

TESE DE MESTRADO

**Ordenamento Magnético e de carga nos
compostos NdNiO_3 e EuNiO_3**

Alexander Eduardo Caytuero Villegas

Setembro 2006

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
Rio de Janeiro, Julho 2006.

Tese de Mestrado submetida ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
sob orientação da Professora Dr. Elisa Baggio-Saitovitch
para a obtenção do título de Mestre em Física por
Alexander Eduardo Caytuero Villegas.
2006.

***Dedico esta tesis a mis padres, Eduardo y Eugenia y
mis hermanitas, Gloria y Ketty.***

Agradecimentos

Desejo expressar, em primeiro lugar, meu mais profundo agradecimento e reconhecimento à professora Elisa Baggio Saitovitch pela discussão, orientação e o apoio constante para a realização deste trabalho.

Também, estendo meu reconhecimento aos professores J. Litterst e Hans Micklitz, pelas valiosas discussões durante suas visitas ao CBPF.

A Dalber pela organização da tese.

Agradeço à professora Izabel Azevedo pela ajuda recebida na tese.

Expresso meu agradecimento aos Professores que me ajudaram para minha formação de mestre.

Também agradeço ao Sr. Henrique Duarte e a todo pessoal que trabalha na criogenia; aos amigos dos Laboratórios de Supercondutividade, Espectroscopia de efeito Mössbauer, Filmes finos, Sputtering, Mariella, Sheila, Julio, Ada, Fillipe, Bruna por terem ajudado na tese.

Aos demais companheiros pelos gratos momentos vividos, e aos que me ajudaram alguma vez, obrigado.

À meus amigos de casa Martin, Thiago e Aléxis.

Estou profundamente agradecido a toda minha família que, ainda de longe, me incentivou e apoiou em todos momentos.

Resumo

As perovskitas niqueladas de Terras raras (R) RNiO_3 atraíram um grande interesse nos últimos anos devido as suas propriedades magnéticas e elétricas, incluindo fenômenos de ordenamento orbital e de carga. O ordenamento de carga foi encontrado primeiramente em perovskitas RNiO_3 com $R = \text{Y}$ e Lu , através da espectroscopia Mössbauer (EM) do ^{57}Fe , e posteriormente naquelas com raios atômicos maiores $R = \text{Nd}$ e Sm . Um ordenamento orbital foi proposto para o $R = \text{Pr}$, Nd , Sm e Eu . Nesta tese, as técnicas experimentais de EM e magnetização foram utilizadas para estudar as propriedades magnéticas do EuNiO_3 e do NdNiO_3 a baixas temperaturas (desde 300K até 4,2K).

Aproximadamente 50% dos átomos de Fe mostram uma interação magnética hiperfina estática, que é concordante com a magnetização macroscópica: uma transição de fase magnética de segunda ordem é observada para o EuNiO_3 a $T_N = 190\text{K}$, enquanto que uma queda abrupta do campo magnético hiperfino indica uma transição magnética de primeira ordem para o NdNiO_3 a $T_N = 150\text{K}$. Os outros 50% dos átomos de Fe revelam uma lenta queda da flutuação do campo hiperfino para temperaturas mais baixas, indicando que este sítio é magneticamente frustrado. Os resultados obtidos por EM no NdNiO_3 e EuNiO_3 são compatíveis com o estado de ordenamento de carga abaixo da temperatura de transição metal-isolante (T_{MI}). Diferente das propostas de um ordenamento orbital, onde dois entornos orbitais possíveis são esperados, uma com uma interação fraca e a outra forte, a desproporção da carga derivada da dispersão de raios-X moles deixa claro a existência de um sítio de Fe, que reflete muito bem um entorno magnético não perturbado e frustrado. Este pode ser explicado pela desproporção da carga dos sítios de Ni.

Os dados muito semelhantes (parâmetros hiperfinos e a dependência da taxa de dos campos hiperfinos) para cada componente em ambos os compostos (Nd e Eu) permitem sugerir que também o estado de ordenamento magnético do Eu é similar ao composto de Nd e também para o EuNiO_3 uma desproporção da carga acontece na transição MI.

A comparação dos ordenamentos magnéticos encontrados, tanto por medidas de magnetização como medidas dos campos magnéticos hiperfinos, sugerem que os Fe substituídos estão seguindo o magnetismo dos sítios de Ni.

Abstract

The rare earth nickel perovskites RNiO_3 have attracted considerable interest due to their unusual electronic/magnetic properties including phenomena as charge and orbital ordering. While charge ordering has been found for the RNiO_3 with small $\text{R} = \text{Y, Lu}$ by means of ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy, this was not found using this for the nickelates containing the larger R-atoms Nd and Sm. Orbital ordering was proposed for $\text{R} = \text{Pr, Nd, Sm}$ and Eu. In this thesis, studies about magnetic order in NdNiO_3 and EuNiO_3 (1 at % Ni substituted by ^{57}Fe) are reported. ^{57}Fe and ^{151}Eu Mössbauer absorption and magnetization experiments were performed between 4.2K and 300K.

About 50 % of the Fe atoms show a magnetic hyperfine interaction which follows the macroscopic magnetization: a second order magnetic phase transition is observed for EuNiO_3 at $T_N = 190$ K, while an abrupt onset of B_{hf} indicates a first order magnetic transition for NdNiO_3 at $T_N = 150$ K. The other 50 % of the Fe atoms reveal a slowing down of fluctuating hyperfine fields on lowering temperature indicating that these sites are magnetically frustrated.

Mössbauer spectroscopy results on NdNiO_3 and EuNiO_3 are compatible with a charge ordered state below the Metal Insulator Transition (MIT). In contrast to the earlier proposed orbital ordered state where two different possible orbital surroundings are expected, one with weaker and one with stronger frustration, the charge disproportionation derived from resonant x-ray scattering lets expect one Fe site which reflects very well the undisturbed magnetic surrounding and another one which is frustrated. This can be well explained by a charge disproportionation occurring at the Ni sites.

The very similar data (hf parameters and the temperature dependence of fluctuation rates of the magnetic hf field) for both compounds allow suggest that also the magnetic ordered state of the Eu compound is similar to that of the Nd compound and that also for EuNiO_3 a charge disproportionation takes place at the MIT.

Comparison of the ordering temperatures found by magnetization measurements with the hf data shows, that the substituted Fe is probing the magnetism of the Ni sites.

Sumário

Agradecimentos.....	iv
Resumo.....	v
Abstract.....	vi
Sumário.....	vii
Lista de figuras.....	x
Lista de tabelas.....	xvi
Capítulo 1 – Introdução.....	1
Referências.....	4
Capítulo 2 – Propriedades Físicas do sistema RNiO₃.....	5
2.1 Introdução as Perovskitas.....	5
2.2 Estrutura da Perovskita ABO ₃	5
2.3 Estrutura Cristalina dos compostos RNiO ₃ (R=Terra rara).....	7
2.3.1 Introdução.....	7
2.3.2 Estrutura cristalográfica para diferentes Temperaturas.....	8
2.4 Propriedades eletrônicas.....	12
2.5 Transição Metal- Isolante induzida pela temperatura.....	13
2.5.1 Propriedades de transporte.....	13
2.5.2 Diagrama de fase do RNiO ₃	15
2.5.3 Anomalias na transição Metal-isolante.....	15
2.5.4 Dinâmica de Rede na transição MI.....	16
2.5.5 Transição estrutural e ordenamento de carga.....	17
2.6 Estrutura magnética da série RNiO ₃	21
2.6.1 introdução.....	21
2.6.2 A subrede de Ni.....	22
2.6.3 A origem da estrutura magnética.....	24
2.6.4 A subrede de terra rara.....	26
2.7 Ausência de ordenamento orbital nos RNiO ₃ (trabalhos recentes).....	28

2.8 Trabalhos mössbauer prévios na série RNiO ₃	30
Referências.....	39
Capítulo 3 – Parte Experimental	43
3.1 Preparação das Amostras.....	43
3.2 Espectroscopia Mössbauer.	
3.2.1 Princípios de funcionamento.....	44
3.2.2 Determinação da espessura do absorvedor:.....	46
3.2.3. System Displex “Ciclo fechado”.....	48
3.2.4 Superconducting Magnet system.....	50
3.3 Efeito Mössbauer com varredura a velocidade constante (Mössbauer thermal scans- MTS).....	51
3.3.1 Princípio do funcionamento.....	51
3.4 Magnetização.....	53
3.5 Raios-x.....	54
3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura e a Espectroscopia por dispersão de energia.....	54
Referências.....	55
Capítulo 4 – Apresentação dos resultados	56
4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e EDS.....	56
4.2 Estrutura cristalina à temperatura ambiente.....	59
4.2.1 Difração de raios-X do NdNi _{0,99} ⁵⁷ Fe _{0,01} O ₃	59
4.2.2 Difração de raios-X do EuNi _{0,99} ⁵⁷ Fe _{0,01} O ₃	60
4.3 Espectroscopia Mössbauer do ⁵⁷ Fe.....	61
4.3.1 Primeiro modelo de ajuste.....	62
4.3.1.1 Composto NdNi _{0,99} Fe _{0,01} O ₃	62
4.3.1.2 Composto EuNi _{0,99} Fe _{0,01} O ₃	79
4.3.2 Segundo modelo de ajuste.....	84
4.3.3 Medidas com campo magnético externo.....	89

4.3.4 Espectroscopia Mössbauer para velocidade constante (MTS)...	91
4.4 Espectroscopia Mössbauer do ^{151}Eu	92
4.5 Medidas de magnetização.....	93
Referência.....	96
Capítulo 5 – Discussões.....	98
Referência.....	108
Capítulo 6 – Conclusões.....	109
Apêndice A: Espectroscopia Mössbauer.....	110
Apêndice B: Esquema de Decaimento γ	
Isótopo ^{57}Fe	125
Isótopo ^{151}Eu	126
Apêndice C: Fundamentos Teóricos.....	127
Apêndice D: Dado estrutural dos compostos RNiO_3	135

Lista de Figuras

- 2.1-** Duas diferentes apresentações para a estrutura cúbica ideal da Perovskita.....6
- 2.2-** (a) Estrutura perovskita ideal (cúbica $Pm\bar{3}$), (b) Distorção romboédrica ($R\bar{3}c$), (c) Distorção Orto-rombica ($Pbnm$).....7
- 2.3-** Esquema da distorção da estrutura da perovskita. Onde t é o fator de tolerância.....8
- 2.4-** A variação dos parâmetros de rede como função do fator de tolerância na série $RNiO_3$. O valor de f tem sido calculado, usando $d_{Ni-O}=1,94$ e os valores das distâncias R-O foram tomados de [8].....9
- 2.5-** Figura esquemática da distorção da estrutura perovskita $pbnm$ distorcida mostrando os ângulos $\phi, \theta_1, \theta_2, \omega_1$ e ω_2 tomados de [9].....11
- 2.6-** (a) Resistência elétrica do $LaNiO_3$, $PrNiO_3$, $NdNiO_3$ e $SmNiO_3$ mostrando suas transições metal-isolante. (b) Dependência com a temperatura do volume da cela unitária, mostrando a anomalia a TMI. (c) A fração paramagnética determinada por experimentos de *muon spin rotation*, que cai repentinamente à temperatura de ordem antiferromagnética [3].....14
- 2.7-** Diagrama de fase da série de $RNiO_3$ [22,29]. Temperatura de transição em função do raio iônico R^{3+} e o fator de tolerância t . A linha verde é a separação do estado metal para o isolante. A linha vermelha indica a transição magnética.....15
- 2.8-** (a) Variação da longitude de ligação dNi-O, que apresenta as anomalias da estrutura à transição MI para o $PrNiO_3$ e o $NdNiO_3$, (b) salto do ângulo de ligação Ni-O-Ni a T_{MI} no $PrNiO_3$ que governa a transferência inteira entre os orbitais Ni $3d$ e O $2p$ [9].....16
- 2.9-** Parâmetros estruturais do $YNiO_3$ e o $LuNiO_3$, assim como seus ângulos β e seus volumes V como função da temperatura. Parâmetros obtidos de experimentos de difração de raios-X de síncrotron [32].....17
- 2.10-** Coordenação de oxigênio para os Ni(I) e Ni(II) no $YNiO_3$ (fase isolante) medida por difração de nêutron [16]. Cada $Ni(I)O_6$ comparte a esquina com outros 6 octaedros $Ni(II)O_6$ e vice-versa.....18
- 2.11-** Espectro de absorção de rede para diferentes $RNiO_3$ a 77 K [35]. A seta a ~ 600 cm^{-1}

indica o desdobramento da banda de fônon o qual está relacionado a uma estrutura monoclinica. A desproporção de carga com a distorção monoclinica no RNiO ₃ com íons de terras raras grandes.....	19
2.12- Estrutura proposta para $T < T_{MI}$ de NdNiO ₃ com uma desproporção de carga, os dois sítios Ni(I) e Ni(II) em diferentes cores [40].....	20
2.13- Estrutura magnética do PrNiO ₃ : (a) predito por Demazeau e autores [47] (A direção absoluta dos momentos magnéticos dos átomos de Ni tem sido escolhida arbitrariamente nesta figura); (b) como encontrado experimentalmente [17]. (c) A estrutura magnética do NdNiO ₃ [10] e SmNiO ₃ [46] abaixo de 30 K.....	22
2.14- Evolução térmica dos momentos magnéticos do Ni para diferentes Niquelatos: (a) PrNiO ₃ ($T_{MI} = 130$ K) [33] e NdNiO ₃ ($T_{MI} = 200$ K) [17]; (b) SmNiO ₃ ($T_{MI} = 400$ K) [46].....	23
2.15- Evolução de T_N em função do ângulo de supertroca θ para a série RNiO ₃ . Os símbolos cheios correspondem às medidas experimentais e os símbolos abertos aos valores extrapolados.....	24
2.16- Representação esquemática da super rede orbital (a) no PrNiO ₃ , NdNiO ₃ e SmNiO ₃ e (b) no LaMnO ₃	25
2.17- Dependência com a temperatura da reflexão (1/2 0 1/2) para o NdNiO ₃ esfriando e aquecendo o sistema. Figura interna: Estrutura magnética proposta para o NdNiO ₃ [54]. Os círculos abertos representam os íons de Ni com seus momentos dipolares magnéticos e os círculos fechados representam os íons de Nd com seus preditos momentos induzidos.....	29
2.18- Estrutura magnética proposta para o NdNi _{0,99} Fe _{0,01} O ₃ [6]. Octaedros são desenhados em torno do Ni(1) e Ni(2) com seus vizinhos mais próximos.....	30
2.19- Espectros mössbauer para 300 K do (a) TlNi _{0,98} Fe _{0,02} O ₃ (b) LuNi _{0,98} Fe _{0,02} O ₃ , and (c) YNi _{0,98} Fe _{0,02} O ₃ . (1 = Fe(1), 2=Fe(2)).....	31
2.20- Espectros mössbauer para (a) YNi _{0,98} Fe _{0,02} O ₃ (300 e 100 K), (b) TlNi _{0,98} Fe _{0,02} O ₃ . (100 K) (1 = Fe(1), 2= Fe(2)).....	32
2.21- EM do ⁵⁷ Fe do ANi _{0,98} Fe _{0,02} O ₃ (A=Nd, Sm, Pr) para 300 K. (b) Deslocamento isomérico do ⁵⁷ Fe em função da temperatura para o RNi _{0,98} Fe _{0,02} O ₃ (R=Nd, Sm, Pr) [56].....	33

2.22- Variação do deslocamento isomérico dos sítios de Fe(1) e Fe(2) dopando as valências de Ni(1) e Ni(2). Em função das terras raras (R) no $RNi_{0,98}Fe_{0,02}O_3$, [56,55].....	34
2.23- EM do (a) $NdNi_{0,98}Fe_{0,02}O_3$ e (b) $SmNi_{0,98}Fe_{0,02}O_3$ para temperatura ambiente, e (c) $NdNi_{0,98}Fe_{0,02}O_3$ e (d) $SmNi_{0,98}Fe_{0,02}O_3$ para 60K [57].....	35
2.24- Representação esquemática do arranjo magnético do Fe(I) e Fe(II), do átomo sonda no $ANiO_3$. Estrutura magnética esperado por Seung Joo Kim [57].....	37
2.25- Deslocamento isomérico do ^{57}Fe em função da temperatura para o $NdNi_{0,98}Fe_{0,02}O_3$, Presniakov [66].....	38
3.1- Disposição do espectrômetro Mössbauer utilizado na realização deste trabalho.....	44
3.2- Disposição do sistema Displex utilizado na realização deste trabalho.....	49
3.3- Criostato Oxford – Superconducting Magnet system [13].....	50
3.4- Disposição do espectrômetro Mössbauer para velocidade constante MTS.....	52
4.1- Micrografia obtida com o microscópio eletrônico de varredura para o composto $EuNi_{0,99}Fe_{0,01}O_3$. Espectros EDS em duas regiões diferentes da amostra.....	57
4.2- Micrografia obtida com o microscópio eletrônico de varredura para o composto $NdNi_{0,99}Fe_{0,01}O_3$. Um espectro de EDS também é mostrado.....	58
4.3- Padrão de difração de raios-x do $NdNi_{0,99}Fe_{0,01}O_3$ à temperatura ambiente. A linha em vermelho representa os dados experimentais, enquanto a linha contínua em preto corresponde ao ajuste realizado pelo método de Rietveld. Ainda, a linha contínua em azul representa a diferença entre os dados experimentais e calculados.....	59
4.4- Padrão de difração de raios-x do $EuNi_{0,99}Fe_{0,01}O_3$ à temperatura ambiente. As linhas em vermelho representam os dados experimentais, enquanto a linha contínua em preto corresponde ao ajuste realizado pelo método de Rietveld. Ainda, a linha contínua em azul representa a diferença entre os dados experimentais e calculados.....	61
4.5- Espectros Mössbauer correspondentes ao $NdNi_{0,99}Fe_{0,01}O_3$ para $T > T_N$. Observa-se uma pequena inclinação nos extremos da linha base de 135 K (seta vermelha).....	63
4.6- Deslocamento isomérico do ^{57}Fe em função da temperatura para o $NdNi_{0,99}Fe_{0,01}O_3$, a linha contínua representa um ajuste linear descrito no texto.....	65

- 4.7-** Espectros Mössbauer $\text{NdNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$ para $60 \text{ K} < T < 130$ durante o processo de resfriamento. O sexteto (linha azul) corresponde ao sítio magnético estático Fe(II). O singlete alargado (linha verde) corresponde ao sítio magnético dinâmico Fe(I). O ajuste do espectro (linha vermelha) é a soma dos dois subespectros anteriores.....66
- 4.8-** Espectros Mössbauer $\text{NdNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$ para $4,2 \text{ K} < T < 40 \text{ K}$ durante o processo de resfriamento. O sexteto (linha azul) corresponde ao sítio magnético estático Fe(II). O sexteto alargado (linha verde) corresponde ao sítio magnético dinâmico Fe(I). O ajuste do espectro (linha vermelha) é a soma dos dois subespectros anteriores.....67
- 4.9-** Deslocamento isomérico do ^{57}Fe em função da temperatura para o $\text{NdNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$, sítio magnético Fe(II).....69
- 4.10-** Dependência da temperatura do desdobramento quadrupolar ^{57}Fe para $\text{NdNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$, sítio magnético Fe(II).....70
- 4.11-** Espectros Mössbauer do $\text{NdNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$ para $10\text{K} < T < 100 \text{ K}$, durante o processo de aquecimento. A linha azul corresponde ao sítio Fe(II), a linha verde corresponde ao sítio Fe(I), e a linha vermelha o ajuste do espectro.....72
- 4.12-** Espectros Mössbauer do $\text{NdNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$ para $120 \text{ K} < T < 170 \text{ K}$, durante o processo de aquecimento. A linha azul corresponde ao sítio Fe(II), a linha verde corresponde ao sítio Fe(I), e a linha vermelha ao ajuste do espectro.....73
- 4.13-** Comportamento do B_{hf} em função da temperatura para os espectros Mössbauer do $\text{NdNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$, sítio magnético Fe(II).....76
- 4.14-** Variação da razão entre as áreas relativas dos subespectros em função da temperatura para o $\text{NdNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$77
- 4.15-** Variação do logaritmo da área de absorção relativa, normalizada a $T= 140\text{K}$, para a amostra $\text{NdNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$ em função da temperatura.....78
- 4.16-** Espectros Mössbauer da amostra $\text{EuNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$ para $300\text{K} > T > 200\text{K}$80
- 4.17-** Deslocamento isomérico em função da temperatura para o $\text{EuNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$, a linha contínua representa um ajuste linear descrito no texto.....81
- 4.18-** Espectros Mössbauer do $\text{EuNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$ para $T < T_N$. A linha azul corresponde ao sítio Fe(II), a linha verde corresponde ao sítio Fe(I), e a linha vermelha ao ajuste do espectro.....83

