

2000 / 16

Tese de Mestrado

Instabilidade Magnética dos Elétrons
3d em Compostos Pseudo-Binários
Advindos do YCo_3 : $(\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x)\text{Co}_3$ e
 $\text{Y}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_3$

Mario de Souza Reis Junior

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

Rio de Janeiro, fevereiro de 2000

Se você acha a educação cara,
experimente a ignorância.

Anônimo

Dedico esta tese
à meus pais,
Mario e Amélia,
e a minha irmã,
Cristiane.

Agradecimentos

É engraçado. Toda tese que abro para ler tem uma ou duas folhas completamente cheia de agradecidos nomes. É complicado, pois quando agradecemos a N pessoas, na verdade deveríamos ter agradecido a N+1, ou seja, sempre esquecemos alguém...

Tenho ciência que devo muito as pessoas que me ajudaram, pois sem elas este trabalho não teria sido realizado em toda sua plenitude. Agradeço, agradeço sim a estas pessoas que me transmitiram conhecimentos, tanto intelectual quanto de vida, amizade e companheirismo.

Aproveito para agradecer aos amigos que tive, tenho e terei, pois sem amizade...é difícil.

AGRADEÇO A TODOS!!! Desde meu orientador Armando Y. Takeuchi e meu co-orientador Ivan S. Oliveira até a mulher que serve cafezinho no Rio Sul...ou deveria ser até o trocador do ônibus que pego para chegar ao CBPF? Pois é, sempre esquecemos alguém...

Agradeço a CAPES pela bolsa de estudos.

Resumo

Um estudo de ressonância magnética nuclear (RMN), em compostos intermetálicos da série $Y_{1-x}Gd_xCo_3$ foi realizado. Neste, encontrou-se quatro linhas de ressonância, correspondentes à quatro sítios magnéticos. Entretanto, o número de linhas e suas larguras são fortemente dependentes da potência de rádio-freqüência (RF), o que ajuda a explicar algumas das discrepâncias encontradas na literatura. A partir da dependência do espectro de RMN com o nível de potência de RF, conclui-se que o sítio indexado como 18h apresenta uma anisotropia magnética local maior que a dos demais sítios. Não se observou grandes variações nos valores de campo hiperfino de cada sítio em função da concentração de Gd, x , o que pode ser explicado em termos da distribuição estatística de íons magnéticos de Gd na rede cristalina. Apesar disto, as taxas de relaxação spin-rede e spin-spin, $1/T_1$ e $1/T_2$, respectivamente, medidas em cada linha, são fortemente dependentes da concentração. $1/T_2$ exibe um pico a $x \sim 0.25$, concentração para qual os íons de Co sofrem transição, enquanto o mesmo comportamento não é observado em $1/T_1$, sugerindo que a transição magnética é promovida por uma grande flutuação longitudinal do campo hiperfino. Em paralelo a este trabalho, as propriedades magnéticas básicas da série $Y(Co_{1-x}Al_x)_3$ foram estudadas via medidas de susceptibilidade ac e magnetização. Pôde-se observar que o composto YCo_3 , um ferromagneto no *LMS* (do inglês, Low Magnetic State), tem seu momento magnético enfraquecido com a presença de íons de Al, tornando-se um *VWIF* (Very Weaky Itinert Ferromagnet), próximo a $x=0.10$. Proveniente deste fato, mostrou-se que a energia livre dos compostos com concentração de Al próxima a 10% pode ser escrita como uma série de potências da magnetização M .

Abstract

We studied the nuclear magnetic resonance (NMR) in intermetallic compounds of the series $Y_{1-x}Gd_xCo_3$. We found spectra exhibiting four lines, corresponding to four magnetic sites in these compounds. However, the number of lines and their widths are strongly dependent on the radiofrequency (RF) power level, what may help to explain some of the discrepancies found in the NMR literature of these compounds. From the dependence of the NMR spectra with the RF power we concluded that the site labeled 18h presents the largest local magnetic anisotropy. No significant changes are observed on the value of the hyperfine fields at each site as a function of the Gd-concentration x , being explained in terms of the statistical distribution of Gd magnetic ions in the lattice. On the contrary, the spin-lattice and spin-spin relaxation rates, $1/T_1$ and $1/T_2$, measured at each line, are remarkably dependent on the concentration. $1/T_2$ exhibits a prominent peak at $x \sim 0.25$, the concentration for which the Co ions undergo a magnetic phase transition, whereas the same behavior is not observed in $1/T_1$, what suggests that the magnetic transition is followed by large longitudinal fluctuations in the hyperfine field. Besides that work, the basic magnetic properties of $Y(Co_{1-x}Al_x)_3$ series were studied via ac susceptibility and magnetization measurements. We observed that YCo_3 , a *LMS* (Low Magnetic State) ferromagnet, has its magnetic moment diminished by Al inclusion, turning into a *VWIF* (Very Weakly Iterant Ferromagnet), at $x=0.10$. From this fact, we could show that the free energy of the compounds with Al concentration close to 10% can be written in a series of power of the magnetization M .

Índice

<i>Agradecimentos</i>	iv
<i>Resumo</i>	v
<i>Abstract</i>	vi
<i>Índice</i>	vii
<i>Lista de Figuras</i>	x
<i>Lista de Tabelas</i>	xiv
<u>Introdução</u>	1
1 Propriedades Gerais dos Compostos RCO_3	4
1.1 Estrutura Cristalina	4
1.2 Densidade de Estados	7
1.3 Propriedades Magnéticas	9
1.3.1 YCO_3	9
1.3.2 $\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CO}_3$	12
<i>Referências</i>	18
2 <u>Técnicas Experimentais:</u>	
<u>Magnetometria e Confeção de Amostras</u>	19
2.1 Preparação de Amostras	19
2.2 Otimização da Estequiometria para Compostos RT_3	21
2.3 Susceptômetro AC	24
2.4 Magnetômetro MPMS	27
2.4.1 Bobina Supercondutora	28
2.4.2 Bobina de Detecção	29
2.4.3 SQUID	29

2.4.4	Interação Entre os Componentes	31
	<i>Referências</i>	33
3	Ressonância Magnética Nuclear : Uma Breve Discussão	34
3.1	Primeiras Considerações	34
3.2	Equações de Movimento	35
3.3	Referencial Girante	37
3.4	RMN Pulsada	39
3.4.1	O Espectro de RMN	39
3.4.2	Tempo de Relaxação Spin-Spin: T_2	43
3.4.3	Tempo de Relaxação Spin-Rede: T_1	43
3.5	Mecanismos de Relaxação	45
3.5.1	Mecanismos de Acoplamento Spin-Rede	47
3.5.2	Mecanismos de Acoplamento Spin-Spin	50
3.6	Interações Hiperfinas	51
3.6.1	Contribuição Intraiônica	51
3.6.2	Contribuição Extraiônica	53
3.7	O Espectômetro de RMN	53
3.7.1	Transmissor	54
3.7.2	Receptor	55
3.7.3	Duplexador e Ponta de Prova	56
	<i>Notas</i>	57
	<i>Referências</i>	60
4	Estudo da série $(Y_{1-x}Gd_x)Co_3$	61
4.1	Introdução	61
4.2	Resultados Experimentais	63
4.2.1	Espectroscopia	63
4.2.2	Relaxação	67
4.3	Discussão	69
4.3.1	Espectroscopia	69

4.3.2 Relaxação	77
<i>Referências</i>	80
5 Estudo da série $Y(Al_{1-x}Co_x)_3$	81
5.1 Resultados Experimentais	82
5.2 Discussão	86
<i>Referências</i>	91
<u>Conclusões</u>	92
<u>Apêndice A – Sistemas Magneticamente Fracos</u>	94
<i>Referências</i>	96

Lista de Figuras

Figura 1.1 – Estrutura cristalina dos compostos: (a) RT_3 , (b) RT_2 e (c) RT_5 .

Figura 1.2 – Densidade de estados para a banda 3d do composto YCo_3 .

Figura 1.3 – Medida de magnetização, a altos campos, em YCo_3 .

Figura 1.4 – (a) Dependência da concentração de Gd, x , com a magnetização espontânea, $M_{esp}(x)$ (curva 1), e com o momento magnético do subsistema Co, $M_{Co}(x)$ (curva2), na série $Y_{1-x}Gd_xCo_3$ a 4.2 K. (b) Susceptibilidade χ , obtida a altos campos, como função da concentração x do sistema $Y_{1-x}Gd_xCo_3$ a 4.2 K.

Figura 1.5 – Esquema simplificado do ordenamento magnético, a 4.2 K, dos átomos de Co e Gd em $Y_{1-x}Gd_xCo_3$.

Figura 2.1 – Esquema de um forno a arco.

Figura 2.2 – Espectro de raio-X para o composto $YCo_{3.06}$.

Figura 2.3 – Isotermas de magnetização para o sistema $YCo_{3+\delta}$ a 5K.

Figura 2.4 – Dependência da magnetização com a temperatura a baixos valores de campo magnético (300 Oe) para a série $YCo_{3+\delta}$.

Figura 2.5 – Esquema das bobinas secundárias de um susceptômetro AC.

Figura 2.6 – Esquema do susceptômetro AC existente no CBPF.

Figura 2.7 – Esquema do magneto supercondutor.

Figura 2.8 – Esquema básico de medida do MPMS.

Figura 2.9 – Sinal de resposta de um gradiômetro de segunda ordem, com o respectivo ajuste teórico.

Figura 2.10 – Medida da corrente crítica como função do campo magnético no interior do anel do SQUID.

Figura 3.1 – Desdobramento dos níveis de energia de um núcleo com spin $I=1/2$ submetido a um campo magnético estático B_0 .

Figura 3.2 – Esquema das “panquecas” de spin, onde estas são submetidas a atuação de dois pulsos de rádio-freqüência.

Figura 3.3 – Resposta da magnetização transversal aos dois pulsos de rádio-freqüência (π e $\pi/2$).

Figura 3.4 – Esquema da aplicação de um pulso de rádio-freqüência, visto do referencial de laboratório, sob a magnetização.

Figura 3.5 – Esquema simplificado da termalização do núcleo com a rede cristalina, relaxação spin-rede.

Figura 3.6 – Esquema simplificado de comunicação entre dois spins via rede cristalina, relaxação spin-spin.

Figura 3.7 – Mecanismo de relaxação spin-rede, onde a comunicação entre o núcleo e a rede é através da (a) criação e (b) aniquilação de um mágnon \mathbf{q} .

Figura 3.8 – Mecanismo de relaxação spin-rede, onde a comunicação entre o núcleo e a rede é através do espalhamento e criação de mágnons.

Figura 3.9 – Mecanismo de relaxação spin-rede, onde a energia nuclear é transmitida a elétrons de condução (com vetor de onda \mathbf{k}), via mágnons da rede, sendo conhecido como processo Weger.

Figura 3.10 – Mecanismo de relaxação spin-rede, onde a comunicação entre o núcleo e a rede é através da interação direta deste com um elétron de condução, com vetor de onda \mathbf{k} .

Figura 3.11 – Representação esquemática da interação indireta spin-spin promovida por um duplo espalhamento de elétrons de condução (processo Rudermann-Kittel).

Figura 3.12 – Representação esquemática da interação indireta spin-spin promovida por uma troca de mágnons \mathbf{q} (processo Shul-Nakamura).

Figura 3.13 – Esquema simplificado dos principais componentes do espectrômetro de RMN utilizado no CBPF.

Figura 3.14 – Esquema do transmissor.

Figura 3.15 – Esquema do duplexador.

Figura 3.16 – Pulso de rf (30 MHz) modulado por uma onda quadrada.

Figura 3.17 – Transformada de Fourier do pulso de rf da **Figura 3.16**.

Figura 4.1 – Espectro de RMN do ^{59}Co em $\text{Y}_{0.75}\text{Gd}_{0.25}\text{Co}_3$ para diversos níveis de potência de rádio-freqüência rf.

Figura 4.2 – Espectros de RMN do ^{59}Co em $\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Co}_3$ para toda faixa de concentração $0 \leq x \leq 1$.

Figura 4.3 – Comportamento do campo hiperfino em cada sitio de Co ao substituir Gd por Y em YCo_3 .

Figura 4.4 – Taxa de relaxação spin-rede medidas nas quatro linhas de ressonância em função da concentração de Gd, x.

Figura 4.5 – Comportamento da taxa de relaxação spin-spin para cada sitio de Co ao substituir Gd por Y em YCo_3 .

Figura 4.6 – Diferença $1/T_2 - 1/2T_1$. Esta quantidade está relacionada às flutuações longitudinais do campo hiperfino.

Figura 4.7 – Medida de relaxação spin-spin (T_2) na linha III de GdCo_3 para diferentes níveis de potência de rf.

Figura 4.8 – Estimativa do campo hiperfino total (H_{hf}), e suas diferentes contribuições (H_p , H_{tr} e H_{dip}), para o sitio 6c através da série $\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Co}_3$.

Figura 5.1 – Curvas de magnetização “Zero Field Cooled” em $\text{Y}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_3$ sob 10^1 Oe, para $0 \leq x \leq 0.10$.

Figura 5.2 – Dependência com a temperatura da susceptibilidade magnética $\chi_{\text{ac}}(T)$ para a série $\text{Y}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_3$, com $0 \leq x \leq 0.10$.

Figura 5.3 – Curvas de magnetização, a 4.2 K, para a série $\text{Y}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_3$. O “inset” desta figura apresenta a dependência da magnetização espontânea M_s com a concentração de Gd, x.

Figura 5.4 – Isotermas de magnetização $M(H, T = \text{const.})$, medidas em uma faixa de temperatura entre 5 K e 395 K, no composto com $x = 0.10$.

Figura 5.5 – “Arrott Plot” (veja apêndice A), para temperaturas entre 5 K e 120 K no composto com $x = 0.10$.

Figura 5.6 – Comportamento da temperatura de transição T_c em função da concentração de Al, x .

Figura 5.7 – Gráfico do coeficiente linear do “Arrott Plot” contra T^2 .

Lista de Tabelas

Tabela 1.1 – Típicos parâmetros de rede de alguns compostos do tipo RT_3 , onde R representa um metal terra rara e T um metal de transição.

Tabela 1.2 – Valores numéricos (teórico e experimental), a diferentes temperaturas, para o momento magnético local de cada sítio no sistema YCo_3 .

Tabela 1.3 – Principais parâmetros magnéticos para YCo_3 e $GdCo_3$.

Tabela 1.4 – Variação do momento magnético do Co, sendo este submetido a um campo magnético externo em YCo_3 ou a um campo molecular, devido aos átomos de Gd, em $Y_{1-x}Gd_xCo_3$.

Tabela 4.1 – Resumo dos principais resultados em RMN na série $Y_{1-x}Gd_xCo_3$ encontrados na literatura.

Tabela 4.2 – Comportamento da largura de linha dos espectros de RMN em $Y_{1-x}Gd_xCo_3$ como função da potência de rf aplicada.

Tabela 5.1 – Valores de T_c , para o composto com $Y(Co_{0.90}Al_{0.10})_3$, provenientes de diferentes técnicas de medida.

Introdução

Estas são as primeiras linhas desta dissertação e nada mais propício para uma introdução do que fornecer ao leitor um panorama geral da tese. Primeiramente, nesta breve introdução, será descrito os sistemas estudados e a sua respectivas motivações. Seguindo, faz-se necessária uma descrição do conteúdo de cada capítulo, tendo em vista uma organização deste trabalho, tanto para mim, autor, quanto para você, leitor.

Neste trabalho de tese, estudou-se as propriedades magnéticas das séries $(Y_{1-x}Gd_x)Co_3$ e $Y(Co_{1-x}Al_x)_3$, sendo o primeiro sistema estudado via técnica de ressonância magnética nuclear (RMN). O segundo, por sua vez, teve suas características magnéticas “esmiuçadas” via básicas medidas de magnetização, tais como: susceptibilidade ac $\chi_{ac}(T)$, magnetização em função do campo $M(H)$ e da temperatura $M(T)$, entre outras. Entretanto, as questões são: Por que estudar estes sistemas? Por que utilizar estas técnicas?

Toda motivação deste estudo surgiu de trabalhos publicados no composto YCo_3 , em especial o assinado por T. Goto *et al*¹. Neste, medidas de magnetização em função do campo magnético externo foram realizadas até 110 T, observando-se duas sucessivas transições metamagnéticas à 60 T e 82 T.

¹ T. Goto, H.A. Katori, T. Sakakibara and M. Yamaguchi *Physica B* 177 (1992) 255.

Originalmente, i.e., sem campo magnético externo aplicado e a 4.2 K, o composto YCo_3 é um ferromagneto no *LMS*. Entretanto, após estas duas transições o sistema passa deste para o *IMS*, e por fim para o *SMS*. Estas transições são caracterizadas por mudanças na magnitude do momento do Co. O significado de *LMS*, *IMS* e *SMS* pode ser encontrado no **Capítulo 1**.

Entretanto, campos magnéticos desta ordem de grandeza não são simples de serem obtidos, de forma que um artifício pode ser feito. O campo molecular, proveniente de uma terra-rara magnética, sob os íon de Co pode induzir estas mesmas transições². Assim, o sistema $(Y_{1-x}Gd_x)_3$ foi proposto e medidas utilizando RMN foram realizadas. Agora a questão: Por que RMN? Básicas e coerentes medidas de magnetização foram realizadas nesta série por outros autores², impossibilitando, desta forma, repetitivos trabalhos. Entretanto, como pode ser observado no **Capítulo 4**, medidas de RMN foram realizadas neste sistema também por outros autores, porém, estas são discrepantes e incompletas. Assim, um estudo de espectroscopia e relaxação magnética é perfeitamente plausível neste sistema, onde foi por nós publicado dois trabalhos científicos^{3,4}.

Como poderá ser observado ao decorrer da leitura desta tese, as propriedades magnéticas em geral são fortemente dependentes da densidade de estados no nível de Fermi $D(\epsilon_f)$. Entretanto, segundo trabalhos anteriores⁵, variações na concentração de elétrons 3d são especialistas em mudar os valores de $D(\epsilon_f)$, gerando a questão: quais são

² H.A. Katori, T. Goto, I.Y. Gaidukova, R.Z. Levitin, A.S. Markosyan, I.S. Dubenko and A.Y. Sokolov *JETP* 79 (5) (1994) 805.

³ M.S. Reis, I.S. Oliveira, F. Garcia, A.Y. Takeuchi, A.P. Guimarães *J. Magn. Magn. Mater* (submetido para publicação).

⁴ M.S. Reis, I.S. Oliveira, F. Garcia, I.S. Dubenko, I.Yu. Gaidukova, A.Y. Takeuchi and A.P. Guimarães, *J. Appl. Phys.* (aceito para publicação/2000)

⁵ M. Cyrot and M. Lavagna *J. Physique* 40 (1979) 763

as conseqüências diretas nas propriedades magnéticas deste sistema? Esta foi a motivação para o estudo da série $Y(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_3$, cujo efeito da substituição de Co por Al é justamente alterar a concentração de elétrons 3d do sistema e conseqüentemente as propriedades magnéticas do composto original YCo_3 .

Tendo em vista que este é um trabalho inédito, medidas básicas de magnetização, tais como: $\chi_{ac}(T)$, $M(H)$ e $M(T)$, foram realizadas. Desta forma, este sistema foi confeccionado e medido, tendo suas propriedades magnéticas apresentadas no **Capítulo 5**.

Finalizando esta breve introdução, após a apresentação dos sistemas estudados, faz-se necessário a apresentação do conteúdo de cada capítulo, como segue:

- **Capítulo 1** - Uma revisão das propriedades magnéticas e cristalográficas dos compostos RCO_3 (R-terra-rara), será feita, de forma a transmitir informações básicas e suficientes para o leitor acompanhar os resultados deste trabalho.
- **Capítulo 2** - Uma descrição de como são feitas as amostras e as medidas magnéticas toma lugar. Entretanto, este sistema YCo_3 tem suas características magnéticas muito dependentes da estequiometria, onde um estudo de otimização desta será feito. Este rendeu-nos uma publicação científica⁶.
- **Capítulo 3** - Neste, uma descrição da técnica de ressonância magnética nuclear será feita. Esta aborda uma descrição matemática e física da teoria, bem com o funcionamento do espectômetro.
- **Capítulo 4** - Apresentação e discussão dos resultados experimentais da série $(\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x)\text{Co}_3$.
- **Capítulo 5** - Finalizando, a apresentação e discussão dos resultados experimentais da série $Y(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_3$ será feita, analogamente ao capítulo anterior.

⁶ I. Dubenko, I.Yu. Gaidukova, A.S. Markosyan, M.S. Reis, M. Leonard and N. Ali *Journal of Compounds and Alloys* (submetido para publicação).

Capítulo 1

Propriedades Gerais dos Compostos RCo_3

Neste primeiro capítulo será feita uma introdução ao problema dos sistemas cujo composto original é o YCo_3 . Em uma primeira etapa, a estrutura cristalina dos compostos RT_3 , onde R é um metal terra-rara e T um metal de transição, será apresentada de uma forma geral. Seguindo, as peculiaridades da curva de densidade de estados da banda 3d do YCo_3 será discutida, com o intuito de fazer uma breve previsão das propriedades magnéticas deste composto.

Dando continuidade ao capítulo, as principais medidas de magnetização em YCo_3 serão apresentadas, de maneira a transmitir ao leitor um conhecimento básico sobre o composto. Finalizando, o sistema pseudo-binário $Y_{1-x}Gd_xCo_3$ será introduzido com a finalidade de simular características magnéticas encontradas em YCo_3 sob ultra altos campos magnéticos (até 110 T).

1.1. Estrutura Cristalina

Alguns compostos R-T (R-terra rara e T-metal de transição), tais como: RT_5 , R_2T_7 e RT_3 , possuem estruturas cristalinas similares no sentido de que estas são construídas a partir de uma célula básica comum (uma estrutura hexagonal, tipo $CaCu_5$)¹. Classifica-se nesta estrutura hexagonal os compostos RT_5 , que possuem dois diferentes

sítios de metal de transição e um de metal terra rara: 2c, 3g e 1a², respectivamente, como pode ser observado na **Figura 1.1(c)**.

Desta maneira, pode-se obter a estrutura RT_3 da seguinte forma: empilha-se duas células de RT_5 substituindo um átomo de T do sítio TI por um átomo de R. Em seguida, acomoda-se o sistema de maneira a se obter uma estrutura romboédrica. A fórmula $2RT_5 + R - T \rightarrow 3RT_3$ ajuda a visualizar o processo¹. Uma célula unitária possui 9 fórmulas de RT_3 ².

Assim, o sistema RT_3 classifica-se como uma estrutura romboédrica do tipo $PuNi_3$ pertencente ao grupo espacial $R3m$ ⁴. Nesta estrutura os átomos R localizam-se em dois diferentes sítios cristalográficos: 3a (RI) e 6c (RII), enquanto os átomos T, por sua vez, distribuem-se sobre três diferentes sítios: 3b (TI), 6c (TII) e 18h (TIII) com razão populacional⁵ 1:2:6, como pode ser observado na **Figura 1.1(a)**. O sítio 3b é rodeado por 6 átomos R, onde três deles estão localizados acima do plano atômico TI e os outros três abaixo. O sítio 6c possui 3 átomos de terra-rara primeiros vizinhos, similarmente ao sítio 2c em RT_5 e, finalmente, o sítio 18h possui 5 átomos R primeiros vizinhos que, com exceção do quinto, teria uma vizinhança similar a do sítio 3g em RT_5 ⁶.

Há um aspecto bastante curioso a respeito destes compostos: se a magnetização apresentar alguma componente perpendicular ao eixo cristalográfico c , o sítio 18h será magneticamente subdividido em $18h_1$ e $18h_2$ ⁷.

O sítio RI em RT_3 possui uma simetria similar a do sítio R em RT_5 , ou seja, hexagonal. Enquanto isto, o sítio RII possui uma simetria análoga a do sítio R em RT_2 , ou seja, cúbica. A **Figura 1.1** conduz a uma melhor compreensão destas simetrias.

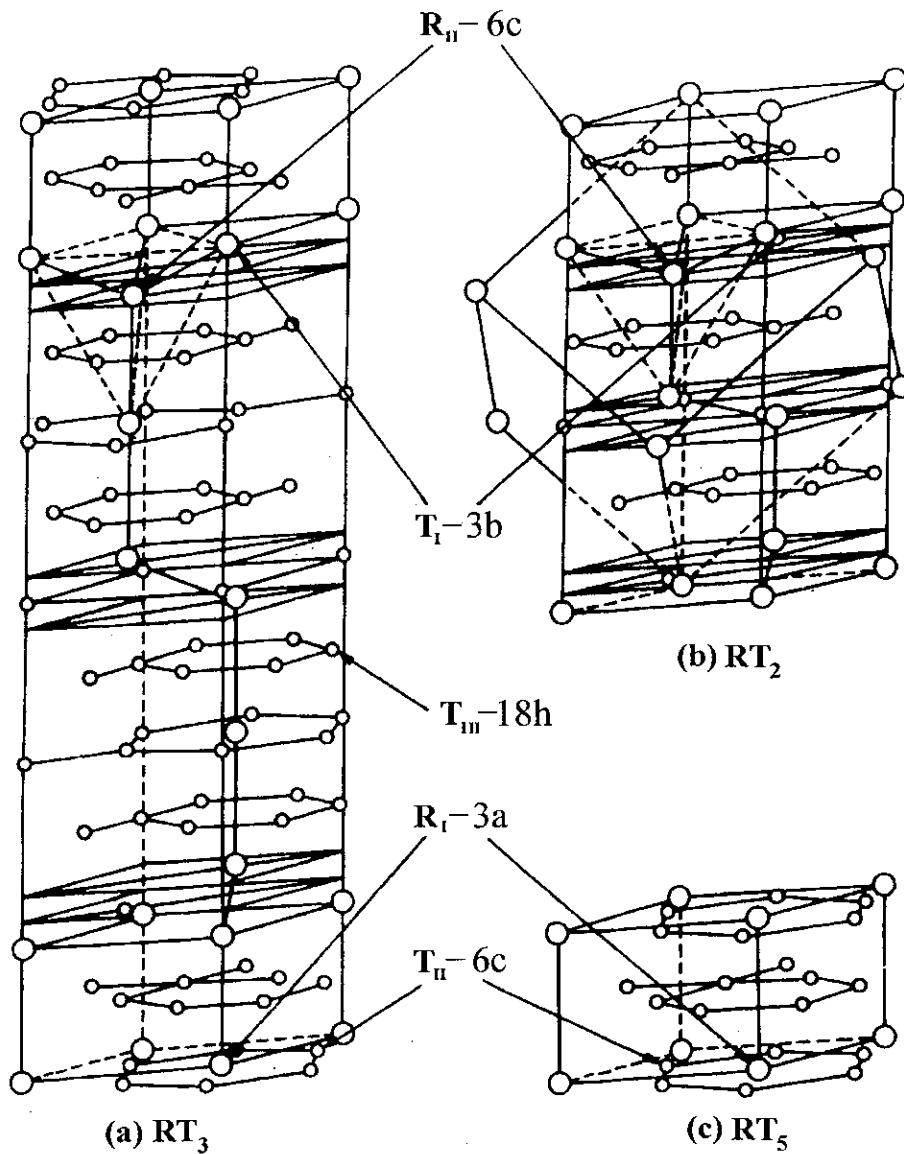


Figura 1.1 – Estrutura cristalina dos compostos: (a) RT_3 , (b) RT_2 e (c) RT_5 , conforme apresentado por K.H.J. Buschow¹.

Os parâmetros de rede de um sistema romboédrico podem facilmente ser representados em termos das coordenadas de um

sistema hexagonal[†]. Assim sendo, a **Tabela 1.1** apresenta valores desta grandeza, a temperatura ambiente, para alguns compostos RT_3 .

A título de complementaridade, o composto $CeNi_3$ não obedece a sistematização acima descrita, cristalizando-se em uma estrutura hexagonal¹.

Composto	a (Å)	c (Å)	Referência
$GdCo_3$	5.037	24.42	3
YCo_3	5.016	24.35	7
YNi_3	4.97	24.37	8

Tabela 1.1 – Típicos parâmetros de rede de alguns compostos do tipo RT_3 , onde R representa um metal terra rara e T um metal de transição.

1.2. Densidade de Estados

A densidade de estados $D(\epsilon)$, por fórmula unitária, para a banda 3d de um certo composto pode ser calculada, uma vez conhecendo-se os valores de $D_L(\epsilon)$, a densidade de estados local para cada sítio não equivalente de T (metal de transição). Esta última pode ser obtida, por exemplo, no modelo “*tight-binding*”, utilizando para isto o método recursivo^{9,2}.

Entretanto, não é o objetivo deste trabalho de tese descrever os métodos usados para se calcular densidades de estados, mas sim, tentar associar a $D(\epsilon)$, previamente calculada, à resultados de medidas magnéticas.

