13 1057-1069 (1983).

[33] A. Troper, O. L. T. de Menezes e A. A. Gomes, *J. Phys. F: Metal Phys.*, 9, 12, 2457-2468, (1979).

[34] M. A. Ruderman e C. Kittel, *Phys. Rev.* 96, 99, (1954).

[35] T. Kasuya, *Prog. Theor. Phys.* 16, 45, (1956).

[36] K. Yosida, *Phys. Rev.* 106, 893, (1957).

[37] H.-S. Li, Y. P. Li e J. M. D. Coey, *J. Phys.: Condens. Matter* 3 7277-7290 (1991).

**“INTERAÇÕES HIPERFINAS TRANSFERIDAS NO SISTEMA
R_xY 1-xFe₂ ATRAVÉS DA RMN DO 89Y
(R=Dy, Gd, Er, Tm, Tb, Ho)”**

ROBERTO SILVA SARTHOUR JÚNIOR

Tese apresentada no Centro Brasileiro de
Pesquisas Física, fazendo parte da Banca
examinadora os seguintes Professores:

Alberto Passos Guimarães Filho/CBPF

Eustáquio Galvão da Silva/UFMG

Amós Troper/CBPF

Armando Yoshiaki Takeuchi

Rio de Janeiro, 12 de dezembro de 1994