4.19- B_{hf} em função da temperatura para o sítio Fe(II) do $\text{EuNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$	84
4.20- Espectros Mössbauer ajustados com o modelo de flutuação de B_{hf} em função da temperatura para o $\text{NdNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$	86
4.21- Espectros Mössbauer ajustados com o modelo de flutuação de B_{hf} em função da temperatura para o $\text{EuNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$	87
4.22- Taxa de flutuação para o $\text{NdNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$ em função da temperatura obtida dos ajustes dos espectros Mössbauer (Fig. 4.20) como descritos no texto.....	88
4.23- Taxa de flutuação para o $\text{EuNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$ em função da temperatura obtida dos ajustes dos espectros Mössbauer (Fig. 4.21) como descritos no texto.	88
4.24- Espectros Mössbauer com diferentes campos magnéticos externos B_{ext} para o $\text{EuNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$ a 4,2 K.....	90
4.25- Espectro Mössbauer de $\text{NdNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$, medidos com B_{EXT} para 40K.....	91
4.26- Número de contagem Mössbauer a velocidade constante para o $\text{NdNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$ em função da temperatura.....	92
4.27- Espectros Mössbauer da amostra $\text{EuNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$ medidos com fonte de $^{151}\text{SmF}_2$, a 300 K e 4,2 K.....	93
4.28- Curva de magnetização do $\text{NdNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$ medido a 4,2 K.....	94
4.29- Curva de magnetização do $\text{NdNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$ medido a 4,2 K.....	95
5.1- Estrutura magnética proposta para o $\text{NdNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$ [6].....	100
5.2- Estrutura magnética proposta para o $\text{NdNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$ [6]. Octaedros são desenhados em torno do Ni(1) e Ni(2) com seus 6 vizinhos mais próximos.....	101
5.3- Interação magnética dos ligações:(a)Ni(2), (b) Ni(1).....	102
5.4- Deslocamento isomérico do ^{57}Fe em função da temperatura para o $\text{EuNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$, a linha contínua representa um ajuste linear descrito no texto.....	102
5.5- Deslocamento isomérico do ^{57}Fe em função da temperatura para o $\text{NdNi}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{O}_3$, a linha contínua representa um ajuste linear descrito no texto.....	103
5.6- Interações do Ni é substituído por Fe, chamados Fe(II) quando o Fe substitui ao Ni(II) (sítio II), e chamamos Fe(I) quando o Fe substitui ao Ni(I) (sítio I).....	104
5.7- Campos magnéticos hiperfinos B_{hf} em função da temperatura para (a) $\text{NdNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$ e (b) $\text{EuNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$, quando o sistema é esfriado. A linha pontuada é descrita no texto.....	106

5.8- Evolução do momento magnético do Ni com a temperatura feita por Vobornik [8]..	106
5.9- Medidas de Resistividade do filme NdNiO ₃ [9].....	107

Lista de Tabelas

Tabela 2.1- Energia térmica $k_B T_{MI}$ para as perovskitas $RNiO_3$	14
Tabela 2.2- Parâmetros mössbauer para o $RNi_{0,98}Fe_{0,02}O_2$ (R=Y,Lu, Tl) [55]. Onde $Ni^{(3-\alpha)+}O_6$ é Fe(1) e o $Ni^{(3+\alpha)}$ é o Fe(2).....	31
Tabela 2.3- Parâmetros Mössbauer para $RNi_{0,98}Fe_{0,02}O_3$ (R=Nd, Pr, Sm) para T= 300K [56].....	34
Tabela 3.1- Parâmetros utilizados para o cálculo do peso do absorvedor Mössbauer da amostra $NdNi_{0,99}Fe_{0,01}O_3$	47
Tabela 3.2- Parâmetros utilizados para o cálculo do peso do absorvedor Mössbauer da amostra $EuNi_{0,99}Fe_{0,01}O_3$ ^{57}Fe	48
Tabela 3.3- Parâmetros utilizados para o cálculo do peso do absorvedor Mössbauer da amostra $EuNi_{0,99}Fe_{0,01}O_3$ ^{151}Eu	48
Tabela 4.1- Parâmetros de rede cristalina do $NdNi_{0,99}Fe_{0,01}O_3$	60
Tabela 4.2- Parâmetros de rede cristalina do $EuNi_{0,99}Fe_{0,01}O_3$	60.
Tabela 4.3- Parâmetros hiperfinos Mössbauer correspondentes às amostras de $NdNi_{0,99}Fe_{0,01}O_3$ para diferentes temperaturas $T > T_N$ (processo de resfriamento).....	64
Tabela 4.4- Parâmetros hiperfinos do sítio magnético dinâmico Fe(I) obtido do ajuste dos espectros mostrados nas figuras 4.7 e 4.8 ($T < T_N$), para a amostra $NdNi_{0,99}Fe_{0,01}O_3$	68
Tabela 4.5- Parâmetros hiperfinos do sítio magnético dinâmico Fe(II) obtido do ajuste dos espectros mostrados nas figuras 4.7 e 4.8 ($T < T_N$), para a amostra $NdNi_{0,99}Fe_{0,01}O_3$	70
Tabela 4.6- Parâmetros hiperfinos Mössbauer para o sítio Fe(I) correspondentes às amostras de $NdNi_{0,99}Fe_{0,01}O_3$, medidos com fonte de ^{57}Fe , abaixo da T_N durante o processo de resfriamento.	74
Tabela 4.7- Parâmetros hiperfinos Mössbauer para o sítio Fe(II) correspondentes às amostras de $NdNi_{0,99}Fe_{0,01}O_3$, medidos com fonte de ^{57}Fe , abaixo da T_N durante o processo de aquecimento.....	75
Tabela 4.8- Parâmetros hiperfinos Mössbauer correspondentes às amostras de $EuNi_{0,99}Fe_{0,01}O_3$ para $300K > T > 200K$	81

Tabela 4.9- Parâmetros hiperfinos Mössbauer para o sítio Fe(II) correspondentes à amostra de $\text{EuNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$, abaixo T_N	82
Tabela 4.10- Parâmetros hiperfinos Mössbauer correspondentes às amostras de $\text{EuNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$, medidos com fonte de $^{151}\text{SmF}_3$, a 300 K e 4,2 K.	93

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

Alguns compostos, tipo perovskita, são bons candidatos para aplicações tecnológicas que utilizam materiais ferroelétricos e piezoelétricos (BaTiO_3), materiais magnetoresistentes $[(\text{Nd},\text{Sr})\text{MnO}_3]$ e sensores semicondutores (SrTiO_3). As perovskitas exibem uma diversidade de propriedades em função da temperatura, apresentando comportamento paramagnético, isolante, ferromagnético e antiferromagnético.

Uma das grandes questões associadas às perovskitas contendo níquel RNiO_3 ($\text{R} =$ terras raras) está relacionada com a origem e a natureza da transição (de primeira ordem) metal-isolante (T_{MI}) [1-9]. Nas perovskitas RNiO_3 a transição MI é governada pelas fortes correlações associadas com uma interação elétron-elétron e pela competição entre o ordenamento de carga, orbital e os graus de liberdade dos spins. A transição MI pode ser alterada variando a concentração dos portadores, a temperatura, o campo magnético e a pressão interna ou externa [7]. Assim, estudar tal competição é de fundamental importância para compreensão da natureza da transição MI.

O grande interesse nas perovskitas de terra-rara-níquel RNiO_3 , sintetizadas pela primeira vez em 1971 por Demazeau [11], está ligado às suas propriedades magnéticas/eletrônicas, levando a fenômenos como ordenamento de carga ou orbital relacionados à transição metal isolante (MI). Acima da temperatura de transição MI, a estrutura das perovskitas é ortorrômbica ($Pbnm$) distorcida; no estado isolante uma pequena distorção leva a uma estrutura monoclinica tipo $P2_1/n$ [7]. Para as terras raras de raios atômicos grandes, como o Pr e Nd, a transição para um estado ordenado antiferromagnético acompanha a transição MI e a transição estrutural. Para as terras raras menores a transição magnética é observada a temperaturas abaixo da transição estrutural. Enquanto parece ser bem estabelecido que o ordenamento de carga acontece para as

terras raras menores (R=Lu e Y), tal ordenamento para terras raras maiores, especialmente para R= Nd e Pr, permanece ainda em discussão.

Originalmente um ordenamento orbital no NdNiO₃ e PrNiO₃ foi proposto por J. L. Garcia et al. [12] para explicar a estrutura magnética destes compostos, obtidos por difração de nêutrons. Este ordenamento orbital foi também sustentado depois por S. J. Kim [13] para o NdNiO₃ e SmNiO₃. Suas conclusões resultaram da análise dos espectros Mössbauer (EM) obtidos das amostras policristalinas de NdNiO₃ e SmNiO₃, dopadas com 2 % de ⁵⁷Fe. Seus espectros tomados a 60 K, abaixo da temperatura de ordem magnética (T_N) 150 K e 210 K para o NdNiO₃ e SmNiO₃, respectivamente, mostram um sexteto magnético e um singlete, com a mesma intensidade. Esta observação é interpretada pelos autores como sendo causada por uma frustração magnética que acontece na metade dos sítios de Ni devido a um ordenamento orbital no NdNiO₃ e SmNiO₃. Os autores não reportaram medidas Mössbauer para temperaturas mais baixas.

Depois do trabalho feito por Kim [13], várias publicações têm aparecido com evidências experimentais que sugerem um ordenamento de carga para NdNiO₃. Tal ordenamento de carga, baseado em argumentos teóricos, têm sido propostos por T. Mizokawa e demais autores [14] para os compostos de PrNiO₃ e NdNiO₃.

Evidências experimentais para um ordenamento de carga e uma desproporção desta, foram encontradas em experimentos de dispersão de raios-X moles [15-18], assim como em estudos de EXAFS [19]. Em concordância com a referência 17, a temperatura da transição metal isolante T_{MI} não pode ser relacionada ao ordenamento orbital, dado que a degenerescência dos estados e_g do Ni é levantada já a temperaturas muito maiores. Estudos mais recentes da dispersão de raios-X moles [18] também indicam que a proposição anterior de que uma peculiar estrutura magnética lamelar “up-up-down-down”, empilhando planos ferromagnéticos ao longo da direção cúbica [111], pode não ser correta e que uma estrutura não colinear parece ser a mais provável [17,18].

Para esclarecer esta situação um pouco confusa no NdNiO₃ e, além do mais, para aprender mais sobre a frustração magnética, obviamente presente para o Fe e metade dos sítios de Ni no RNiO₃ (R=Nd e Sm), decidimos realizar estudos adicionais de espectroscopia Mössbauer (EM) do ⁵⁷Fe, especialmente na região abaixo da temperatura de Néel (T_N) para o NdNi_{0,99}Fe_{0,01}O₃ e EuNi_{0,99}Fe_{0,01}O₃. O composto com Eu não foi

estudado por EM do ^{57}Fe , mas é esperado que seu comportamento seja muito similar ao do SmNiO_3 . Para o composto com Eu nós podemos estar seguros de que não há nenhuma influência perturbativa ocasionada pelos íons de terras raras nas propriedades magnéticas posto que o Eu^{3+} não é magnético.

A apresentação desta tese está dividida como segue: O segundo capítulo apresenta uma revisão geral das propriedades físicas das perovskitas, de preferência as que descrevem propriedades peculiares dos mesmos. O Capítulo 3 apresenta as técnicas experimentais usadas para o desenvolvimento do presente trabalho, o Capítulo 4 apresenta os resultados obtidos pelas diferentes técnicas. No capítulo 5 são apresentados os modelos propostos e as discussões dos resultados obtidos. E, por último, no capítulo 6 são apresentadas as conclusões da tese e algumas propostas para a continuação do presente trabalho.

Referência:

- [1] P. Lacorre et al., *J. Solid State Chem.* **91**, 225 (1991).
- [2] J. B. Torrance et al., *Phys. Rev. B* **45**, 8209 (1992).
- [3] J. L. García-Muñoz et al., *Phys. Rev. B* **46**, 4414 (1992).
- [4] J. B. Torrance et al., *J. Solid State Chem.* **90**, 168 (1991).
- [5] M. Medarde et al., *Phys. Rev. B* **46**, 14 975 (1992).
- [6] J. A. Alonso et al., *J. Solid State Chem.* **120**, 170 (1995).
- [7] M. Medarde, *J. Phys. Condens. Matter* **9**, 1679 (1997).
- [8] J. L. García-Muñoz et al., *Phys. Rev. B* **50**, 978 (1994).
- [9] J. L. García-Muñoz et al., *Europhys. Lett.* **20**, 241 (1992).
- [10] M. Imada, A. Fujimori, Y. Tokura, *Rev. Mod. Phys.* **70**, 1039 (1998).
- [11] G. Demazeau, A. Marbeuf. M. Puchard, and P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.* **3**, 582 (1971).
- [12] J. L. Garcia-Munoz, J. Rodriguez-Carvajal, and P. Lacorre, *Phys. Rev. B* **50**, 978 (1994).
- [13] S.-J. Kim, G. Demazeau, I. Presniakov, K. Pokholok, A. Baranov, A. Sobolev, D. Pankratov, and N. Ovanesyan, *Phys. Rev. B* **66**, 014427 (2002).
- [14] T. Mizokawa, D. I. Khomskii, and G.A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* **61**, 11263 (2000).
- [15] U. Staub, G.J.Meijer, F. Fauth, R. Allenspach, J. G. Bednorz, J. Karpinski, S. M. Kazakov, L. Paolasini, and F.d' Acapito, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 126402 (2002).
- [16] J. E. Lorenzo, J. L. Hodeau, L. Paolasini, S. Lefloch, J. A. Alonso, and G.Demazeau, *Phys. Rev. B* **71**, 045128 (2005).
- [17] V. Scagnoli, U. Staub, M. Janousch, A.M. Mulders, M. Shi, G.I. Meijer, S. Rosenkranz, S.B. Wilkins, L. Paolasini, J. Karpinski, S.M. Kazakov and S.W. Lovesey, *Phys. Rev. B* **72**, 155111 (2005).
- [18] V. Scagnoli, U. Staub, A.M. Mulders, M. Janousch, G.I. Meijer, G. Hammerl, J.M. Tonnerre, and N. Stojic, *Phys. Rev. B* **73** , 100409 (2006).
- [19] C. Piamonteze, H. C. N. Tolentino, A. Y. Ramos, N. E. Massa, J. A. Alonso, M. J. Martinez-Lope, and M. T. Casais, *Phys. Rev. B* **71**, 012104 (2005).
- [20] A. Caytuero, H. Micklitz, M. M. Abd-Elmeguid, F. J. Litterst, J. A. Alonso and E. Baggio-Saitovitch, *Phys. Rev. B* **74**, 094433 (2006).

Capítulo 2

PROPRIEDADES FÍSICAS DO SISTEMA RNiO₃

2.1 Introdução às Perovskitas

As perovskitas são uma grande família de cerâmicas cristalinas, seu nome foi derivado de um mineral específico chamado "*Perovskitas*". Este material foi primeiro descoberto em 1830 pelo geólogo Gustav Rose [1], e leva esse nome em homenagem ao mineralogista russo Count Lev Aleksevich von Perovskite.

As perovskitas são de alto valor tecnológico porque possuem uma grande flexibilidade quanto aos seus parâmetros de rede e cobrem todos os tipos de comportamento elétrico dos sólidos: isolantes, semicondutores, condutores superiônicos e supercondutores.

2.2 Estrutura da Perovskita ABO₃

Na perovskita perfeita do tipo ABO₃, os íons do sítio A e B apresentam simetria local cúbica, ao passo que os íons de oxigênio organizam-se em um octaedro BO₆, envolvendo cada íon do sítio B, conforme mostra a cela unitária na figura 2.1. A estrutura cúbica ideal consiste de um arranjo 3D de octaedros compartilhando os vértices dos octaedros BO₆, localizados nos vértices de uma rede cúbica simples. No centro da cela unitária [posição (½ ½ ½)] está localizado o cátion A, que se ajusta perfeitamente, se

$$d_{A-O} = d_{B-O} \sqrt{2} \quad (2.1)$$

Entretanto, uma grande parte das perovskitas apresenta distorções da estrutura cúbica ideal, formando redes romboédricas, ortorrômbicas e tetragonais. Tais deformações possuem duas causas básicas: efeito Jahn-Teller e/ou inclusão de íons com diferentes raios iônicos no sítio A. Quantitativamente, esta distorção pode ser caracterizada pelo fator de tolerância definido como:

$$t = \frac{d_{A-O}}{\sqrt{2} * d_{B-O}} \quad (2.2)$$

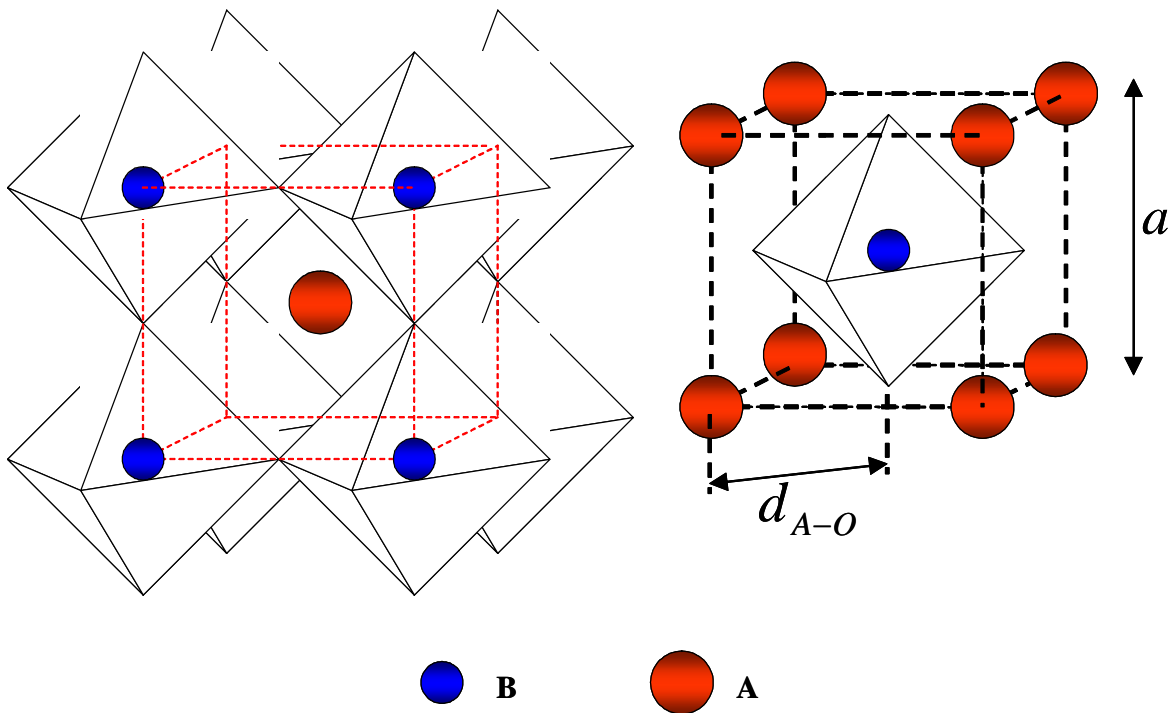


Figura 2.1. Duas diferentes apresentações para a estrutura cúbica ideal da Perovskita .