[†] Por comodidade, nesta seção e nas subseqüentes será parametrizado os sistemas romboédricos em coordenadas hexagonais. Para uma melhor compreensão desta transformação, veja ref.10.

A **Figura 1.2** apresenta a densidade de estados $D(\epsilon)$ para a banda 3d do YCo_3 ¹². Este composto motivou o estudo das séries aqui propostas: $Y_{1-x}Gd_xCo_3$ e $Y(Co_{1-x}Al_x)_3$, merecendo, desta forma, atenção.

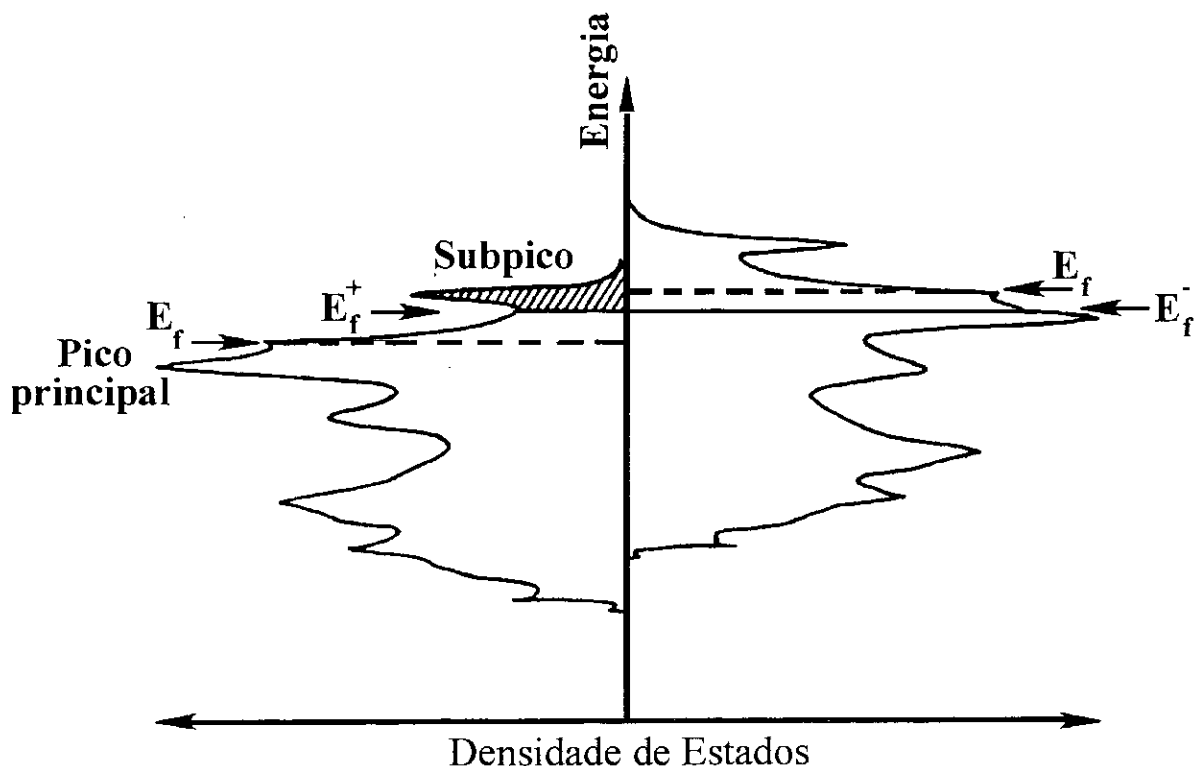


Figura 1.2 – Densidade de estados para a banda 3d do composto YCo_3 . As linhas tracejadas representam o nível de Fermi no estado paramagnético, enquanto E_f^+ e E_f^- representam, respectivamente: o nível de Fermi no estado de spin majoritário e minoritário. Após trabalho de J. Inoue and M. Shimizu⁹.

Como pode-se observar na curva de $D(\epsilon)$ da **Figura 1.2**, nas vizinhanças do nível de Fermi há um pico principal seguido de um subpico, que por sua vez está próximo ao topo da banda 3d, existindo, naturalmente, um mínimo local entre os dois picos mencionados anteriormente. Tendo em vista que as propriedades magnéticas de um certo sistema são extremamente dependentes da sua densidade de estados no nível de Fermi, $D(\epsilon_f)$, pode-se esperar que o composto YCo_3 seja bastante instável magneticamente, em virtude da sua $D(\epsilon)$ possuir um sinuoso contorno próximo ao nível de Fermi.

Compostos magneticamente instáveis podem ser classificados em três diferentes estados: *LMS* (do inglês, *Low Magnetic State*), *IMS* (*Intermediate Magnetic State*) e *SMS* (*Strong Magnetic State*)¹¹. Quando há variação do número de elétrons 3d através de uma determinada série, como por exemplo: $Y(Co_{1-x}Ni_x)_3$ ou $Y(Co_{1-x}Fe_x)_3$, estes estados podem ser explicados pelo modelo de banda rígida, usando para isto a $D(\epsilon)$ calculada para YCo_3 , como segue^{11,12}:

- 1) Quando E_f^+ está sob o mínimo local da $D(\epsilon)$, presencia-se um *IMS*.
- 2) Quando E_f^+ está no topo da banda 3d, tem-se um *SMS*.
- 3) O *LMS* não pôde ser previsto pelo modelo que gerou a curva de densidade de estados.

Este modelo também prediz que a aplicação de ultra altos campos magnéticos em YCo_3 faz com que E_f^+ salte sobre o sub-pico da $D(\epsilon)$ passando do mínimo local para o topo da banda 3d, ou em termos de estado magnético, passando do *IMS* para o *SMS*¹². Desta forma, pode-se prever que há um crescimento no momento magnético, passando este de $0.8 \mu_B/Co$ para $1.2 \mu_B/Co$, ou seja, um aumento de $0.4 \mu_B/Co$ ^{12,9}. Observe que somente uma transição é prevista pelo modelo, tendo em vista que somente dois estados magnéticos (*IMS* e *SMS*) foram previstos.

1.3. Propriedades Magnéticas

1.3.1. YCo_3

Uma curva de magnetização do composto YCo_3 pode ser observada na **Figura 1.3**, onde há duas sucessivas transições metamagnéticas (sem histerese) induzidas por campo, sendo estas à 60 e 82 T¹². Neste resultado, a magnetização a 50 T, exatamente antes da primeira transição, possui o valor de $0.72 \mu_B/Co$ transicionando para $0.88 \mu_B/Co$ e em seguida para $1.23 \mu_B/Co$, como consequência da 1ª e 2ª transição, respectivamente. Em outras palavras, o momento

magnético da subrede do Co sofre uma variação de 0.16 e 0.35 μ_B/Co devido às transições metamagnéticas em 60 e 82 T, respectivamente.

Conforme descrito na seção 1.2, o modelo de banda rígida, baseado na curva de densidade de estados para banda 3d do YCo_3 , prevê uma transição metamagnética na subrede do Co quando este sistema é submetido a altos campo magnéticos. Esta previsão forneceu um valor de 0.4 μ_B/Co para a variação do momento magnético do Co sob esta transição, levando o sistema do *IMS* para o *SMS*^{12,9}. Desta forma, associando esta estimativa teórica com os resultados experimentais apresentados no parágrafo anterior, pode-se dizer que: a 2ª transição presente na **Figura 1.3** deve-se a passagem do sistema do *IMS* para o *SMS*, devido a igualdade de variação do momento magnético (0.4 μ_B/Co para previsão teórica e 0.35 μ_B/Co para a medida experimental). Conseqüentemente, a 1ª transição nesta mesma figura está associada à passagem do *LMS* para o *IMS*, tendo em vista que originalmente, i.e., sem campo magnético externo aplicado, o composto YCo_3 está no *LMS*.

Ao tentar explicar o fato da medida de magnetização, apresentada na **Figura 1.3**, possuir uma transição a mais do que o esperado, T. Goto e colaboradores¹² fizeram uma analogia com resultados semelhantes, obtidos em $ThCo_5$ ¹³. Este último composto possui dois sítios cristalograficamente distintos: 3g e 2c, onde, a campo magnético externo nulo, estes sítios são: ferromagnético e paramagnético, respectivamente. Assim sendo, um pequeno campo magnético externo, somado ao campo molecular promovido pelos átomos de Co do sítio 3g, é suficiente para promover uma transição metamagnética no sítio 2c. Em outras palavras, diferentes sítios cristalográficos sofrem transições metamagnéticas a diferentes valores de campo magnético externo.

No caso do YCo_3 todos os sítios são ferromagnéticos, mas o momento magnético do Co depende fortemente do sítio em que este se encontra, como pode ser observado na **Tabela 1.2**, sugerindo que cada sítio sinta um campo molecular diferente dos demais. Assim, uma

analogia entre estas informações e os resultados de $ThCo_5$, descritos no parágrafo anterior, conduzem à seguinte conclusão: as transições ocorrem sucessivamente em diferentes sítios de Co^{2+} ! O fato da variação da magnetização, na transição de 60 T, ser metade da variação na transição seguinte, 82 T, conduz a um complemento da conclusão anterior: os sítios 3b e 6c sofrem transição a 60 T, enquanto o sítio 18h a 82 T¹².

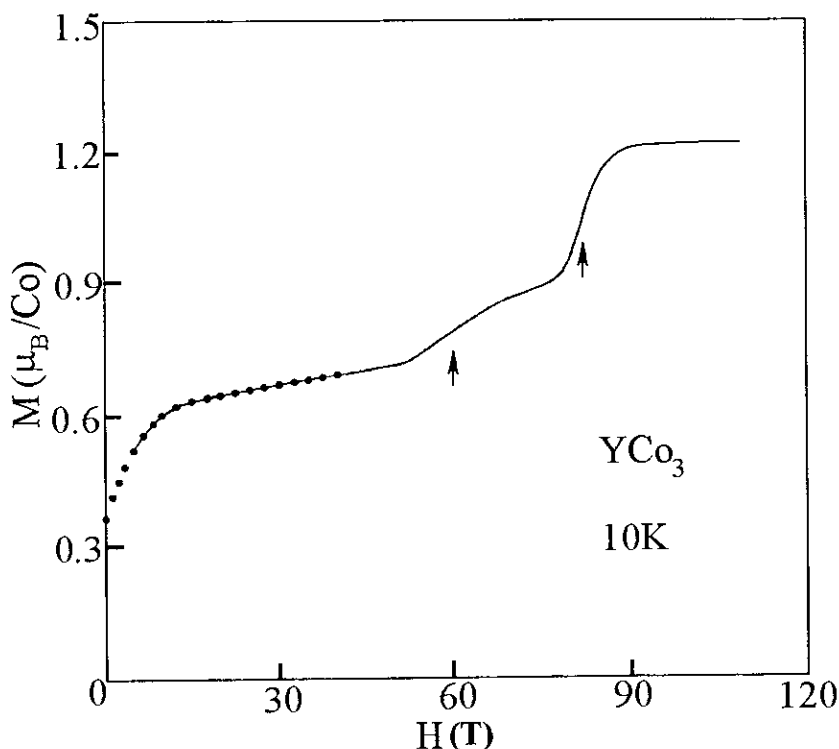


Figura 1.3 – Medida de magnetização, a altos campos, em YCo_3 . Medida feita a 10 K por T. Goto e colaboradores¹².

A título de complementaridade, menciona-se que os diferentes valores de T_c , entre 264K e 310K¹, observados em YCo_3 refletem a instabilidade do momento do Co e a influência do desvio de

‡ Há um importante ponto a ser esclarecido: as informações acima apresentadas são conclusões do autor do trabalho original¹². Entretanto, existem autores^{5,14} que discordam destas conclusões, conforme poderá ser melhor compreendido no **Capítulo 4**.

estequiometria na confecção das amostras¹⁵, tendo em vista que as propriedades magnéticas dependem fortemente da concentração de elétrons 3d.

	$\mu_{YI} = \frac{1}{2}\mu_{YII}$	μ_{CoI}	μ_{CoII}	μ_{CoIII}	μ_{total}	Temp. (k)	Ref.
Calculado	---	0.70	1.02	0.80	---	4.2	9
Experimental	-0.35	0.55	0.83	0.40	1.30	4.2	7
	-0.30	0.49	0.78	0.37	1.22	90	
	-0.07	0.18	0.34	0.17	0.59	215	

Tabela 1.2 – Valores numéricos (teórico e experimental), a diferentes temperaturas, para o momento magnético local de cada sítio no sistema YCo_3 . μ_{total} representa o momento magnético de uma célula unitária.

1.3.2. $Y_{1-x}Gd_xCo_3$

Existe uma outra possibilidade de se observar transições metamagnéticas em compostos do tipo YCo_3 . Ao invés de se aplicar um gigantesco campo magnético externo sob o subsistema itinerante, deixa-se atuar um campo molecular, que pode ser facilmente produzido ao substituir o ítrio não magnético por um metal terra-rara magnético R, como em séries do tipo $Y_{1-x}R_xCo_3$. Em tais compostos, um subsistema magnético formado por elétrons 4f localizados, provenientes do elemento terra rara, coexiste com o subsistema magnético itinerante 3d, provenientes dos átomos de Co. Assim sendo, o campo molecular exercido no subsistema *d* pelo subsistema *f* é proporcional a concentração *x* da terra rara, como segue¹⁶:

$$H_{mol}^d = \lambda_{f-d} \times \mu_R$$

Equação 1.1

onde μ_R é o momento magnético da terra rara e λ_{f-d} é a constante de campo molecular. Ou seja, quanto mais terra rara existir no composto, maior será o campo molecular que os elétrons 3d irão sentir.

Desta forma, pela variação da concentração x da terra rara, o subsistema itinerante apresentará anomalias de caráter metamagnético, tais como transições entre os estados LMS , IMS e SMS . Em outras palavras, o campo molecular que a terra rara exerce sob o subsistema itinerante, em $Y_{1-x}R_xCo_3$, faz o papel do campo magnético externo atuante sob este mesmo subsistema em YCo_3 .

Nesta seção será apresentada as propriedades magnéticas da série $Y_{1-x}Gd_xCo_3$. A **Tabela 1.3** fornece os principais parâmetros magnéticos para os compostos nos extremos da série, ou seja, YCo_3 e $GdCo_3$.

	T_c (K)	M_{esp} (μ_B/Co) (4.2 K)	Ordenamento Magnético	Estado Magnético (4.2 K)
YCo_3	300 ¹⁶	0.60 ¹²	ferromagnético ¹²	LMS ¹²
$GdCo_3$	612 ¹⁶	1.33 ¹	ferrimagnético ¹⁶	SMS ¹⁶

Tabela 1.3 – Principais parâmetros magnéticos para YCo_3 e $GdCo_3$, onde M_{esp}^{\S} é a magnetização espontânea e T_c a temperatura de transição do estado ordenado para o desordenado. Os números sobrescritos são referências.

Observe que a magnetização de YCo_3 a 120 T é da mesma ordem da magnetização espontânea de $GdCo_3$, o que conduz a conclusão de que ambas as magnetizações estão no mesmo estado, ou seja, SMS . Este resultado leva ao seguinte raciocínio: sob campo magnético nulo YCo_3 está em LMS e $GdCo_3$ em SMS , então deverá haver concentrações críticas de Gd, x_1 e x_2 , em que transições metamagnéticas serão induzidas.

^{\S} Esta grandeza é obtida através de uma extrapolação linear, partindo da região de saturação até atingir campo magnético nulo.

Existem duas razões básicas para a escolha do gadolínio como terra rara na série $Y_{1-x}R_xCO_3$: primeiro, o gadolínio está no estado S, implicando que este possui momento angular orbital nulo e, conseqüentemente, os efeitos do campo cristalino nas características magnéticas do subsistema terra-rara podem ser ignorados. Segundo, este elemento possui um grande momento magnético $\mu_{Gd}=7 \mu_B/Gd$, possibilitando a investigação do comportamento do subsistema do Co sob altos campos magnéticos.

A **Figura 1.4(a1)** apresenta a dependência da magnetização espontânea M_{esp} com a concentração de Gd, x , no sistema $Y_{1-x}Gd_xCO_3$ a 4.2 K. Esta curva de magnetização apresenta três importantes aspectos: uma pequena perda de linearidade próximo a $x_1=0.10$, um abrupto crescimento em $x_2=0.25$ e, finalmente, um ponto onde a magnetização se anula, conhecido como concentração de compensação $x_{comp}=0.525$, onde o momento magnético do subsistema de Co, M_{Co} , possui mesma magnitude do subsistema de Gd, M_{Gd} , ou seja, $M_{Co}=M_{Gd}$.

De posse destas informações e considerando que o momento magnético do subsistema Gd aumenta linearmente com a sua concentração x , pode-se escrever o momento magnético espontâneo total do sistema em função dos momentos dos diferentes subsistemas, M_{Co} e μ_{Gd} , da seguinte forma:

$$M_{esp} = \begin{cases} + M_{Co} - x\mu_{Gd}, & x < x_{comp} \\ - M_{Co} + x\mu_{Gd}, & x > x_{comp} \end{cases}$$

Equação 1.2

A troca de sinais na equação acima deve-se ao fato da magnetização na subrede de Gd tornar-se maior que a da subrede do Co após a concentração de compensação. Este detalhe faz com que a magnetização espontânea seja sempre positiva.

Considerando que, a 4.2 K, $\mu_{Gd}=7 \mu_B/Gd$ ¹⁶ pode-se construir a dependência do momento magnético do subsistema d , M_{Co} , como apresentado na **Figura 1.4(a2)**. Esta curva apresenta dois saltos, um a $x_1=0.10$ e outro a $x_2=0.25$. Este resultado demonstra que o

comportamento metamagnético do subsistema d em YCo_3 sob ultra altos campos magnéticos¹² ainda existe quando este subsistema é magnetizado por campo molecular devido aos átomos de Gd em $Y_{1-x}Gd_xCo_3$. Um outro importante aspecto vem do fato de que as variações do momento magnético do Co são da mesma ordem de grandeza, seja aplicando campo magnético externo seja através de um campo molecular atuante, como pode ser observado na **Tabela 1.4**.

A susceptibilidade magnética, a 4.2 K, destes compostos foi obtida sob altos valores de campo (acima do campo de saturação magnética), sendo então apresentada na **Figura 1.4(b)**. Desta, dois aspectos podem ser observados: um pico largo, alto e antissimétrico e um outro tão largo quanto, porém pequeno. Estes encontram-se próximos a: $x=0.25$ e $x=0.525$, respectivamente. Observe que o primeiro pico na verdade pode ser dois, ou seja, a anti-simetria existente pode ser decorrente da superposição de dois picos, um a $x=0.25$ e outro a $x=0.10$, tendo em vista que na **Figura 1.4(a)** uma pequena anomalia foi encontrada nesta última concentração. O segundo pico é decorrente da compensação magnética.

A **Figura 1.5** ajuda a visualizar o processo do ordenamento ferrimagnético e das transições metamagnéticas no momento do Co ($LMS \rightarrow IMS$ a $x=0.10$ e $IMS \rightarrow SMS$ a $x=0.25$).

	Variação do momento magnético do Co quando este submete-se a um campo magnético externo em YCo_3 ¹² .		Variação do momento magnético do Co quando este submete-se a um campo molecular devido aos átomos de Gd em $Y_{1-x}Gd_xCo_3$ ¹⁶ .	
	Campo (T)	$\Delta M_{Co}(\mu_B/Co)$	Concentração	$\Delta M_{Co}(\mu_B/Co)$
1ª transição LMS \rightarrow IMS	H=60	0.16	$x=0.10$	0.06
2ª transição IMS \rightarrow SMS	H=82	0.35	$x=0.25$	0.4

Tabela 1.4 – Variação do momento magnético do Co, sendo este submetido a um campo magnético externo em YCo_3 ou a um campo molecular, devido aos átomos de Gd, em $Y_{1-x}Gd_xCo_3$.

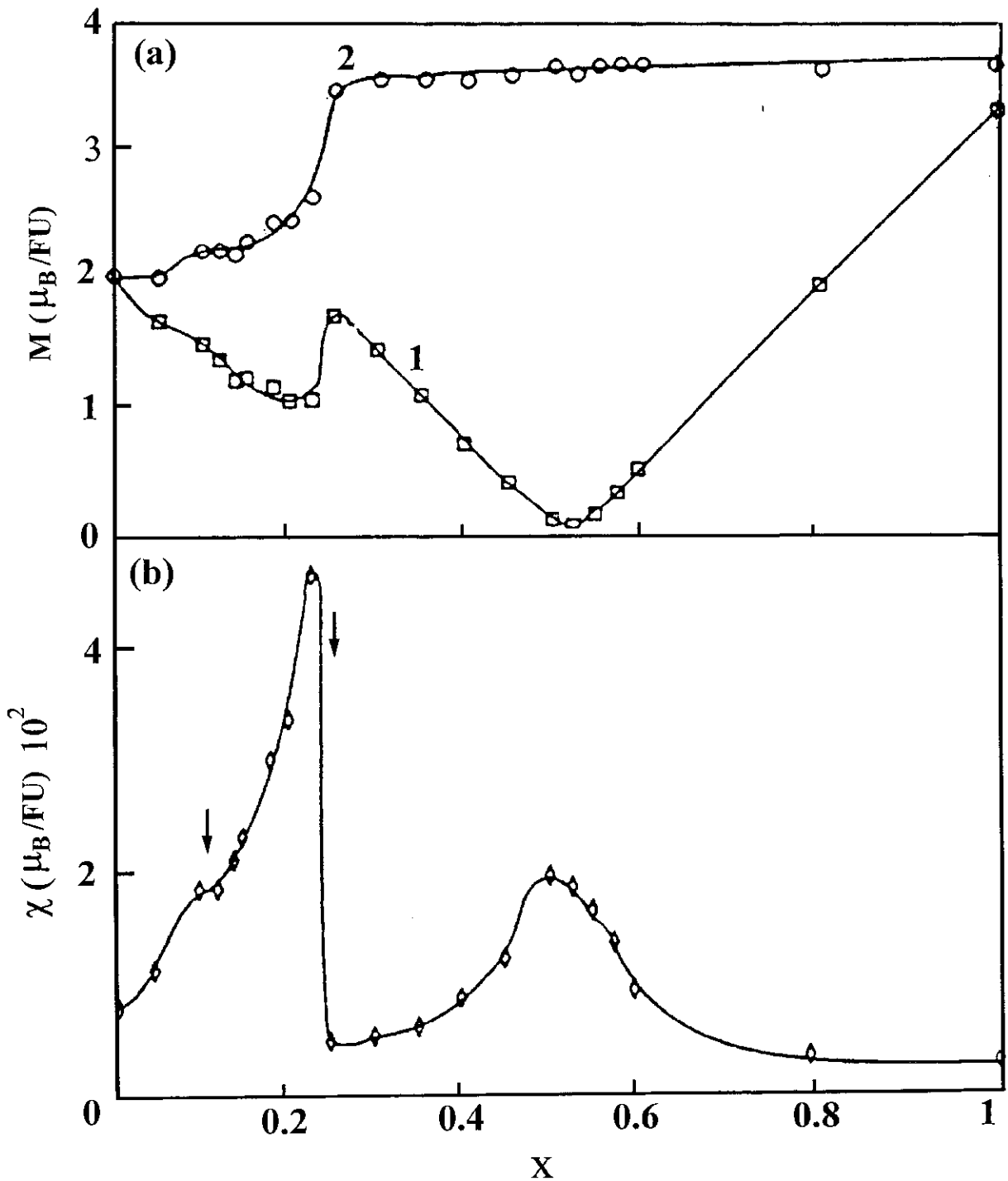


Figura 1.4 – (a) Dependência da magnetização espontânea, $M_{esp}(x)$ (curva 1), e do momento magnético do subsistema Co, $M_{Co}(x)$ (curva 2), com a concentração de Gd, x , na série $Y_{1-x}Gd_xCo_3$ a 4.2 K. (b) Susceptibilidade χ , obtida a altos campos, como função da concentração x do sistema $Y_{1-x}Gd_xCo_3$ a 4.2 K. As setas verticais indicam as concentrações de transição metamagnética¹⁶.

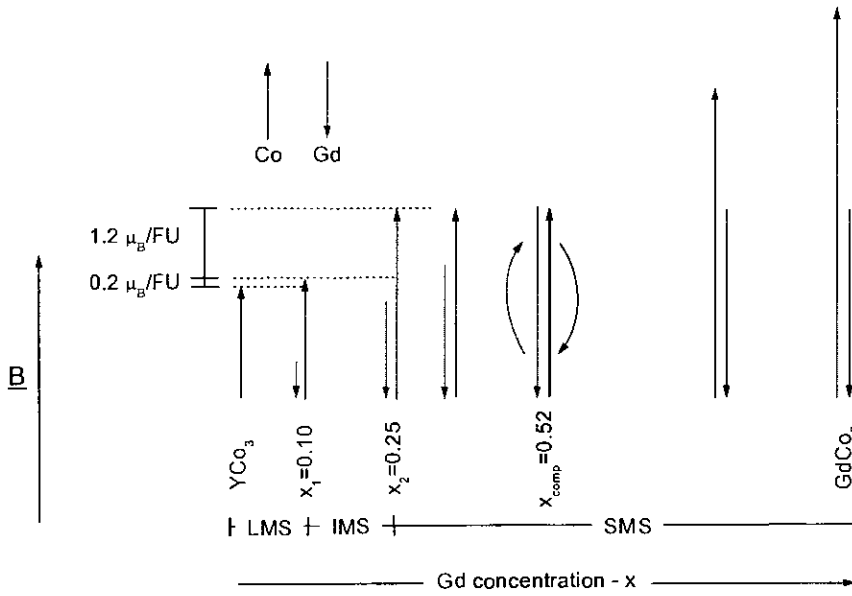


Figura 1.5 – Comportamento do momento magnético, a 4.2 K , dos átomos de Co e Gd em $Y_{1-x}Gd_xCo_3$, evidenciando o ordenamento ferrimagnético, as transições metamagnéticas e as regiões onde se tem LMS, IMS e SMS.

Referências

- ¹ K.H.J. Buschow, *Handbook of Magnetic Materials*, vol 7, North-Holland (1993).
- ² J. Inoue *Physica B* 149 (1988) 376.
- ³ T. Katayama and T. Shibata *J.Magn.Magn.Mater* 23 (1981) 173.
- ⁴ H. Yoshie, T. Fujii, H. Nagai, A. Tsujimura and Y. Nakamura *J.Phy.Soc.Jpn* 54 (7) (1985) 2725.
- ⁵ M.Itoh, T.Shibata, H. Tanaka, K. Kouji and T. Goto *J.Magn.Magn.Mater* 190 (1998) 210.
- ⁶ H. Yoshie and Y. Nakamura *J.Phy.Soc.Jpn* 57 (9) (1988) 3157.
- ⁷ E. Krén, J. Schweizer and F. Tasset *Physical Review* 186 (2) (1969) 479.
- ⁸ M. Shimizu, J. Inoue and S. Nagasawa *J. Phys. F: Met. Phys.* 14 (1984) 2673.
- ⁹ J. Inoue and M. Shimizu *J. Phys. F: Met. Phys.* 15 (1985) 1511.
- ¹⁰ International Tables for X-Ray Crystallography (1952), Vol.1, pag.15.
- ¹¹ T. Goto, M. Yamaguchi, T. Kobayashi and I. Yamamoto *Solid State Commun.* 77 (1991) 867.
- ¹² T. Goto, H.A. Katori, T. Sakakibara and M. Yamaguchi *Physica B* 177 (1992) 255.
- ¹³ D. Givord, J. Laforest and R. Lemaire *J. Appl. Phys.* 50 (1979) 7489.
- ¹⁴ M.S. Reis, I.S. Oliveira, F. Garcia, I.S. Dubenko, I.Yu. Gaidukova, A.Y. Takeuchi and A.P. Guimarães, *J.Appl. Phys.* 87 (8) (2000).
- ¹⁵ I. Dubenko, I.Yu. Gaidukova, A.S. Markosyan, M.S. Reis, M. Leonard and N. Ali *Journal of Compounds and Alloys* (submetido para publicação).
- ¹⁶ H.A. Katori, T. Goto, I.Y. Gaidukova, R.Z.Levitin, A.S. Markosyan, I.S. Dubenko and A.Y. Sokolov *JETP* 79 (5) (1994) 805.

Capítulo 2

Técnicas Experimentais: Magnetometria e Confeção de Amostras

Durante o trabalho de tese, preparou-se as amostras da série $Y(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_3$ e algumas da série $Y\text{Co}_{3+\delta}$. O restante do conjunto de amostras, entre elas a série $Y_{1-x}\text{Gd}_x\text{Co}_3$, foram confeccionados em Moscou.

Assim sendo, as seções subsequentes a esta descreverão os procedimentos de confecção de amostras, desde sua produção até sua caracterização.

Entretanto, enormes discrepâncias foram encontradas nas características magnéticas de $Y\text{Co}_3^*$, o que pode ser proveniente de uma pequena variação na estequiometria. Este fato torna necessário um breve estudo da série $Y\text{Co}_{3+\delta}$ ($-0.18 \leq \delta \leq 0.24$), na tentativa de solucionar estes problemas encontrados na literatura.

2.1. Preparação de Amostras

De posse dos elementos ultra puros[†], o primeiro passo na confecção da amostra é cortá-los segundo a estequiometria desejada,

* Estas discrepâncias são da ordem de 40 K e $0.3 \mu_B/\text{Co}^3$, a respeito dos valores da temperatura de Curie T_c e da magnetização espontânea M_s , respectivamente.

† O grau de pureza dos elementos utilizados foi de 99.99% para o ítrio e de 99.999% para o Co e o Al.

como será visto na seção seguinte, onde o estudo do sistema $YCo_{3+\delta}$ é de grande valia na otimização desta estequiometria. O segundo passo é a fusão dos elementos, que ocorre em forno de arco voltaico simples. Neste método, há uma pressão no interior da câmara de fusão de aproximadamente $1/3$ de atmosfera, contendo gás argônio ultra puro. Entre o ânodo e o catodo do forno, há uma diferença de potencial da ordem de 50 V, com uma corrente que pode variar de 60 a 120 A. Um esquema simplificado deste forno pode ser observado na **Figura 2.1**.

Ao sair do forno a arco, a amostra não possui uma estrutura cristalina homogênea, necessitando um tratamento térmico para alcançar uma perfeita acomodação dos átomos, formando a estrutura cristalina mais conveniente ao composto. Neste processo, a amostra é submetida a 1050 °C durante 24 horas, onde para isto coloca-se esta amostra em um tubo de quartzo ligado a uma bomba de vácuo. Ou seja, a região no interior do tubo de quartzo, onde a amostra se encontra, é bombeada durante todo o tratamento térmico.

Após estes passos, torna-se necessário a verificação da qualidade da amostra, sendo para isto o método de difração de raio-X o mais usual.

A seguir será apresentado e discutido os resultados da série $YCo_{3+\delta}$, onde a estequiometria ideal para confecção das amostras de RT_3 é determinada. Entretanto, por ironia do destino, as amostras da série $Y(Co_{1-x}Al_x)_3$ não foram confeccionadas utilizando esta estequiometria ideal, pois o estudo do sistema $YCo_{3+\delta}$ foi realizado após a confecção desta série. Este fato implica em uma indesejável, mas contornável, situação: $Y(Co_{1-x}Al_x)_3$ apresenta fases espúrias!!! O que não acontece com $Y_{1-x}Gd_xCo_3$, pois apesar de ter sido confeccionado antes do estudo de $YCo_{3+\delta}$, coincidentemente utilizou-se uma estequiometria dentro dos limites aceitáveis.

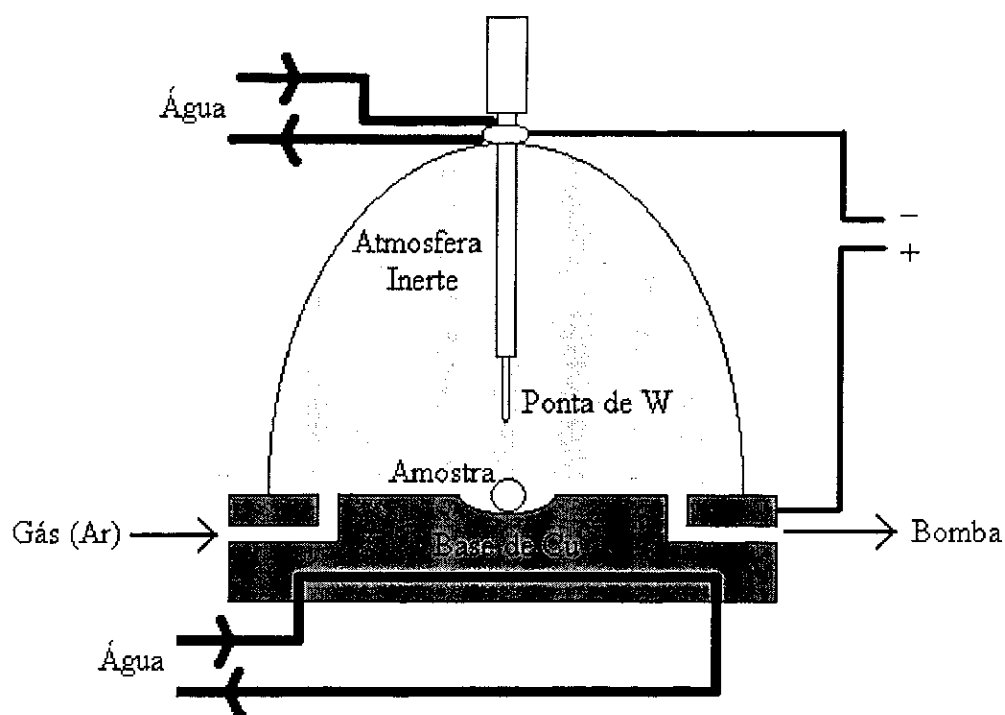


Figura 2.1 – Esquema simplificado de um forno a arco.

2.2. Otimização da Estequiometria para Compostos RT_3

Para elaboração deste breve trabalho, que tem como objetivo determinar a melhor estequiometria para os compostos RT_3 (R é uma terra rara e T um elemento de transição), a série $YCo_{3+\delta}$ ($-0.14 \leq \delta \leq 0.24$) foi confeccionada seguindo os procedimentos da seção anterior.

A **Figura 2.2** apresenta um típico espectro de raio X para uma amostra de YCo_3 , onde pequenos aglomerados de fase espúria (YCo_2 ou Y_2Co_7), foram detectadas para $\delta \leq -0.16$ e $\delta \geq .06$. Dentro da acurácia do método de raio X, na faixa de concentração $-0.16 < \delta < 0.06$ as amostras do sistema $YCo_{3+\delta}$ possuem somente fase $PuNi_3$. O parâmetro de rede de todas as amostras da série $YCo_{3+\delta}$ são iguais: $a=5.02 \text{ \AA}$ e $c=24.38 \text{ \AA}$ (em coordenadas hexagonais).

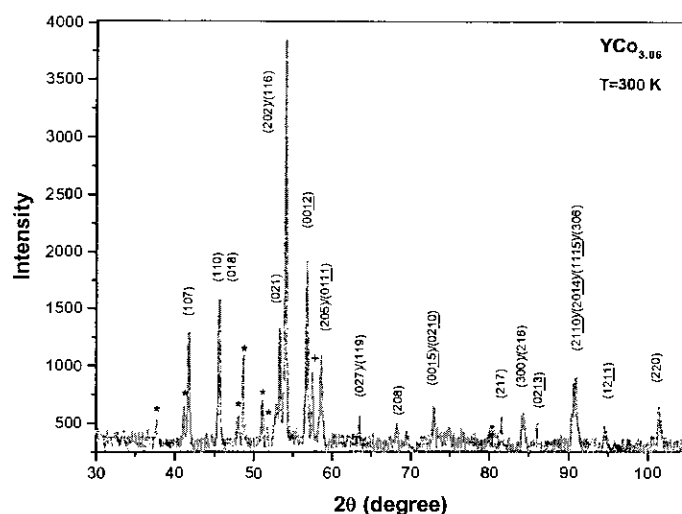


Figura 2.2 – Espectro de raio-X para o composto $YCo_{3.06}$ (radiação $Fe_{K\alpha}$). As marcas * representam linhas β na fase de YCo_3 , enquanto as impurezas de Y_2Co_7 são marcadas com +. Medida feita em Southern Illinois University at Carbondale, USA.

As curvas de magnetização, a 5 K, dos compostos intermetálicos $YCo_{3+\delta}$ são apresentadas na **Figura 2.3**, onde todos apresentam magnetização espontânea. Para $-0.18 \leq \delta \leq -0.06$ estas curvas exibem, aproximadamente, o mesmo comportamento, onde a magnetização espontânea é da ordem de $0.46 \mu_B/Co$, resultado este que corresponde ao *LMS* para o subsistema do Co em compostos do tipo $RCO_3^{1,2,3}$. Para valores positivos de δ , a magnetização espontânea deste sistema aumenta rapidamente e alcança o valor de $0.90 \mu_B/Co$ em $\delta=0.24$. Levando em consideração os resultados da análise de raio X (**Figura 2.2**), tal aumento na magnetização pode ser relacionado com o crescimento da quantidade de fase ferromagnética Y_2Co_7 , que possui um alto valor de magnetização ($M_s = 1.06 \mu_B/Co^{\uparrow}$). Assim, do ponto de vista das medidas de $M(H)$ no sistema $YCo_{3+\delta}$, conclui-se que $-0.18 \leq \delta \leq -0.06$ é a melhor região estequiométrica, de maneira a não se obter fases espúrias em YCo_3 .

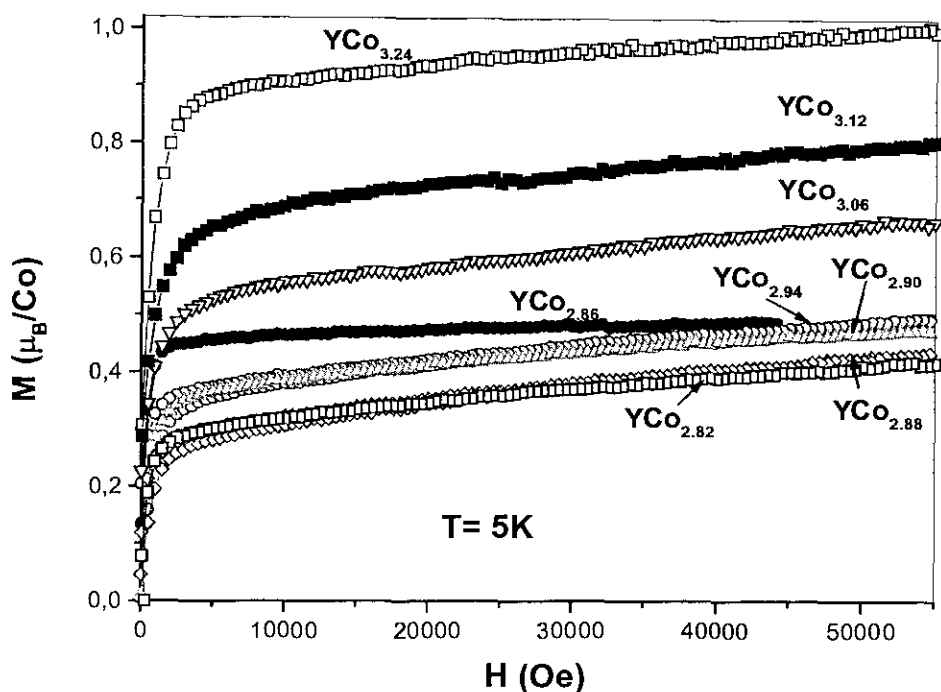


Figura 2.3 – Isotermas de magnetização para o sistema $YCo_{3+\delta}$ a 5K.

A presença de impurezas magnéticas para $\delta \geq -0.06$ pode ser detectada na **Figura 2.4**, onde a dependência da magnetização com a temperatura para a série $YCo_{3+\delta}$ pode ser observada a baixos valores de campo magnético (300 Oe). Para compostos enriquecidos com Co, a magnetização acima de T_c^\dagger não tende a se anular, em virtude de T_c da fase espúria, Y_2Co_7 , ser bastante alta (639 K⁴). Entretanto, dentro do intervalo de concentração de Co 2.82-2.90, o valor da magnetização tende a se anular acima de T_c , ou seja, do ponto de vista de medidas de $M(H)$, na região $-0.18 \leq \delta \leq -0.10$ uma única fase se sintetiza: $PuNi_3$. Quando a amostra possui impurezas magnéticas ($\delta \geq -0.06$), um deslocamento em T_c pode ser observado devido à superposição das curvas de $M(T)$ do YCo_3 e Y_2Co_7 .

† As temperaturas de transição T_c foram obtidas a partir do máximo nas curvas dM/dT .

Desta forma, associando as diversas informações obtidas nas medidas de raio X, $M(H)$ e $M(T)$, conclui-se que a região $-0.16 < \delta \leq -0.10$ é ideal para confecção de amostras do tipo RT_3 .

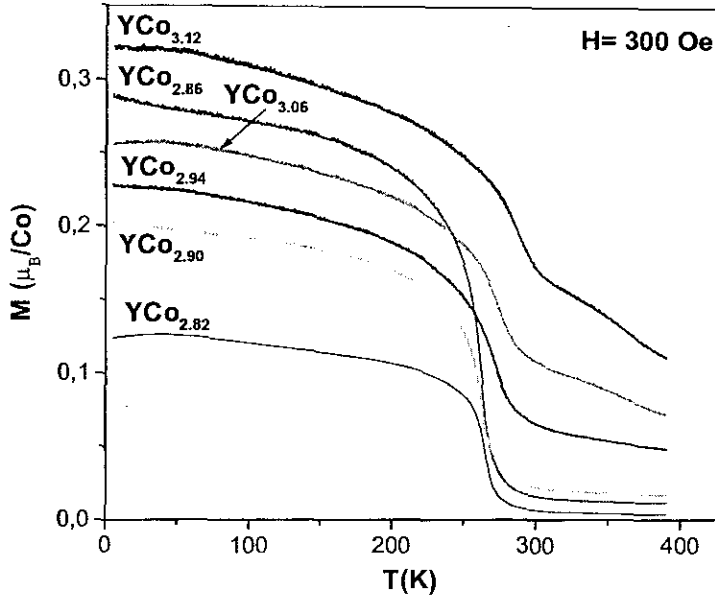


Figura 2.4 – Dependência da magnetização com a temperatura a baixos valores de campo magnético (300 Oe) para a série $YCo_{3+\delta}$.

2.3. Susceptômetro AC

A seguir será descrito o processo realizado para obtenção do valor da susceptibilidade de um certo material magnético.

Considere uma bobina solenóide (bobina primária), onde aplica-se uma corrente alternada (128 Hz). Desta forma, no interior de tal bobina surgirá um campo magnético alternado temporalmente, dado por:

$$B(t) = C\mu_0 I(t)$$

Equação 2.1

onde $I(t) = I_0 \sin(\omega t)$ é a corrente aplicada à bobina, C uma constante de proporcionalidade e μ_0 a permeabilidade no interior da mesma[§].

[§] Considere, em primeira aproximação, que estas bobinas estejam no vácuo. Esta consideração gera um resultado análogo ao caso real.

Coaxialmente à bobina primária, existe um par de bobinas secundárias, associadas em série e enroladas em oposição, como pode ser observado na **Figura 2.5**. A bobina primária, por gerar um fluxo de campo alternado através das bobinas secundárias, produz tensões induzidas nestas últimas, que, em virtude de estarem enroladas em oposição, cancelam todas as tensões induzidas.

Desta forma, como prova da afirmação anterior: considere $\varepsilon_1 > 0$ e $\varepsilon_2 < 0$ as tensões induzidas nas bobinas secundárias 1 e 2, respectivamente, cujo módulo é dados por:

$$|\varepsilon| = \frac{d\phi}{dt} = \frac{d}{dt} [AB(t)] = AC \mu_0 \frac{dI(t)}{dt}$$

Equação 2.2

onde ϕ é o fluxo de campo magnético através da bobina secundária e A representa a área da seção reta transversal desta mesma bobina. Então, facilmente observa-se que $V_{AB} = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 = 0$, concluindo-se que, sem amostra, temos um sistema com sinal nulo.

O que acontecerá se algum material magnético, com permeabilidade μ , for posto no interior de uma das bobinas secundárias? Quando isto acontecer, o campo no interior de tal bobina será: $B'(t) = C\mu I(t)$ e seguindo os mesmos caminhos anteriormente feitos:

$$V'_{AB} = \varepsilon'_1 + \varepsilon'_2 = CA \frac{dI(t)}{dt} [\mu - \mu_0] = \left\{ CA \mu_0 \frac{dI(t)}{dt} \right\} \chi = \alpha \chi$$

Equação 2.3

onde χ é a susceptibilidade magnética do material, $\mu = \mu_0(1 + \chi)$ uma conhecida relação da teoria magnética** e α uma constante de proporcionalidade. Desta forma, a voltagem induzida nas bobinas secundárias é proporcional a susceptibilidade magnética do material no interior das mesmas.

** No desenvolvimento acima descrito utiliza-se o sistema SI de unidades, embora neste trabalho de tese o sistema CGS ter sido adotado, onde $\mu = 1 + 4\pi\chi$ e $\mu_0 = 1$ gauss/oersted.

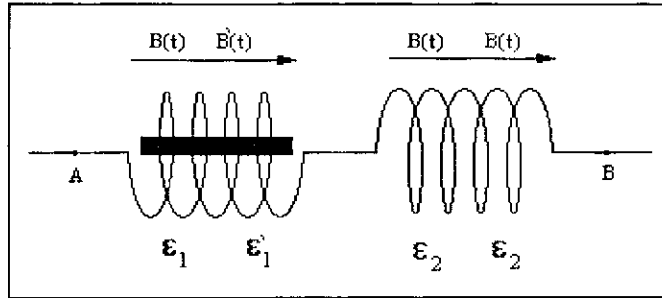


Figura 2.5 – Esquema das bobinas secundárias 1 e 2. $B'(t)$ e $B(t)$ representam, respectivamente, o campo magnético no interior das bobinas secundárias quando estas contêm ou não alguma amostra. Idem para ϵ' e ϵ .

Entretanto, pode não haver perfeição na construção das bobinas secundárias, o que implica na existência de uma tensão $V_{ab} = \epsilon_1 + \epsilon_2 = \delta$, mesmo sem amostra. Desta forma, a voltagem sob as bobinas secundárias na presença de uma amostra se tornará: $V'_{AB} = \alpha\chi + \delta$. O que fazer para eliminar este sinal? Mede-se V'_{AB} na bobina secundária 1 e posteriormente na bobina secundária 2 e usando a relação abaixo definida, observa-se que este sinal espúrio será cancelado:

$$\frac{1}{2} |V'_{AB} - V'_{AB}| = \frac{1}{2} |\alpha\chi + \delta - (-\alpha\chi + \delta)| = \alpha\chi$$

Equação 2.4

Assim, elimina-se o sinal proveniente das imperfeições das bobinas através da medida de V'_{AB} nas duas bobinas secundárias. Entretanto, ainda pode existir sinais indesejáveis e outros problemas, como, por exemplo, uma diferença de fase entre o sinal enviado a bobina primária e o capturado pela bobina secundária. Porém, estes são facilmente excluídos com a utilização de um amplificador Lock-in.

A seguir apresenta-se um esquema do aparato experimental para medida da susceptibilidade magnética χ_{ac} .

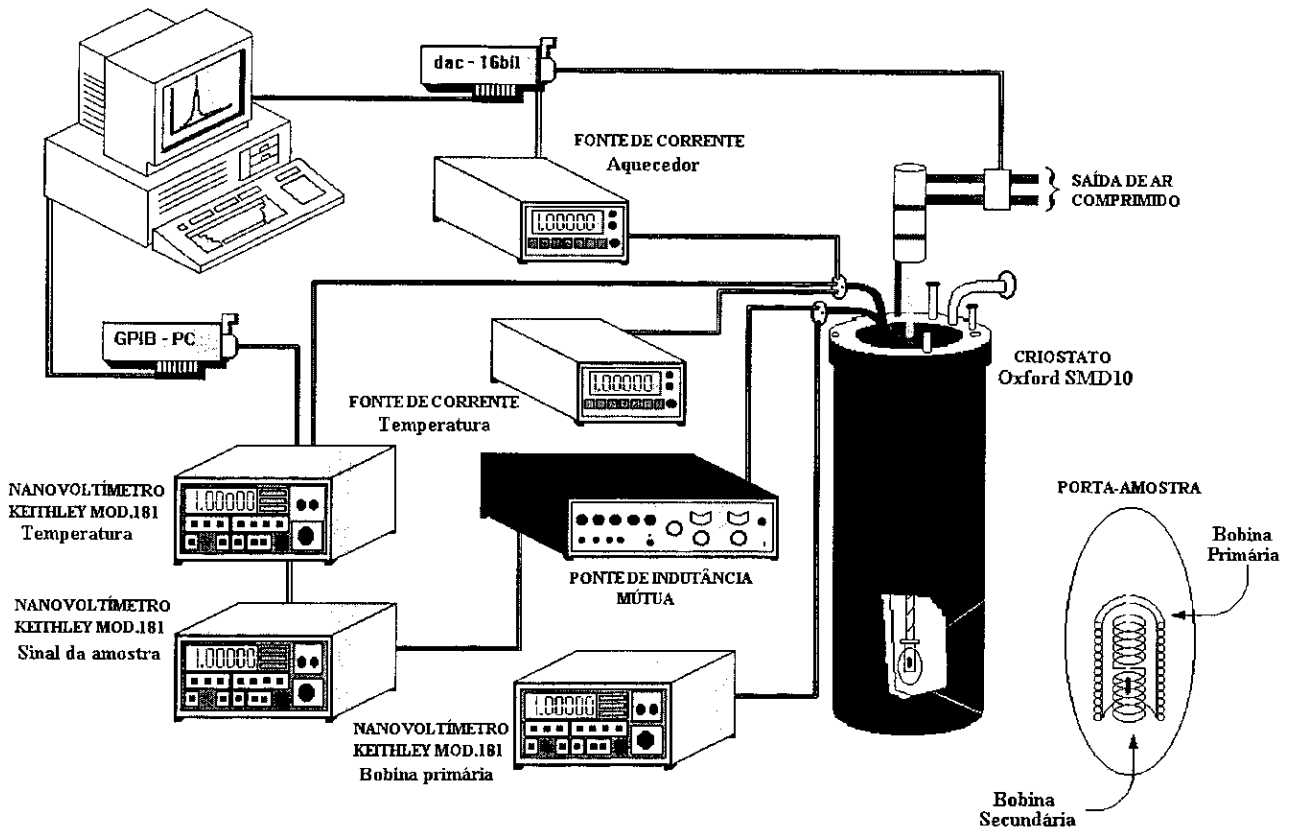


Figura 2.6 – Esquema do susceptômetro AC existente no CBPF⁵.

2.4. Magnetômetro MPMS

Este equipamento, batizado como *Magnetic Property Measurement System* (MPMS), mas conhecido como SQUID (também do inglês, *Superconducting Quantum Interference Device*), é comercializado pela Quantum Design. Neste, pode-se estudar as propriedades magnéticas dos materiais que possuem momento magnético entre 10^{-8} e 2 emu.

A medida do momento magnético de um certo material pode ser feita a qualquer temperatura em uma faixa de 2 a 400 K e a qualquer valor de campo magnético entre -50 kOe e +50 kOe.

Nas subseções seguintes serão apresentados os principais componentes deste equipamento, tais como: bobina supercondutora,

SQUID e bobinas de detecção. Dando continuidade, será descrito o modo pelo qual estes componentes se associam.

2.4.1. Bobina Supercondutora

Esta bobina pode trabalhar no modo persistente ou não persistente, como será melhor detalhado a seguir. A bobina supercondutora, construída em forma de um solenóide, é associada em paralelo com um outro fio supercondutor, que por sua vez está próximo a um aquecedor. Desta forma, há um circuito supercondutor fechado, como indicado na **Figura 2.7(1)**. Ao ligar o aquecedor, o segmento de fio supercondutor se tornará normal (circuito supercondutor aberto), permitindo que haja fluxo de corrente entre bobina e fonte de corrente (modo não persistente), **Figura 2.7(2)**. Ao atingir o valor de campo magnético desejado desliga-se o aquecedor e o segmento de fio volta a seu estado supercondutor, permitindo que haja uma supercorrente no circuito fechado (modo persistente). Neste estágio, a fonte de corrente pode ser desconectada do circuito e o campo magnético permanecerá presente sem consumo de potência⁶.

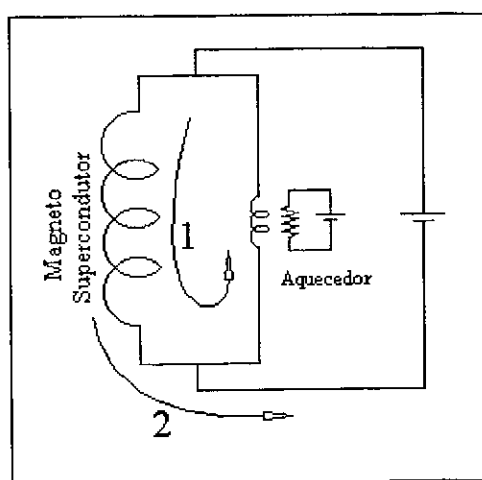


Figura 2.7 - Esquema do magneto supercondutor.

2.4.2. Bobina de Detecção.

A bobina de detecção é um pedaço de fio supercondutor enrolado conforme demonstra a **Figura 2.8(a)**. Esta configuração é feita de modo a minimizar o ruído externo, onde as bobinas superiores e inferiores são enroladas no sentido horário e as bobinas intermediárias enroladas em sentido contrário. Esta configuração de bobinas é conhecida como gradiômetro de segunda ordem.

No MPMS a amostra é conectada a uma extensa haste, que por sua vez é sustentada por um motor de passo, permitindo que a amostra percorra toda a extensão do gradiômetro. O sinal induzido neste último, como função do percurso da amostra, é demonstrado na **Figura 2.9**.

Existem 2 métodos básicos para determinar o momento magnético da amostra a partir da curva obtida nesta figura, são eles: (1) *full scan*, onde a curva é integrada gerando um número proporcional ao momento magnético (2) *linear regression*, onde o ajuste de uma curva teórica sobre os dados experimentais é feito, podendo-se, através de parâmetros de ajuste, obter-se o momento magnético da amostra⁶.

Um detalhe importante é que o sinal apresentado na **Figura 2.9** não é lido diretamente sobre o gradiômetro, mas sim, sobre a eletrônica associada ao SQUID, que funciona como amplificador e será melhor descrito a seguir.

2.4.3. SQUID

O SQUID é o mais sensível dispositivo para medir campos magnéticos e está baseado nas propriedades quânticas da função de onda eletrônica de um par de Cooper. Os seus princípios estão na teoria desenvolvida por B. Josephson, de 1962, quando dois supercondutores foram separados por uma delgada barreira de material resistivo⁷. Depois do tratamento para uma junção Josephson consolidado, pôde-se

desenvolver o SQUID, onde duas junções estão dispostas em paralelo, conforme demonstra a **Figura 2.8(b)**.

Pode-se denominar como J_{crit} a corrente crítica entre os pontos P e Q do SQUID, onde abaixo de J_{crit} os pares de Cooper tunelam através da junção, enquanto acima somente elétrons normais contribuem para o valor da corrente.

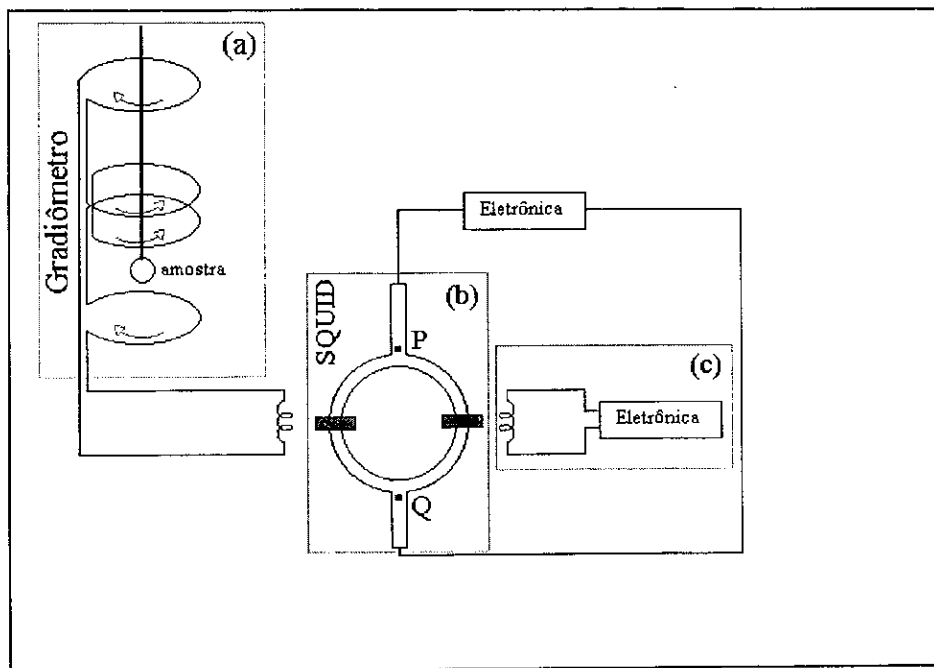


Figura 2.8 – Esquema básico de medição do MPMS, onde (a) representa o gradiômetro de segunda ordem, (b) o SQUID e, finalmente, (c) uma bobina que tem como função equilibrar o fluxo no interior do SQUID.