Onde d_{A-B} representa a distância entre o sítio A e o oxigênio mais próximo, enquanto d_{B-O} corresponde à menor distância B-O. Como pode ser observado na figura 2.1, para uma perovskita cúbica perfeita os íons B-O-B estão alinhados colinearmente, de forma que $d_{A-O} = \frac{\sqrt{2}a}{2}$ e $d_{B-O} = \frac{a}{2}$, onde a distância A-A = a , o que resulta num valor para $t=1$ neste sistema perfeito. Na prática, Goldschmidt [2] mostrou que a estrutura cúbica é estável no intervalo $0,8 < t < 0,9$, e para valores maiores apresenta distorções. Tokura [3] mostrou que para $0,96 < t < 1$ uma estrutura romboédrica é estabelecida, enquanto que, para $t < 0,96$, a estrutura torna-se ortorrômbica, onde o ângulo B-O-B é reduzido de seu valor ideal de 180° . No caso da rede romboédrica o ângulo varia continuamente com o fator de tolerância t , definido acima.

2.3 Estrutura Cristalina dos Compostos $RNiO_3$ (R=terra rara)

2.3.1 Introdução

Do ponto de vista estrutural, os compostos $RNiO_3$ são perovskitas ortorrômbicamente distorcidas [4]. A estabilidade da perovskita precisa de que o ânion O e o cátion B mostrem uma coordenação octaedral preferencial. A posição A deve ser ocupada por um cátion num estado adequado de oxidação (para assegurar a estabilidade elétrica), e cujo tamanho satisfaça a equação (2.2) para $t=1$. No caso das perovskitas, as terras raras são pequenas demais para satisfazer este critério. Portanto, os octaedros NiO_6 , que permanecem praticamente sem distorção ao longo de toda a série $RNiO_3$, estão inclinados para preencher os espaços intersticiais extras. Esta inclinação faz com que a célula unitária seja menor e distorcida em relação à célula cúbica ideal. A magnitude desta distorção, que está relacionada com as distâncias relativas d_{Ni-O} e d_{R-O} , pode ser discutida em termos do fator de tolerância t .

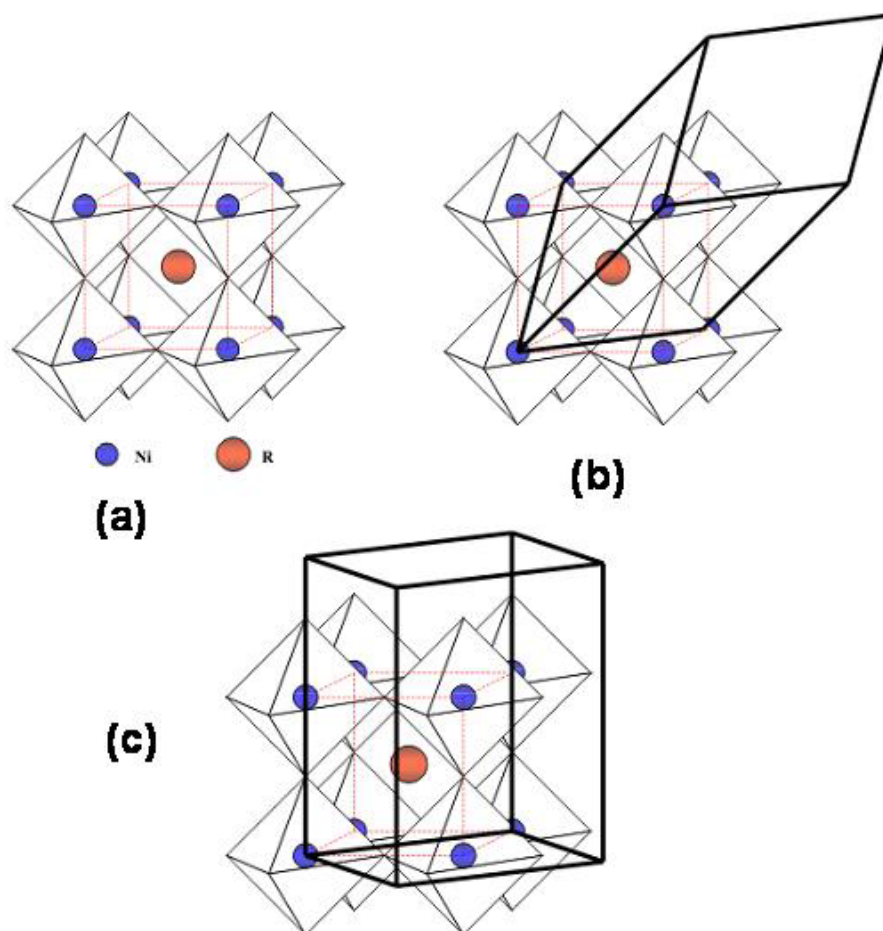


Figura 2.2. a) Estrutura perovskita ideal (cúbica $Pm\bar{3}$), b) distorção romboédrica ($R\bar{3}c$), e c) distorção ortorrômbica ($Pbnm$).

Experimentalmente, observa-se que quando t é ligeiramente menor que 1, os octaedros NiO_6 sofrem uma rotação entorno do eixo cúbico $[111]$ (figura 2.2b e figura 2.3 [5]). Para valores ainda menores de t , o octaedro inclina-se em relação às direções cúbicas $[110]$ e $[001]$, resultando na estrutura ortorrômbica do GdFeO_3 de acordo com a figura 2.2c [6]. Para outros valores $t < 0,7$, estruturas diferentes das perovskitas são preferenciais [7,8].

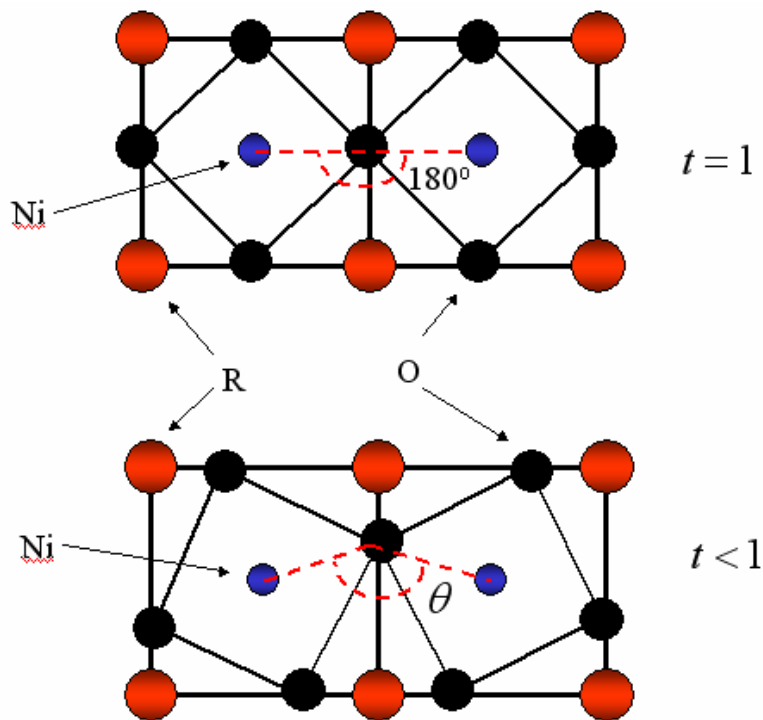


Figura 2.3. Esquema da distorção estrutural da perovskita. t e o fator de tolerância.

Por exemplo, à temperatura ambiente o composto NdNiO_3 tem a estrutura de uma perovskita distorcida (ortorrômbica) com um grupo espacial $D_{2h}^{16} - Pbnm$ [8,9]. Porém, abaixo de sua temperatura de transição metal-isolante (MI) $T_{\text{MI}} = 200\text{K}$, apresenta uma estrutura monoclinica com grupo espacial $P2_1/n$ [10].

2.3.2 Estrutura Cristalográfica para diferentes temperaturas

As estruturas cristalográficas dos compostos RNiO_3 estudados por alguns autores [8] à temperatura ambiente (TA), foram determinadas como sendo ortorrômbicas e descritas pelo grupo espacial $Pbnm$ (tipo GdFeO_3 , figura 2.2c). A

exceção é o LaNiO_3 , cujos estudos de difração de raios-X a TA [5,9] têm atribuído a este composto uma simetria romboedral $R\bar{3}c$ (figura 2.2b), ver apêndice D.

Na Figura 2.4, está representada a variação dos parâmetros de rede em função do fator de tolerância t . Desta figura se deduz que a distorção ortorrômbica fica mais evidente com o decréscimo do raio do íon da terra rara [12], sendo estável desde $t \approx 0,932$ (Lu) até $t \approx 0,9751$ (Pr). No caso do LaNiO_3 , o alto valor do fator de tolerância ($t \approx 0,986$) permite que uma estrutura romboédrica menos distorcida seja estabilizada. A fronteira entre estas duas fases têm sido situada por Lacorre e autores a $t \approx 0,985$ [13].

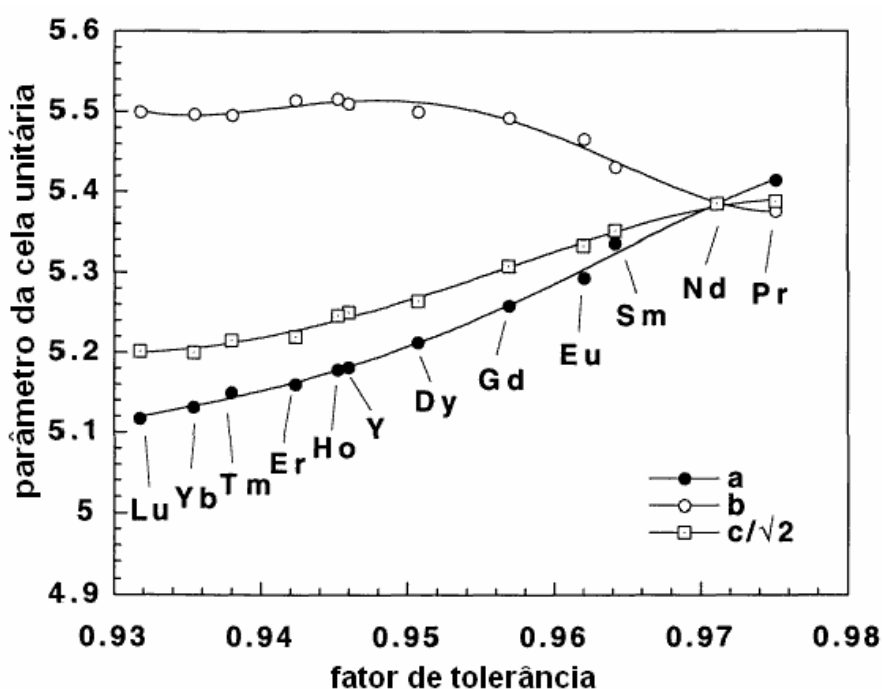


Figura 2.4. A variação dos parâmetros de rede em função do fator de tolerância para a série NiO_3 . O valor de t tem sido calculado, usando, $d_{\text{Ni-O}}=1,94$ e os valores e das distâncias R-O foram tomados de [8].

Uma tendência interessante, que tem sido observada em todos os niquelatos atualmente disponíveis (desde o LaNiO_3 até o EuNiO_3) é a quase invariância da distância média Ni-O (ver tabela do apêndice D). Os octaedros NiO_6 comportam-se aproximadamente como corpos rígidos, e o afastamento da estrutura da perovskita ideal ao longo da série é então devido as suas inclinações conjuntivas. O coseno do ângulo de inclinação ω é, em primeira aproximação, uma função linear de T_{MI} [8]. Ainda que esta tendência tenha que ser testada para os outros niquelatos da série, ela sugere que este

ângulo é o parâmetro estrutural relevante, controlando a evolução de T_{MI} ao longo da série.

Para as perovskitas ABO_3 com simetria ortorrômbica $Pbnm$, o volume V pode ser descrito da seguinte forma:

$$V = abc = 32 \cdot l^3 \cos \phi \quad (2.3)$$

onde a, b, c são os parâmetros de rede da cela

unitária, l é a longitude da ligação B-O, e ϕ é o ângulo de rotação entorno do eixo *threefolded* [8,9] (Figura 2,5). É importante diferenciar o ângulo de rotação ϕ do ângulo de inclinação ω do octaedro ABO_3 . Usualmente ω é definido como:

$$\omega = \frac{\pi - \theta}{2} \quad (2.4)$$

Sendo θ o ângulo de supertroca B-O-B ou *ângulo de ligação*. Assim, dois valores diferentes de θ podem ser definidos para a simetria $Pbnm$: $\theta_1 = \text{B-O}_1\text{-B}$ e $\theta_2 = \text{B-O}_2\text{-B}$ onde O_1 e O_2 são os ânions, ocupando as posições apical 2 e basal 4 dos octaedros BO_6 , respectivamente (Figura 2.5). Para as perovskitas $RNiO_3$ ($R = \text{Pd, Nd}$), θ_1 e θ_2 diferem somente em algumas poucas dezenas de graus [8,14]. Como resultado, freqüentemente se fala de um ângulo de ligação média:

$$\theta \equiv \langle \theta \rangle = \frac{(\theta_1 + 2\theta_2)}{3} \quad (2.5)$$

e um ângulo de inclinação média:

$$\omega \equiv \langle \omega \rangle = \frac{(\pi_1 + \langle \theta \rangle)}{2} \quad (2.6)$$

Na figura 2.5 pode-se observar estes ângulos para estrutura $Pbnm$.

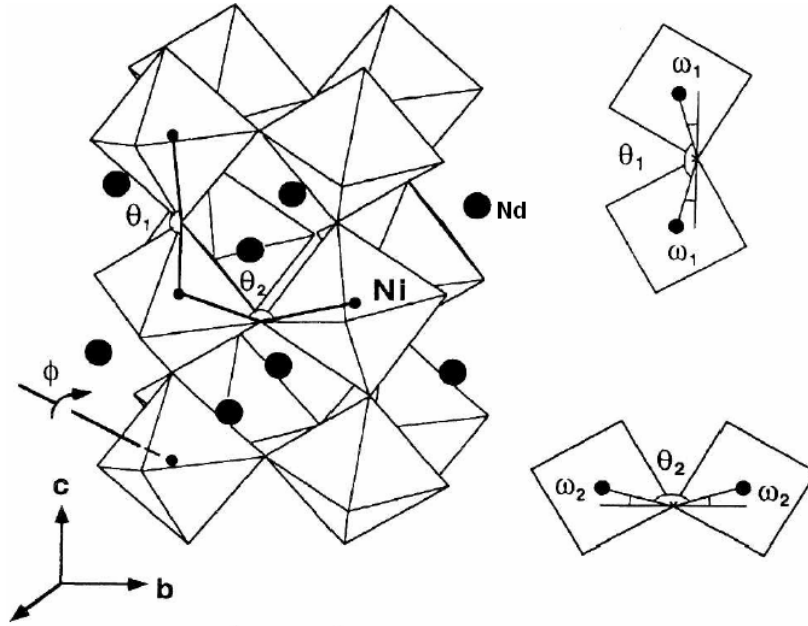


Figura 2.5. Figura esquemática da distorção da estrutura perovskita $Pbnm$ distorcida mostrando os ângulos $\phi, \theta_1, \theta_2, \omega_1$ e ω_2 [9]

Alternativamente, os parâmetros estruturais de ABO_3 para o estabelecimento de uma simetria $Pnma$ podem ser expressados em termos da longitude de ligação $\langle B-O \rangle l$ e o ângulo de rotação ϕ em torno do eixo *three-fold* [15]:

$$a = l\{8(2 + \cos^2 \phi)/3\}^{1/2} \quad b = l\{48(1 + 2\sec^2 \phi)\}^{1/2} \quad c = l\sqrt{8} \cos \phi \quad (2.7)$$

O ângulo de rotação ϕ , pode ser deduzido pelo volume e pelo parâmetro da cela unitária:

$$\phi = \arccos\left(\sqrt{\frac{V}{32l^3}}\right) = \arccos\left(\frac{\sqrt{2c^2}}{ab}\right) \quad (2.8)$$

A conexão com os ângulos ω_1 e ω_2 é então dada por:

$$\cos \omega_1 = \sqrt{\frac{3 \cos^2 \phi}{(2 + \cos^2 \phi)}} \quad (2.9)$$

e

$$\cos \omega_2 = \sqrt{\frac{2 + \cos^2 \phi}{3}} \quad (2.10)$$

Com algumas derivações geométricas, obtemos para θ a seguinte expressão útil:

$$\theta = \pi - 2\omega = \pi - 2ar \cos(a^2 \sqrt{2/bc}) \quad (2.11)$$

2.4 Propriedades eletrônicas

A família de perovskitas RNiO_3 proporciona uma interessante janela para estudar a evolução das características eletrônicas dos óxidos que mostram condutividade metálica. Uma das razões do interesse de estudá-los é a sua perfeita estequiometria de oxigênio. Este fato permite descobrir mudanças eletrônicas, tal como a transição metal-isolante (MI), muito facilmente quando comparadas às da família de cupratos ou manganinas, onde a falta de estequiometria é determinante para alcançar propriedades físicas como supercondutividade ou magnetoresistência gigante.

Na família RNiO_3 , a valência nominal do Ni ($3d^7$) é trivalente ($3+$) com uma configuração eletrônica $d^6 t_{2g}^4 e_g^1$ com $S=1/2$ (LS) como estado fundamental. Por exemplo, o Mn^{3+} no LaMnO_3 ($3d^4$) e o Ni^{3+} no RNiO_3 . No último caso há um efeito Jahn-Teller também, porém não tem sido observada uma influência mensurável sobre as propriedades do RNiO_3 quando comparadas com as influências nas manganinas [8]. Os octaedros NiO_6 parecem ser muito regulares em toda a família RNiO_3 , como já foi mencionado nas linhas acima [8,16,17].

Com a exceção do LaNiO_3 que tem uma largura de banda unieletrônica muito grande e é metálico a baixas temperaturas, toda a série RNiO_3 exibe um estado fundamental isolante, isto é, estes compostos têm um gap de transferência de carga pequeno entre o O-2p e o Ni-3d acima da banda de Hubbard, e pode ser reconhecido como um isolante de Mott auto-dopado [18,19,20]. A série RNiO_3 exibe uma transição metal-isolante termicamente controlada a T_{MI} e uma transição adicional para um ordenamento antiferromagnético de longo alcance a $T_{\text{N}} \leq T_{\text{MI}}$. Estes dois últimos aspectos interessantes serão discutidos com mais detalhe nas seções subsequentes.

Depois os estudos de absorção de raios-X (XAS) e espectro de fotoemissão no RNiO_3 [21,22], a imagem estabelecida de um estado fundamental puramente iônico ficou incerta. Devido a uma alta valência incomum do Ni^{3+} , uma forte hibridização foi

descoberta e usada para descrever um novo modelo realístico para o estado fundamental [21,22, 23]:

$$|\Psi_{covalente}^G\rangle = \alpha|3d^7 2p^6\rangle + \beta|3d^8 \underline{L}\rangle \quad (2.10)$$

Onde \underline{L} representa um buraco do ânion (ligante), $\alpha^2 + \beta^2 = 1$ e usualmente $\alpha > \beta$. Os valores α e β podem em princípio ser deduzidos dos espectros de raios-X. Assim, a estrutura eletrônica dos niquelatos de terra rara pode ser descrita por uma mistura de seu caráter iônico $3d^7 2p^6$ ($\text{Ni}^{3+}\text{O}^{2-}$) e uma configuração $3d^8 \underline{L}$ ($\text{Ni}^{2+} \text{O}^-$) incluindo covalência, com uma faixa de peso entre 30 e 70%.