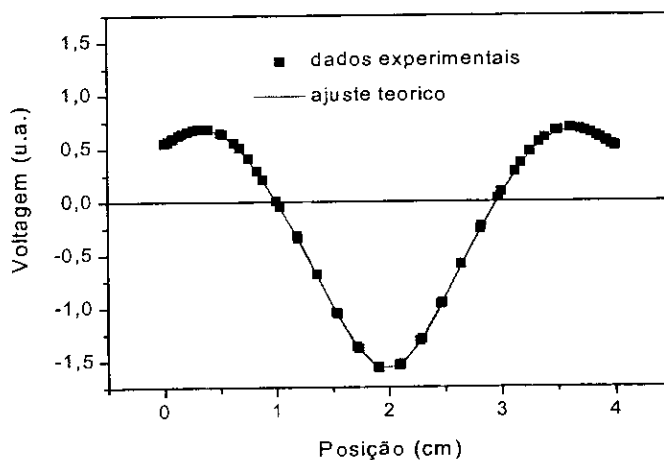


Figura 2.9 – Sinal de resposta de um gradiômetro de segunda ordem, com o respectivo ajuste teórico.

No caso do SQUID J^{crit} é dado pela expressão⁸:

$$J^{\text{crit}} = J_0 \sin(\delta_0) \cos\left(\frac{e\phi}{\eta}\right)$$

Equação 2.5

onde ϕ é o fluxo através do anel do SQUID, δ_0 depende de parâmetros externos e $\frac{e\phi}{\eta} \propto \delta_a - \delta_b$, onde δ é o quanto a fase das funções de onda mudam ao passar por uma junção Josephson. Em outras palavras, J^{crit} depende da variação da fase da função de onda eletrônica no anel do SQUID.

Assim, a partir da **Equação 2.5** pode-se determinar que $J^{\text{crit}}_{\text{max}}$ acontece para valores de $\phi = n \frac{\pi\eta}{e} = n\phi_0$, onde ϕ_0 é um quantum de fluxo ou fluxon. A curva de J^{crit} versus campo magnético é apresentada na **Figura 2.10**.

2.4.4. Interação Entre os Componentes

Ao contrário do que inicialmente possa parecer, o SQUID não mede diretamente o campo magnético da amostra, onde, na verdade, esta move-se através do gradiômetro, que por sua vez está acoplado indutivamente ao SQUID, **Figura 2.8**. Como visto na seção 2.4.3, mudança de fluxo magnético no anel do SQUID implicará em mudança da corrente crítica. Assim, quando a amostra se move através do gradiômetro, altera a supercorrente existente neste circuito **Figura 2.8(a)**, alterando, conseqüentemente, o fluxo no anel do SQUID e J^{crit} . Existe uma outra bobina, nas vizinhanças do SQUID, que é utilizada para equilibrar a variação do fluxo através deste, fazendo-a permanecer quase constante. Finalizando, o campo gerado por tal bobina, **Figura 2.8(c)**, é proporcional a magnetização da amostra.

O gradiômetro localiza-se no centro do magneto supercondutor, na região de maior homogeneidade do campo magnético. Note que todos

os componentes são supercondutores, permanecendo, naturalmente, em banho de hélio líquido.

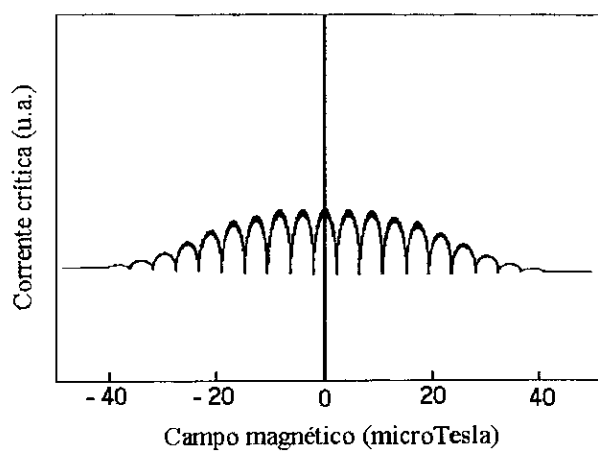


Figura 2.10 – Medida da corrente crítica como função do campo magnético no interior do anel do SQUID. Os máximos acontecem para múltiplos inteiros de ϕ_0 .

Referências

- ¹ T. Goto, H.A. Katori, T. Sakakibara and M. Yamaguchi *Physica B* 177 (1992) 255.
- ² H.A. Katori, I.S. Dubenko, I.Yu. Gaidukova, T. Goto, R.Z. Levitin, A.S. Markosyan and A.Yu. Sokolov *Physica B* 211 (1995) 87.
- ³ I. Dubenko, I.Yu. Gaidukova, A.S. Markosyan, M.S. Reis, M. Leonard and N. Ali *Journal of Compounds and Alloys* (submetido para publicação).
- ⁴ M.N. Baratashevich, A.V. Deryagin, N.V. Kudrevatykh, E.N. Tarasov *Zh. Eksp. Teor. Fiz* 84 (1983) 1140.
- ⁵ Márcia Regina Soares da Silva *Estudo das Propriedades Elétricas e Magnéticas dos Compostos TRM₂ (TR=Ho e Er; M=Co e Ni)*, Tese de Mestrado CBPF, (1997).
- ⁶ M. McElfresh, “Fundamentals of Magnetism and Magnetic Measurements Featuring Quantum Design’s Magnetic Property Measurement System”, (1994) Quantum Desig.
- ⁷ J.C. Gallop, “SQUIDS, the Josephson Effects and Superconducting Electronics”, IOP Publishing Ltd. (1991).
- ⁸ R.P. Feynman, R.B. Leighton and M. Sands, “The Feynman Lectures on Physics” Vol.III (1965) Addison-Wesley Publishing Company.

Capítulo 3

Ressonância Magnética Nuclear: Uma Breve Discussão

3.1 Primeiras Considerações

Considere um núcleo atômico com momento magnético $\vec{\mu}$ e momento angular \vec{I} , sendo estas duas quantidades associadas como segue¹:

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{I}$$

Equação 3.1

onde o fator γ descreve a razão do momento magnético com o momento angular, sendo freqüentemente chamado de *fator giromagnético*. Quando este núcleo é submetido a um campo magnético \vec{B} , a energia de interação magnética será dada por¹:

$$U = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$$

Equação 3.2

Considerando $\vec{B} = B_0 \hat{k}$, a **Equação 3.2** se tornará:

$$U = -\mu_z \cdot B_z = -\gamma I_z B_0$$

Equação 3.3

Sendo $m_I \hbar$ os valores permitidos de I_z ($m_I = I, I-1, \dots, -I+1, -I$), a **Equação 3.3** se transformará em: $U = -m_I \gamma \hbar B_0$. Um núcleo com $I=1/2$, por exemplo, possui dois níveis de energia, correspondendo a $m_I = \pm 1/2$. Se $\hbar \omega_0$ corresponder ao espaçamento entre estes dois níveis, tem-se:

$$\hbar \omega_0 = \gamma \hbar B_0 \Rightarrow \omega_0 = \gamma B_0$$

Equação 3.4

onde ω_0 é a frequência de Larmor* do sistema.

A condição de ressonância é obtida quando o sistema é excitado por um fóton que carrega uma energia igual ao espaçamento $\hbar \omega_0$ entre os níveis do desdobramento. A **Figura 3.1** ajuda a visualizar o processo.

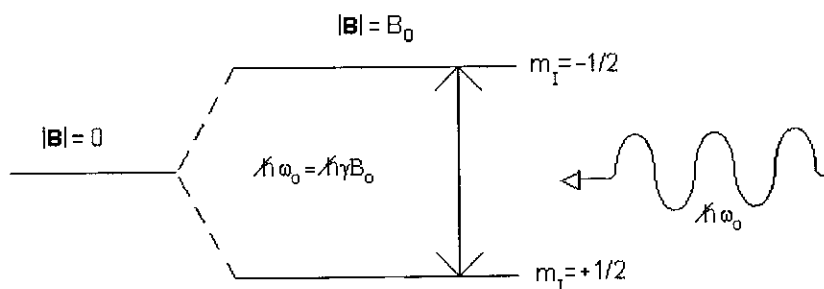


Figura 3.1 - Desdobramento dos níveis de energia de um núcleo com spin $I=1/2$ submetido a um campo magnético estático B_0 .

3.2. Equações de Movimento

Sabendo-se que a taxa de variação do momento angular de um determinado sistema é igual ao torque que este mesmo sistema sente, uma equação para descrever o movimento dos spins nucleares poderá

* O efeito de um campo magnético uniforme sob um dipolo magnético é o de fazer o momento magnético total precessionar, com frequência característica ω_0 (frequência de Larmor), em torno da direção em que tal campo foi aplicado.

será produzida. Considerando que o torque sob o momento magnético nuclear $\vec{\mu}$ submetido a um campo magnético \vec{B} é dado por $\vec{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{B}$, tem-se:

$$\frac{d\vec{I}}{dt} = \vec{\mu} \times \vec{B} \Rightarrow \frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma \vec{\mu} \times \vec{B}$$

Equação 3.5

Em um sistema com magnetização nuclear: $\vec{M} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{\mu}_i$, onde V é o volume do material, pode-se reescrever a **Equação 3.5** como segue:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \times \vec{B}$$

Equação 3.6

Com o intuito de introduzir os processos de relaxação na **Equação 3.6**, Bloch² a reformulou imaginando que as componentes da magnetização, tanto transversal (no plano x-y) quanto longitudinal (no eixo-z), quando postas fora do equilíbrio por intermédio de um campo de rádio-freqüência[†] rf retornam exponencialmente a sua posição de equilíbrio termodinâmico. Assim, as componentes da **Equação 3.6** podem ser escritas, usando $\vec{B} = B_0 \hat{k} + B_1 \{ \cos(\omega t + \phi) \hat{i} + \sin(\omega t + \phi) \hat{j} \}$, como:

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma M_y B_0 - \gamma M_z B_1 \sin(\omega t) - \frac{M_x}{T_2} \tag{a}$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma M_z B_1 \cos(\omega t) - \gamma M_x B_0 - \frac{M_y}{T_2} \tag{b}$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma M_x B_1 \sin(\omega t) - \gamma M_y B_1 \cos(\omega t) - \frac{M_z - M(0)}{T_1} \tag{c}$$

Equação 3.7

[†] Este campo de rádio-freqüência está “embutido” no campo \vec{B} aplicado ao sistema, onde mais precisamente é um campo oscilante $\vec{B}_1(t) = B_1 \{ \hat{i} \cos(\omega t + \phi) + \hat{j} \sin(\omega t + \phi) \}$ no plano x-y.

onde T_2 é o tempo de relaxação transversal e T_1 o tempo de relaxação longitudinal. As equações acima apresentadas são as componentes da “Equação de Bloch” no caso particular $\vec{B} = B_0 \hat{k} + \vec{B}_1(t)$. A associação dos tempos de relaxação T_1 e T_2 às componentes da magnetização longitudinal e transversal, respectivamente, deve-se ao fato do sistema possuir simetria axial, sendo os detalhes do significado físico destas grandezas discutidos nas subseções 3.4.2, 3.4.3 e 3.5.

Entretanto, a solução de **Equação 3.7** não é simples de ser obtida, sendo necessária uma mudança de referencial, como será apresentada a seguir.

3.3. Referencial Girante

Imagine 2 sistemas S e S' com coordenadas x, y, z e x', y', z' , respectivamente, onde estes possuem origem comum. O sistema S' possui velocidade angular $-\vec{\omega}$ e gira de tal forma que z e z' sejam sempre coincidentes. Desta forma, a derivada temporal de um vetor arbitrário V no sistema girante S' será dada por ³:

$$\frac{d\vec{V}}{dt} = \frac{d\vec{V}}{dt} + \vec{\omega} \times \vec{V}$$

Equação 3.8

onde $\frac{d\vec{V}}{dt}$ é a derivada deste mesmo vetor, porém no sistema estacionário S .

Se a **Equação 3.8** for aplicada ao vetor magnetização \vec{M} , esta, junto com a **Equação 3.6** se transformará em:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \times \vec{B} + \vec{\omega} \times \vec{M} = \gamma \vec{M} \times \left\{ \vec{B} - \frac{\vec{\omega}}{\gamma} \right\} = \gamma \vec{M} \times \vec{B}_{ef}$$

Equação 3.9

onde na presença do campo $\vec{B}_1(t)$, o campo efetivo torna-se:

$$\vec{B}_{ef} = B_0 \hat{k} + \vec{B}_1(t) - \frac{\vec{\omega}}{\gamma}$$

Equação 3.10

Entretanto, do ponto de vista de um observador no referencial S' que gira com velocidade angular $\omega = \omega_0 = \gamma B_0$, o campo efetivo que atua sob a magnetização reduz-se ao campo $\vec{B}_1(t)$, que por sua vez não possui dependência temporal no referencial girante, sendo: $\vec{B}_1(t) = B_1 \hat{i}' \ddagger$.

Assim a **Equação 3.6**, que descreve o movimento dos spins nucleares sob atuação de campo estático $B_0 \hat{k}$ e um oscilante $\vec{B}_1(t)$, pode ser facilmente simplificada se fizermos a mudança de referencial acima sugerida, gerando a **Equação 3.11**.

$$\frac{d' \vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \times \vec{B}_1(t)$$

Equação 3.11

O leitor pode se perguntar: e a equação de Bloch, onde há referência aos tempos de relaxação T_1 e T_2 ? Justamente, a **Equação 3.11**, que descreve o movimento dos spins nucleares no referencial girante, pode ser rescrita fenomenologicamente para se obter a equação de Bloch neste mesmo referencial, analogamente ao que foi feito da **Equação 3.6** para a **Equação 3.7**. Desta forma, as componentes da equação de Bloch no referencial girante serão³:

$$\frac{dM'_x}{dt} = (\omega_0 - \omega)M'_y - \frac{M'_x}{T_2} \tag{a}$$

$$\frac{dM'_y}{dt} = -(\omega_0 - \omega)M'_x + \gamma M'_z B_1 - \frac{M'_y}{T_2} \tag{b}$$

³ No referencial estacionário $\vec{B}_1(t) = B_1 \{ \hat{i} \cos(\omega t + \phi) + \hat{j} \sin(\omega t + \phi) \}$.

$$\frac{dM'_z}{dt} = -\gamma M'_y B_1 - \frac{M'_z - M(0)}{T_1} \quad (c)$$

Equação 3.12

onde $\omega_0 = \gamma B_0$ é a frequência de Larmor do sistema.

O tratamento acima descrito é somente um artifício para transformar a **Equação 3.7** (componentes da Equação de Bloch no sistema em repouso no caso particular $\vec{B} = B_0 \hat{k} + \vec{B}_1(t)$), em uma equação matematicamente tratável, ou seja, a **Equação 3.12** (componente da Equação de Bloch no sistema girante). A seguir será discutido brevemente um método experimental capaz de medir separadamente os valores de T_1 e T_2 , bem como a frequência de ressonância nuclear, sendo este conhecido como RMN pulsada.

3.4. RMN Pulsada

3.4.1 O Espectro de RMN

Nesta técnica, um pulso de radio frequência[§] com duração τ_a é aplicado sob os núcleos em questão. Tal processo faz com que a magnetização nuclear gire sob um ângulo θ , dado por:

$$\theta = \gamma B_1 \tau_a$$

Equação 3.13

Originalmente a magnetização está em equilíbrio termodinâmico com uma componente no eixo z, M_0 , máxima. Se for aplicado um pulso de duração tal que faça com que os spins nucleares girem de um ângulo $\pi/2$, este fará com que a magnetização transversal (no plano x-y) seja

[§] Este processo nada mais é do que colocar a amostra no interior de uma bobina solenóide onde esta produz um campo de intensidade B_1 que varia senoidalmente no tempo (lembre-se que no referencial girante B_1 é estático).

máxima, enquanto a magnetização longitudinal (no eixo-z), mínima. Entretanto, logo após o máximo na magnetização transversal haverá um decaimento desta, sendo este por dois motivos: inhomogeneidade do campo magnético no interior da amostra e flutuações dos valores de campo hiperfino**. Assim sendo, a magnetização transversal decai com um tempo característico τ_2 , que é dado por:

$$\frac{1}{\tau_2} = \frac{1}{T_2} + \gamma \Delta B$$

Equação 3.14

Em virtude da inhomogeneidade de campo magnético, cada região possui diferentes valores de frequência de Larmor, havendo pacotes de spins (isócronas) precessionando mais rapidamente ou mais lentamente que os pacotes que, por acaso, possuem uma frequência de Larmor média ω_0 . Este é o primeiro fato que faz com que a magnetização transversal tenha seu valor reduzido, sendo este um processo reversível. Lembre-se que todo raciocínio está sendo feito no referencial que gira com velocidade angular ω_0 , implicando, como anteriormente descrito, que os pacotes de spin com frequência ω_0 irão ver pacotes com velocidade $\omega_0 + \delta\omega$ se adiantarem e pacotes com velocidade $\omega_0 - \delta\omega$ se atrasarem.

Imagine agora que dois pulsos de radio frequência, separados por um intervalo de tempo $\Delta\tau$, sejam aplicados aos núcleos em questão, sendo que estes fazem com que a magnetização gire $\pi/2$ e π , respectivamente. Conforme descrito anteriormente, após a aplicação do 1º pulso ($\theta = \pi/2$) os spins tendem a se desfocalizar da máxima magnetização transversal inicial, sendo isto devido a dispersão de frequência de Larmor dentro do material. Após a aplicação do 2º pulso ($\theta = \pi$) há uma inversão da “panqueca” de spins, de forma que os que estavam se afastando agora se aproximam, de maneira a refocalizar a magnetização inicial. Em outras palavras: pulso $\pi/2$, devido a aplicação

** Vide seção 3.6

de um campo magnético estático $B_1 \hat{i}'$ durante um intervalo de tempo τ_a (**Figura 3.2(a)**); máxima magnetização transversal, decaindo em seguida (**Figura 3.2(b)(c)**); pulso π após um tempo $\Delta\tau$ também devido a aplicação de $B_1 \hat{i}'$, porém durante um tempo $\tau_b=2\tau_a$, implicando em um mesmo valor de magnetização exatamente antes do 2º pulso. Agora a magnetização não mais decai, mas sim aumenta seu valor pelo fato dos spins estarem se refocalizando (**Figura 3.2(d)**); refocalização total dos spins e máxima magnetização, conhecido como eco de spin (**Figura 3.2(e)**). Note que o intervalo entre os pulsos é $\Delta\tau$, ou seja, deixou-se os spins se desfocalizarem durante este intervalo de tempo, então, naturalmente os spins irão se refocalizar após este mesmo $\Delta\tau$. Desta forma, o eco de spin pode ser observado após um tempo $2\Delta\tau$, contado a partir da aplicação do 1º pulso.

A **Figura 3.3** demonstra a resposta da magnetização transversal aos pulsos $\pi/2$ e π .

Observe que todo raciocínio acima descrito somente é válido quando se aplica um campo $\vec{B}_1(t) = B_1 \{ \hat{i}' \cos(\omega t + \phi) + \hat{j}' \sin(\omega t + \phi) \}$ (no referencial estacionário), com frequência ω igual a frequência de Larmor ω_0 do sistema. Em outras palavras, este fenômeno de eco de spin somente é observado próximo à ressonância.

Desta maneira, na intenção de se obter um espectro de RMN, o que se tem a fazer é medir a amplitude do eco de spin (através de sofisticados processos, como será descrito na seção 3.7), em função da frequência dos fótons incidentes no sistema. Assim, quando o sistema estiver em ressonância (grande eco de spin) haverá um pico no espectro, trazendo informações sobre os desdobramentos de energia nuclear. Em outras palavras: a frequência de ressonância de uma determinada linha de RMN é uma leitura direta do campo hiperfino do sítio associado. Esta leitura pode ser feita através da condição de ressonância $\nu_{\text{res}} = \gamma_{\text{Co}} H_{\text{hf}} / 2\pi$, onde $\gamma_{\text{Co}} = 2\pi \times 1.0054 \text{ MHz kOe}^{-1}$ é o fator giromagnético nuclear do ^{59}Co e H_{hf} é o campo hiperfino em tal sítio. Uma descrição mais detalhada sobre campos hiperfinos será realizada na seção 3.6.

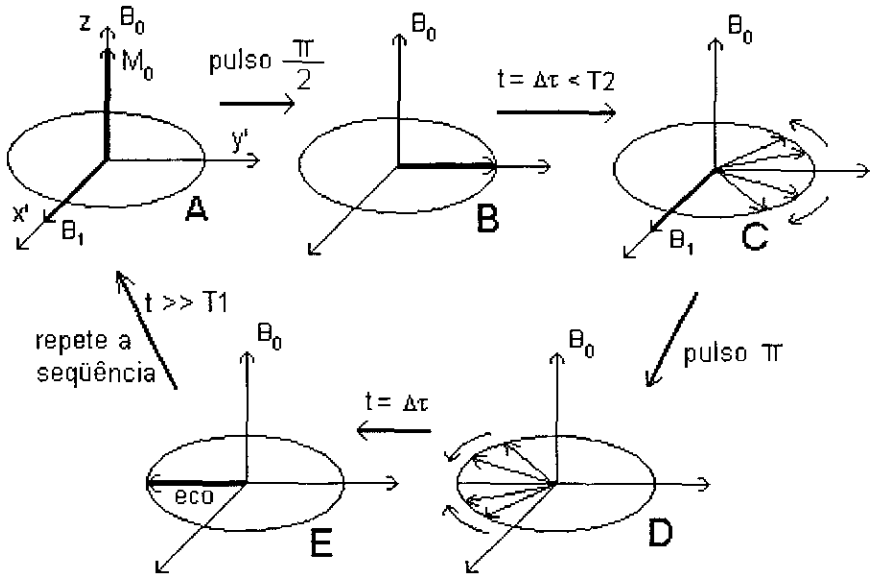


Figura 3.2 – Esquema das “panquecas” de spin, onde estas são submetidas a atuação de dois pulsos de rádio-freqüência, com o intuito de se observar um eco de spin.

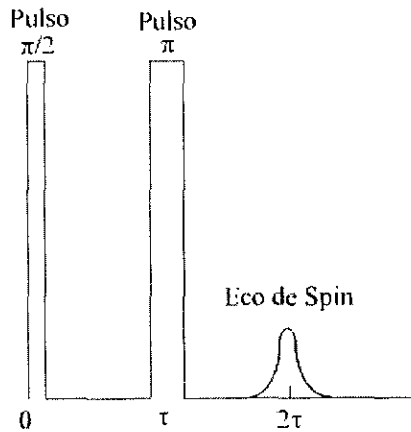


Figura 3.3 – Resposta da magnetização transversal aos dois pulsos de rádio-freqüência (π e $\pi/2$), onde obtêm-se um eco de spin depois de um intervalo de tempo 2τ , contados a partir do primeiro pulso.

3.4.2 *Tempo de Relaxação Spin-Spin: T_2*

Nesta seção será brevemente descrito o método utilizado para medir o tempo de relaxação spin-spin, T_2 . Imagine que se aplique dois pulsos de rf separados por um intervalo de tempo $\Delta\tau$, de modo que se possa observar um eco de spin. Para $\Delta\tau$ pequeno o decaimento da magnetização transversal deve-se somente a inhomogeneidade do campo no interior da amostra (processo reversível), gerando desta forma um eco de spin com uma grande amplitude. Entretanto, para $\Delta\tau$ grande as flutuação de campo hiperfino sob o núcleo (processo irreversível), serão relevantes, gerando um pequeno eco de spin. Isto porque o processo irreversível não permitirá que todos os spins se refocalizem, somente uma parte deles. Assim, para $\Delta\tau$ grande o eco de spin será menor que este mesmo eco com $\Delta\tau$ pequeno.

Depois desta explicação, o leitor pode se perguntar: Como a amplitude do eco de spin decai com a separação entre os pulsos $\Delta\tau$? Esta resposta é simples^{1,3}:

$$E = E_0 \exp(-2 \Delta\tau / T_2)$$

Equação 3.15

onde E é a amplitude do eco de spin para uma certa separação de pulsos $\Delta\tau$, E_0 uma constante e T_2 a grandeza que se procura.

Na prática, mede-se E e $\Delta\tau$ ajustando a **Equação 3.15** aos dados experimentais, de forma a se obter o valor de T_2 .

3.4.3. *Tempo de Relaxação Spin-Rede: T_1*

Analogamente à seção anterior, nesta será feita uma breve descrição do método utilizado, dentro da técnica de RMN pulsada, para medir a grandeza T_1 .

Todo raciocínio feito em cima das “panquecas” de spin foram feitos no referencial girante. Entretanto, para uma melhor compreensão

de como é feita a medida de T_1 , um raciocínio no referencial de laboratório é mais eficaz.

Originalmente os spins estão precessionando com uma frequência característica ω_0 em torno do eixo z. Ao se aplicar um único pulso de rf os spins nucleares irão para o plano x-y, onde voltarão para o eixo z precessionando em torno deste, como pode ser melhor compreendido pela observação da **Figura 3.4**.

O mais relevante neste caso é saber como a componente da magnetização no eixo z, M_z , retorna a posição de equilíbrio M_0 , sendo esta informação vinculada ao tempo de relaxação T_1 .

Imagine que se aplique um pulso de rf que coloque a magnetização no plano x-y, conforme descrito no início da seção. Imediatamente após este pulso, quando a componente da magnetização no eixo z ainda é pequena, aplica-se uma seqüência de dois pulsos, medindo o eco de spin não da magnetização máxima M_0 , mas sim da sua pequena componente. Este processo acarretará em um pequeno eco de spin. Imagine agora que ao invés de se aplicar a seqüência de dois pulsos logo após o 1º pulso, se espere um tempo maior de forma que M_z não seja tão pequena, nem tão grande quanto M_0 . Seguindo este segundo processo, o eco de spin será maior que no primeiro caso. Assim o vínculo entre a separação 1º-2º pulso $\Delta\tau$ e a amplitude do eco de spin E é dada por^{1,3}:

$$E = E_0(1 - \exp(-\Delta\tau/T_1))$$

Equação 3.16

Desta forma, indiretamente está se medindo a componente da magnetização no eixo z, pois quanto maior (menor) a componente da magnetização no eixo z, maior (menor) o eco.

Na prática, mede-se E e $\Delta\tau$, ajustando a **Equação 3.16** aos dados experimentais, obtendo-se então T_1 .

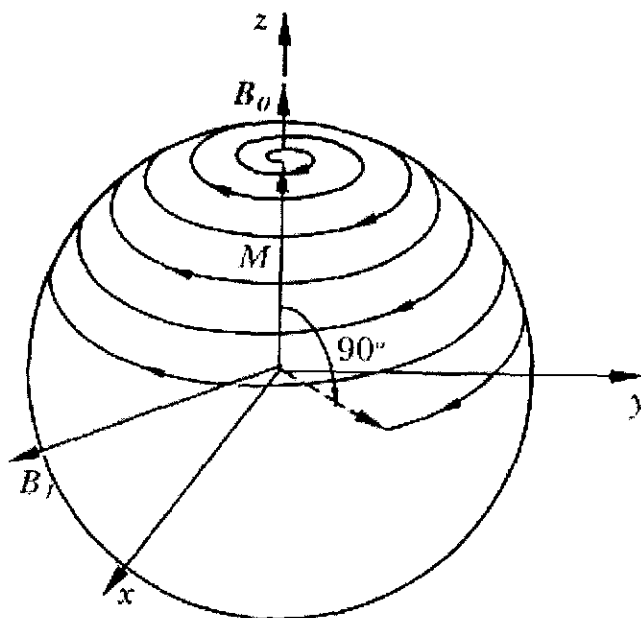


Figura 3.4 - Esquema da aplicação de um pulso de rádio-freqüência, visto do referencial de laboratório, sob a magnetização, onde esta retorna a sua posição de equilíbrio precessionando em torno do eixo z.

3.5. Mecanismos de Relaxação

Será apresentado nesta subseção uma breve descrição dos mecanismos de relaxação envolvidos na interação spin-spin e spin-rede. Entretanto, algumas prévias informações qualitativas a este respeito fazem-se necessárias.