2.5 Transição Metal –Isolante induzida pela temperatura

2.5.1 Propriedades de transporte

Talvez a propriedade de transporte mais interessante nestes compostos é sua resistência elétrica, cuja dependência com a temperatura para os primeiros membros da série é mostrado na Fig. 2.6. Como pode ser observado, o LaNiO_3 permanece metálico desde 10 K até temperatura ambiente, enquanto que uma transição M-I muito pronunciada acontece para os membros restantes da série. Ainda que seja difícil estabelecer a natureza do *gap* somente a partir de medidas de resistividade, outras informações relevantes podem ser obtidas. Por exemplo, no caso do PrNiO_3 e NdNiO_3 , a região de baixa temperatura pode ser razoavelmente bem ajustada, supondo um comportamento ativado simples, sendo as energias de ativação 22 e 25 meV respectivamente [24,25]. Estas energias de ativação são ligeiramente maiores que a energia térmica $k_B T$ a $T=T_{MI}$ (ver tabela 2.1), e muito menores que o *gap* estimado por medidas ópticas (entre 100 e 250 meV para o NdNiO_3 [26]) ou por fotoemissão ultravioleta de alta resolução (≈ 200 meV [27]). Em qualquer caso, pode-se observar que estes valores estão entre duas e dez ordens de magnitude menores que aqueles encontrados para outros óxidos de Ni ($E_g \approx 4$ eV no NiO e La_2NiO_4 [28]).

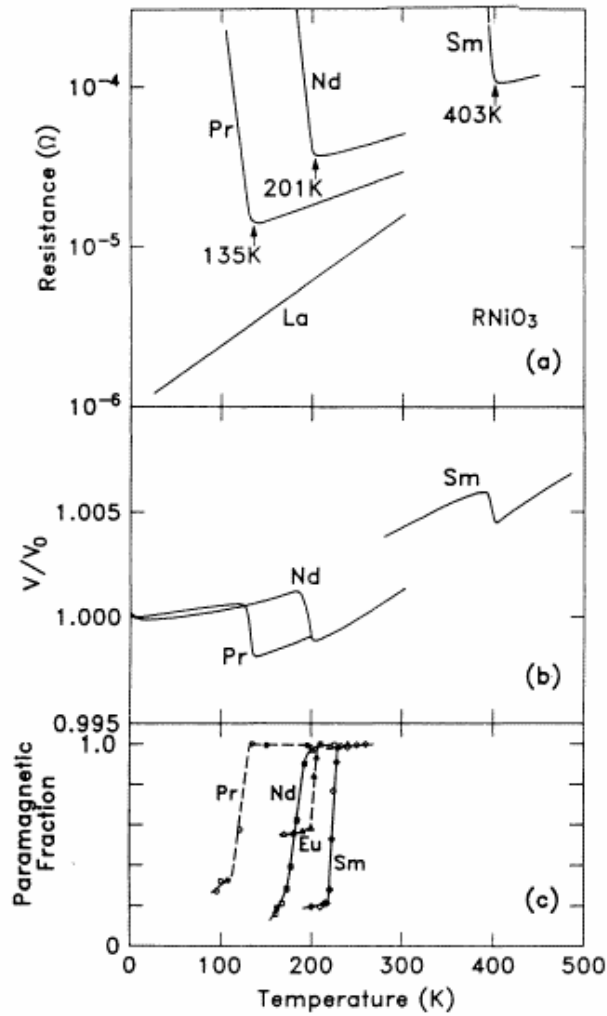


Figure 2.6. (a) Resistência elétrica do LaNiO_3 , PrNiO_3 , NdNiO_3 e SmNiO_3 mostrando suas transições metal-isolante. (b) Dependência com a temperatura do volume da cela unitária mostrando a anomalia a TMI. (c) A fração paramagnética determinada por experimentos de *muon spin rotation*, que cai repentinamente à temperatura de ordem antiferromagnético [3].

Tabela 2.1. Energia térmica $k_B T_{\text{MI}}$ para as perovskitas RNiO_3 .

	$k_B T_{\text{MI}}$ (meV)
LaNiO_3	metálico
PrNiO_3	11,2
NdNiO_3	17,2
SmNiO_3	34,5
EuNiO_3	41,4

2.5.2 Diagrama de Fase do RNiO₃

O comportamento detalhado das transições de fase estruturais, eletrônicas e magnéticas para o RNiO₃ pode ser visto no diagrama de fase apresentando na figura 2.7. Este diagrama mostra a temperatura de transição em função do raio iônico dos íons do metal de transição R³⁺ e do fator de tolerância *t* (seção 2.3.1).

No RNiO₃ com R=La, a terra rara de raio iônico maior, o sistema se mostra como um estado metálico paramagnético de Pauli para baixas temperaturas e cristaliza numa simetria perovskita romboédrica ($R\bar{3}c$), (ver figura 2.2). Substituindo o La por outro íons menores R³⁺ (Pr→Lu), a série vira isolante devido à abertura de um pequeno *gap* de transferência de carga. Acima da T_{MI} toda a família RNiO₃ (R≠ La) cristaliza numa estrutura ortorrômbica (*Pbmn*) com um estado paramagnético (figura 2.7).

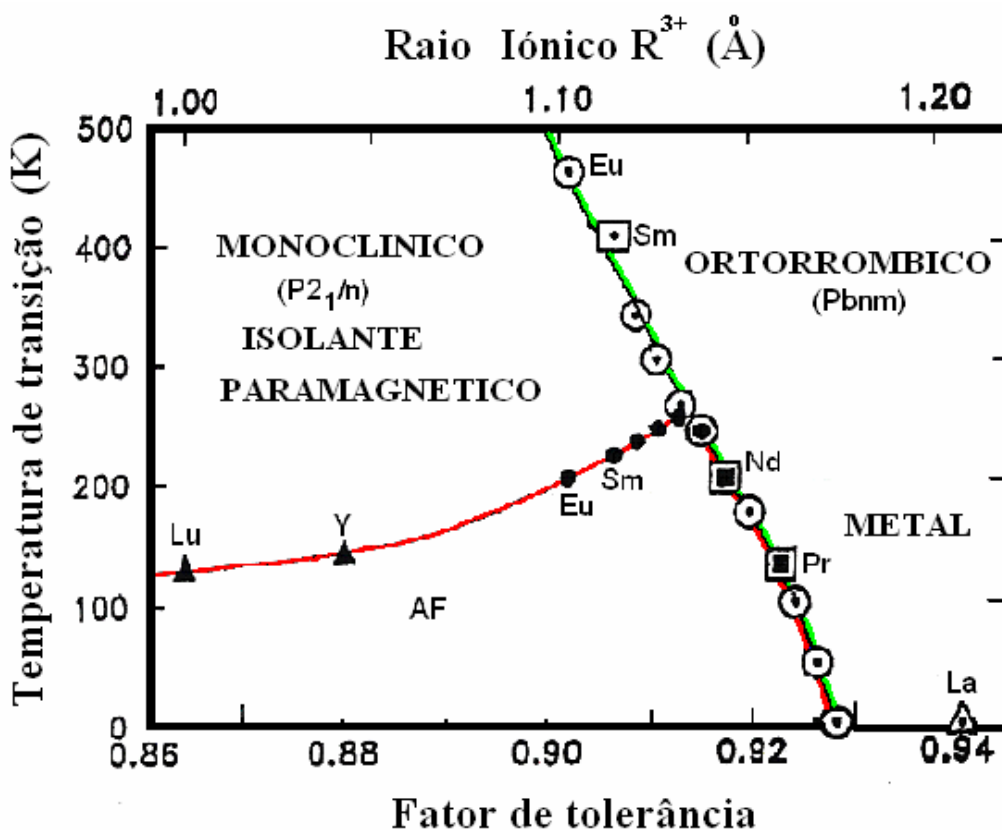


Figura 2.7. Diagrama de fase da série de RNiO₃ [22,29]. Temperatura de transição em função do raio iônico R³⁺ e o fator de tolerância *t*. A linha verde é a separação do estado metal para o isolante. A linha vermelha indica a transição magnética.

2.5.3 Anomalias na Transição Metal-isolante

Para o PrNiO₃ e o NdNiO₃ a transição MI é acompanhada por um ordenamento antiferromagnético (T_N) da subrede de Ni, acontecendo uma coincidência de T_{MI} com T_N. Para os íons menores R³⁺ (Sm→Lu) eles ficam separados e T_N é sempre muito

menor que T_{MI} (ver Figura 2.7), sugerindo que a transição MI não está conectada com o início do ordenamento antiferromagnético. Abaixo de T_N o sistema mostra um comportamento isolante antiferromagnético, enquanto que acima de T_N mostra um comportamento paramagnético tipo Curie-Weiss.

Para $R = \text{Pr, Nd, Sm e Eu}$ não tem sido observada nenhuma mudança na simetria da rede ($Pbnm$), indo de um estado metálico para um isolante. Porém, têm sido observadas algumas anomalias sutis no volume da cela unitária na transição MI o qual resulta num leve incremento da longitude de ligação Ni-O (Fig. 2.8a) e um decréscimo simultâneo do ângulo de ligação θ Ni-O-Ni (Fig. 2.8b) [9,30].

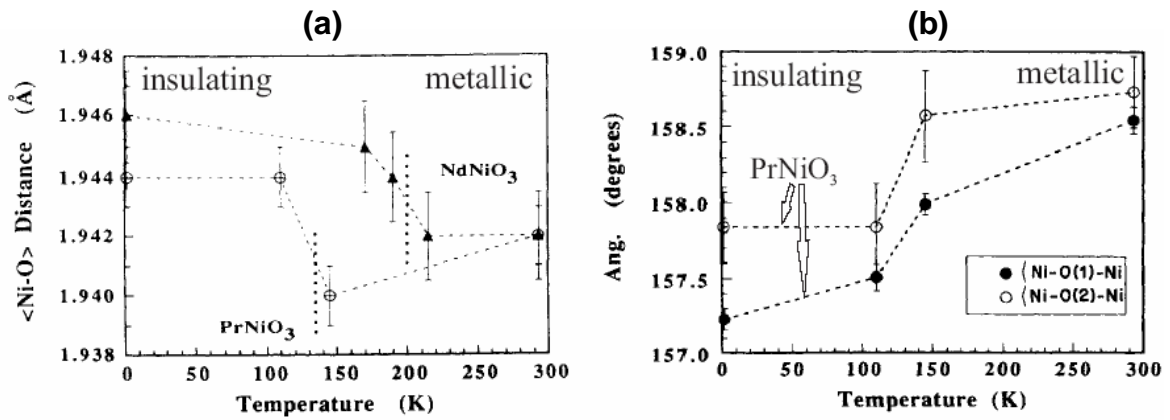


Figura 2.8. (a) Variação da longitude de ligação $d_{\text{Ni-O}}$, que apresenta as anomalias da estrutura na transição MI para o PrNiO₃ e o NdNiO₃, (b) salto do ângulo de ligação Ni-O-Ni a T_{MI} no PrNiO₃ que governa a transferência inteira entre os orbitais Ni 3d e O 2p [9].

De fato, os valores de T_{MI} têm sido relacionados ao “steric effect”¹ induzido pelo tamanho do íon R^{3+} , através da mudança de $d_{\text{Ni-O}}$ e θ que determina o grau de superposição dos orbitais Ni(3d) e O(2p), e portanto a largura da banda eletrônica.

2.5.4 Dinâmica de Rede na Transição MI

Para explicar a evolução de ΔT_{MI} ao longo da série, um modelo simples, baseado na existência de polarons Jahn-Teller tem sido usado [31]. Flutuações de carga no regime metálico ($T > T_{MI}$) são esperadas para corresponder à transferência eletrônica entre os sítios de Ni e O ($\text{Ni}^{3+}\text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{Ni}^{2+}\text{O}^-$). Porém, posto que os íons de Ni^{2+} não são Jahn-Teller ativos, os polarons Jahn-Teller aparecerão como consequência da supressão

¹ O efeito estérico (steric effect) vem do fato de que cada átomo dentro de uma molécula ocupa certa quantidade de espaço, e se os átomos são colocados muito perto, há um custo de energia associado devido à superposição das nuvens eletrônicas (repulsão de Pauli), e isto pode afetar a forma preferencial da molécula.

da distorção Jahn-Teller quando um elétron movimenta-se de um O^{2-} para um Ni^{3+} . Os elétrons de condução se movimentarão, através da rede, destruindo a distorção Jahn-Teller nos sítios de Ni de forma similar a como fazem os elétrons e_g na perovskita de Mn dopada com buracos. Portanto, o efeito principal dos polarons Jahn-Teller nas propriedades de transporte é reduzir a largura da banda. A redução da largura de banda W , é consequência do aumento da massa do isótopo O, que leva a uma subida de T_{MI} .

2.5.5 Transição Estrutural e Ordenamento de Carga

A situação é diferente para a série $RNiO_3$ com raios iônicos R^{3+} muito menores ($R=Ho \rightarrow Lu$). Medidas de difração de raios-x e nêutrons no $HoNiO_3$, $YNiO_3$, $ErNiO_3$, e $LuNiO_3$ mostram uma clara mudança dos parâmetros de rede a T_{MI} [32]. Eles indicam uma transição de fase estrutural, induzida termicamente, de uma simetria monoclinica ($P2_{1/n}$) para uma ortorrômbica ($Pbnm$). (Figura 2.9).

A análise de medidas de difração de pó com síncrotron de alta resolução revelaram que os membros da série $RNiO_3$ fortemente distorcidos, como o $YNiO_3$ e $LuNiO_3$, têm um estado fundamental de ordenamento de carga, que também é chamado de **desproporção de carga** [16, 30, 34,35].

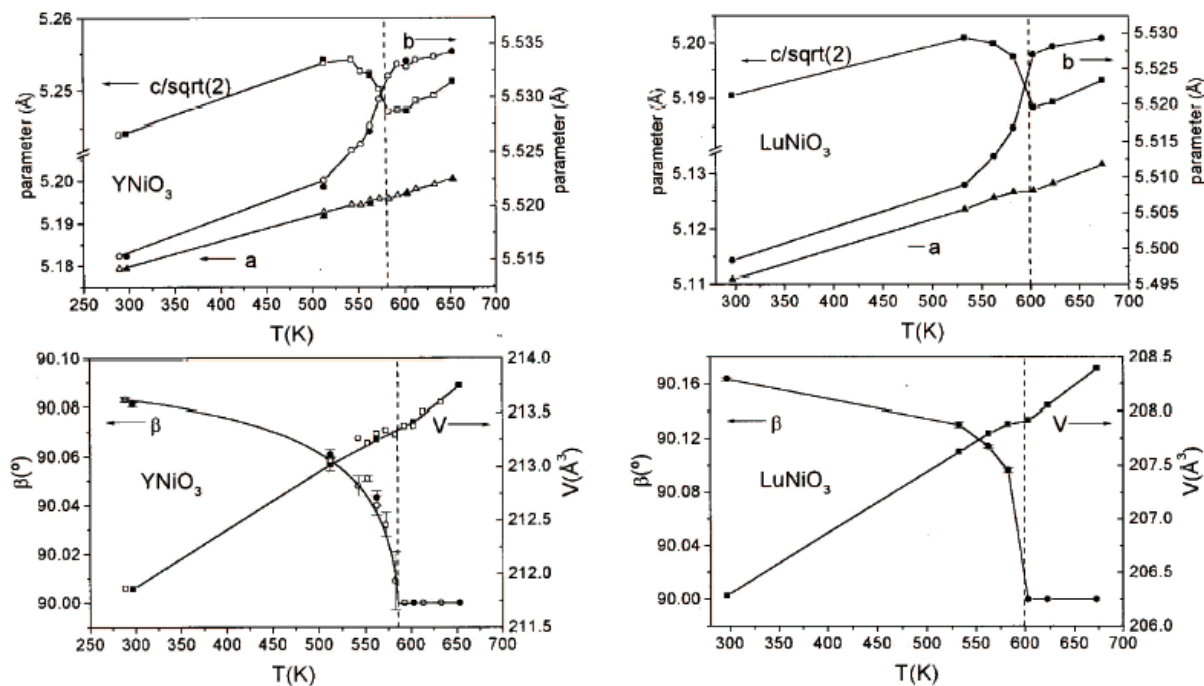


Figura 2.9. Parâmetros estruturais do $YNiO_3$ e o $LuNiO_3$, assim como seus ângulos β e volumes V em função da temperatura[32].

A interpretação da desproporção da carga no RNiO_3 é baseada na diminuição da simetria observada na estrutura cristalina monoclínica $P2_{1/n}$ ($\beta = 90.08^\circ$) na fase isolante. Isto desdobra o único sítio de Ni na fase metálica em dois sítios cristalográficos não-equivalentes quando o *gap* de transferência de carga fica aberto. Formando-se assim um octaedro Ni(I) com longitude de ligação expandida Ni-O (1.994(3) Å) e um octaedro Ni(II) com ligações Ni-O contraídas (1.923(3)Å), respectivamente. A Figura 2.10 mostra a coordenação octaedral de oxigênio entorno dos átomos Ni(I) e Ni(II). Eles indicam dois estados de carga diferentes os quais alternam-se entorno dos três eixos cristalográficos. A descoberta mais importante é que a simetria monoclínica é uma consequência das diferenças muito significativas no tamanho médio de ambas as classes de octaedros.

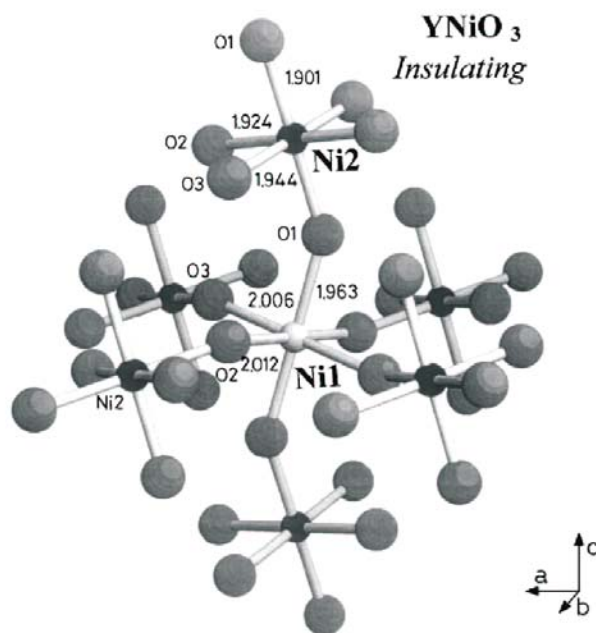


Figura 2.10. Coordenação de oxigênio para os Ni(I) e Ni(II) no YNiO_3 (fase isolante) medida por difração de nêutron [16]. Cada Ni(I)O_6 comparte a esquina com outros 6 octaedros Ni(II)O_6 e vice-versa.

Baseados no fato de estes dois octaedros serem diferentes, Alonso e autores [16] sugeriram uma desproporção de carga do Ni^{3+} como segue: $\text{Ni}^{3+\delta} + \text{Ni}^{3-\delta'} \rightarrow 2\text{Ni}^{3+}$, com $\delta \approx 0.3e^-$, onde $|\delta| \approx |\delta'|$.

Evidência de um estado de carga ordenado na fase isolante nos compostos RNiO_3 com $\text{R} = \text{Dy} \rightarrow \text{Pr}$ foi apresentado recentemente por de la Cruz e autores através de estudos de espectroscopia de fônon [33] e por Staub e autores através de medidas de

dispersão ressonante de raios-X num filme fino epitaxial de NdNiO₃ [18]. De la Cruz observou através de medidas de transmissão infravermelha e refletividade no NdNiO₃, SmNiO₃, EuNiO₃, HoNiO₃ e YNiO₃ entre 77 e 700 K, que abaixo de T_{MI} uma simetria mais baixa que a distorção ortorrômbica da rede acontece e um sinal da distorção monoclinica tem sido encontrado. Estas medidas mostram claramente uma desapareção das frequências de fônon acima de T_{MI} as quais estão associadas com uma transição de fase estrutural.

Na figura 2.11 as bandas de fônon dos niquelatos, a 77 K, são mostradas em função do raio da R^{3+} (seguindo o grau de distorção estrutural). Como podemos ver os modos mais externos a $\sim 600\text{ cm}^{-1}$ são as vibrações que mais estão sendo afetadas pela inclinação e forma do octaedro, quer dizer pela hibridização O(2p)-Ni(3d). Aumentando o tamanho de R^{3+} este pico vai ficando menor e aparentemente desaparece para o PrNiO₃. Além do mais, no PrNiO₃ (onde somente uma assimetria de banda e não um desdobramento de fônon explícito foi observado) o ordenamento de carga está de acordo com as medidas de Piamonteze e autores [36, 37, 38].

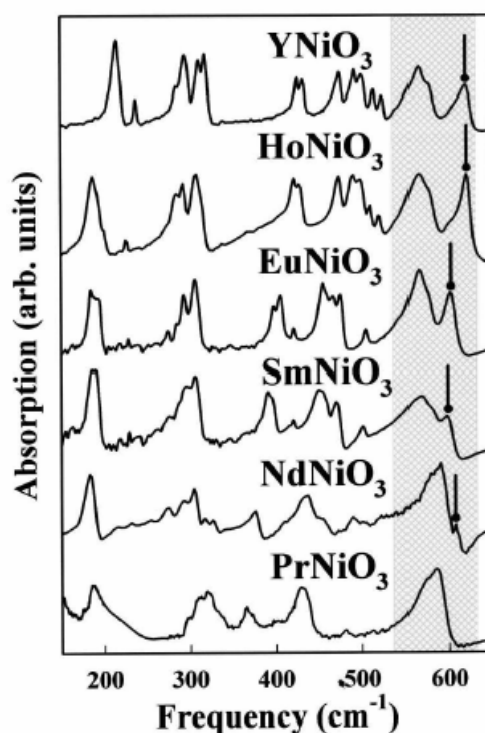


Figura 2.11. Espectro de absorção de rede para diferentes RNiO₃ a 77 K [33]. A seta a $\sim 600\text{ cm}^{-1}$ indica o desdobramento da banda de fônon o qual está relacionado a uma estrutura monoclinica. A desproporção de carga correlaciona com a distorção monoclinica no RNiO₃ com íons de terras raras grandes.

2.6 Estrutura Magnética da Série RNiO₃

2.6.1 Introdução

Antes da década de 90, medidas de susceptibilidade [41] assim como estudos de difração de nêutrons [42] existiam somente para o LaNiO₃. Para este composto não foi encontrada evidência de ordem magnética até a temperatura de 10K, e seu comportamento magnético era compatível com um comportamento Pauli paramagnético.

Demazeau e colaboradores sintetizaram 12 niquelatos com diferentes terras raras, mas somente mostraram os resultados para as amostras com íons R³⁺ diamagnéticos: LaNiO₃, YNiO₃ e LuNiO₃. Seus resultados para o LaNiO₃ coincidiam com os de Goodenough and Raccah [41] enquanto que para o YNiO₃ e LuNiO₃ o comportamento encontrado foi tipo Curie-Weiss. Um aumento brusco de χ' a 145 K (Y) e 130 K (Lu) foi interpretado como o início de um ordenamento cooperativo dos momentos magnéticos do Ni. Dos valores refinados da constante de Curie eles concluíram que os íons de Ni eram trivalentes com uma configuração de baixo spin $t_{2g}^6 e_g^1$. A estrutura magnética proposta por estes autores é mostrada na figura 2.13a.

Posteriormente, medidas de susceptibilidade magnética no PrNiO₃ e NdNiO₃ [43, 44,45] foram realizadas, mas devido à enorme contribuição dos íons Pr³⁺ e Nd³⁺, nenhuma informação foi obtida sobre o comportamento dos momentos magnéticos dos Ni. Em relação aos outros compostos da série, medidas de susceptibilidade não foram publicadas até agora, porém a repentina diminuição da fração paramagnética observada por Torrance e colaboradores [29] em experimentos de *muon spin rotation* (ver figura 2.6) sugere o início de um ordenamento 3D a T_N=130K (Pr), 200K (Nd), 225 K (Sm) e 205K (Eu). Estes resultados foram confirmados recentemente por experimentos de difração de nêutrons no caso do PrNiO₃, NdNiO₃ [17], e SmNiO₃ [46].

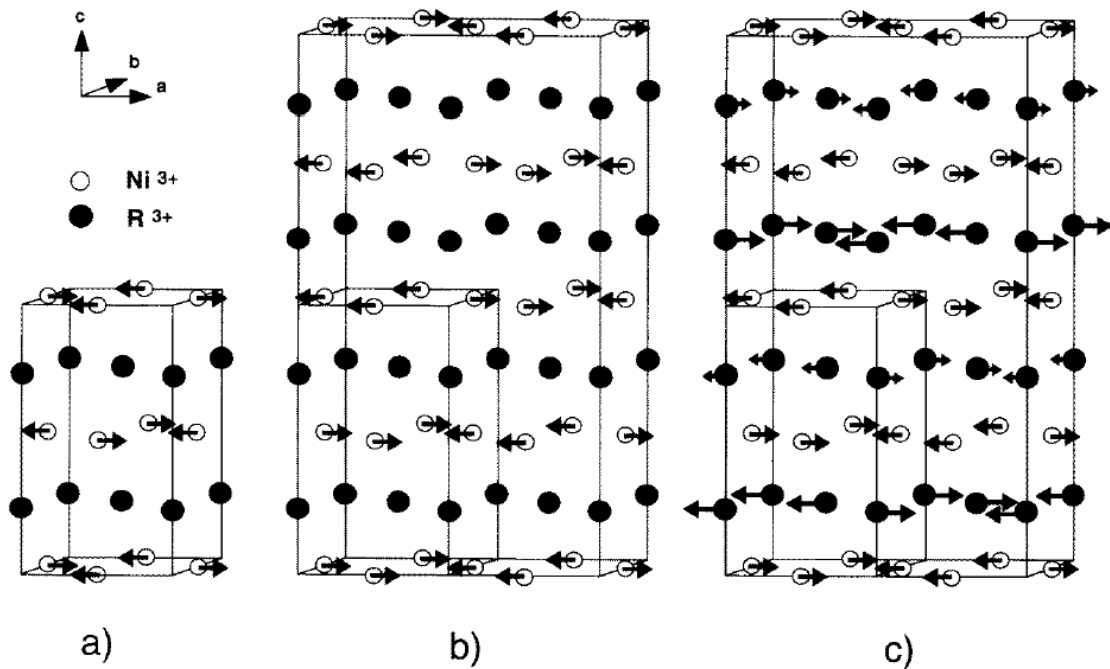


Figura 2.13. Estrutura magnética do PrNiO₃: (a) predito por Demazeau e autores [47] (A direção absoluta dos momentos magnéticos dos átomos de Ni tem sido escolhida arbitrariamente nesta figura); (b) como encontrado experimentalmente [17]. (c) A estrutura magnética do NdNiO₃ [10] e SmNiO₃ [46] abaixo de 30 K.

2.6.2 A Subrede de Ni

A estrutura magnética do PrNiO₃ e NdNiO₃ foi proposta por García-Muñoz e colaboradores [17], eles observaram a aparição de várias reflexões pequenas abaixo de T_{MI} . Sua origem magnética foi testada através de nêutrons polarizados e foram indexados com o vetor de propagação $k=(1/2,0,1/2)$ e $k=(1/4,1/4,1/4)$ na cela célula pseudocúbica, parente da perovskita. Uma estrutura magnética similar foi encontrada para o SmNiO₃ [46].

A estrutura magnética proposta (subrede de Ni) é mostrada na Figura 2.13b. A característica mais interessante (e surpreendente!) de tal arranjo magnético é que ele supõe a existência de um número igual de acoplamentos ferromagnéticos (F) e antiferromagnéticos (AF) entre vizinhos mais próximos. Em outras palavras, cada momento magnético do Ni está acoplado com três de seus seis vizinhos mais próximos, através de uma interação AF, enquanto que o acoplamento com as outras três é F. Até onde se sabe, este arranjo magnético num óxido com estrutura perovskita não tem precedentes.

A figura 2.14 mostra a evolução do ordenamento magnético dos momentos de Ni no PrNiO₃ e NdNiO₃ até uma temperatura de 1,5K. No PrNiO₃, os momentos do Ni

estão completamente saturados a $\sim 1\mu\text{B}$ (Ni^{III} de baixo spin) imediatamente abaixo de T_N ($T_N=135\text{ K}$), sugerindo que a temperatura de Neel virtual é na realidade maior. No NdNiO_3 a situação é menos clara, mas a evolução da magnetização da subrede de Ni perto da transição MI também sugere uma temperatura de Neel virtual localizada entre 210 e 250 K. Isto é confirmado pela bem conhecida correlação positiva entre T_N e o Ni-O-Ni, ângulo de supertroca θ [48]. Como mostrado na Figura 2.15, este ângulo diminui indo desde La até o Lu[‡]. Assim, extrapolando a dependência do T_N , observado experimentalmente versus $\cos^2\theta$, deveríamos esperar uma temperatura de Neel de 257 K para o PrNiO_3 e 250 K para o NdNiO_3 . Como na subseção 2.5.2, estes dois niquelatos são os únicos onde a localização eletrônica e o estado de Neel acontecem à mesma temperatura. Portanto, a rápida desapareição do ordenamento 3D nos momentos magnéticos pode estar diretamente relacionado à brusca mudança de um isolante para uma condutividade metálica. Para os niquelatos com $T_N < T_{\text{MI}}$ (desde o Sm até o Lu) o estado de Neel não é perturbado pela aparição do estado metálico e a magnetização da subrede de Ni em função da temperatura mostra uma dependência normal tipo Brillouin (ver figura 2.14b).

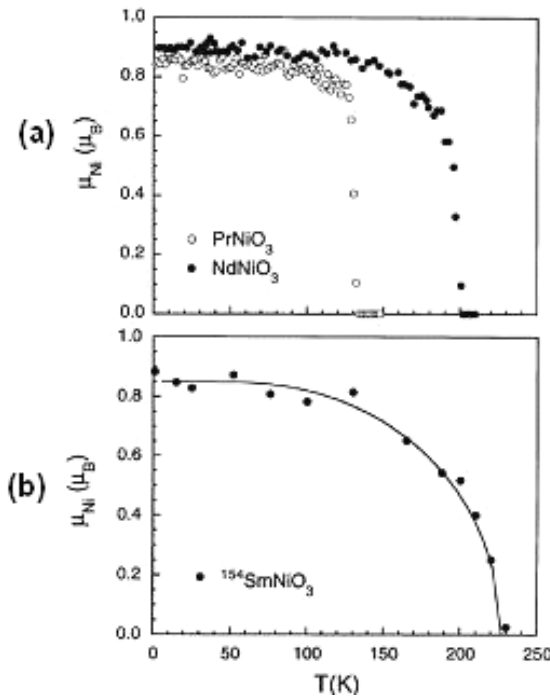


Figura 2.14. Evolução térmica dos momentos magnéticos do Ni para diferentes Niquelatos: (a) PrNiO_3 ($T_{\text{MI}} = 130\text{ K}$) [33] e NdNiO_3 ($T_{\text{MI}} = 200\text{ K}$) [17]; (b) SmNiO_3 ($T_{\text{MI}} = 400\text{ K}$) [46].

[‡] O valor do ângulo θ de supertroca Ni-O-Ni é experimentalmente conhecido para o LaNiO_3 , PrNiO_3 , NdNiO_3 e SmNiO_3 . Para os restantes dos niquelatos, somente os parâmetros de rede estão disponíveis [47]. Porém, apoiados no fato de que os octaedros NiO_6 são perfeitamente regulares e se comportam como corpos rígidos ao longo da serie, θ pode ser calculada a partir de $\theta = \pi - 2a \cos(a^2\sqrt{2}/bc)$.

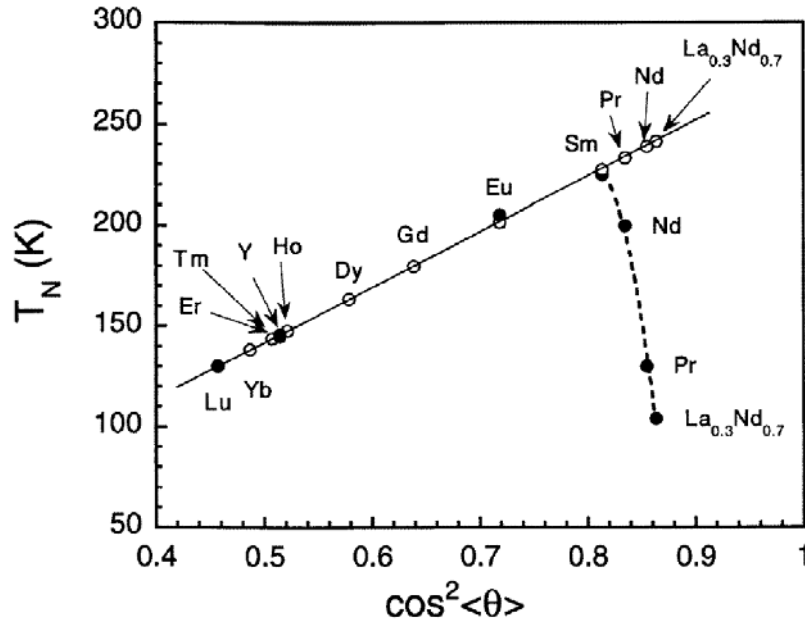


Figure 2.15: Evolução de T_N em função do ângulo de supertroca θ para a série $RNiO_3$. Os símbolos cheios correspondem às medidas experimentais e os símbolos abertos os valores extrapolados.

2.6.3 A Origem da Estrutura Magnética

Na estrutura ortorrômbica $Pbnm$ os orbitais e_g são desdobrados em dois estados não degenerados $a_{g,1}$ e $a_{g,2}$. Devido ao fato de distorção ortorrômbica do octaedro NiO_6 é muito pequena, estes orbitais podem ser expressos, pelo menos até numa primeira aproximação, como uma combinação dos orbitais octaédricos e_g : $d_{x^2-y^2}$ and $d_{3z^2-r^2}$

$$\begin{aligned} a_{g,1} &= \alpha_1 d_{x^2-y^2} + \beta_1 d_{3z^2-r^2} \\ a_{g,2} &= \alpha_2 d_{x^2-y^2} + \beta_2 d_{3z^2-r^2} \end{aligned}$$

Se somente um dos orbitais a_g fosse ocupado, as regras de Goodenough-Kanamori poderiam prever a existência de um acoplamento AF entre os momentos magnéticos de Ni. A estrutura magnética esperada é mostrada na figura 2.13a. O arranjo experimental observado no $PrNiO_3$, $NdNiO_3$ e $SmNiO_3$ é, porém, muito diferente (Figura 2.13b), e está em contradição com uma ocupação uniforme dos orbitais a_g (quando um deles está ocupado). Uma explicação possível foi sendo proposta por García-Muñoz e colaboradores [46] seguindo os cálculos teóricos de Cyrot and Lyon-Caen [49]. Estes autores sugerem que a real estrutura magnética resulta da ocorrência de uma super rede orbital. Devido ao fato de que a diferença de energia entre os orbitais $a_{g,1}$ e $a_{g,2}$ pode ser muito pequena (talvez não muito diferente da troca ferromagnética intra-atômica), a competição entre as correlações de troca intra-atômica e a energia ganha

pelos elétrons ocupando o orbital de energia menor e pode levar a um estado fundamental no qual a rede quebra-se em duas subredes, cada um com um dos orbitais $a_{g,1}$ ou $a_{g,2}$ semicheios. Os vizinhos de Ni mais próximos com o elétron no mesmo orbital estarão então AF acoplados e aqueles com ocupâncias orbitais diferentes preferirão alinhar seus spins $S=1/2$ paralelamente. Esta situação está mostrada esquematicamente na figura 2.16 (a).

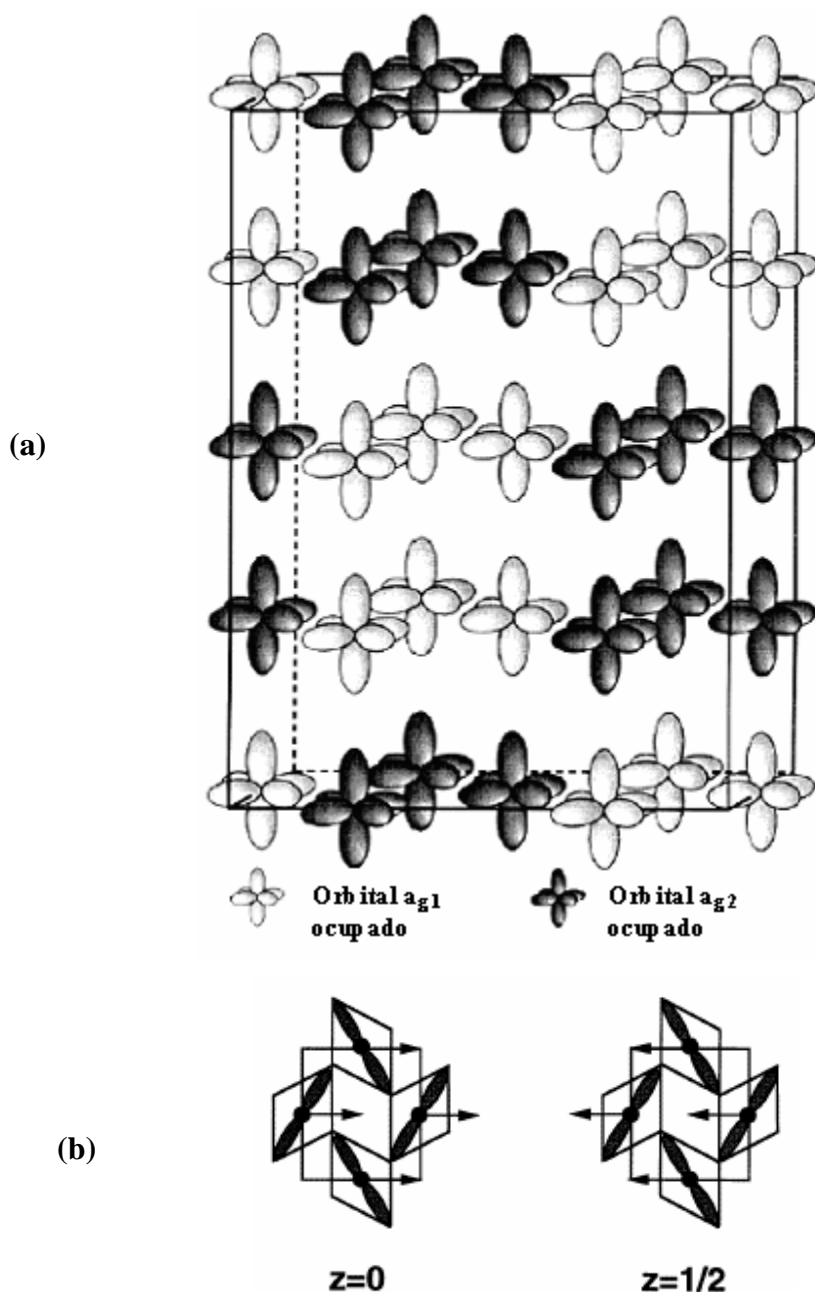


Figure 2.16. Representação esquemática da super rede orbital (a) no PrNiO_3 , NdNiO_3 e SmNiO_3 e (b) no LaMnO_3 .