Imagine um núcleo com spin $\frac{1}{2}$, possuindo um diagrama de níveis de energia como o da **Figura 3.5**, onde os círculos abertos e fechados representam estados desocupados e ocupados, respectivamente. Estando os núcleos em um estado de mais alta energia, estes levarão um tempo característico T_1 para voltar ao seu estado original. Este processo equívale a uma inversão dos spins nucleares, ou seja, um *flip* dos spins. Ao retornar ao seu estado fundamental o núcleo emitirá energia, que num sólido metálico

magnético poderá vir a excitar mágnons, fónons ou o gás de elétrons, sendo estes os mecanismo de relaxação e que serão discutidos à frente. Este processo de relaxação spin-rede é dissipativo, ou seja, o núcleo somente perde energia.

A partir destes fatos pode-se compreender o porque em se dizer: relaxação spin-rede. O núcleo emite energia para decair e, através de um processo dissipativo, comunica-se com a rede (via mágnons, fónons e etc).

No caso da relaxação spin-spin há um processo conservativo, ou seja, o processo ocorre quando um núcleo emite, por exemplo, um mágnon que será absorvido por outro núcleo, como demonstrado na **Figura 3.6**. Este é o motivo da denominação relaxação spin-spin, pois um núcleo “enxerga” o outro através da rede.

Podemos agora mencionar alguns mecanismos de relaxação, que nada mais são do que diferentes formas através das quais a energia flui dos núcleos, seja em processos spin-rede ou spin-spin.

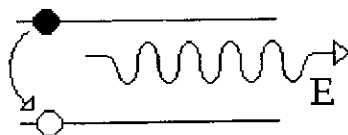


Figura 3.5 – Esquema simplificado da termalização do núcleo com a rede cristalina, relaxação spin-rede.

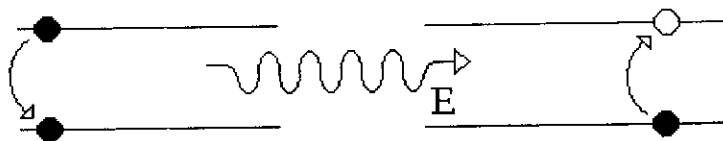


Figura 3.6 – Esquema simplificado de comunicação entre dois spins via rede cristalina, relaxação spin-spin.

3.5.1. Mecanismos de Acoplamento Spin-Rede

1º Mecanismo: Os núcleos sofrem transições sendo estas acompanhadas por criação ou aniquilação de mágnons. A **Figura 3.7(a)(b)** representa este processo.

2º Mecanismo: Uma onda de spin incidente em um núcleo é espalhada formando outros dois mágnons, sendo este processo pouco provável⁵. A **Figura 3.8(a)** representa este mecanismo de relaxação.

3º Mecanismo: Este processo realiza-se em dois estágios, no qual a energia nuclear é transmitida para os elétrons de condução via ondas de spin, na qual é aniquilada na colisão com estes elétrons. A **Figura 3.9 (a)(b)** representa este processo, conhecido como *processo de Weger*.

4º Mecanismo: Se supusermos que a termalização do núcleo ocorre através da sua interação direta com um gás de elétrons, interação de contato de Fermi^{††}, a taxa de relaxação $1/T_1$ pode ser relacionada com a densidade de estados no nível de Fermi $g(\epsilon_f)$, como segue⁴:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{64\pi^3}{9} \gamma_e^2 \gamma_n^2 \hbar^3 \langle |u_k(0)|^2 \rangle_{\epsilon_f} g^2(E_f) kT$$

Equação 3.17

onde a grandeza entre $\langle \rangle$ representa o valor médio da densidade de elétrons no nível de Fermi. A partir da **Equação 3.17**, pode-se obter uma importante relação, conhecida como *relação de Korringa*³:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\Delta B}{B} \frac{\gamma_n^2}{\gamma_e^2} \frac{4\pi k}{\hbar} T$$

Equação 3.18

onde a grandeza $\Delta B/B$ é conhecida como *Knight Shift*⁵. Este processo pode ser visualizado na **Figura 3.10**.

†† Vide seção 3.6.

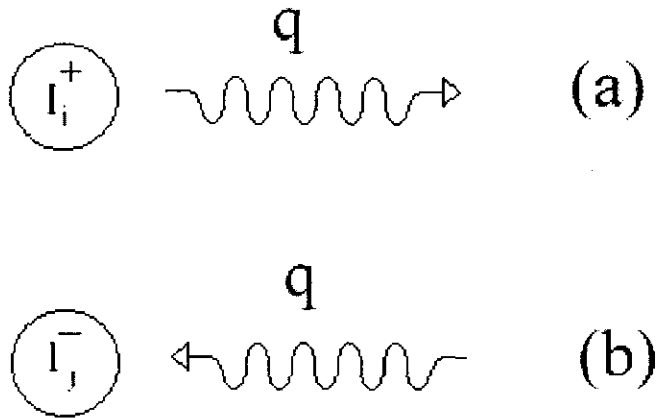


Figura 3.7 – Mecanismo de relaxação spin-rede, onde a comunicação entre o núcleo e a rede é através da (a) criação e (b) aniquilação de um mágnon q .

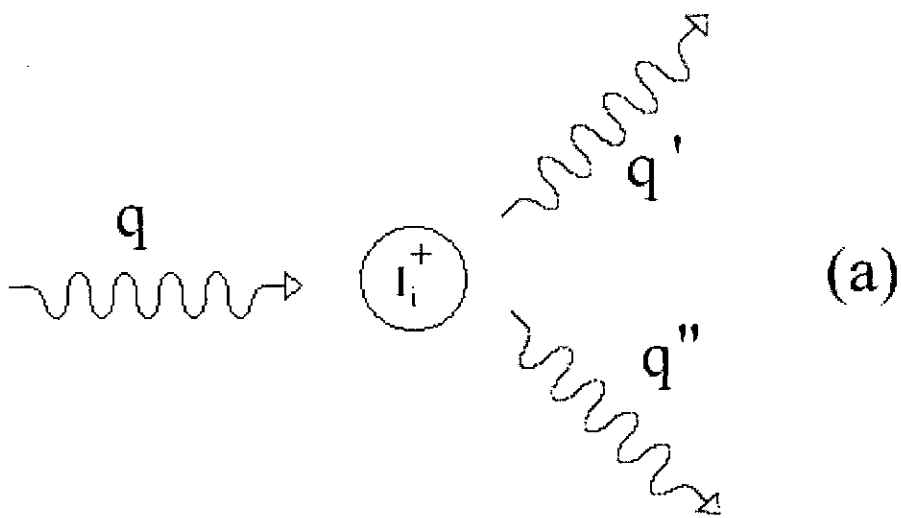


Figura 3.8 – Mecanismo de relaxação spin-rede, onde a comunicação entre o núcleo e a rede é através do espalhamento e criação de mágnons.

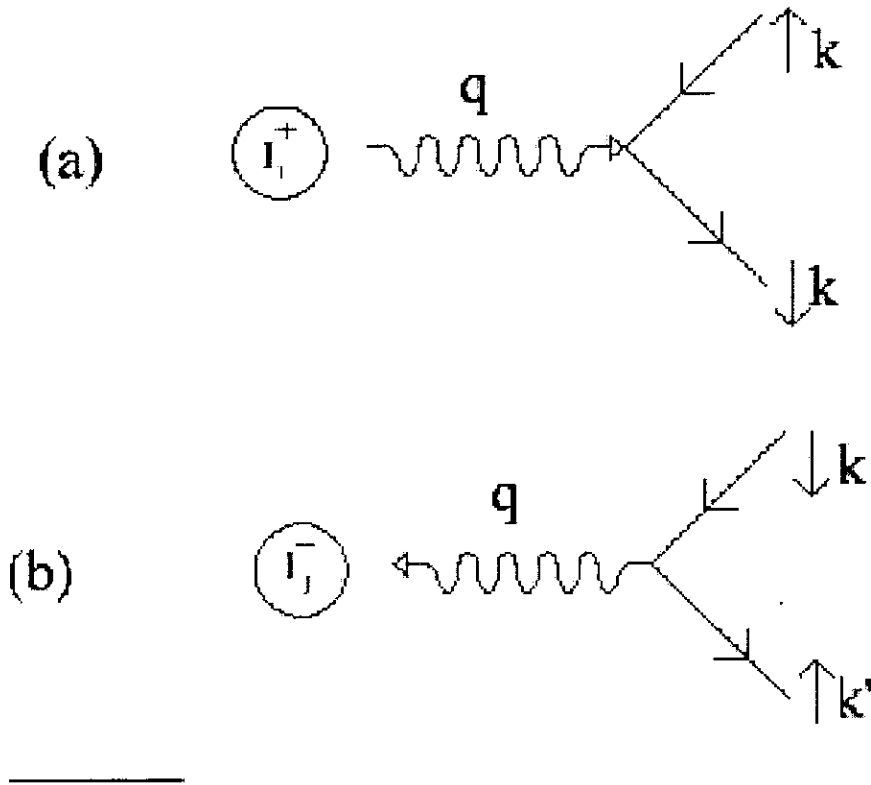


Figura 3.9 – Mecanismo de relaxação spin-rede, onde a energia nuclear é transmitida a elétrons de condução (com vetor de onda \mathbf{k}), via magnons da rede, sendo conhecido como processo Weger.

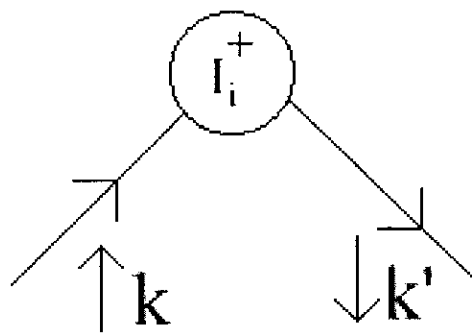


Figura 3.10 – Mecanismo de relaxação spin-rede, onde a comunicação entre o núcleo e a rede é através da interação direta deste com um elétron de condução, com vetor de onda \mathbf{k} .

3.5.2. Mecanismos de Acoplamento Spin-Spin

1º Mecanismo: Imagine que dois núcleos são acoplados indiretamente via elétrons de condução, conforme demonstra a **Figura 3.11**. Observe que neste processo, conhecido como *Ruderman-Kittel* (RK)⁵, os elétrons não perdem polarização sobre duplo espalhamento.

2º Mecanismo: No processo conhecido como Suhl-Nakamura (SN)⁵, o resultado líquido do mecanismo é um *flip* dos dois spins nucleares, conforme ilustrado na **Figura 3.12**.

Estes mecanismos de relaxação, SN e RK, não se resumem ao descrito acima, sendo estes processos sofisticados o suficiente para não caber aqui uma discussão completa. Um detalhado estudo pode facilmente ser encontrada na literatura^{3,4,5}.

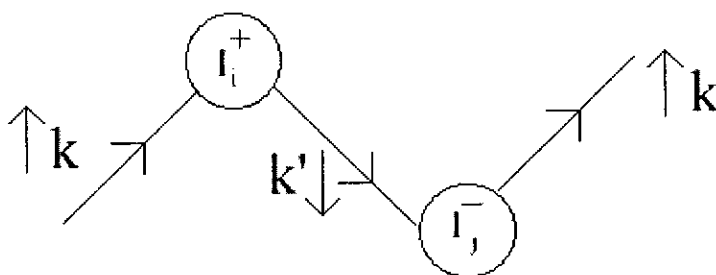


Figura 3.11 – Representação esquemática da interação indireta spin-spin promovida por um duplo espalhamento de elétrons de condução (processo Rudermann-Kittel).

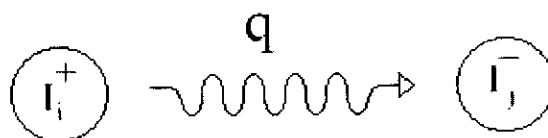


Figura 3.12 – Representação esquemática da interação indireta spin-spin promovida por uma troca de mágnons q (processo Shul-Nakamura).

3.6. Interações Hiperfinas

Na maioria das vezes, estuda-se a partir de medidas de RMN o comportamento magnético atômico de um certo sistema, onde, para isto, utiliza-se um certo núcleo como sonda. Mas, o que comunica estes núcleos “sonda” aos elétrons? São as interações hiperfinas, o que faz com que estas sejam de grande importância no estudo de RMN.

Estas interações tem origem tanto eletrostática quanto magnética, onde a primeira está associada ao momento de monopolo e dipolo elétrico do núcleo e a segunda ao momento magnético dipolar deste. Porém, as interações hiperfinas de origem elétrica não serão tratadas nesta breve discussão, tendo em vista que o sistema estudado no presente trabalho não possui como principal interação hiperfina esta de origem elétrica. Entretanto, pode-se facilmente encontrar na literatura^{3,4,5,6,7} detalhadas discussões a este respeito.

Assim, a interação hiperfina magnética dipolar pode ser escrita como a interação entre o momento magnético dipolar nuclear $\vec{\mu}_I$ e o campo magnético produzido pelos elétrons, conhecido como campo hiperfino B_{hf} , da seguinte forma:

$$H_{hf} = -\vec{\mu}_I \cdot \vec{B}_{hf}$$

Equação 3.19

Em metais existem duas contribuições ao campo magnético hiperfino: intraiônica e extraiônica, sendo estas apresentadas a seguir.

3.6.1 Contribuição Intraiônica

Como sugere o nome, esta contribuição é proveniente do próprio íon no qual encontra-se o núcleo sonda. Entretanto, esta é constituída

por outras três contribuições: orbital, dipolar (devido aos spins eletrônicos) e polarização do caroço.

A contribuição orbital é proveniente do momento orbital eletrônico, sendo esta dada por³:

$$\vec{B}_{orb} = -\frac{\mu_0}{4\pi} 2\mu_B \langle r_l^{-3} \rangle \frac{(\vec{L} \cdot \vec{J})}{J(J+1)} \vec{J}$$

Equação 3.20

onde $\langle r_l^{-3} \rangle$ é o valor esperado do inverso do raio cúbico médio de cada elétron com momento angular orbital \vec{L} . Ainda na **Equação 3.20** tem-se $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$.

A contribuição dipolar, que é devido aos spins eletrônicos, é dada por:

$$B_S = -\frac{\mu_0}{4\pi} \gamma \hbar \langle r_l^{-3} \rangle \xi \vec{J}$$

Equação 3.21

onde ξ é uma grandeza adimensional que depende de L, S e J. Ou seja, a **Equação 3.21**, apresenta o campo dipolar gerado pelo momento de spin dos elétrons.

Enquanto isto, a contribuição de polarização do caroço é devido a uma descompensação da densidade de spins na região do núcleo. O que promove este fato são as camadas incompletas s, que modificam a distribuição radial das camadas completas. Desta forma, o campo magnético hiperfino será:

$$\vec{B}_{pc} = \frac{2\mu_0}{3} \gamma \hbar \rho(0)^{tot} \vec{S}$$

Equação 3.22

onde $\rho(0)^{tot}$ é o quanto a densidade eletrônica foi descompensada no núcleo.

3.6.2 Contribuição Extraiônica

Os principais campos magnéticos extraiônicos que interagem com o momento de dipolo magnético nuclear serão aqui descritos, sendo estes provenientes dos elétrons de condução e dos momentos magnéticos dipolares existentes na amostra.

A contribuição ao campo magnético hiperfino devido aos elétrons de condução s deve-se a polarização destes, que ocorre de duas maneiras distintas: (1) pelo momento magnético do íon pai ($B_p \Rightarrow$ campo de auto polarização), e (2) pelo momento magnético dos íons vizinhos ($B_{tr} \Rightarrow$ campo transferido) . Entretanto, o leitor pode se perguntar: No que implica o elétron estar polarizado? Polarização implica em magnetização não nula e, através da interação de contato de Fermi^{††}, esta magnetização interage com o momento magnético nuclear.

Somado-se todos os momentos dipolares existentes na amostra forma-se mais um termo para o campo hiperfino, sendo este dado por:

$$\vec{B}_{dip} = \sum_i \frac{\mu_i}{4\pi r_i^3} \left[(3 \langle \vec{\mu}_i \rangle \cdot \vec{r}_i) \vec{r}_i - r_i^2 \langle \vec{\mu}_i \rangle \right]$$

Equação 3.23

Em ordem crescente de intensidade de campo hiperfino magnético tem-se: $B_{dip} < B_{tr} < B_p$.

3.7. O Espectrômetro de RMN

O espectrômetro de RMN do CBPF foi arquitetado e construído^g pelo grupo, sendo este constituído de 4 partes básicas: o transmissor, o

^{††} Os elétrons de condução s possuem densidade não nula na origem, ou seja, no núcleo. A interação direta destes elétrons com o núcleo é conhecida como *interação de contato de Fermi*.

receptor, o duplexador e a ponta de prova. Uma visão geral destas partes é apresentada na **Figura 3.13**.

Tendo em vista a exaustiva discussão da literatura^{6,7,8} a respeito do funcionamento do espectrômetro de RMN, apenas uma breve descrição aqui será feita.

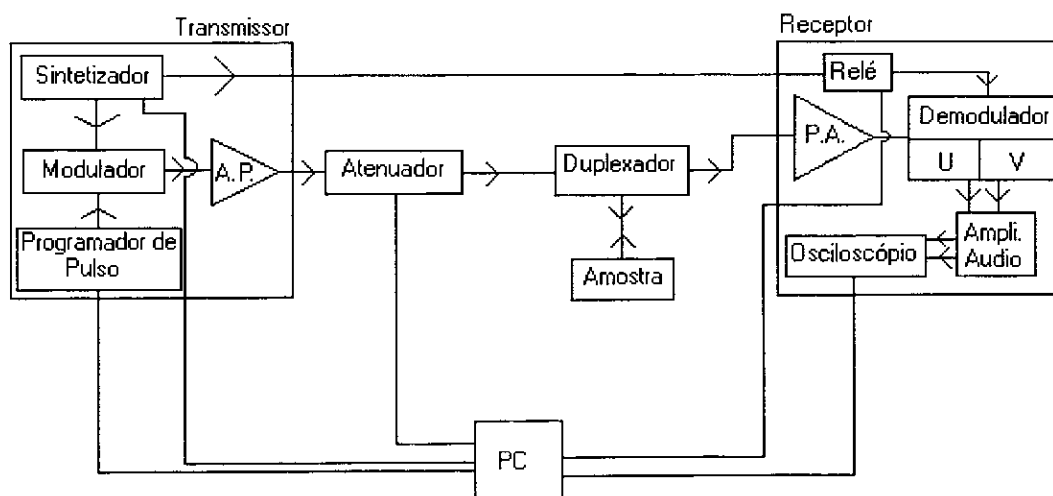


Figura 3.13 – Esquema simplificado dos principais componentes do espectrômetro de RMN utilizado no CBPF.

3.7.1. Transmissor

Esta parte do espectrômetro é composta por um sintetizador Fluke 6061A, um gerador de pulso Farnell-PG102, um modulador de pulso, um amplificador de potência para banda larga (400MHz) ENI-100W e, finalmente, um controlador de potência de saída Wavetek P556. Este transmissor tem como função enviar uma excitação à amostra, que por sua vez responde a esta perturbação com um sinal, capturado pelo receptor.

No modulador, a senoide procedente do sintetizador é “recortada” conforme os pulsos enviados pelo gerador de pulsos. Após este simples procedimento tem-se uma seqüência de dois pulsos de rf. Ao sair do modulador, os pulsos seguem para o amplificador de potência e por

último para o controlador de potência. Neste último, o pulso previamente amplificado recebe o valor de potência desejada, sendo $B_1/B_{1\max}=0$ (1) correspondendo a 63 (0) dB de atenuação. A taxa de repetição deste processo é da ordem de 10^2 Hz. A **Figura 3.14** representa graficamente tudo o que foi descrito no último parágrafo.

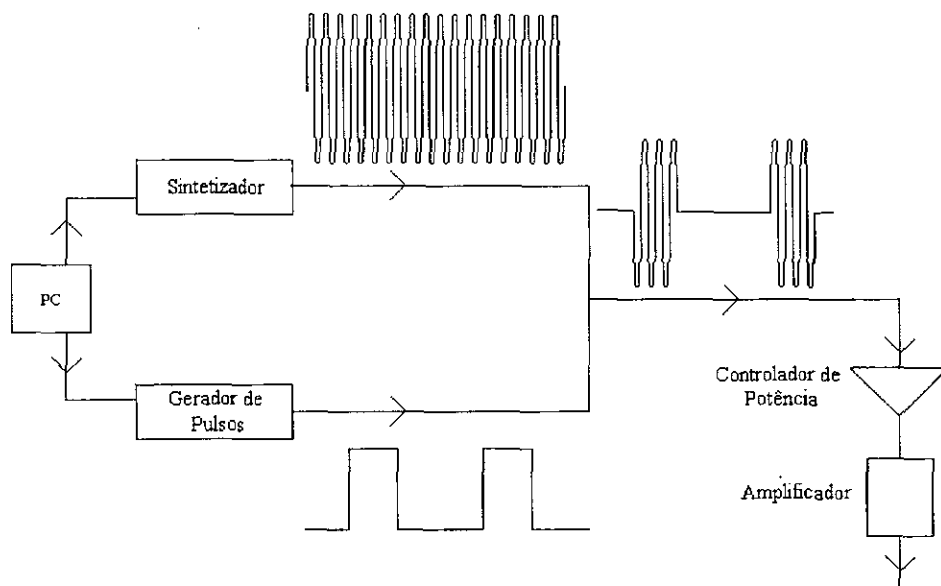


Figura 3.14 - Esquema simplificado do transmissor, parte integrante do espectrômetro de RMN do CBPF.

3.7.2. Receptor

Esta parte do espectrômetro, o receptor, é constituída por um pré-amplificador Doty Scientific LN-2L, um módulo para detecção do sinal em quadratura e um amplificador de áudio construído no próprio CBPF.

Em virtude do sinal de resposta da amostra ser da ordem de alguns microvolts, este necessita de alguma amplificação, sendo esta feita pelo pré-amplificador. Ao sair deste último componente, o sinal segue para o demodulador que tem como função deixar somente o invólucro da onda de rádio-freqüência, ou seja, somente a modulação desta onda. Entretanto, o leitor pode se perguntar: como é feito este

procedimento? Ao sair do pré-amplificador o sinal é dividido por um divisor de potência THV-50-ANZAL, onde cada componente do sinal (U e V) é enviada a um *DBM* (do inglês, Double-Balanced Mixer) para ser demodulada.

Uma detecção em quadratura^{6,7,8} é feita com os sinais $U(t)$ e $V(t)$, onde a amplitude do eco de spin é dada pela associação destes dois sinais, como segue⁸:

$$\varepsilon = \sqrt{\left\{ \int U(t) dt \right\}^2 + \left\{ \int V(t) dt \right\}^2}$$

Equação 3.24

Assim, o gráfico de ε em função da frequência é um espectro de RMN.

A função do amplificador de áudio é apenas de amplificar o sinal vindo do demodulador.

3.7.3. Duplexador e Ponta de Prova

Como descrito anteriormente, o transmissor tem o papel de fornecer excitação à amostra, enquanto o receptor o de capturar a resposta a esta excitação. Entretanto, a ordem de grandeza das voltagens envolvidas são absurdamente diferentes, de forma que, para uma otimização do espectrômetro o desacoplamento entre o transmissor e o receptor é o ideal, sendo o duplexador o componente por isto responsável. Este componente, constituído por diodos ligados em série à ponta de prova, é apresentado de maneira simplificada na **Figura 3.15**.

A ponta de prova, por sua vez, é constituída por uma extensa haste, onde na ponta existe uma bobina solenóide (circuito RLC). No interior desta bobina encontra-se a amostra, onde ambos são submersos em um banho de hélio líquido a 4.2 K.

Em virtude do bobina solenóide ser um circuito RLC, esta possui uma frequência de ressonância própria, sendo esta $\omega_{res} = \frac{1}{\sqrt{LC}}$. Será nesta frequência de ressonância que a bobina possuirá ganho máximo, fazendo com que a curva de resposta da bobina em função da frequência não seja plana⁶. Em outras palavras, quando o sintetizador seleciona uma frequência qualquer $\omega \neq \omega_{res}$, o ganho da bobina será menor que no caso $\omega = \omega_{res}$ pois será neste valor de frequência que a bobina terá um máximo fator de amplificação. Desta forma, como poderá ser melhor compreendido no **Capítulo 4**, a comparação entre as amplitudes das linhas de ressonância nos espectros de RMN poderá conduzir a erros⁹.

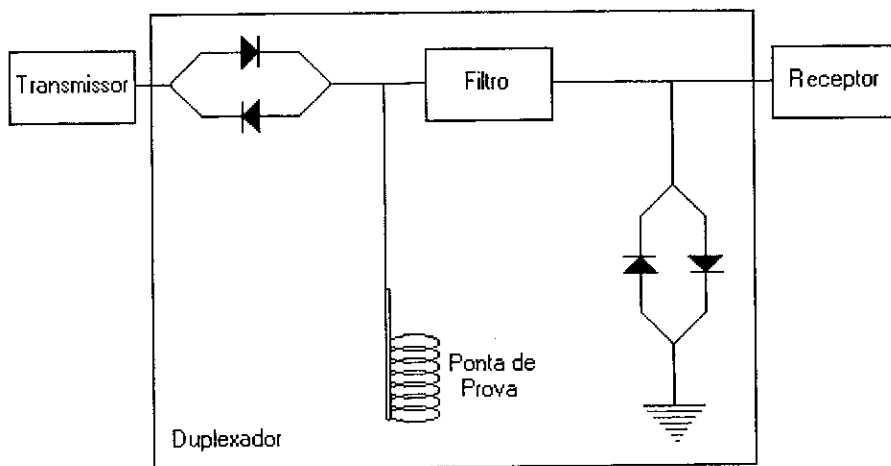


Figura 3.15 – Esquema simplificado do duplexador, parte integrante do espectrômetro de RMN do CBPF.

Notas

Fantasma

Nesta nota será feita uma breve explicação do fenômeno gerador de “fantasmas” nos espectros de RMN. Imagine uma onda com uma

rádio-freqüência ν e modulada por um pulso quadrado, como na **Figura 3.16**. Este tipo de modulação pode gerar harmônicos em freqüências diferentes da fundamental ν , mais precisamente múltiplos inteiros e ímpares desta, ou seja, 3ν , 5ν , ... Este fato pode ser melhor visualizado na **Figura 3.17**, onde encontra-se a transformada de Fourier do pulso de rf apresentado na **Figura 3.16**. Nesta FFT (do inglês, *Fast Fourier Transformer*), observa-se a freqüência fundamental ν e os dois primeiros harmônico; a 3ν e 5ν .

Desta forma, se o sistema estudado possuir núcleos com freqüência de ressonância em 3ν (ou 5ν), ao invés de ν , irá aparecer no espectro de RMN uma linha em ν devido aos núcleos ressonantes em 3ν (ou 5ν). Como exemplo prático observe a **Figura 3.17**. O sistema físico possui uma freqüência de ressonância real em aproximadamente 90 MHz, enquanto o pulso de rf em 30 MHz possui um harmônico em 90 MHz excitando estes núcleos e criando uma linha “fantasma” em 30 MHz.

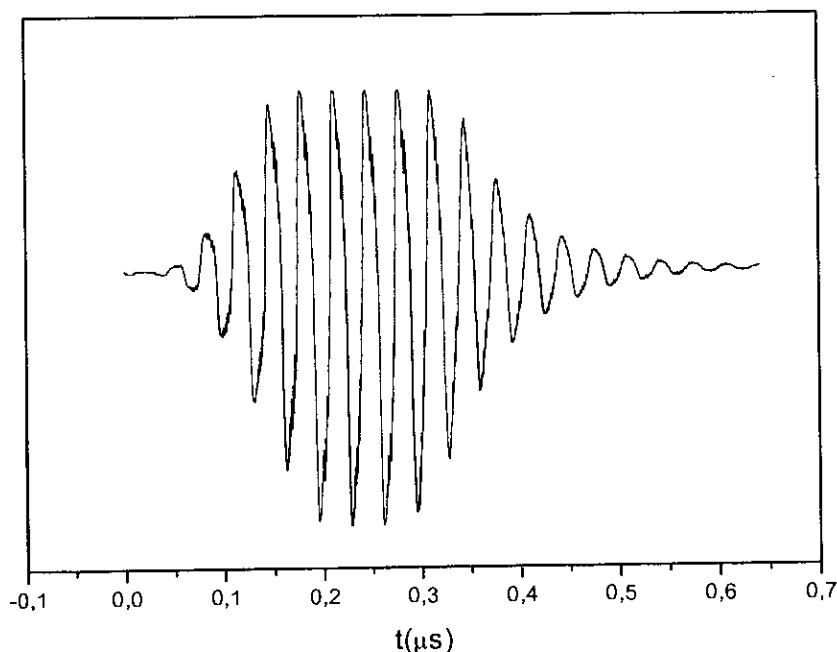


Figura 3.16 – Pulso de rf (30 MHz) modulado por uma onda quadrada.