Um outro mecanismo que pode induzir a um ordenamento orbital é o efeito cooperativo Jahn-Teller. Este é, por exemplo, o caso no LaMnO_3 [50]. Neste composto, a configuração eletrônica do Mn^{3+} é $t_{2g}^3 e_g^1$. Para quebrar a degenerescência dos orbitais e_g^1 , uma forte alongação dos octaedros MnO_6 acontece. Portanto, o orbital $3d_{3z^2-r^2}$ tem uma energia mais baixa que a $3d_{x^2-y^2}$ e o elétron e_g^1 estará exclusivamente localizado no primeiro. O ordenamento orbital resultante está esquematicamente representado na Fig 2.16b. Neste caso, a orientação dos orbitais e_g pode ser diretamente deduzida ao arranjo alternado dos octaedros alongados MnO_6 . Nas perovskitas RNiO_3 , porém, *não tem sido observada uma distorção apreciável Jahn-Teller, e a existência de uma superrede orbital tem sido citada unicamente para explicar a existência de tal estrutura magnética incomum.*

Se o ordenamento orbital produz uma distorção significativa do octaedro NiO_6 , poderia ser possível observar picos de superestrutura correspondentes ao vetor de propagação $k=(1/2,0,1/2)$ abaixo de T_{MI} . No caso do PrNiO_3 e NdNiO_3 esta é uma tarefa difícil devido à existência de reflexões magnéticas exatamente na mesma posição. O SmNiO_3 é a princípio o mais adequado candidato devido ao fato de que a transição magnética e a transição MI estão bem separadas.

Porém, um experimento recente de difração de nêutrons realizado no composto $^{154}\text{SmNiO}_3$ [£] indica que, se eles existem, as reflexões da superestrutura são pelo menos 10^4 vezes menores que a maior reflexão nuclear. A existência efetiva do ordenamento orbital precisa ainda ser demonstrada nas perovskitas RNiO_3 . Uma outra possibilidade é de que as idéias sobre as interações de supertroca são simplistas demais e as regras de Goodenough-Kanamori não se aplicam ao presente sistema. De qualquer forma, a existência de outras interações (sutis) capazes de estabilizar o arranjo de spin observado não deveriam ser desconsideradas.

2.6.4 A Subrede de Terra Rara

Enquanto que no PrNiO_3 não tem sido observado traço de ordenamento magnético cooperativo na subrede de Pr, no NdNiO_3 o aumento drástico de algumas reflexões magnéticas observadas abaixo de 30K indica a existência de um ordenamento magnético *induzido* dos momentos de Nd^{3+} . A $T \approx 200\text{mK}$, um novo aumento mais drástico ainda foi observado. [8,51,52].

[£] A alta seção eficaz de absorção dos isótopos de ^{149}Sm não permite a realização de tal experimento usando Sm natural.

A estrutura magnética proposta entre 30 K e 200mK [51,52,10] é mostrada na Figura 2.13c. Deve se notar que, devido ao arranjo particular dos momentos magnéticos do Ni, o campo de troca na posição dos íons de Nd é praticamente zero na metade deles ($z=3/8, 7/8$) e diferente de zero na outra metade ($z=1/8, 5/8$). Uma consequência disto é a existência de valores diferentes para os momentos magnéticos de Nd^{3+} (setas grandes e pequenas na posição do Nd na figura 2.13c, as quais a $T=200\text{mK}$ são $2.0(2) \mu_B$ e $0.8(2) \mu_B$).

Abaixo de 200 mK, duas hipóteses podem ser consideradas. Como uma primeira possibilidade, os padrões de difração podem ser analisados considerando uma origem eletrônica magnética ‘normal’ para a intensidade extra. De fato, foi sido mostrado recentemente que aquilo pode ser perfeitamente reproduzido se a estrutura magnética é basicamente a mesma como aquela à 1.5 K, mas com um aumento repentino dos momentos magnéticos do Nd acontecendo a aproximadamente 200 mK (pode ser o estabelecimento das interações Nd-Nd). Com este modelo, os momentos magnéticos refinados a 10 mK são $2.8 \mu_B$ e $0.7 \mu_B$. Esta possibilidade está, porém, em contradição com o estado magnético fundamental para o Nd derivado das medidas de campo cristalino. Como esperado em [52], o momento de saturação prevista do íon Nd^{3+} no NdNiO_3 é aproximadamente $2 \mu_B$, para o valor refinado justo abaixo do incremento repentino das reflexões magnéticas.

Como uma segunda possibilidade, a existência de uma polarização dos spins nucleares no campo hiperfino criado pelos momentos magnéticos eletrônicos de Nd podem também ser considerada. O sinal coerente deste efeito é esperado ser pequeno posto que a abundância de somente dois isótopos de Nd com spin nuclear não-zero (^{143}Nd e ^{145}Nd) é somente de 20%. Porém, pesquisas recentes em outras perovskitas contendo Nd mostraram que a contribuição do momento nuclear de ambos os isótopos ($I=7/2$) assim como suas incomuns longitudes de incoerência de Fermi ($b_f=21.1$ e 13 fm, respectivamente) são capazes de superar esta limitação [53], a análise dos padrões de difração de nêutrons incluindo a possibilidade da um valor de $2.1 \mu_B$ para o Nd com momento ‘maior’ e uma polarização de 56 % ao longo da direção [100] [52].

2.7. Ausência de Ordenamento Orbital nos RNiO₃ (trabalhos recentes)

O ordenamento magnético dos RNiO₃ abaixo de T_N proposto por difração de nêutrons [17] consiste em vetor de propagação $k = (1/2 \ 0 \ 1/2)$ e um empilhamento incomum *up-up down-down* de planos ferromagnéticos ao longo da direção cúbica simples [111]. Esta estrutura magnética com vizinhanças ferromagnéticas e antiferromagnéticas alternadas não pode ser descrita por acoplamentos de troca ferromagnética ou antiferromagnética simples entre os spins. A valência nominal do Ni é 3+ e o RNiO₃ é considerado autodopado. Portanto, estes níquelatos são vistos como modelos de compostos ideais, posto que nenhuma desordem estrutural devido à substituição química é requerida para a dopagem. Porém, um *ordenamento orbital* pode remover a degenerescência de um único elétron e_g num campo cúbico. Este processo pode levar a um ordenamento orbital com o mesmo vetor de onda que o ordenamento magnético e poderia naturalmente explicar o incomum vetor de onda do ordenamento magnético. Difração em pó de alta resolução [16], dispersão Raman [58], e dispersão ressonante de raios-X duros têm encontrado uma quebra da simetria na T_{MI}, indicando uma desproporção de carga, levando a um estado fundamental com simetria monoclinica. Experimentos de dispersão ressonante de raios-X na borda K do Ni [40] tem mostrado que o sinal ressonante da luz sem rotação na reflexão [33] é dominada por uma desproporção de carga e não causada pela asfericidade dos íons de Ni. Isto está em contraste com resultados de estudos de raios-X ressonantes nas manganitas [59,60].

Diferentes modelos para a estrutura magnética baseados na difração de nêutrons [16,17,61] têm sido propostos, e devido à falta de monocristais de tamanho adequado, a estrutura magnética ainda permanece ambígua.

Muito recentemente (em 2006) V. Scagnoli e autores [54], realizaram experimentos de dispersão de raios-X moles na borda L_{2,3} do Ni no NdNiO₃. Eles observaram que a razão amplamente ramificada dos sinais magnéticos dispersados é similar àquele das manganitas. Cálculos mostraram que as duas características observadas no espectro podem ser associadas com as contribuições Ni²⁺ e Ni³⁺, e uma desproporção de carga em concordância com a difração ressonante de raios-X duros é obtida.

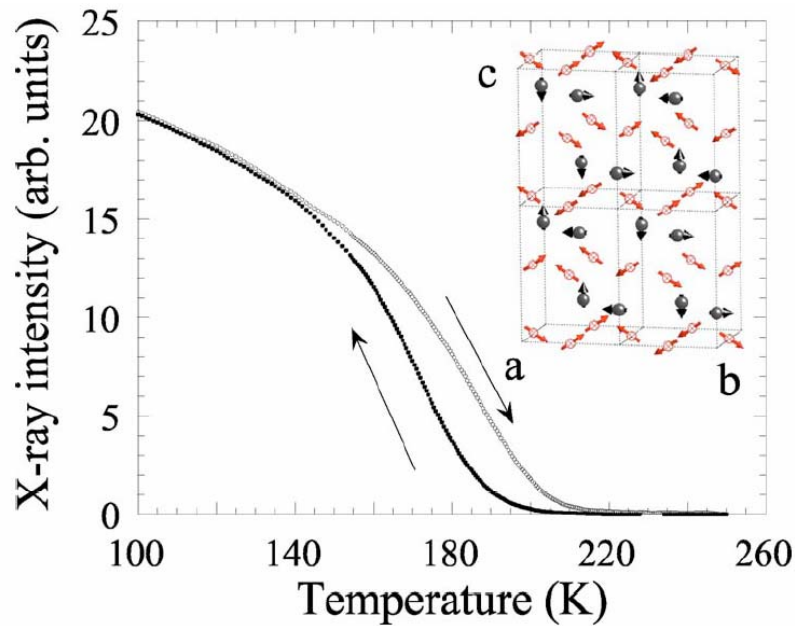


Figura 2.17. Dependência com a temperatura da reflexão $(1/2\ 0\ 1/2)$ para o NdNiO_3 esfriando e aquecendo o sistema. Figura interna: Estrutura magnética proposta para o NdNiO_3 [54]. Os círculos abertos representam os íons de Ni com seus momentos dipolares magnéticos e os círculos fechados representam os íons de Nd com seus preditos momentos induzidos.

Recentemente evidências da desproporção de carga do Ni (Ni^{2+} e Ni^{3+}) e uma estrutura magnética não-colinear do Ni [40,54], no estudo de filmes epitaxial do NdNiO_3 , figura 2.17, dá interpretação diferente ao estudo encontrado por outros autores e descrito na seção 2.6.2.1. Nas propostas anteriores de orbitais ordenados cada Ni estava rodeado por seis primeiros vizinhos mais próximos de Ni, três estando ferromagneticamente (F) e três antiferromagneticamente (AF) acoplados. A desproporção no estado isolante agora distingue dois tipos de Ni com igual probabilidade e com graus diferentes de valência mista: Ni(I) que é aproximadamente trivalente ($64\% 3d^7 + 36\% 3d^8 \mathbf{L}$), e Ni(II) com um caráter mais divalente ($32\% 3d^7 + 68\% 3d^8 \mathbf{L}$) e com os correspondentes buracos (L) associados na banda p do oxigênio. No estado de carga ordenado abaixo de T_N existem seis ligações magnéticas de Ni(I) com Ni(II) e vice-versa, com caráter ferromagnético e antiferromagnético que leva a uma estrutura não-colinear (ver figura 2.18).

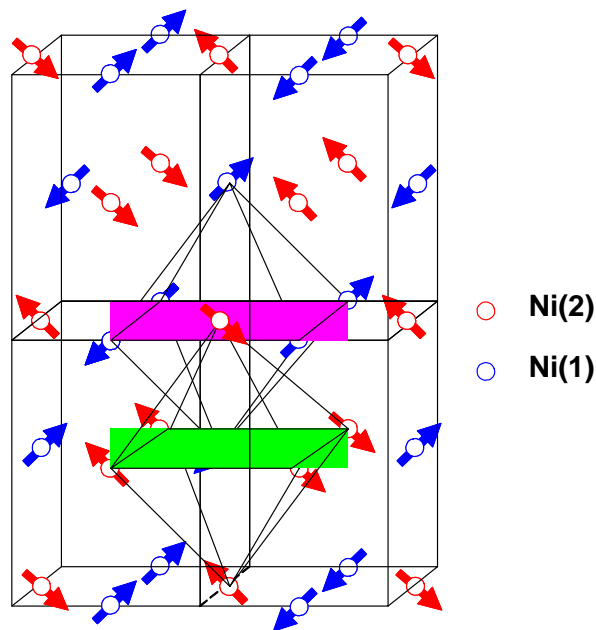


Figura 2.18. Estrutura magnética proposta para o NdNiO_3 [54]. Octaedros são desenhados em torno do Ni(1) e Ni(2) com seus vizinhos mais próximos.

Assim, a dependência do ângulo azimutal mostrou que a reflexão $(1/2\ 0\ 1/2)$ é de origem puramente magnética sem contribuição orbital. Análise da polarização dos feixes dispersados confirmaram esta interpretação. Em contraste aos estudos anteriores de difração de nêutrons que não podiam determinar sem ambigüidade a estrutura magnética, *os resultados de dispersão ressonantes de raios-X moles mostraram que a estrutura magnética não é colinear* (ver figura 2.17, 2.18). Também mostraram que *os niquelatos (RNiO_3) são materiais para os quais o ordenamento orbital está ausente na transição MI. A transição metal-isolante é governada unicamente pela desproporção de carga.*

Para a interpretação de nossos resultados vamos considerar basicamente os resultados deste último trabalho.

2.8 Trabalhos Mössbauer Anteriores na Série RNiO_3

Estudos de espectroscopia Mössbauer (EM) nas perovskitas niqueladas ($\text{R} = \text{Y, Lu Tl}$), dopadas com 2% de ^{57}Fe descrevem os espectros Mössbauer obtidos a 300K e 100 K, como uma superposição de dois dubletos quadrupolares (figura 2.19 e 2.20) atribuídos a dois sítios cristalográficos não equivalentes [55]. Isto confirma a existência de dois sítios cristalográficos NiO_6 e a grande distorção da rede encontrada por difração de nêutrons [30, 34]. Os parâmetros hiperfinos destes compostos são mostrados na

tabela 2.2. Os deslocamento isoméricos diferentes para cada sítio sugerem a possibilidade de uma desproporção de carga: $2\text{Ni}^{3+} \rightarrow \text{Ni}^{(3-a)+} + \text{Ni}^{(3+a)+}$, em tais redes perovskitas distorcidas.

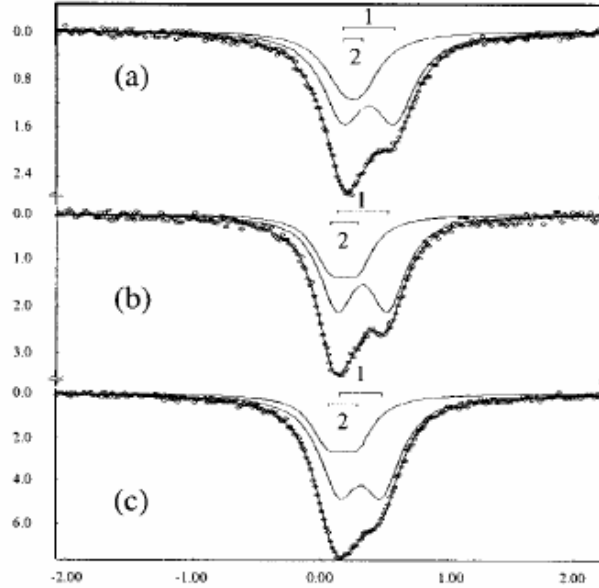


Figure 2.19. Espectros mössbauer para 300 K do (a) $\text{TlNi}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$ (b) $\text{LuNi}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$, and (c) $\text{YNi}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$. (1 = Fe(1), 2=Fe(2))

Tabela 2.2. Parâmetros mössbauer para o $\text{RNi}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_2$ (R=Y,Lu, Tl) [55]. Onde $\text{Ni}^{(3-a)+}\text{O}_6$ é Fe(1) e o $\text{Ni}^{(3+a)+}\text{O}_6$ é o Fe(2).

compound	T(K)	Fe site	δ mm/s	Δ mm/s	Γ mm/s	A %
$\text{YNi}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$	300	Fe(1)	0.32(1)	0.34(1)	0.31(1)	70(2)
		Fe(2)	0.18(1)	0.23(1)	0.31(1)	30(2)
$\text{LuNi}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$	300	Fe(1)	0.31(1)	0.38(1)	0.30(1)	67(2)
		Fe(2)	0.16(1)	0.21(1)	0.30(1)	33(2)
$\text{TlNi}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$	300	Fe(1)	0.36(1)	0.40(1)	0.31(1)	67(2)
		Fe(2)	0.23(1)	0.18(1)	0.30(1)	33(2)
	100	Fe(1)	0.49(1)	0.44(2)	0.32(1)	67(3)
		Fe(2)	0.24(1)	0.34(1)	0.31(1)	33(3)

Os sítios com valores δ_{is2} [Fe(2)] foram relacionados ao sítio de Ni, caracterizados por um alto estado de oxidação [$\text{Ni}^{(3+a)+}$] e o valor δ_{is1} ao Ni com um estado de oxidação menor [$\text{Ni}^{(3-a)+}$]. A diferença dos desdobramentos quadrupolares $\Delta E_{Q2}(\text{Fe}^{(3+a)}) < \Delta E_{Q1}(\text{Fe}^{(3-a)})$ está em concordância com os estudos de difração de nêutrons [30], os quais argumentam que o octaedro $\text{Ni}^{(3-a)+}\text{O}_6$ deveria ser mais distorcido que o $\text{Ni}^{(3+a)+}\text{O}_6$.

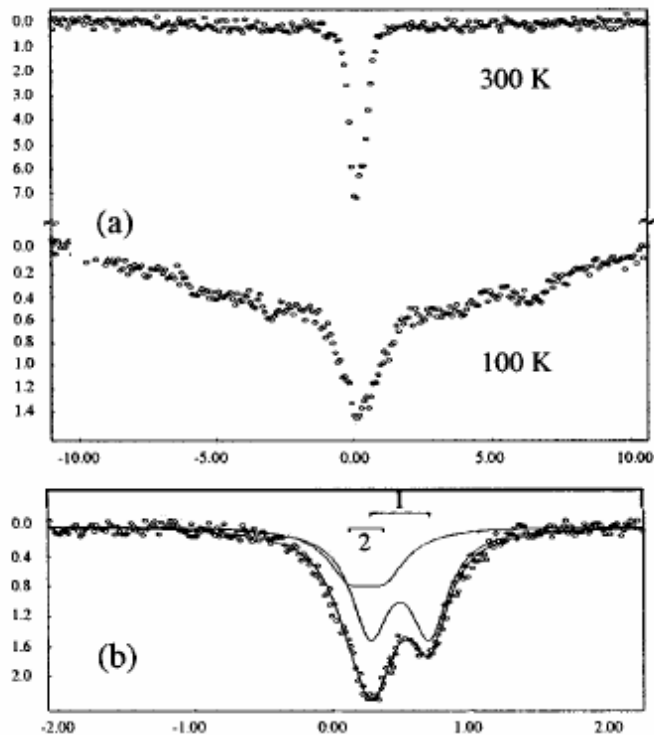


Figure 2.20: Espectros Mössbauer para (a) $\text{YNi}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$ (300 e 100 K), (b) $\text{TlNi}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$. (1 = Fe(1), 2= Fe(2)).

Os mesmos autores publicaram um outro trabalho similar em 2002, desta vez incluindo os compostos RNiO_3 ($\text{R} = \text{Nd}, \text{Pr}$ e Sm) [56]. Diferente dos espectros com terras raras $\text{R} = \text{Lu}, \text{Y}, \text{Tl}$, os espectros a 300 K mostraram para $\text{R} = \text{Nd}, \text{Pr}, \text{Sm}$ um dubleto quadrupolar (Figura 2.21a) com deslocamento isomérico δ_{is} correspondente ao Fe^{3+} num octaedro de oxigênio. Os pequenos valores do desdobramento quadrupolar ΔE_Q podem se considerar como simétricos com os ânions vizinhos ao redor do átomo de Fe.

Estes resultados estão em concordância com os octaedros quase regulares NiO_6 observados nos primeiros membros da família RNiO_3 [16]. Os δ_{is} reportados são pequenos quando comparados com as ortoferritas: PrFeO_3 (0,35mm/s), NdFeO_3 (0,37mm/s) e SmFeO_3 (0,39mm/s) [62]. Esta característica é correlacionada com o incremento da ionicidade das ligações $\text{Fe}^{3+}\text{-O}$ [$d_{\text{Fe}^{3+}} \approx 2,03 \text{ \AA}$] que resulta das competições mais covalentes das ligações de $\text{Ni}^{3+}\text{-O}$ [$d_{\text{Ni}^{3+}} \approx 1,94 \text{ \AA}$].

Os autores encontram uma dependência linear para os δ_{is} em função da temperatura para os niquelatos de Pr, Nd e Sm (Fig 2.21b), comportamento que foi atribuído a um efeito Doppler de segunda ordem [65]. Os coeficientes $(\frac{d\delta_{is}}{dT})$, calculados do ajuste lineal dos dados da figura 2.21b para cada composto são apresentados na tabela 2.3. Estes valores estão em concordância com o valor $\frac{d\delta_{is}}{dT} = -7.3 * 10^{-4} \text{ mm/sK}$, obtido de um sólido abaixo da temperatura de Debye [65].

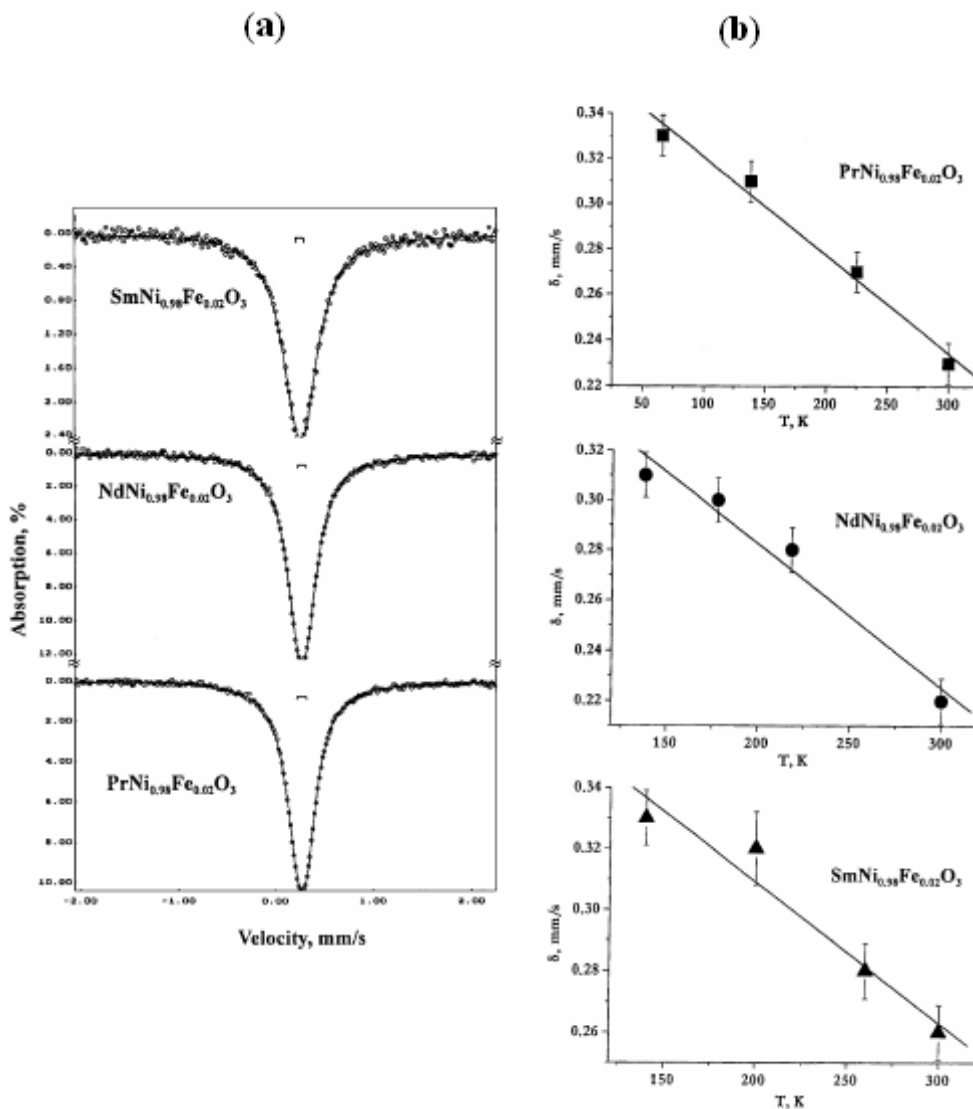


Figura 2.21. (a) EM do ^{57}Fe no $\text{RNi}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$ ($\text{R}=\text{Nd, Sm, Pr}$) a 300 K. (b) Deslocamento isomérico do ^{57}Fe no $\text{RNi}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$ ($\text{R}=\text{Nd, Sm, Pr}$) em função da temperatura [56].

Tabela 2.3. Parâmetros Mössbauer para $\text{RNi}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{O}_3$ (R=Nd, Pr, Sm) a T= 300K [56].

composto	δ_{is} (mm/s) ($\pm 0,01$)	ΔE_Q (mm/s) ($\pm 0,01$)	Γ (mm/s) ($\pm 0,01$)	$d\delta_{is}/dT * 10^{-4}$ (mm/sK)
$\text{PrNi}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{O}_3$	0,23	0,08	0,29	-4,5
$\text{NdNi}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{O}_3$	0,22	0,06	0,28	-4,3
$\text{SmNi}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{O}_3$	0,26	0,11	0,28	-5,1

A variação dos δ_{is} para a série $\text{RNi}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{O}_3$ (R=Lu→Nd) é mostrada na figura 2.22. Para as terras (Lu→ Tl) dois sítios para o Ni(Fe) são claramente definidos, enquanto que para as terras raras maiores (Sm→ Nd) um único sítio é observado.

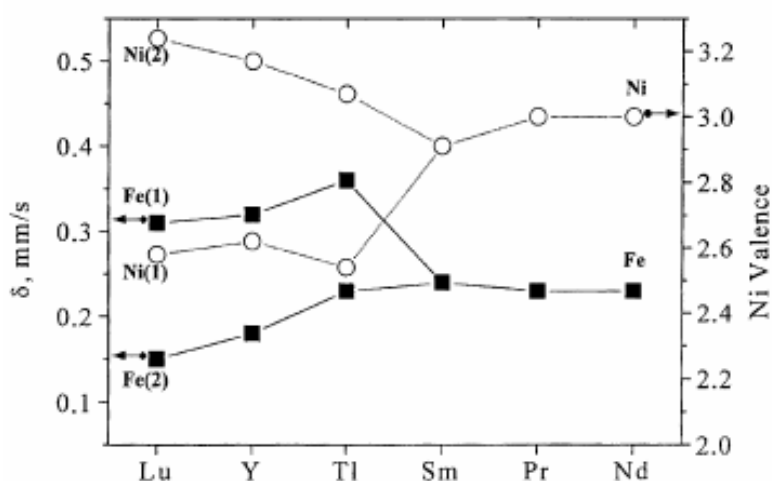


Figura 2.22. Variação do deslocamento isomérico dos sítios de Fe(1) e Fe(2) nas posições Ni(1) e Ni(2), em função de R no $\text{RNi}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{O}_3$, [56,55].

Ordenamento de Carga e Ordenamento Orbital dos Compostos NdNiO_3 e SmNiO_3 por Espectroscopia Mössbauer

Estudos de EM do ^{57}Fe no NdNiO_3 e SmNiO_3 dopados com 2 % de Fe [57], foram publicados também em 2002. Estes autores consideram que o fenômeno de desproporção de carga [$2\text{Ni}^{3+} \rightarrow \text{Ni}^{(3+\alpha)+} + \text{Ni}^{(3-\alpha)+}$] pode ser confirmado detectando dois picos de absorção Mössbauer com diferentes valores de deslocamento isoméricos para os niquelatos com raios atômicos menores (R=Y, Lu, Tl) [55]. Eles estenderam seus estudos e incluíram os compostos de NdNiO_3 e SmNiO_3 e discutiram seus resultados baseados num ordenamento orbital proposto por difração de nêutrons[10,17].

Seus espectros Mössbauer para $T < T_N$ (tanto para o Nd como para o Sm) são caracterizados por um único singlete com um deslocamento isomérico $\delta_{is} = 0,23 \text{ mm/s}$ para o Nd e $\delta_{is} = 0,26$ para o Sm, os quais correspondem ao Fe^{3+} numa coordenação octaedral. O valor pequeno do ΔE_Q ($\Delta E_Q = 0,11 \text{ mm/s}$ pra o Nd e $\Delta E_Q = 0,08$ para o Sm) é consistente com um octaedro quase-regular NiO_6 observado para os primeiros membros da família RNiO_3 ($R = \text{Sm} \rightarrow \text{Nd}$).

Abaixo da temperatura de ordenamento magnético ($T < T_N$) os espectros magnéticos são resolvidos em dois sextetos magnéticos. Os valores dos campos magnéticos hiperfinos H_1 e H_2 para os subspectros são consideravelmente diferentes. As áreas dos dois subspectros são quase iguais e seus deslocamentos isoméricos são proximos. Isto sugere que os átomos sonda ocupam dois tipos de sítios Fe(I) e Fe(II), cujas vizinhanças são quimicamente equivalentes mas magneticamente diferentes.

Para interpretar seus resultados eles usaram o modelo de ordenamento orbital proposto por Rodriguez Carvajal [10].

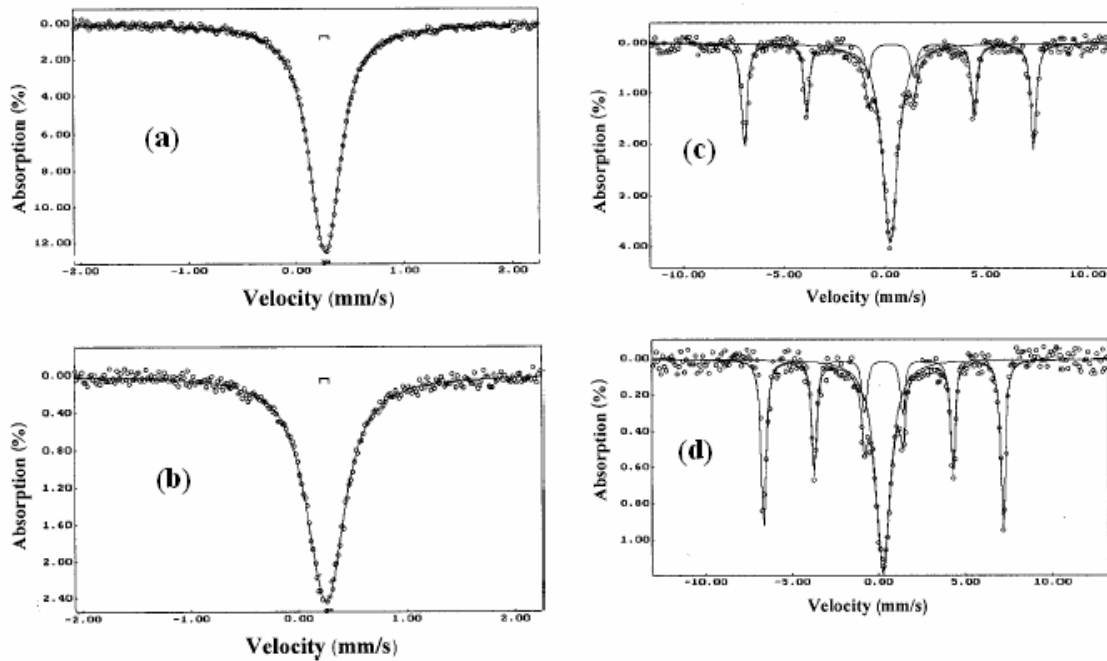


Figura 2.23. EM do (a) $\text{NdNi}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{O}_3$ e (b) $\text{SmNi}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{O}_3$ para temperatura ambiente, e (c) $\text{NdNi}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{O}_3$ e (d) $\text{SmNi}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{O}_3$ para 60K [57].

Considerando que parte os cátions de Ni^{3+} são substituídos por íons de Fe, o possível arranjo dos orbitais na rede são ilustrados na figura 2.24. Os íons de Ni^{3+} estão numa configuração eletrônica $t_{2g}^6 e_g^1$ fazendo com que a rede quebre em duas subredes

orbitais, cada uma preferencialmente com um dos orbitais d_{z^2} ou $d_{x^2-y^2}$ semi ocupados. Por outro lado o Fe^{3+} tem uma configuração $t_{2g}^3 e_g^2$ com dois orbitais e_g semi cheios. Neste esquema as interação de supertroca σ ($e_g - p_\sigma - e_g$) entre o Fe^{3+} e Ni^{3+} têm sido divididas em dois tipos: (i) As interações que estão de acordo com a regra de GKA, e (ii) as interações que estão em desacordo.

Assim, de acordo com a figura 2.24, cada cátion de Fe(I) no plano x-y está acoplado *ferromagneticamente* com dois íons de Ni ($t_{2g}^6 d_{z^2}^1$) mais próximos através da superposição de um orbital semi-cheio $d_{x^2-y^2}$ (Fe) e orbitais vazios $d_{x^2-y^2}$ (Ni) e é acoplado *antiferromagneticamente* como os outros dois vizinhos de Ni ($t_{2g}^6 d_{x^2-y^2}^1$) que tem orbitais semi ocupados $d_{x^2-y^2}$. Estas quatro interações magnéticas do Fe(I)-O-Ni no plano x-y satisfazem as regras de GKA, enquanto que as duas interações na direção z entre o Ni e o Fe(I) entrarão em conflito com as regras de GKA (figura 2.24a). Estas interações conflitivas levam a uma frustração topológica dos spins Fe(I) ao longo do eixo z (estes são chamados de *interações frustradas*). Tendo em conta que a frustração faz com que as interações magnéticas entre os spins seja muito fraca, é possível desprezar as interações magnéticas ao longo de z e reconhecer o entorno magnético do Fe(I) como sendo Ising bidimensional (figura 2.24a). Como resultado da fraqueza das interações magnéticas totais através de tais processos, uma relaxação rápida dos spins do Fe^{3+} é esperada permitindo explicar o baixo campo magnético hiperfino $H_1 = 446-430$ kOe para o Fe(I) quando comparado os altos valores nas perovskitas antiferromagnéticas 3D (para o RNiO_3 $B_{\text{hf}} = 554-556$ kOe) [62].

Uma análise similar para os íons de Fe(II) mostra que duas interações Fe(II)-O-Ni ao longo do eixo z são predominantemente fortes e quatro interações Fe(II)-O-Ni no plano xy são muito fracas devido à frustração (figura 2.24b). Neste caso, a estrutura magnética local parece ter um caráter uni-dimensional. Isto faz com que o tempo de relaxação dos spins dos íons Fe(II) se torne muito curto fazendo com que o espectros magnéticos colapsem e o campo magnético hiperfino observado para o Fe(II) seja muito fraco ($H_2 = 14-20$ kOe). Assim, destes dois campos magnéticos hiperfinos diferentes (H_i) observados no domínio antiferromagnético ($T < T_N$) surgem dois entornos magnéticos diferentes para as sondas ^{57}Fe . Na base do modelo de ordenamento orbital e_g para o Ni^{III} no NdNiO_3 e SmNiO_3 , tais valores diferentes de H_i explicariam as interações

magnéticas frustradas introduzidas pela substituição de Ni^{III} ($t_{2g}^6 e_g^1$) pelo Fe^{3+} ($t_{2g}^3 e_g^1$). Isto levaria a uma interação magnética 2D para o Fe(I) ($H_1 \approx 430\text{-}450\text{kOe}$) e uma quase uni-dimensional para o Fe(II) ($H_2 \approx 14\text{-}20\text{kOe}$).

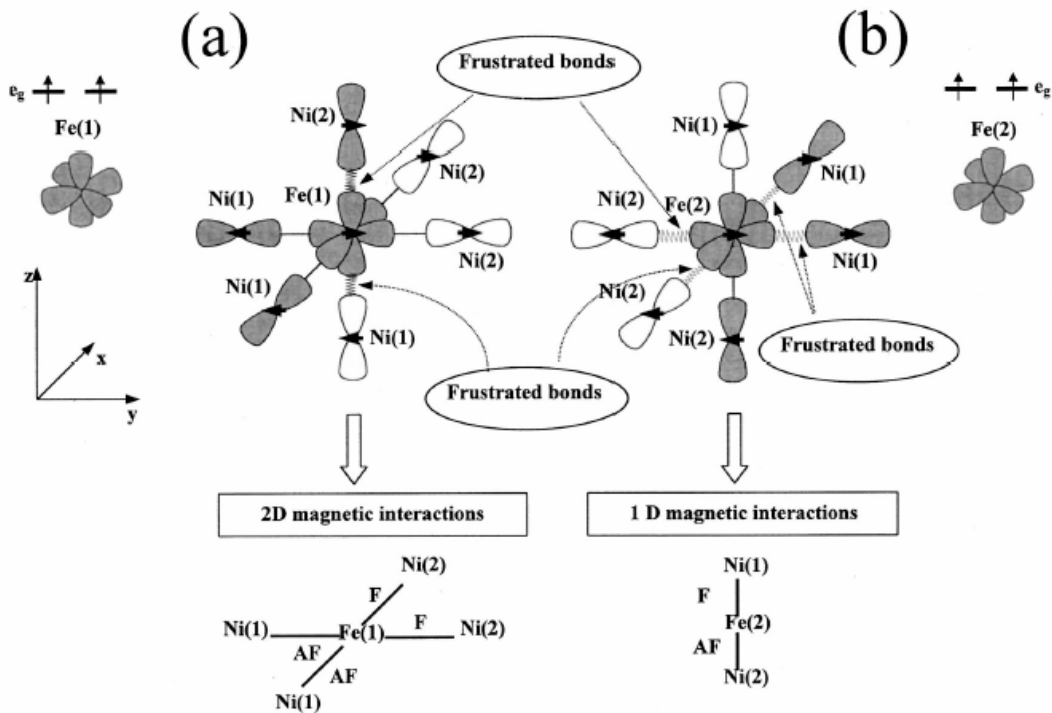


Figura 2.24. Representação esquemática do arranjo magnético do Fe(I) e Fe(II), do átomo sonda no ANiO_3 . Estrutura magnética esperado por Seung Joo Kim [57].

Um estudo Mössbauer publicado recentemente por Igor Presniakov [66], sobre as perovskitas de $\text{RNi}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{O}_3$ ($R = \text{Nd, Lu}$) com 2% Fe, mostrou que o deslocamento isomérico em função da temperatura para o Nd, tem uma queda abrupta aproximadamente de 0,12 mm/s, quando passa através da transição metal-isolante (TMI) no esfriamento a $\sim 130\text{K}$ (figura 2.25). Eles atribuem a descontinuidade no deslocamento isomérico a anomalias na estrutura quando atravessa a temperatura MI no Nd [9], o qual induz uma redistribuição na densidade eletrônica dos elétrons.

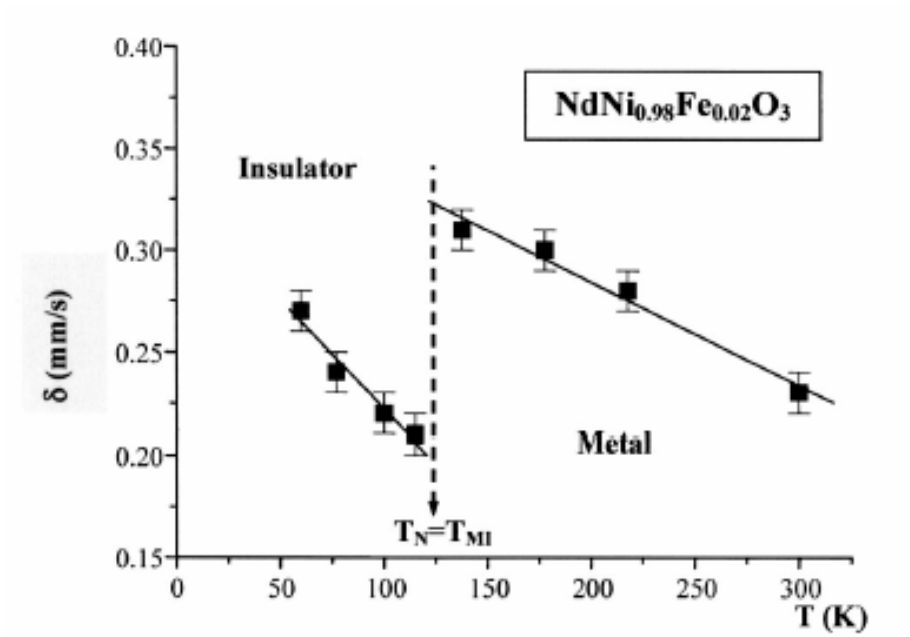


Figura 2.25. Deslocamento isomérico do ^{57}Fe no $\text{NdNi}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$, em função da temperatura [66].