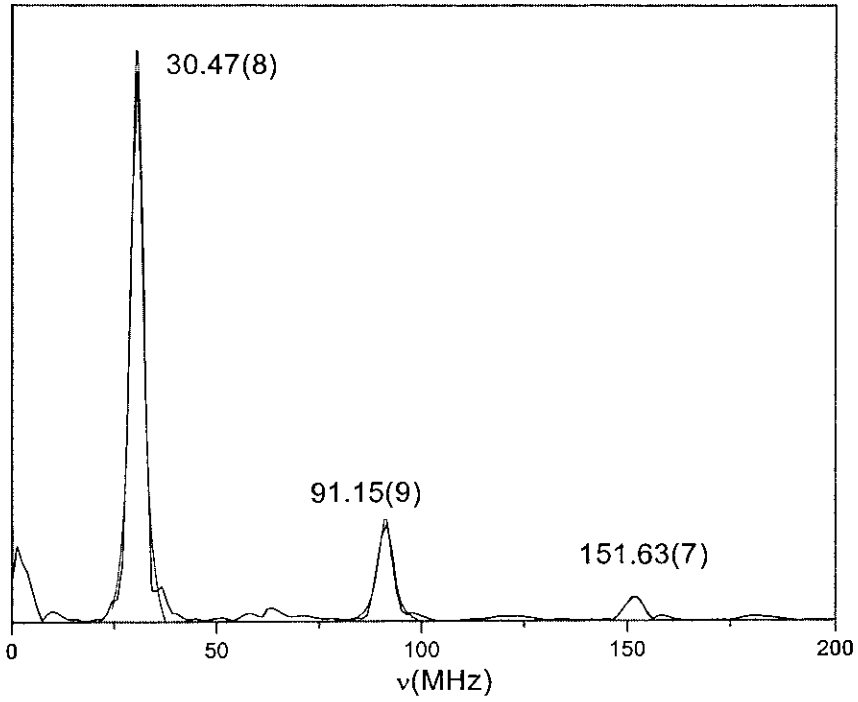


Figura 3.17 – Transformada de Fourier do pulso de rf da **Figura 3.16**, onde obteve-se a frequência fundamental (30 MHz) e seus primeiros harmônicos, a 90 MHz e 150 MHz.

Referências

- ¹ C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* 7th ed., John Wiley & Sons, New York, (1996).
- ² F. Bloch, *Phys.Rev.* 70, 460 (1946).
- ³ A.P. Guimarães, *Magnetism and Magnetic Resonance in Solids*, John Wiley, New York (1998).
- ⁴ C.P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, 3rd ed., Springer Verlag, Berlin, (1990).
- ⁵ M.A.H. McCausland and I.S. Mackenzie *Nuclear Magnetic Resonance in Rare Earth Metals*, Taylor and Francis, London, (1980).
- ⁶ V.L.B. de Jesus *Estudo de compostos intermetálicos da série Gd-Ni por Ressonância Magnética Nuclear*, Tese de Mestrado CBPF, (1996).
- ⁷ Christiana Villas-Bôas Tribuzy *Estudo por RMN da Moagem de Alta Energia dos Compostos Intermetálicos GdCo₂ e GdFe₂*, Tese de Mestrado CBPF, (1996).
- ⁸ S.B. Belmonte, I.S. Oliveira and A.P. Guimarães *Meas.Sci.Technol.* 9 (1951) (1998).
- ⁹ M.S. Reis, I.S. Oliveira, F. Garcia, I.S. Dubenko, I.Yu. Gaidukova, A.Y. Takeuchi and A.P. Guimarães, *J.Appl. Phys.* (a ser publicado).

Capítulo 4

Estudo do sistema $Y_{1-x}Gd_xCo_3$

4.1. Introdução

O presente capítulo está estruturado em três partes, onde inicialmente será apresentado um pequeno retrospecto dos resultados encontrados na literatura a respeito de estudos de RMN nos compostos da série $Y_{1-x}Gd_xCo_3$. Dando continuidade ao capítulo, os resultados experimentais obtidos durante o presente trabalho serão apresentados. Finalizando, será feita uma detalhada discussão destes resultados.

Figiel e cooperadores¹ mediram a RMN no ^{59}Co do composto YCo_3 a 4.2 K e encontraram linhas de ressonância largas e superpostas em 43, 96 e 140 MHz. Enquanto isso, H. Yoshie² mediu este mesmo composto, porém a 77 K, encontrando uma única linha de ressonância a 45 MHz. Este último descreveu o campo hiperfino em termos da polarização dos elétrons de condução s pelos elétrons d .

Mais tarde, H. Yoshie e seus cooperadores³ repetiram o mesmo experimento, porém a 4.2 K sob campo magnético externo, onde encontraram três linhas de ressonância, sendo estas atribuídas a sinais de domínios magnéticos. De posse do espectro de RMN, eles indexaram as linhas de ressonância com os sítios de Co através da comparação entre a intensidade relativa destas linhas e as populações relativas de

Co em cada sítio, obtendo o seguinte resultado: +35 kOe* (3b), +61 kOe (6c) e -42 kOe (18h). Eles também concluíram que os sítios 3b e 6c, comparado com o sítio 18h, fornecem uma grande contribuição orbital para o campo hiperfino.

Fontes *et al.*⁴ mediram o espectro de RMN e relaxação spin-spin (T_2) do ^{59}Co em YCo_3 e obtiveram linhas de RMN em 43 MHz (18h) e 48 MHz, onde a linha a mais alta frequência foi observada para baixa potência de rf e então atribuída a núcleos nas paredes de domínio. Estes autores também observaram oscilação quadrupolar elétrica⁵ no sítio 18h de Co, mas tal efeito não pôde ser detectado em outras linhas.

Itoh *et al.*⁶ mediram compostos da série $Y_{1-x}Gd_xCo_3$ a 4.2 K em uma faixa de concentração pobre em Gd, $0 \leq x \leq 0.32$, observando três largas linhas de ressonância do ^{59}Co , onde foram atribuídas a domínios magnéticos. Estas linhas posicionam-se, para $x=0$, em: 35 MHz (3b), 42 MHz (18h) e 64 MHz (6c). A indexação deste trabalho foi feita de forma análoga ao trabalho de H. Yoshie *et al.*³, ou seja, via comparação entre as populações relativas dos sítios de Co com as intensidades relativas das linhas de ressonância. Um crescimento no campo hiperfino dos três sítios de ^{59}Co foi observado em $x \sim 0.25$ (concentração onde há transição metamagnética na subrede do Co^\dagger). Estes autores também observaram, no espectro para $x=0$, uma oscilação devido a interação quadrupolar elétrica nas linhas em 35 MHz (3b) e 64 MHz (6c). Com este fato, pôde-se concluir que a simetria local dos átomos de Co no sítio 3b e 6c é menor que a do sítio 18h. A partir de linhas satélites⁵ existentes nos espectros de RMN da série $Y_{1-x}Gd_xCo_3$, os autores conseguiram estimar o campo hiperfino transferido aos átomos de Co devido a um único átomo de Gd, $H^{(0)}_{tr}$, sendo estes: 3.8 kOe, 5.5 kOe e 6.5 kOe para os sítios 18h, 3b e 6c, respectivamente.

Yoshie e Nakamura⁷ também mediram os espectros de RMN do ^{59}Co na série $Y_{1-x}Gd_xCo_3$, porém para regiões ricas em Gd, $0.8 \leq x \leq 1$.

* Veja **Capítulo 3** para maiores detalhes da correlação entre campo hiperfino e frequência de ressonância.

† Veja **Capítulo 1**.

Eles observaram três largas linhas de ressonância (atribuídas aos domínios magnéticos) para $x=1$, localizadas em +80 MHz (3b), -58 MHz (6c) e -80 MHz (18h). Este foi mais um trabalho que, para associar as linhas de ressonância aos diferentes sítios de Co, usou-se o método de comparação entre o sinal relativo das linhas de RMN e as populações relativas dos sítios de Co. Este grupo também observou linhas satélites correspondendo ao sítio 18h, conseguindo estimar o valor de $H^{(0)}_{tr} = 8.8$ kOe para este sítio. Neste estudo, observou-se que a posição da linha correspondente ao sítio 6c é praticamente independente da concentração de Gd, x , enquanto a posição das linhas satélites tendem para mais baixas frequências com a diminuição da concentração de Gd.

Um resumo da retrospectiva anteriormente feita encontra-se na **Tabela 4.1**. Dando continuidade ao capítulo, os resultados experimentais obtidos no presente trabalho serão apresentados.

4.2. Resultados Experimentais

Durante a leitura da seção anterior, pôde-se observar que os resultados de espectroscopia RMN em $Y_{1-x}Gd_xCo_3$ são bastante numerosos, porém discrepantes. Por outro lado, há somente um único trabalho sobre relaxação magnética neste mesmo sistema. Tendo ciência destes fatos, foram realizadas medidas de: espectroscopia RMN, com a intenção de sanar algumas das discrepâncias da literatura; e de relaxação magnética, com o objetivo de contribuir para um conhecimento mais aprofundado destes sistemas. Estes resultados serão apresentados a seguir.

4.2.1. Espectroscopia

Como primeiro resultado, será apresentado na **Figura 4.1** os espectros de RMN do ^{59}Co em $Y_{1-x}Gd_xCo_3$. Estes espectros foram adquiridos para diversas potências de rádio-freqüência rf, a 4.2 K e sem

campo magnético externo aplicado ao sistema. Com uma rápida observação destes espectros pode-se perceber que para altas potências de rf (baixas atenuações), os espectros possuem quatro linhas de ressonância bem definidas, que mudam para três finas linhas à medida que a potência de rf diminui (alta atenuação). Um fato relevante: estes são os primeiros dados de espectroscopia em que quatro linhas de ressonância são aparentes.

Composto	ν (MHZ) {SÍTIO}	Observações	Ref.
YCo ₃	43, 96, 140	Linhas largas e superpostas. 4.2 K	1
	45	77 K	2
	+35 {3b}, +61 {6c}, -42 {18h}	Sinal proveniente de domínios magnéticos. 4.2 K.	3
	43 {18h}, 48	Linha a mais alta frequência proveniente de paredes de domínio. Interação quadrupolar elétrica (IQE) no sitio 18h (observada na medida de T ₂). 4.2 K.	4
Y _{1-x} Gd _x Co ₃ 0 ≤ x ≤ 0.32	35 {3b}, 42 {18h} 64 {6c} x=0	Largas linhas provenientes de domínios magnéticos. IQE nos sítios 3b e 6c (observada nos espectros de RMN). 4.2 K.	6
Y _{1-x} Gd _x Co ₃ 0.8 ≤ x ≤ 1	+80 {3b}, -58 {6c} -80 {18h} x=1	Sinal proveniente de domínios magnéticos. 4.2 K.	7

Tabela 4.1 – Resumo dos principais resultados em RMN, encontrados na literatura., na série $Y_{1-x}Gd_xCo_3$.

Dando continuidade a apresentação dos resultados, encontra-se na **Figura 4.2** os espectros para toda faixa de concentração de Gd, x . Os espectros existentes nesta figura foram feitos a 20dB de atenuação, a 4.2 K e sem campo magnético externo aplicado. Pode-se observar, também com uma rápida análise, que a forma e a posição das linhas nestes espectros não mudam em função de x , fato que pode ser melhor

observado na **Figura 4.3**, onde há um gráfico do campo hiperfino de cada sítio de Co em função da concentração x .

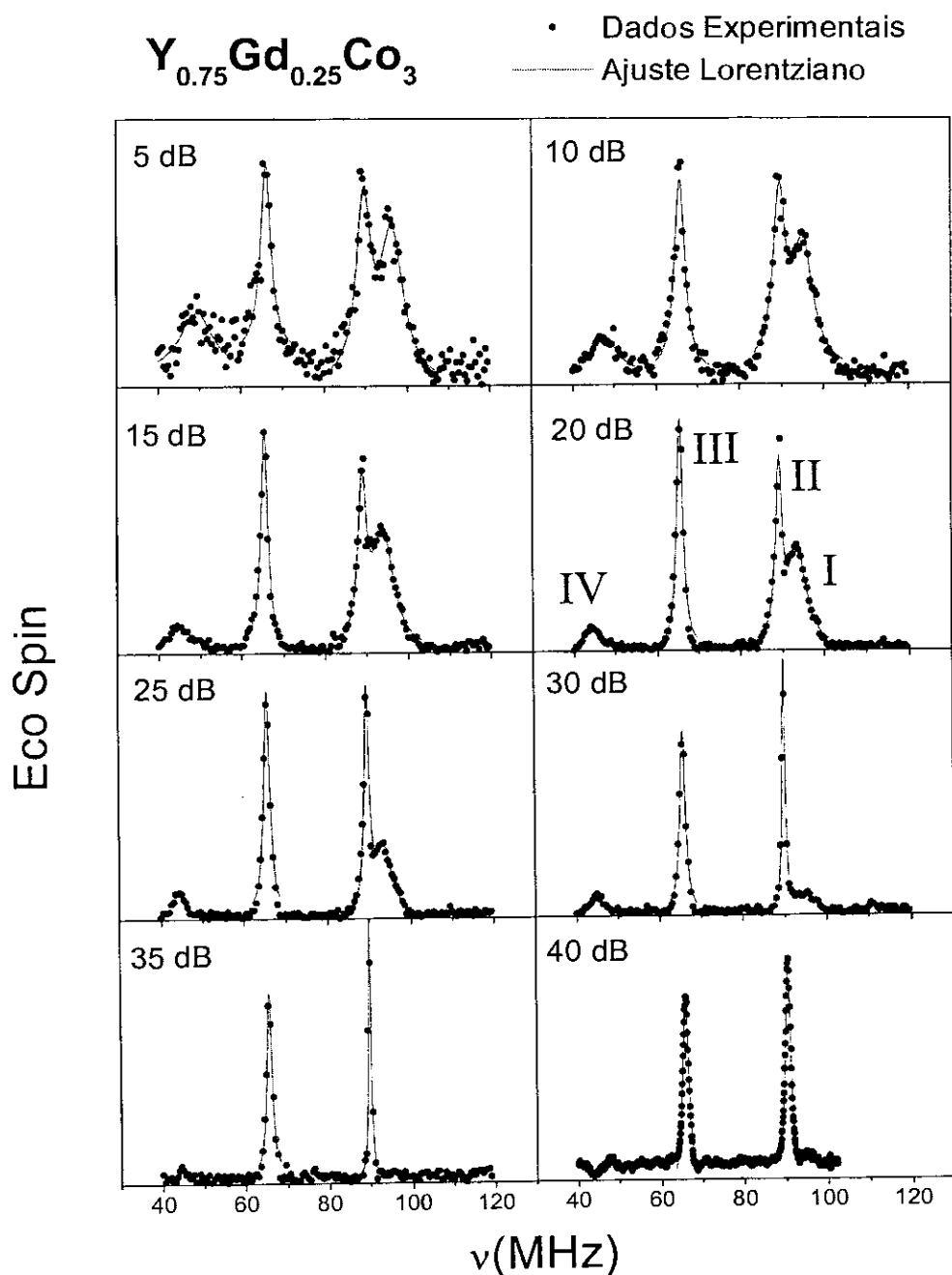


Figura 4.1 – Espectro de RMN do ^{59}Co em $Y_{0.75}Gd_{0.25}Co_3$ para diversos níveis de potência de rádio-freqüência rf. Medidas feitas a 4.2 K e sem campo magnético externo aplicado.

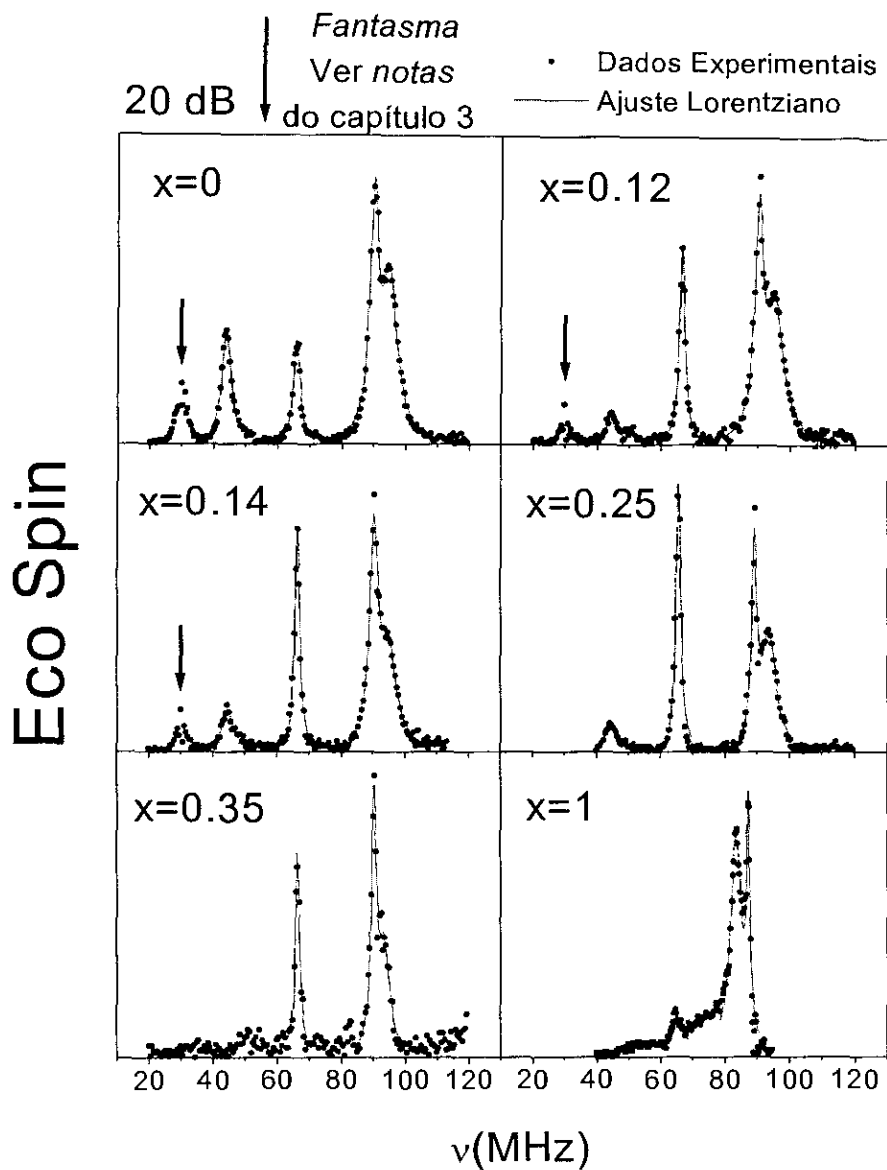


Figura 4.2 – Espectros de RMN do ^{59}Co em $Y_{1-x}Gd_xCo_3$ para toda faixa de concentração $0 \leq x \leq 1$. Medidas feitas a 20dB, 4.2 K e sem campo magnético externo aplicado. As setas verticais indicam a presença de “fantasmas”[‡].

[‡] Veja notas do **Capítulo 3**.

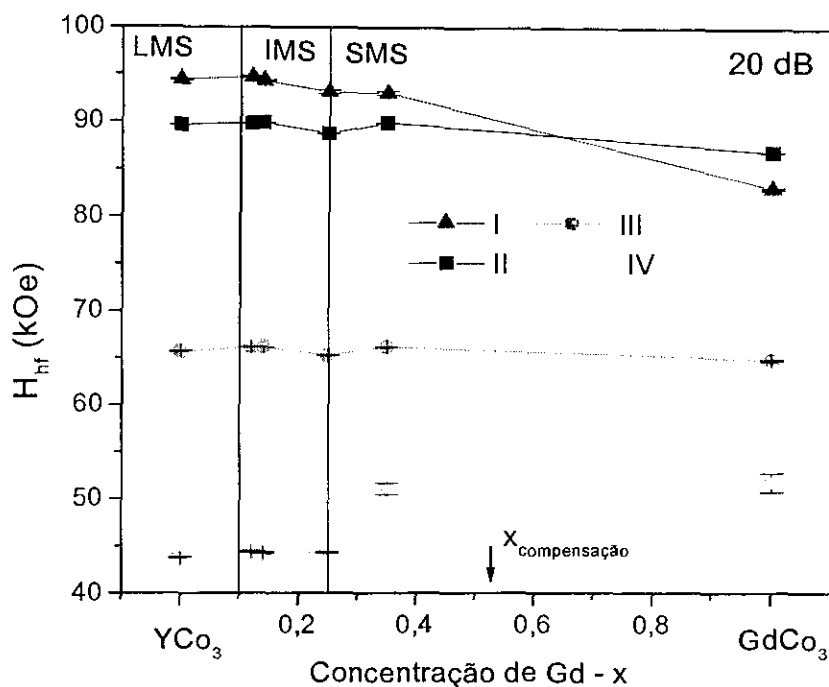


Figura 4.3 – Comportamento do campo hiperfino em cada sitio de Co ao substituir Gd por Y em YCo_3 . Para uma melhor compreensão do significado de $X_{compensação}$, veja Capítulo 1.

4.2.2. Relaxação

Nesta subsecção serão apresentados os resultados obtidos a partir das medidas de relaxação spin-rede (T_1) e spin-spin (T_2). Entretanto, estas grandezas escritas desta forma não deixam transparecer as informações necessárias, gerando uma necessidade de transformá-las em $1/T_1$ (**Figura 4.4**) e $1/T_2 - 1/2T_1$ (**Figura 4.6**), grandezas que estão vinculadas diretamente as flutuações de campo hiperfino, como será detalhado mais a frente.

A grandeza $1/T_2$ será apresentada, a título de comparação em magnitude com os valores de $1/T_1$, na **Figura 4.5**.

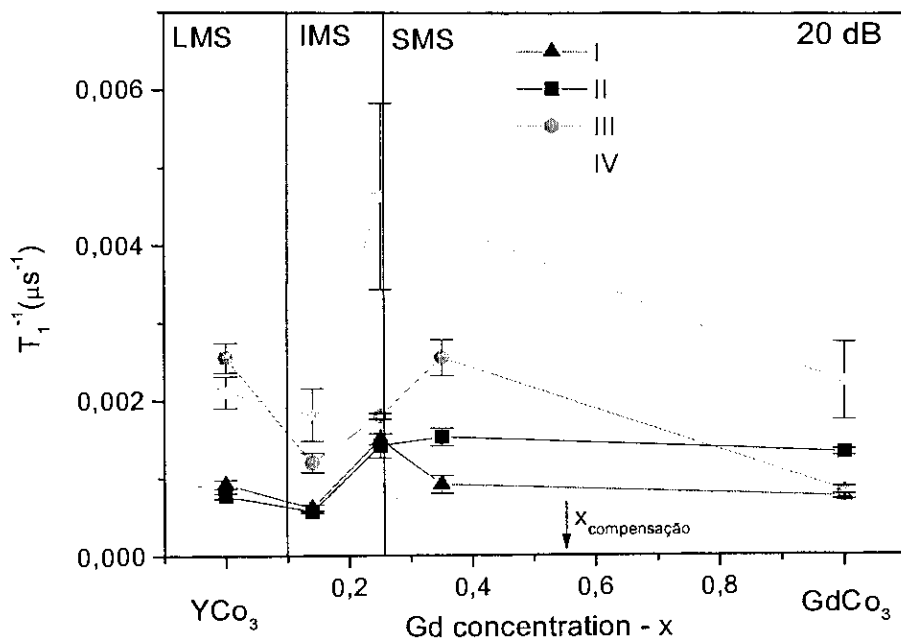


Figura 4.4 – Taxa de relaxação spin-rede medidas nas quatro linhas de ressonância em função da concentração de Gd, x .

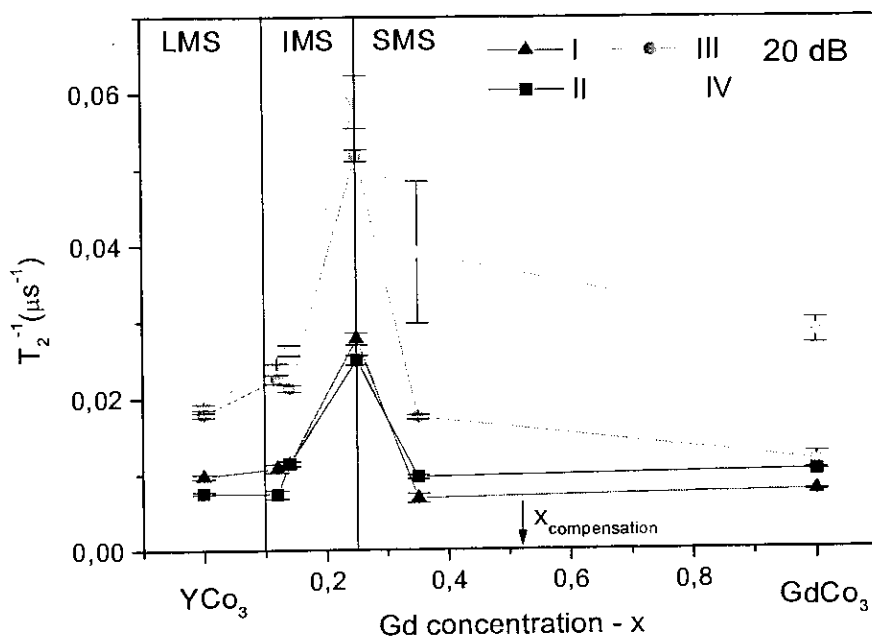


Figura 4.5 – Comportamento da taxa de relaxação spin-spin para cada sítio de Co ao substituir Gd por Y em YCo_3 .

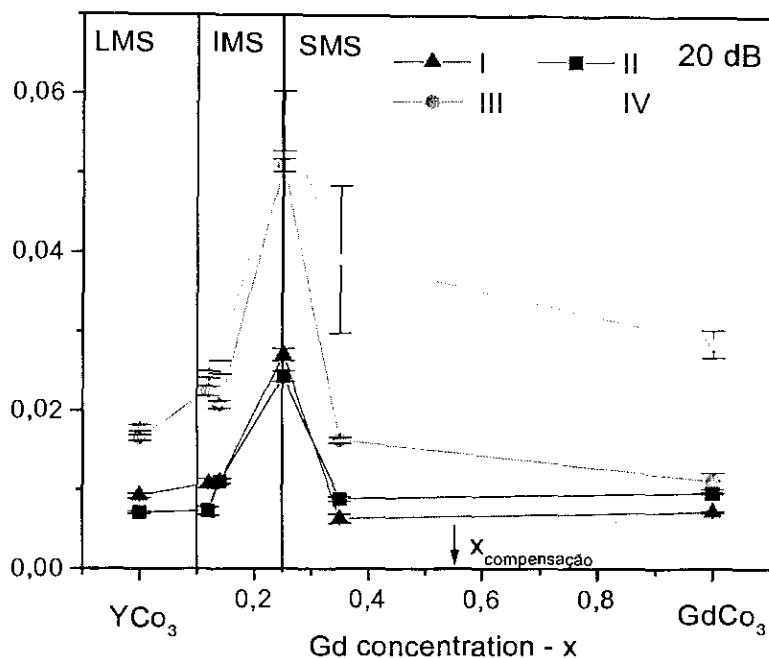


Figura 4.6 – Diferença $1/T_2 - 1/2T_1$. Esta quantidade está relacionada às flutuações longitudinais do campo hiperfino.

4.3 Discussão

Na seção anterior apresentou-se os resultados de RMN. As próximas páginas serão dedicadas a uma cuidadosa análise destes dados, tanto de espectroscopia quanto de relaxação. Propriedades estruturais e magnéticas destes compostos foram revisadas no **Capítulo 1**.

4.3.1. Espectroscopia

Nesta subseção será discutido os aspectos observados nas medidas de espectroscopia da série $Y_{1-x}Gd_xCo_3$. A discussão será

conduzida em pequenos blocos, relativos as observações feitas, como segue: dependência dos espectros com a potência de rádio-freqüência, indexação das linhas de ressonância, dependência do campo hiperfino de cada sítio com a concentração de Gd, e finalmente, um cálculo estimado destes valores de campo hiperfino.

A primeira observação feita a respeito dos espectros da **Figura 4.1** é a existência, para altas potências de rf, de quatro linhas de ressonância. Entretanto, como descrito no **Capítulo 1**, compostos do tipo RCO_3 possuem três sítios cristalograficamente independentes, onde um deles é magneticamente subdividido[§], ou seja, há quatro sítios magneticamente distintos. Ora, se cada sítio cristalográfico possui um campo hiperfino particular, devemos associá-los as linhas de ressonância do espectro. Esta primeira associação foi feita e apresentada no espectro de 20 dB da **Figura 4.1**.

Contrariamente, H. Yoshie e Y. Nakamura⁸ concluíram que os compostos da série $Y_{1-x}Gd_xCo_3$ não possuem magnetização perpendicular ao eixo c , o que conduziria a um espectro com somente três linhas de ressonância. Porém, a **Figura 4.1** e a **Figura 4.2** apresentam espectros com quatro linhas, podendo-se afirmar: o sítio 18h é magneticamente subdividido e, conseqüentemente, a magnetização em $Y_{1-x}Gd_xCo_3$ possui componente perpendicular ao eixo c . Este é um fato relevante pois estes são os únicos resultados onde os quatro sítios são resolvidos. Mais a frente será feita uma indexação destas linhas de ressonância, ou seja, serão vinculados os sítios cristalográficos/magnéticos 3b, 6c, 18h₁ e 18h₂ à estas linhas.

O segundo e mais importante aspecto: a forte dependência destes espectros com a potência de rf. Para grandes valores desta, observa-se quatro linhas de ressonância, enquanto somente três finas linhas permanecem para baixos valores de potência. Em outras palavras: a linha de RMN indexada como I diminui de intensidade até se anular à medida que diminuimos a potência de rf aplicada ao sistema (vide

[§] Segundo K.H.J. Buschow¹⁰, o sítio 18h somente pode ser subdividido se houver componente da magnetização perpendicular ao eixo cristalográfico c .

Figura 4.1). Pode-se concluir, a partir deste fato, que este sítio (18h₁) possui uma maior anisotropia magnética em comparação aos demais. Isto pode ser explicado pelo fato de que a amplitude do eco de spin ε depende da anisotropia magnética local, através do chamado fator de amplificação η , como segue⁹:

$$\varepsilon \cong \varepsilon_0 \sin(\gamma\eta B_1 \tau) \sin^2\left(\frac{\gamma\eta B_1 \tau}{2}\right)$$

Equação 4.1

onde γ é a razão giromagnética, B_1 a amplitude do campo de rádio-freqüência e τ a duração do pulso^{**}. Para baixos valores de $\gamma\eta B_1 \tau$, a **Equação 4.1** reduz-se à:

$$\varepsilon \propto \eta^3$$

Equação 4.2

Entretanto, para um domínio, η é dado pela simples expressão (para campo aplicado nulo)⁹:

$$\eta = \frac{B_{hf}}{B_a}$$

Equação 4.3

onde B_a é o campo de anisotropia^{5,9}. Portanto, sítios com alta anisotropia terão menor intensidade.

Os espectros da **Figura 4.1** possuem um outro interessante aspecto que merece discussão. A largura das linhas observadas diminui (aumenta) generosamente à medida que se diminui (aumenta) a potência de rf, ou seja, as linhas se afinam à medida que a potência de rf diminui, como mostrado na **Tabela 4.2**. Por que isto acontece?

Para altas potências as linhas são mais largas porque existem dois tipos de sinal: paredes de domínio e domínios, separados por uma pequena freqüência, alargando as linhas de ressonância. Diminuindo a potência de rf, somente sinais de paredes de domínio contribuem

^{**} Veja **Capítulo 3**.

afinando estas linhas. A **Figura 4.7** apresenta uma medida de relaxação spin-spin (T_2) feita em $GdCo_3$ para diferentes potências de rf (20 e 40 dB). Com 20 dB de atenuação (mais alta potência) pode-se observar separadamente dois tipos de sinal do ^{59}Co : domínios e paredes de domínio. Entretanto, para 40 dB de atenuação (mais baixa potência), o sinal de domínio desaparece, sobrevivendo somente o sinal de parede de domínio. Este resultado experimental suporta os comentários iniciais a respeito da largura de linha.

	LARGURA DE LINHA (MHZ) <i>LINHA II</i>	LARGURA DE LINHA (MHZ) <i>LINHA III</i>
5 dB	4.2	3.0
40 dB	1.6	1.8

Tabela 4.2 - Comportamento da largura de linha dos espectros de RMN em $Y_{1-x}Gd_xCo_3$ como função da potência de rf aplicada.

Pode se perguntar: por que apresentar uma medida de relaxação em $GdCo_3$ para tentar explicar fenômenos ocorridos nos espectros de $Y_{0.75}Gd_{0.25}Co_3$? O estudo dos espectros de RMN para diversos níveis de potência de rf foi feito para toda a série estudada $Y_{1-x}Gd_xCo_3$, onde estes apresentaram o mesmo comportamento do composto que esta sendo descrito ($Y_{0.75}Gd_{0.25}Co_3$). Por este motivo é possível fazer esta correlação.

Uma observação mais detalhada da **Figura 4.1** faz com que se perceba que a linha IV tem um comportamento similar ao da linha I, ou seja, esta também diminui (aumenta) de intensidade à medida que se diminui (aumenta) o nível de potência de rf. Ora, se estas duas linhas possuem um comportamento magnético similar (alta anisotropia) e se existe um sítio cristalográfico que é magneticamente subdividido¹⁰, é razoável imaginar que estas linhas pertencem a este sítio (18h). Desta forma pode-se fazer a primeira indexação: linhas I e IV pertencem ao sítio 18h, ou seja, 18h₁ e 18h₂, respectivamente. Para se conseguir uma

indexação das outras linhas de ressonância, fez-se uso de valiosos resultados encontrados na literatura, como será descrito a seguir.

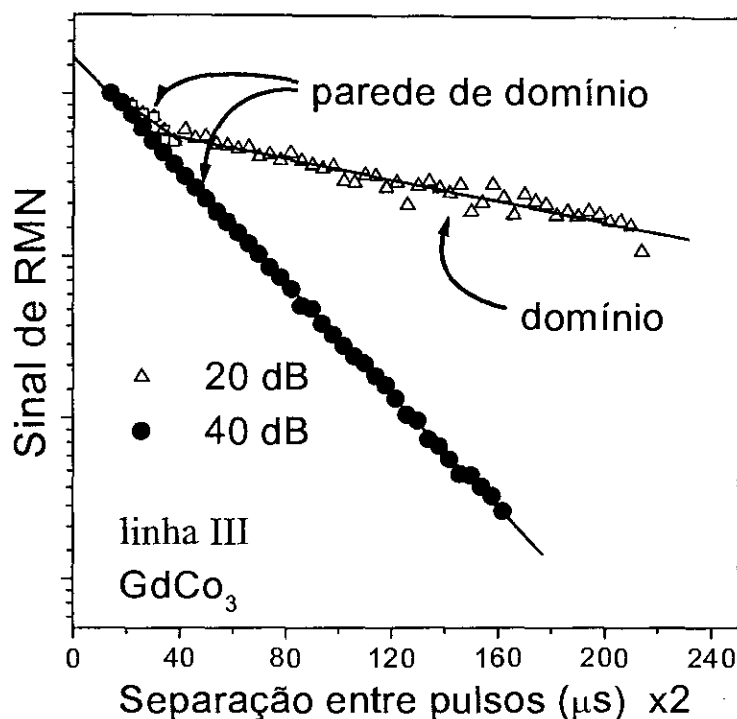


Figura 4.7 – Medida de relaxação spin-spin (T_2) na linha III de $GdCo_3$ para diferentes níveis de potência de rf.

Os átomos de Ni quando são substituídos por átomos de Co em $GdCo_3$ e YCo_3 ocupam preferencialmente o sítio 6c^{3,7}, ou seja, medidas de RMN em $Y(Co_{1-x}Ni_x)_3$ ³ e $Gd(Co_{1-x}Ni_x)_3$ ⁷ mostraram que as linhas de ^{59}Co que diminuem de intensidade devido a inclusão de Ni encontram-se sempre próximas a 60 MHz, sendo estas provenientes do sítio 6c. Assim, os resultados da **Figura 4.1** apresentam linhas a 60 MHz, sendo estas associadas ao sítio 6c. Desta forma, tem-se mais uma indexação: linha III pertence ao sítio 6c.

Resta, então, somente o sítio 3b e a linha II, onde, por exclusão das outras linhas e sítios, pode-se correlacionar estes dois, gerando assim a última indexação: linha II pertence ao sítio 3b. Estas indexações concordam parcialmente com a literatura^{3,4,6,7}.

Um dos artifícios utilizados para indexação das linhas de RMN é de uso freqüente na literatura^{3,6,7} é a comparação entre a população relativa de cada sítio de Co e a intensidade relativa de cada linha de RMN. Sabendo que grande parte das bobinas de RMN não possuem ganho plano e que a intensidade destas linhas dependem da potência de rf aplicada ao sistema (vide **Figura 4.1**), deve-se ser cauteloso ao realizar-se este procedimento, com o objetivo de não cometer erros desta natureza.

Toda sistemática descrita anteriormente não é válida somente para a $x=0.25$, mas sim para toda faixa de concentração de Gd, $0 \leq x \leq 1$. A **Figura 4.2** foi apresentada para ilustrar a semelhança entre estes espectros. Assim sendo, todas as propriedades acima descritas continuarão válidas para outras concentrações de Gd, inclusive a indexação das linhas de ressonância.

Sabe-se, do **Capítulo 1**, que a substituição de Y por Gd em YCo_3 , gera um campo molecular sob os átomos de Co, promovendo transições metamagnéticas em $x=0.10$ e $x=0.25$ ¹¹. Apesar da existência destas transições, não foram observadas variações no campo hiperfino ao longo de toda concentração de Gd, x , contrariamente ao documentado por M. Itoh e cooperadores⁶. Em outras palavras; apesar do momento magnético atômico do Co mudar de 0.2 e 1.2 μ_B /F.U. na primeira e segunda transição, respectivamente, o campo hiperfino que o núcleo deste mesmo átomo sente continua o mesmo. Este fato pode ser melhor compreendido observando a **Figura 4.3**, onde o significado das regiões *LMS* (estado magnético fraco), *IMS* (estado magnético intermediário) e *SMS* (estado magnético forte) foram previamente discutidos no **Capítulo 1**.

Entretanto, uma pequena variação no campo hiperfino dos sítios $18h_1$ e $18h_2$ pode ser observada ao longo da série $Y_{1-x}Gd_xCo_3$. Esta variação não pode ser atribuída a mudanças no momento magnético do Co, pois esta mudança ocorre acima de $x=0.25$, concentração onde ocorre a transição. É provável que este fato seja consequência de uma mudança na direção de fácil magnetização dos compostos através da

série $Y_{1-x}Gd_xCo_3$, pois as linhas mudam na mesma quantidade ($\sim 12\%$) e em direções opostas, como em $HoCo_2$ ¹². Este fato, inédito na literatura, suporta a indexação proposta, onde as linhas I e IV pertencem ao mesmo sítio (18h).

Tendo em vista este novo resultado, uma estimativa do campo hiperfino H_{hf} sob os sítios de ^{59}Co faz-se necessária. Considere que esta grandeza possua diversas contribuições de modo que possa ser escrita da maneira que segue:

$$\begin{aligned} &= H_p(x) + H_{tr}(x) + H_d(x) & (a) \\ H_{hf}(x) &= \alpha M_{Co}(x) + \beta M_{Gd}(x) + \beta' M_{Gd}(x) & (b) \\ &= \alpha M_{Co}(x) + \gamma M_{Gd}(x) & (c) \end{aligned}$$

Equação 4.4

onde H_p é a contribuição para o campo hiperfino devido ao íon pai, H_{tr} deve-se à polarização dos elétrons de condução pelos primeiros vizinhos de Gd e, finalmente, H_d é a contribuição dipolar⁹.

Um cálculo explícito somente será feito para o sítio 6c, em virtude deste ser apenas estimativo e de fácil execução. Primeiramente, deve-se determinar as constantes α , β e β' , que serão consideradas independentes de x . Para $x=0$, ou seja, YCo_3 , a **Equação 4.4(c)** reduz-se a $H^{6c}_{hf}(0)=\alpha M^{6c}_{Co}(0)$, onde o parâmetro $\alpha=+69.8$ kOe/ μ_B pode ser determinado, uma vez que $H^{6c}_{hf}(0)=65.6$ kOe, $M^{6c}_{Co}(0)=0.94 \mu_B^6$ e $M_{Gd}(0)=0 \mu_B$ são conhecidos.

A condição $H^{6c}_{hf}(0)=H^{6c}_{hf}(1)$ é imposta baseando-se nos resultados experimentais e nos leva a determinar o parâmetro

$$\gamma = \beta + \beta' = \alpha \left\{ \frac{M^{6c}_{Co}(1) - M^{6c}_{Co}(0)}{M_{Gd}(1)} \right\} = -2.6 \text{ kOe}/\mu_B$$

Equação 4.5

tendo em vista que as grandezas α , $M^{6c}_{Co}(0)$, $M^{6c}_{Co}(1)=1.2 \mu_B^6$ e $M_{Gd}(1)=7 \mu_B^{11}$ foram previamente determinadas. O valor de β foi estimado usando-se o valor do campo hiperfino transferido ao sítio 6c devido a um único íon de Gd, sendo este 6.5 kOe⁶. Assim, o termo que

representa o campo transferido total a este sítio, em $GdCo_3$, pode ser escrito da seguinte forma: $H_{tr}^{6c}(1)=3 \times 6.5 = \beta M_{Gd}$, onde o fator 3 surge devido ao número de primeiros vizinhos ao sítio 6c, que são todos íons de Gd em $GdCo_3$. Note que a previsão de β está sendo feita em $x=1$, tendo em vista que β é independente de x . Desta forma, associando a estimativa acima descrita com a **Equação 4.5**, obtêm-se os valores de $\beta = -2.8 \text{ kOe}/\mu_B$ e $\beta' = +0.2 \text{ kOe}/\mu_B$.

Em suma, prevemos para o sítio 6c de $GdCo_3$ contribuições do campo hiperfino do tipo: $H_p = 83.8 \text{ kOe}$, $H_{tr} = -19.6 \text{ kOe}$ e $H_d = 1.4 \text{ kOe}$. A próxima etapa desta análise fica por conta da estimativa do campo hiperfino total, para este mesmo sítio, porém nas concentrações intermediárias de Gd, ou seja, na região $0 < x < 1$. Analisaremos esta questão da maneira que segue. Considere como

$$P_n(x) = \frac{N! x^n (1-x)^{N-n}}{n!(N-n)!}$$

Equação 4.6

a probabilidade de haver n íons de Gd primeiros vizinhos ao sítio de Co, dentre os N possíveis⁵. No caso do sítio 6c, há 3 íons de terra rara primeiros vizinhos, permitindo os seguintes valores: $N=3$ e $0 \leq n \leq 3$.

Como descrito no **Capítulo 1**, $M_{Gd}(x) = 7x^{1/2}$, $M^{6cCo}(x < 0.25) = 0.94 \mu_B$ e $M^{6cCo}(x > 0.25) = 1.2 \mu_B$ ⁶. Entretanto, o momento da subrede do Co depende do número de primeiros vizinhos de Gd, pois são eles que induzem transições metamagnéticas no Co. Se partirmos da hipótese de que somente com a inclusão do 2º íon de Gd é que será promovida a transição no momento do Co, poderemos rescrever $M_{Co}(x)$ da seguinte maneira:

$$M^{6cCo}(x) = 0.94\{P_0 + P_1\} + 1.2\{P_2 + P_3\}$$

Equação 4.7

onde $P_n = P_n(x)$ é a probabilidade de haver n íons de Gd primeiros vizinhos ao sítio considerado.

Levando a **Equação 4.7** na **Equação 4.4(c)** encontra-se a estimativa do campo hiperfino total no sítio 6c para qualquer valor de x , com um erro de 2% entre o valor estimado e o medido, como demonstra a **Figura 4.8**. Um cálculo análogo pode ser feito para os demais sítios, onde encontrou-se um erro de 16% entre os valores medidos e calculados para o sítio 3b. Em virtude da subdivisão do sítio 18h acima apresentada ser inédita, não há valores para os momentos magnéticos das respectivas subdivisões na literatura, impossibilitando um estimativa para o campo hiperfino nos sítios 18h₁ e 18h₂.

4.3.2. Relaxação

Nesta subseção serão discutidos os pontos que foram observados nas medidas de relaxação magnética nuclear na série $Y_{1-x}Gd_xCo_3$. A estrutura desta discussão, assim como na seção anterior, será feita em pequenos blocos relativos as devidas observações feitas. Desta forma, será analisado o valor máximo da grandeza $1/T_2 - 1/2T_1$ exatamente na interface IMS-SMS e suas conseqüências e o tipo de relaxação (spin-spin, spin-rede) que predomina no processo.

Antes de iniciar a discussão, vale ressaltar que: como apresentado na **Figura 4.7**, as medidas de T_2 possuem contribuições de paredes de domínio e domínios. Porém, todos os resultados apresentados e discutidos referem-se apenas as contribuições de paredes de domínio.

Iniciaremos esta discussão definindo a grandeza δH , sendo esta a diferença entre o valor instantâneo do campo hiperfino local H_{loc} e o seu valor médio termodinâmico $\langle H_{loc} \rangle$: $\delta H = H_{loc} - \langle H_{loc} \rangle$. Em outra palavras, δH traduz quanto o campo hiperfino instantâneo difere do seu valor médio, ou seja, a flutuação de campo hiperfino local. A importância desta grandeza vem do fato que os tempos de relaxação da teoria de RMN podem ser escritos em função das transformadas de Fourier destas flutuações^{5,13,14}, como segue:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{(g_N \mu_N)^2}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \langle (H_x^L(t)H_x^L(0) + H_y^L(t)H_y^L(0)) \rangle e^{i\omega_0 t} dt$$

Equação 4.8

$$\frac{1}{T_2} - \frac{1}{2T_1} = \frac{(g_N \mu_N)^2}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \delta H_z^L(t) \delta H_z^L(0) \rangle dt$$

Equação 4.9

onde ω_0 é a frequência de Larmor.

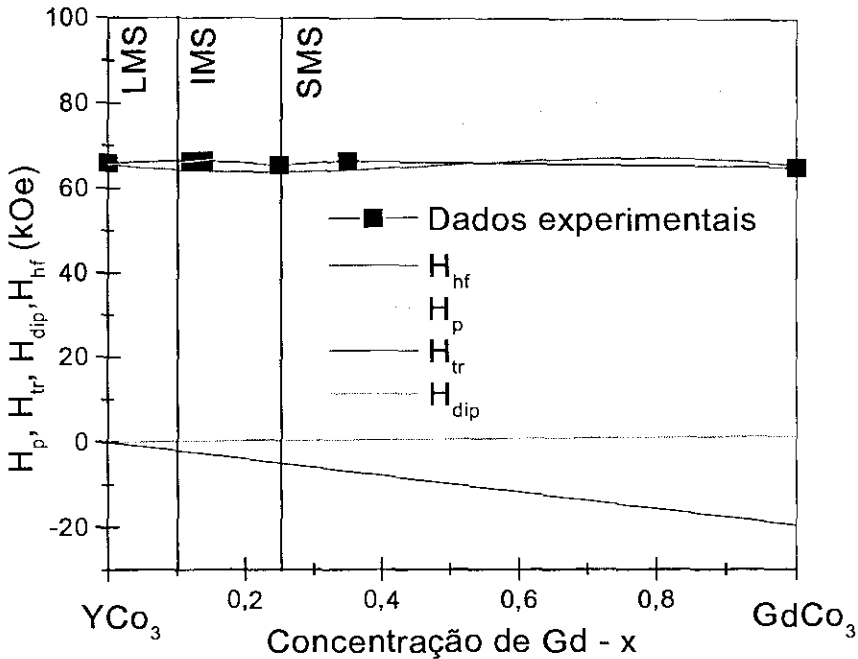


Figura 4.8 – Estimativa do campo hiperfino total (H_{hf}), e suas diferentes contribuições (H_p , H_{tr} e H_{dip}), para o sítio 6c através da série $Y_{1-x}Gd_xCo_3$.

Como pode-se observar, a partir da **Equação 4.8** e da **Equação 4.9**, $1/T_1$ (**Figura 4.4**) fornece informações diretas sobre as flutuações transversais de campo hiperfino, enquanto a grandeza $1/T_2 - 1/2T_1$ (**Figura 4.6**) traduz o comportamento das flutuações longitudinais deste campo. Em outras palavras, a quantidade entre $\langle \rangle$ representa a

função de correlação (1) da componente z do campo hiperfino no sítio de Co, no caso da **Equação 4.9**, e (2) da componente transversal deste mesmo campo neste mesmo sítio, no caso da **Equação 4.8**.

O primeiro e mais relevante resultado a ser descrito encontra-se na **Figura 4.6**, onde um máximo, exatamente na concentração onde há a transição no momento do Co ($x=0.25$), foi encontrado. Associado a este fato, os valores de $1/T_1-1/2T_2$ para concentrações não muito próximas a $x=0.25$ ($x \leq 0.15$ e $x \geq 0.35$) são aproximadamente os mesmos. Pode-se, a partir destes resultados, concluir que: são as flutuações longitudinais de campo hiperfino que são sensíveis a transição do momento magnético do Co, e não os valores absolutos deste campo, como pode-se observar nos resultados de espectroscopia (**Figura 4.3**).

Há um outro aspecto bastante interessante contido nos resultados de $1/T_2-1/2T_1$. H.A. Hatori e colaboradores¹¹ realizaram medidas de susceptibilidade magnética nestes compostos (vide **Capítulo 1**) encontrando resultados também sensíveis às transições magnéticas do Co, em $x=0.25$ e $x=0.10$. Este fato é coincidente com o resultado apresentado anteriormente (**Figura 4.6**), onde a transição magnética do Co ($x=0.25$) foi detectada via relaxação de spin nuclear. Infelizmente, a transição em $x=0.10$ não pode ser resolvida, o que poderia solucionar discrepância encontrada na literatura^{6,11}.

Um terceiro aspecto a ser discutido, ainda na **Figura 4.6**, é o fato de dois pares de sítios ($18h_1-3b$ e $18h_2-6c$) possuírem, aproximadamente, a mesma taxa de relaxação, sendo a do primeiro par a metade da do segundo.

Os valores típicos de $1/T_1$ (**Figura 4.4**) são uma ordem de grandeza menores que os de $1/T_2$ (**Figura 4.5**). Isto implica no fato do primeiro termo da grandeza $1/T_2-1/2T_1$ ser predominante, ou seja, a taxa de relaxação spin-spin rege as flutuações de campo longitudinal e, conseqüentemente, o máximo em $x=0.25$. De um outro ponto de vista pode-se dizer que: são as relaxações spin-spin que são sensíveis a transição metamagnética do Co.

Referências

- ¹ H. Figiel, A.Oppelt, E. Dormann and K.H.J. Buschow *Physica B* 86-88B (1977) 77.
- ² H. Yoshie *J.Phy.Soc.Jpn* 43 (3) (1977) 862.
- ³ H. Yoshie, T. Fujii, H. Nagai, A. Tsujimura and Y. Nakamura *J.Phy.Soc.Jpn* 54 (7) (1985) 2725.
- ⁴ M.B. Fontes, A.P. Guimaraes, R.G. Graham e P.C. Riedi *J.Magn.Magn.Mater* 104(1992) 1315.
- ⁵ M.A.H. McCausland and I.S. Mackenzie *Nuclear Magnetic Resonance in Rare Earth Metals*, Taylor and Francis, London, (1980).
- ⁶ M.Itoh, T.Shibata, H. Tanaka, K. Kouji and T. Goto *J.Magn.Magn.Mater* 190 (1998) 210.
- ⁷ H. Yoshie and Y. Nakamura *J.Phy.Soc.Jpn* 57 (9) (1988) 3157.
- ⁸ H. Yoshie e Y. Nakamura, *Hyperfine Interaction* 59 (1990) 423.
- ⁹ A.P. Guimarães, *Magnetism and Magnetic Resonance in Solids*, John Wiley, New York (1998).
- ¹⁰ K.H.J. Buschow, *Handbook of Magnetic Materials*, vol 7, North-Holland (1993).
- ¹¹ H.A. Katori, T. Goto, I.Y. Gaidukova, R.Z.Levitin, A.S. Markosyan, I.S. Dubenko and A.Y. Sokolov *JETP*79 (5) (1994) 805.
- ¹² A.P.Guimarães, K.M.B. Alves, N. Alves and E. Gratz *J.Appl.Phys* 61 (8) (1987) 3985.
- ¹³ A.C. Hewson, “ *The Kondo Problem to Heavy Fermions*”, Cambridge University Press, Cambridge (1993) p.301.
- ¹⁴ E.A. Turov and M.P. Petrov, “*Nuclear Magnetic Resonance in Ferro- and Antiferromagnets*”, IPST, Halsted Press, New York (1972) p.79.

Capítulo 5

Estudo do Sistema $Y(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_3$

Segundo Cyrot e Lavagna¹, mudanças na densidade de estados no nível de Fermi, $D(\epsilon_f)$, e conseqüentemente nas propriedades magnéticas do sistema, podem ser atribuídas às variações na concentração de elétrons 3d. A substituição de Co por Al é, em particular, especialista em produzir este efeito.

Esta substituição (Co→Al) em YCo_3 , que está no *LMS**, irá alterar a densidade de elétrons 3d, conforme acima descrito. Desta forma, mudanças nas propriedades magnéticas deste sistema são esperadas.

Medidas magnéticas básicas como: susceptibilidade ac ($\chi_{ac}(T)$) e magnetização ($M(T)$ e $M(H)$) foram feitas neste sistema $Y(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_3$ com o propósito de compreender o efeito, do ponto de vista magnético, desta substituição.

As medidas de susceptibilidade foram realizadas no susceptômetro descrito no **Capítulo 2**, enquanto as medidas de magnetização em função do campo $M(H)$ e em função da temperatura $M(T)$ foram realizadas no SQUID, cujo funcionamento também está descrito no **Capítulo 2**.

Este capítulo será iniciado com a apresentação dos resultados obtidos neste sistema, $Y(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_3$, cujas concentrações são: $x= 0.00, 0.03, 0.05, 0.07$ e 0.10 . Dando continuidade, uma discussão destes resultados será feita.

* Veja **Capítulo 1**.

5.1. Resultados Experimentais

As primeiras medidas da série $Y(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_3$, com $0 \leq x \leq 0.10$, a serem apresentadas referem-se ao comportamento da magnetização M em função da temperatura T . Estas, presentes na **Figura 5.1**, foram feitas como ZFC (do inglês, *Zero Field Cooled*), com baixos valores de campo magnético externo aplicado ($\sim 10^1$ Oe).

Dando continuidade à apresentação dos resultados, pode-se encontrar na **Figura 5.2** as medidas de susceptibilidade magnética χ/χ_{max} como função da temperatura T , onde χ_{max} representa o máximo valor de susceptibilidade encontrado.

A **Figura 5.3** apresenta as medidas de magnetização M em função do campo externo aplicado H , a 4.2 K, para todas as concentrações de Al, x , preparadas. A partir destas, a magnetização espontânea M_s , proveniente da extrapolação linear da região de saturação à campo nulo, pôde ser obtida e apresentada no detalhe desta mesma figura.

Como pode ser observado, todas as medidas até agora apresentadas foram feitas sistematicamente nas concentrações de Al preparadas, fornecendo informações gerais sobre o sistema. Desta forma, na intenção de melhor compreender o estado magnético no qual o sistema evoluiu após a inclusão de Al, medidas mais detalhadas no composto com $x=0.10$ fizeram-se necessárias. Assim sendo, apresenta-se na **Figura 5.4** diversas isotermas de magnetização $M(H, T=\text{const})$ realizadas neste último composto.

Um gráfico, conhecido como *Arrott Plot*[†], pode ser obtido a partir destas medidas, sendo este apresentado na **Figura 5.5**.

Aqui, ao final da apresentação dos resultados, uma ressalva: as medidas de raio-X não serão apresentadas pelo fato de uma discussão a respeito da otimização cristalográfica ter sido feita no **Capítulo 2**.

[†] Veja **Apêndice A**.

Entretanto, vale lembrar que as amostras deste sistema foram confeccionadas após a determinação da ideal estequiometria para estes compostos, possuindo fases espúrias. Como exemplo, observe a medida do composto $x=0.07$ na **Figura 5.1**. Esta apresenta algum ordenamento magnético mesmo acima de T_c , o que pode ser um indicativo de outra fase.

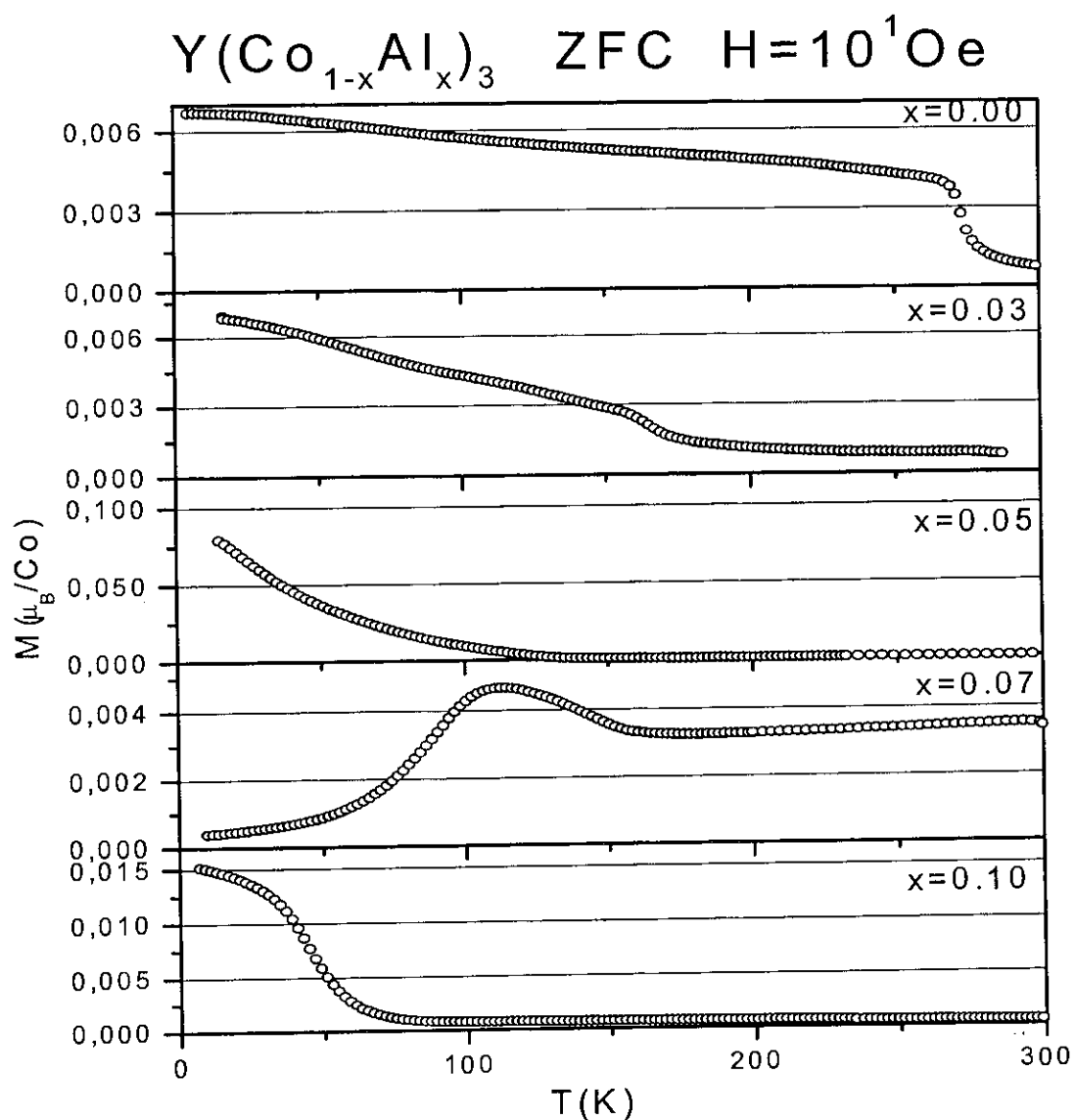


Figura 5.1 – Curvas de magnetização “Zero Field Cooled” em $Y(Co_{1-x}Al_x)_3$ sob $10^1 Oe$, para $0 \leq x \leq 0.10$.

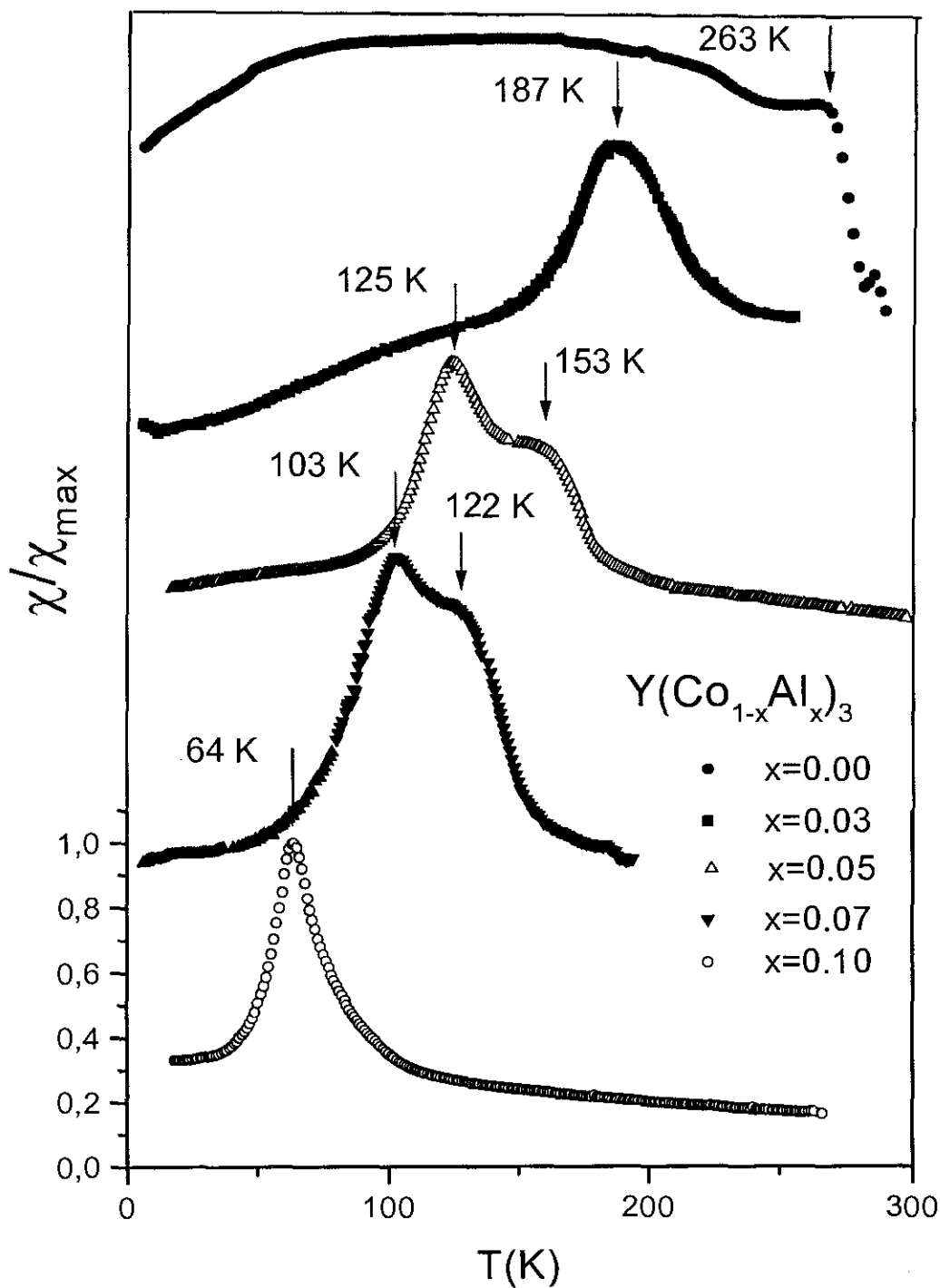


Figura 5.2 – Dependência com a temperatura da susceptibilidade magnética $\chi_{ac}(T)$ para a série $Y(Co_{1-x}Al_x)_3$, com $0 \leq x \leq 0.10$.

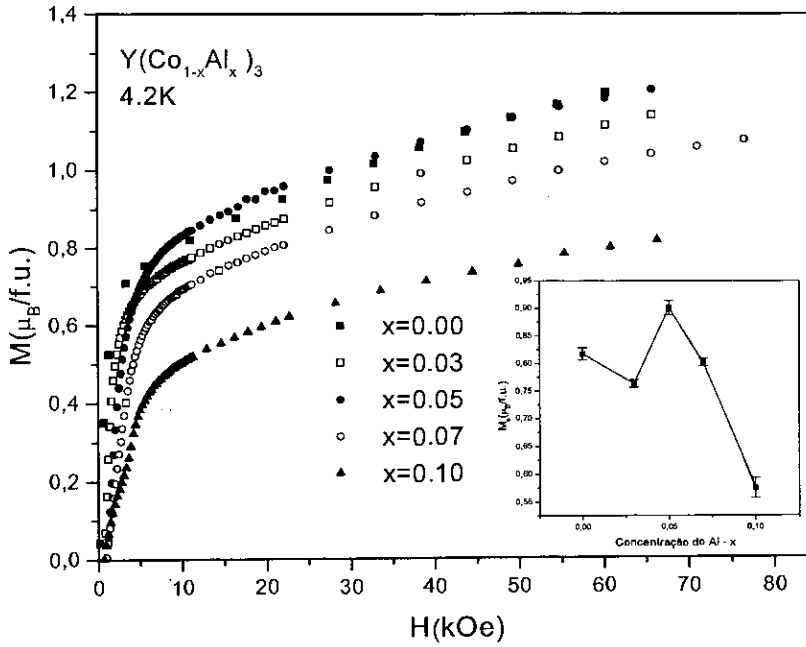


Figura 5.3 – Curvas de magnetização, a 4.2 K, para a série $Y(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_3$. O detalhe desta figura apresenta a dependência da magnetização espontânea M_s com a concentração x .

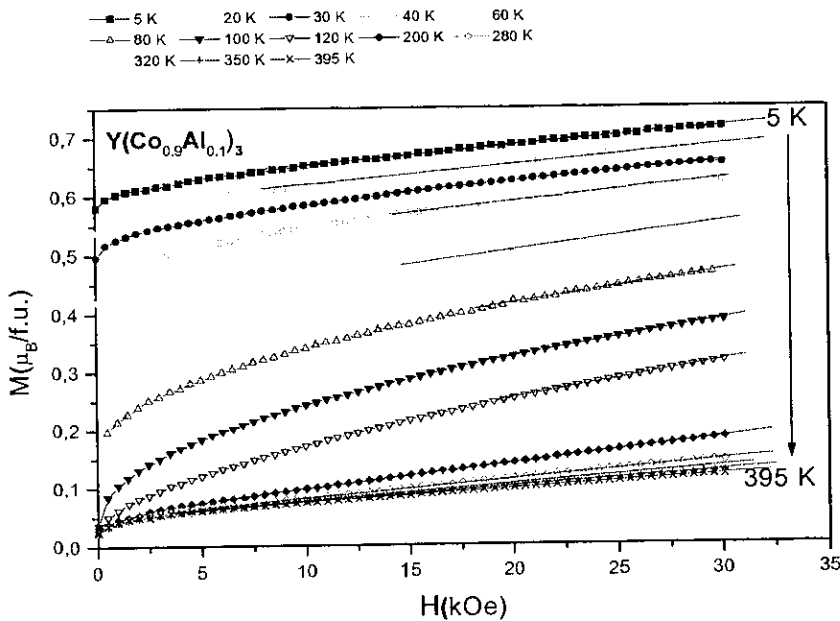


Figura 5.4 – Isotermas de magnetização $M(H, T=const.)$, medidas em uma faixa de temperatura entre 5 K e 395 K, no composto com $x=0.10$.

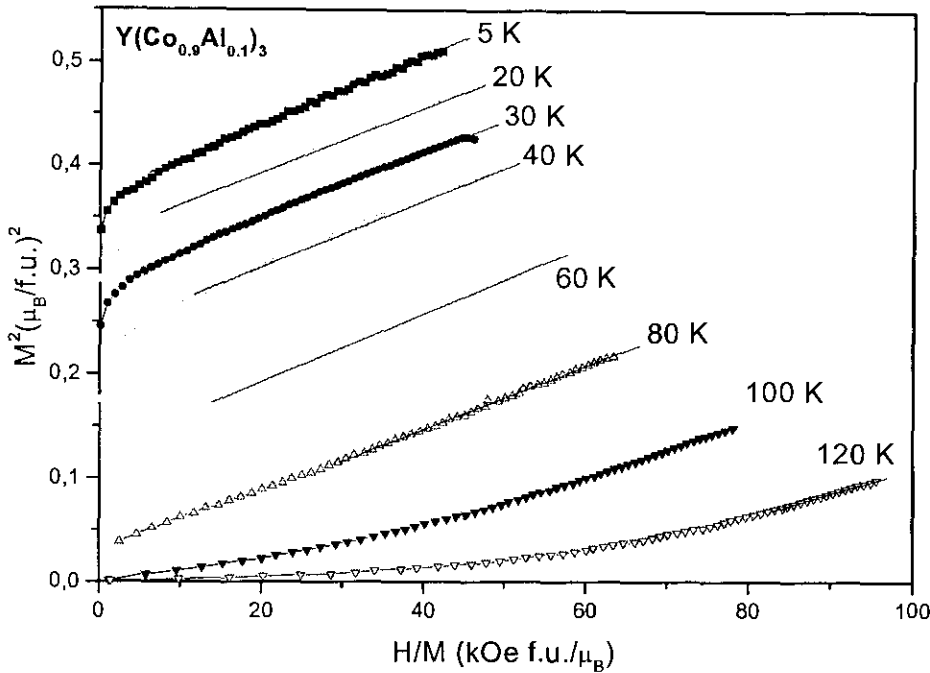


Figura 5.5 – “Arrott Plot” (veja Apêndice A), para temperaturas entre 5 K e 120 K no composto com $x=0,10$.

5.2. Discussão

Nas medidas de susceptibilidade (**Figura 5.1**), pode-se observar transições magnéticas bem definidas, apesar das concentrações $x=0,05$ e $0,07$ serem caracterizadas por um duplo pico, sendo o de mais baixa temperatura possivelmente associado ao fenômeno conhecido como pico Hopkinson^{2,3}, também observado por N.H. Duc and T.K. Oanh⁴ em $\text{Ho}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$. Entretanto, para confirmação de tal suposição, há necessidade de novas medidas, como por exemplo: susceptibilidade magnética sob campo magnético externo ($\sim 1,5$ kOe), sendo esta deixada como sugestão para continuação do presente trabalho. Caso realmente haja um pico Hopkinson, o de mais baixa temperatura se deslocará para esquerda ao se realizar tal medida⁴.

Os valores de T_c proveniente das medidas de susceptibilidade apresentam um decréscimo através da série, partindo de 263 K em $x=0.00$ para 64 K em $x=0.10$, como pode ser observado na **Figura 5.6**. Um fato relevante: os valores de T_c provenientes de medidas de magnetização $M(T)$ (**Figura 5.1**) são coincidentes com estes mesmos valores oriundos de medidas de susceptibilidade $\chi(T)$.

Observa-se, a partir do detalhe da **Figura 5.4**, que a magnetização espontânea M_s , a 4.2 K, decresce, após um pequeno máximo, ao longo da série estudada. Associando o comportamento de $M_s(x)$ e $T_c(x)$, pode-se obter informações a respeito do estado magnético para qual o sistema evoluiu, como segue.

Para um *VWIF* (do inglês, *Very Weak Itinerant Ferromagnet*⁵), uma expressão universal, relacionando M_s e T_c com propriedades microscópicas, pode ser escrita⁶:

$$\frac{M(0,0)}{T_c} = F(D^{(n)}(\epsilon_f))$$

Equação 5.1

onde o lado direito da equação acima é uma função da derivada, com respeito a energia, da densidade de estados no nível de Fermi.

Conforme descrito anteriormente, há uma variação significativa em M_s e T_c através da série, enquanto a densidade de estados próximo ao nível de Fermi, fundamentado no modelo de banda rígida, é bastante sinuosa, fazendo com que o lado direito da **Equação 5.1** seja também variável ao longo da série. Desta forma, pode-se dizer que o sistema estudado obedece a relação acima, sugerindo que este tende para o *VWIF*. A discussão dos resultados obtidos no composto com $x=0.10$ fortalecerá a suposição de que o sistema, após ser dopado com Al, “migrou” para o *VWIF*. É importante lembrar que originalmente YCo_3 está no *LMS*.

A partir de uma análise dos *Arrott Plot*, pôde-se determinar, novamente, T_c e $M_s(0,0)$ neste composto ($x=0.10$). A interseção das

linhas retas presentes na **Figura 5.5** com o eixo M^2 fornecet†, para um *VWIF*.

$$M^2 \Big|_{H=0} = M(0,0)^2 \left(1 - \frac{T^2}{T_c^2}\right)$$

Equação 5.2

onde a partir de um ajuste linear do gráfico de M^2 por T^2 (**Figura 5.7**), pôde-se determinar $T_c=63(4)$ K e $M_s(0,0)=0.608(4)$ $\mu_B/\text{F.U.}$ Note que este ajuste foi feito para baixos valores de temperatura, tendo em vista que esta expressão (**Equação 5.2**), perde linearidade próximo a T_c ⁵.

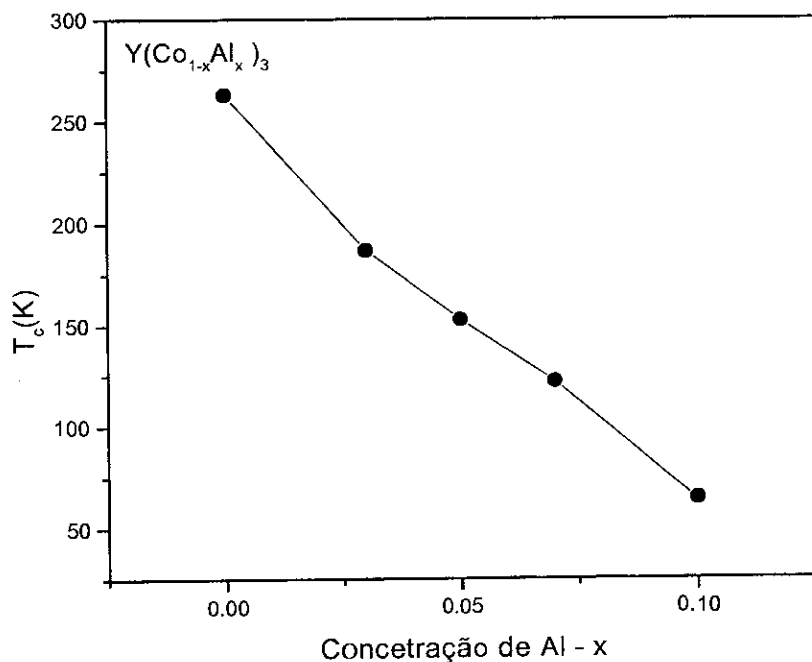


Figura 5.6 – Comportamento da temperatura de transição T_c em função da concentração de Al, x .

† Veja **Apêndice A**.

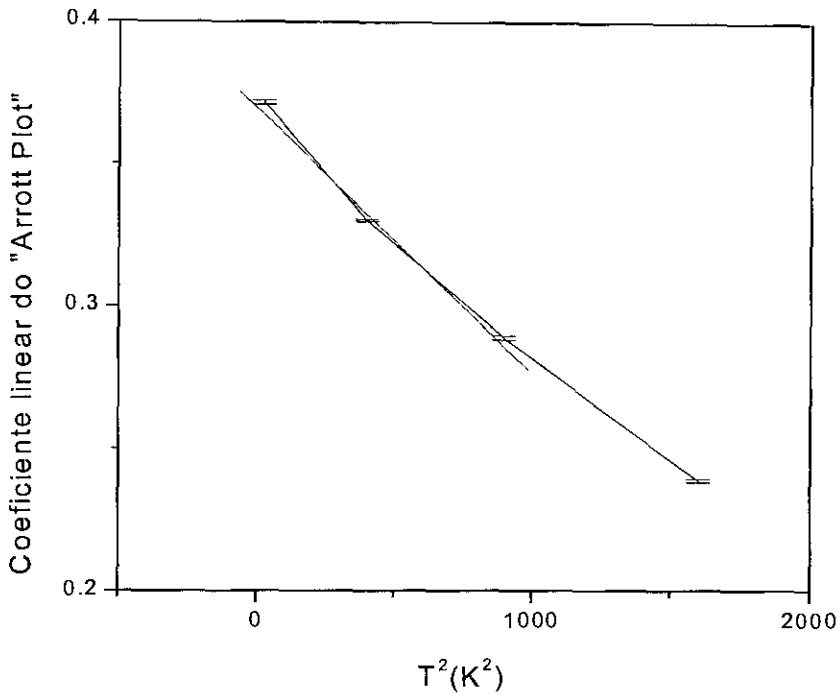


Figura 5.7 – Gráfico do coeficiente linear do “Arrott Plot” contra T^2 . Este traduz diretamente informações como T_c e $M(0,0)$.

A **Equação 5.2**, aproximação feita para um sistema no *VWIF*, fornece um valor de T_c , para $x=0.10$, coincidente com o proveniente da medida de susceptibilidade. Este fato suporta a sugestão de que este sistema é um *VWIF*. A **Tabela 5.1** apresenta os valores de T_c provenientes dos métodos acima mencionados.

Método de Medida	$\chi_{AC}(T)$	Arrott Plot
T_c (K)	64(1)	63(4)

Tabela 5.1 – Valores de T_c para o composto com $x=0.10$, provenientes de diferentes técnicas de medida.

Concluindo, o composto YCo_3 após substituição em 10% de Co por Al passa do *LMS* para o *VWIF*, onde neste último a energia livre contida no sistema pode ser expressa em termos de uma série de potências da magnetização[§]. Esta mudança de estado magnético deve-se ao fato de que estas propriedades são extremamente dependentes da densidade de estados no nível de Fermi $D(\epsilon_f)$, que foi alterada ao variar o número de elétrons 3d no sistema. Lembre-se que, dentro do modelo de banda rígida, uma pequena variação da concentração de elétrons 3d apenas faz com que o nível de Fermi mova-se sob a curva de densidade de estados, sinuosa no caso do YCo_3 .

Desta forma, como era de se esperar, mudanças nas propriedades magnéticas através da série $\text{Y}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_3$ foram observadas e descritas dentro de simples aproximações.

[§] Veja **Apêndice A**.

Referências

- ¹ M. Cyrot and M. Lavagna *J. Physique* 40 (1979) 763
- ² N.H.Duc, T.D. Hien and N.H.Chan *Acta Physica Polonica* A74 (1988) 51
- ³ N.H. Duc, T.D. Hien, P.E. Brommer and J.J.M. Franse *J. Phys. F.: Met. Phys.* 18 (1988) 275
- ⁴ N.H. Duc and T.K. Oanh *J. Phys.: Condens. Matter* 9(1997) 1585
- ⁵ M. Shimizu, *Rep. Progr. Phys.* 44 (1981) 329
- ⁶ I. Dubenko, I.Yu. Gaidukova, A.S. Markosyan, M.S. Reis, M. Leonard and N. Ali *Journal of Compounds and Alloys* (submetido para publicação).

Conclusões

Neste trabalho de tese, apresentou-se, primeiramente, um estudo de RMN na série $Y_{1-x}Gd_xCo_3$, usando o ^{59}Co como sonda. Os espectros de RMN, através da série, são compostos por quatro linhas bem resolvidas, sendo estas atribuídas aos quatro sítios magnéticos não equivalentes. Entretanto, a amplitude do eco de spin de duas linhas são fortemente dependentes da potência de RF, onde para grandes valores de atenuação o espectro apresenta três finas linhas.

Apesar da existência de duas transições metamagnéticas (a $x \sim 0.10$ e $x \sim 0.25$), caracterizadas por mudanças no momento magnético do Co, não se observou, através da série, variações nos valores dos campos hiperfinos sentidos por estes íons. Este comportamento pôde ser explicado em termos de uma distribuição estatística dos íons de Gd.

Apesar deste fato, a taxa de relaxação spin-spin exhibe um proeminente pico a $x \sim 0.25$, o que não acontece com a taxa de relaxação spin-rede, sendo esta uma clara identificação de que as transições metamagnéticas não estão relacionadas às flutuações transversais de campo hiperfino.

Uma outra conclusão que se pode obter destes últimos resultados diz respeito ao mecanismo de relaxação spin-rede. Deste, pode-se dizer que a termalização do núcleo via interação direta com elétrons de condução *não* é o mecanismo predominante, pois $1/T_1$ não apresenta anomalias próxima às concentrações de transição. Entretanto, em tal processo, esta grandeza ($1/T_1$) é proporcional à densidade de estados no

nível de Fermi, cujo valor é radicalmente variável nestes compostos. Logo, este mecanismo não pode ser predominante, caso contrário, grandes anomalias nesta medida teriam sido observadas.

Para um conhecimento detalhado do mecanismo de relaxação, tanto spin-spin quanto spin-rede, medidas de $1/T_1$ e $1/T_2$ como função da temperatura para varias concentrações fazem-se necessárias.

Dando continuidade ao trabalho de tese, medidas magnéticas básicas foram realizadas no sistema $Y(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_3$. Neste, observou-se que o sistema tem seu estado magnético mudado, partindo do *LMS* no YCo_3 para o *VWIF* em $Y(\text{Co}_{0.90}\text{Al}_{0.10})_3$. Esta conclusão é proveniente do fato de que a aproximação da magnetização em sistemas magneticamente fracos pôde ser perfeitamente aplicável a este sistema.

Desta forma, cálculos de densidade de estados, não existentes na literatura para esta série, seriam de grande valia. Estes teriam o objetivo de confirmar as suposições feitas neste trabalho de tese.

Ainda sobre estes compostos, medidas de susceptibilidade magnética com campo magnético externo aplicado fazem-se necessárias. Estas verificarão se o duplo pico encontrado em $\chi_{ac}(T)$, sem campo magnético externo, pode ser caracterizado como um pico Hopkinson.

Finalizando, sugestões de futuros trabalhos foram feitas, de forma a estimular a continuação deste estudo.

Apêndice A

Sistemas Magneticamente Fracos

Considere um sistema magnético que possua um pequeno valor de magnetização. Desta forma, a energia livre F , quando este está sob um campo magnético H , pode ser escrita em série de potências de magnetização $M(H,T)$, como segue¹:

$$F = \frac{A}{2} M^2(H,T) + \frac{B}{4} M^4(H,T) + \dots - \mu_0 M(H,T)H$$

Equação A.1

onde A e B são constantes.

A magnetização de equilíbrio deste sistema pode ser facilmente encontrada quando a energia livre F é minimizada com respeito a M . Assim feito, obtêm-se:

$$M^2(H,T) = -\frac{A}{B} + \frac{\mu_0}{B} \frac{H}{M(H,T)}$$

Equação A.2

Como pode ser observado, a grandeza M^2 tem um comportamento linear com respeito a H/M , onde um gráfico destas duas últimas grandezas, a diversas temperaturas, traduz-se em relevantes informações, sendo este conhecido como *Arrott Plot* (veja **Figura 5.5**, como exemplo).

Entretanto, para se obter tais informações os valores das constantes A e B devem ser conhecidos², sendo estes, para um *VWIF*³ (do inglês, *Very Weak Itinerant Ferromagnets*):

$$A = \frac{\mu_0}{2n\chi_0} \left[\left(\frac{T}{T_c} \right)^2 - 1 \right]$$

$$B = \frac{\mu_0}{2n\chi_0 M^2(0,0)}$$

Equação A.3

Desta forma, a **Equação A.2** transforma-se em:

$$M^2(H, T) = M^2(0,0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right] + 2n\chi_0 M^2(0,0) \frac{H}{M(H, T)}$$

Equação A.4

onde $M(0,0)$ é a magnetização sob campo magnético nulo e a 0 K, χ_0 é a susceptibilidade de Pauli no zero absoluto e n o número total de elétrons por unidade de volume.

Assim, construindo-se o *Arrott Plot* a partir de isotermas de magnetização $M(H, T=\text{const})$, informações como T_c e $M(0,0)$ podem ser obtidas. O coeficiente linear do *Arrott Plot* ($M^2(H/M=0)$) fornece uma leitura direta de $M^2(0,0)$ e T_c .

Referências

- ¹ L.D. Landau and E.M. Lifshitz, *Statistical Physics*, 2nd edition, Pergamon, New York, 1968.
- ² A.P. Guimarães, *Magnetism and Magnetic Resonance in Solids*, John Wiley, New York (1998).
- ³ M. Shimizu, *Rep. Progr. Phys.* 44 (1981) 329

**“INSTABILIDADE MAGNÉTICA DOS ELÉTRONS 3d EM
COMPOSTOS PSEUDO-BINÁRIOS ADVINDOS DO
 $YCo_3: (Y_{1-x}Gd_x)Co_3$ E $Y(Co_{1-x}Al_x)_3$ ”**

Mário de Souza Reis Junior

Tese de Mestrado apresentada no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, fazendo parte da Banca Examinadora os seguintes professores:



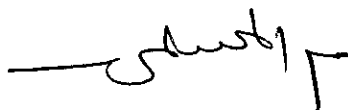
Armando Yoshiaki Takeuchi - Presidente



Ivan dos Santos Oliveira Junior – Co-orientador



Elisa Maria Baggio Saitovitch



Mohammed El Massalami



Elis Helena de Campos Pinto Sinneker – Suplente

Rio de Janeiro, 29 de fevereiro de 2000