Referência:

- [1] <http://aml.arizona.edu/classes/mse222/1998/perovskite/basicinfo.htm>.
- [2] V.M. Goldschmidt, *I. Mat.-Naturv.* KL 8, (1926).
- [3] Y. Tokura and Y. Tomioka, *J. Magn. Magn. Mater.* **200**, 1-23 (1999).
- [4] Landolt-Börnstein, New Series 1970 Group III, vol 4a, ed K H Hellwege and A M Hellwege (Berlin: Springer) ch 3, p 126.
- [5] A. Wold, and B. Post and E. Banks, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 4911-4913 (1957).
- [6] S. Geller, *J. Chem. Phys.* **24**, 1236 (1956).
- [7] Landolt-Börnstein, New Series, Group III, ed K.H. Hellwege and A.M. Hellwege, Berlin-Springer 4a, ch 3, 126 (1970).
- [8] Maria Luisa Medarde, *J. Phys: Condens Matter.* **9**, 1679-1707 (1997).
- [9] J. L. Garcia-Muñoz and J. Rodriguez-Carvaja, *Phys. Rev. B.* **46**, 4414-4425 (1992).
- [10] J. L. Garcia-Muñoz and J. Rodriguez-Carvajal, and P. Lacorre and J.B. Torrance, *Phys. Rev. B.* **50**, 978-991 (1992).
- [11] H.C. Gupta, M. K. Singh and L. M. Tiwari, *J. Chem. Phys.* **64**, 531 (2003).
- [12] J. C. Salter, *J. Chem. Phys.* **41**, 3199 (1964).
- [13] P. Lacorre, J.B. Torrance, J. Pannetier, A.I. Nazzal, P.W. Wang and T.C. Huang, *J. Solid State Chem.* **91**, 225 (1991).
- [14] M. O'Keeffe, and B.G. Hyde, *Acta Crystallogr. B* **33**, 3802 (1977).
- [15] M. O'Keeffe, B.G. Hyde and Jan-Olov Bovin, *Phys. Chem. Minerals* **4**, 299 (1979).
- [16] J.A. Alonso, J. L. García-Munoz, M.T. Fernández-Díaz, M.A. G. Aranda, M. J. Martínez-Lope, and M.T. Casais, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3871 (1999).
- [17] J.L. García-Munoz, J. Rodriguez-Carvajal and P. Lacorre, *Europhys. Lett.* **20**, 241 (1992).
- [18] U. Staub, G.I. Meijer, F. Fauth, R. Allenspach, J.G. Bednorz, J. Karpinski, S.M. Kazakov, L. Paolasini, and F. d'Acapito, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 126402 (2002).
- [19] T. Mizokawa, D. I. Khomskii, and G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* **61**, 11263 (2000).
- [20] J.B. Torrance, P. Lacorre, C. Asavaroengchai and R. Metzger, *J. Solid State Chem.* **90**, 168 (1991).

- [21] J. Garcia, J. Blasco and M.G. Proietti, *Phys. Rev. B* **52**, 15823 (1995).
- [22] T. Mizokawa, A. Fujimori, T. Arima, Y. Tokura, N. Mori and J. Akimitsu, *Phys. Rev. B* **52**, 13865 (1995).
- [23] M. Medarde, A. Fontaine, J.L. García-Munoz, J. Rodriguez-Carvajal, M. de Santis, M. Sacchi, G. Rossi, and P. Lacorre, *Phys. Rev. B* **46**, 14975 (1992).
- [24] X. Granados, J. Fontcuberta, X. Obradors and J. B. Torrance, *Phys. Rev. B* **46** 15 683(1992).
- [25] X. Granados, J. Fontcuberta, X. Obradors, J. L. Mañosa and J. B. Torrance, *Phys. Rev. B* **48** 11 666 (1993).
- [26] T. Katsufuji, Y. Okimoto, T. Arima and Y. Yokura, *Phys. Rev. B* **51** 4830 (1995).
- [27] M. Medarde, D. Purdie, M. Grioni, M. Hengsberger, Y. Baer, and P. Lacorre, *Europhys. Lett.* **37**, 483 (1997).
- [28] H. Eisaki, S. Uchida, T. Mizokawa, H. Namatame, A. Fujimori, J. van Elp , P. Kuiper, G. A. Sawatzky, S. Hosoya and H. Katayama-Yoshida, *Phys. Rev. B* **45**, 12 513 (1992).
- [29] J. B. Torrance, P. Lacorre, A. I. Nazzal, E. J. Ansaldo and Ch. Niedermayer, *Phys. Rev. B* **45**, 8209 (1992).
- [30] J.A. Alonso, M.J. Martínez-Lope, M.T. Casais, M.A.G. Aranda and M.T. Fernández-Díaz, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 4754 (1999).
- [31] K.-H. Höck et al., *Helv. Phys. Acta* **56**, 237 (1983).
- [32] J.A. Alonso, M.J. Martínez-Lope, and M.T. Casais, J.L. García-Munoz, M.T. Fernández-Díaz and M. A. G. Aranda, *Phys. Rev. B* **64**, 094102 (2001).
- [33] Fernando P. de la Cruz, a Piamonteze, Néstor E. Massa, Horacio Salva, José Antonio Alonso, María Jesús Martínez-Lope, and María Teresa Casais, *Phys. Rev. B* **66**, 153104 (2002).
- [34] J.A. Alonso, M.J. Martínez-Lope, M.T. Casais, J.L. García-Munoz and M.T. Fernández-Díaz, *Phys. Rev. B* **61**, 1756 (2000).
- [35] M. T. Fernandez, J.A. Alonso, M.J. Martínez-Lope, M.T. Casais, J.L. García-Munoz and M.A.G. Aranda, *Phys. B* 276-278, 218-221 (2000).
- [36] C. Piamonteze, H.C.N. Tolentino, A.Y. Ramos, N.E. Massa, J.A. Alonso, M.J. Martínez-Lope, and M.T. Casais, *Physica B*, 320, 71 (2002).
- [37] C. Piamonteze, H.C.N. Tolentino, F.C. Vicentin, A. Ramos, N.E. Massa, J.A. Alonso, M.J. Martínez-Lope, and M.T. Casais, *Surface Rev. Lett.* 9, 1121 (2002).
- [38] N.E. Massa, F.P. de la Cruz, C. Piamonteze, H. Salva, J.A. Alonso, M.J.

- Martínez-Lope, and M.T. Casais, *Bull. Am. Phys. Soc.* **46**(1), 149 (2001).
- [39] J.L. García-Munoz, M. Amboage, M. Hanfland, J.A. Alonso, M.J. Martínez-Lope, and R. Mortimer, *Phys. Rev. B* **69**, 094106 (2004).
- [40] V. Scagnoli, U. Staub, M. Janousch, A.M. Mulders, M. Shi, G.I. Meijer, S. Rosenkranz, S.B. Wilkins, L. Paolasini, J. Karpinski, S.M. Kazakov and S.W. Lovesey, *Phys. Rev. B* **72**, 155111 (2005).
- [41] Goodenough and P. Raccah, *J. Appl. Phys.* **36**, 1031 (1965).
- [42] W. C. Koehler and E. O. Wollan, *J Phys. Chem. Solids* **2**, 100 (1957).
- [43] J. Vassiliou, M. Hornbostel, R. Ziebarth and F. J. Disalvo, *J. Solid State Chem.* **81**, 208 (1989)
- [44] Q. Xu, J. L. Peng, Z. Y. Li, H. L. Ju and R. L. Greene, *Phys. Rev. B* **48**, 1112 (1993).
- [45] J. Blasco and J. J. García, *Phys.: Condens. Matter* **6**, 10 759 (1994).
- [46] J. Rodríguez-Carvajal, S. Rosenkranz, Medarde M, P Lacorre and V. Trounov, *Phys. Rev. B* **57**, 456 (1998).
- [47] G. Demazeau, A. Marbeuf, M. Pouchard and P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.* **3** 582 (1971).
- [48] J. B. Goodenough *Magnetism and the Chemical Bond* (New York: Wiley) (1963).
- [49] M. Cyrot and C. Lyon-Caen *J. Physique* **36** 253 (1975).
- [50] S. Quezel-Ambrunaz *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **91** 339 (1968).
- [51] S. Rosenkranz LNS-Report 165, Zürich. 1992
- [52] S. Rosenkranz PhD Thesis ETH Zürich 11 853 (1996).
- [53] W. Marti, M. Medarde, S. Rosenkranz, P. Fischer and A. Furrer *Phys. Rev. B* **52**, 4275 (1995).
- [54] V. Scagnoli, U. Staub, A.M. Mulders, M. Janousch, G.I. Meijer, G. Hammerl, J.M. Tonnerre, and N. Stojic, *Phys. Rev. B* **73** , 100409 (2006).
- [55] Seung-Joo Kim, G. Demazeau, I. Presniakov, K. Pokholok, A. Sobolev and N. Ovanesyan, *J. Am. Chem. Soc.*, **123** 8127-8128 (2001).
- [56] S.J. Kim, G. Demazeau, I. Presniakov K. Poklok, A. Barav, A. Sobolev, and D. Pankratov and N. Ovanesyan, *J. Solid. State Chem* **168**, 126 (2002).
- [57] S.J. Kim, G. Demazeau, I. Presniakov K. Pokholok, A. Barav, A. Sobolev, and D. Pankratov and N. Ovanesyan, *Phys. Rev.* **66**, 14427 (2002).

- [58] M. Zaghrioui, A. Bulou, P. Lacorre, and P. Laffez, Phys. Rev. B **64**, 081102(R) (2001).
- [59] S. Grenier, J. P. Hill, D. Gibbs, K. J. Thomas, M. v. Zimmermann, C. S. Nelson, V. Kiryukhin, Y. Tokura, Y. Tomioka, D. Casa, T. Gog, and C. Venkataraman, Phys. Rev. B **69**, 134419 (2004).
- [60] J. Herrero-Martín, J. García, G. Subias, J. Blasco, and M. Concepción Sanchez, Phys. Rev. B **70**, 024408 (2004).
- [61] M. T. Fernández-Díaz, J. A. Alonso, M. J. Martínez-Lope, M. T. Casais, and J. L. García-Muñoz, Phys. Rev. B **64**, 144417 (2001).
- [62] M. Eibschutz, S. Shtrikman, and D. Treves Phys. Rev. B **156**, 562 (1967).
- [63] P. Adler, J. Solid State Chem. **130**, 129 (1997); C. Gibb, J. Mater. Chem. **4**, 1445 (1994).
- [64] F. Menil, J. Phys. Chem. Solids **46**, 763–789 (1985).
- [65] A. J. Boyle and H. E. Hall, Rep. Prog. Phys. **25**, 441 (1962).
- [66] I. Presniakov, G. Demazeau, A. Baranov, A. Sobolev and K. Pokholok, Phys. Rev. B **71**, 054409 (2005).

Capítulo 3

PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Preparação das Amostras

As perovskitas do tipo RNiO_3 são sintetizadas utilizando a técnica do citrato por via úmida "Citrato technique" [1,2]. Com o objetivo de estudar por EM as suas propriedades magnéticas e estruturais, as amostras RNiO_3 foram dopadas com 1% de ^{57}Fe . As amostras policristalinas dopadas com ^{57}Fe , $\text{EuNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$ e $\text{NdNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$ foram preparadas com alta pressão de oxigênio 200 bar, partindo dos precursores de A_2O_3 ($\text{A} = \text{Eu}, \text{Nd}$), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ^{57}Fe metálico e ácido cítrico diluído em ácido nítrico. A solução é vaporizada lentamente obtendo-se um gel. O gel foi decomposto a $750\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 horas, o pó resultante foi tratado a $840\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 dias com uma pressão de 100 Mpa [3].

3.2 Espectroscopia Mössbauer

A espectroscopia Mössbauer (EM) [4] é uma técnica baseada na fluorescência nuclear sem perda de energia por recuo (ver apêndice A). Isto permite obter informação sobre a estrutura eletrônica do átomo em estudo. Por exemplo, uma mudança de valência pode ser obtida através de uma mudança no δ_{is} , mudanças de simetria locais podem ser detectadas através de mudanças no desdobramento quadrupolar ΔE_Q . Informação sobre o início de um ordenamento magnético, distribuição de campos e dinâmica de spins podem também ser obtidas através da EM. A mudança da interação do núcleo com sua vizinhança é vista como pequenas variações na energia de absorção do núcleo. Existem aproximadamente 100 transições nucleares de alguns 40 elementos.

Entre estes átomos Mössbauer, estão o ^{57}Fe , ^{119}Sm e o ^{151}Eu , sendo que o primeiro e último são muito utilizados nos estudos dos compostos de tipo perovskitas [5,6]. A importância da EM está ligada à possibilidade de substituir um cátion na

estrutura da perovskita por um átomo Mössbauer (Ni por Fe). Assim, o Fe estará presente na posição ocupada pelo Ni e a proporção das áreas (proporcional à quantidade de sítios correspondentes) de cada componente espectral pode ser determinada. Os espectros Mössbauer foram adquiridos em função da temperatura no intervalo 1,5 até 300 K e também com campo magnético externo aplicado.

3.2.1 Princípios de funcionamento

No equipamento distinguem-se basicamente dois tipos de unidades de operação: as unidades de controle de energia e as unidades de aquisição de dados, Figura 3.1.

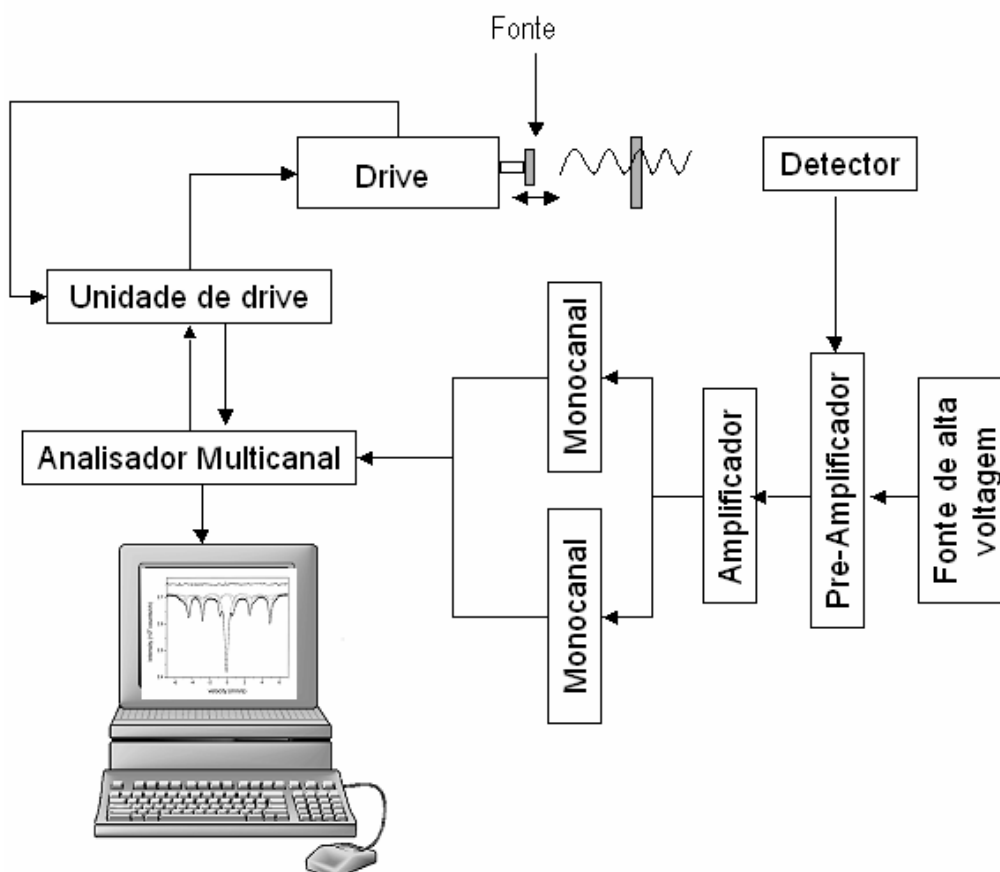


Figura 3.1. Disposição do espectrômetro Mössbauer utilizado na realização deste trabalho.

Unidade de controle de energia

- 1- Um transdutor (Mössbauer *velocity transducer*, MTV-1000, **Wissel**)
- 2- A unidade de driver (Driving system, MR-260 or MR-250, **Wissel**), U-DRV

Unidade de aquisição de dados:

- 1- Um detector proporcional (DP) e a fonte de alta voltagem (FAV).
- 2- Unidades de amplificação de sinais (PRE-AMP. e AMP)
- 3- Dois analisadores monocanal (*Single channel Analyser*, SCA 101, ME), SCH 1 e 2.
- 4- Analisador monocanais (System MBMCA 1). Este sistema é composto por uma unidade MC, que inclui um analisador PHA; um discriminador; um analisador multicanal MCA; gerador de funções e uma interface IEEE488.

O funcionamento básico do espectrômetro pode ser resumido da seguinte maneira:

O transdutor é a unidade que fornece o movimento oscilatório à fonte. O movimento da fonte é relativo ao absorvedor e ao efeito Doppler, que modula a radiação da fonte, permite compensar os deslocamentos dos níveis de energia nos núcleos atômicos do absorvedor, induzidos pelas interações hiperfinas. O transdutor é composto pela bobina motora (BM) e pela bobina sensora (BS). A primeira está alimentada por uma tensão senoidal ou triangular através da unidade de "driving" que por sua vez, está conectada ao gerador de funções do MBMCA 1. A bobina motora é responsável pelo movimento do eixo do transdutor sobre o qual estão montadas a fonte e a bobina sensora. As duas bobinas encontram-se dentro de um campo magnético permanente. Nesta condição, a bobina sensora detecta a corrente induzida na bobina motora em movimento. A corrente induzida é proporcional à velocidade real da fonte. Os dois sinais (o sinal senoidal e o sinal da corrente) são comparados, gerando um "sinal erro" que é minimizado pela unidade de "driving" permitindo deste modo o controle da velocidade da fonte.

A detecção dos raios gama (γ) ressonantes de 14.4 Kev do ^{57}Fe é feita através de um detector de gás proporcional com misturas de Kr/Co₂ e o sinal correspondente é pré-amplificado e amplificado antes de passar ao analisador multicanal. O MBMCA 1 recebe os pulsos provenientes dos dois analisadores monocanais, que, através de um sistema de janelas, selecionam os pulsos correspondentes à radiação γ de 14.4 Kev e ao seu pico de escape formado na mistura de gás dentro do detector. Estes pulsos são armazenados pelo analisador multicanal de 512 canais. O gerador de funções fornece um pulso cada vez que um ciclo do sinal é iniciado, de modo que este pulso abre o avanço dos canais para que a velocidade máxima negativa (ou positiva) coincida com o

canal zero. Além disso, a frequência de varredura dos canais coincide com a frequência do transdutor de forma que cada canal corresponde a uma determinada velocidade do transdutor. Finalmente, depois que o último canal é chamado, o analisador multicanal emite novamente um pulso que detém o avanço dos canais, voltando a repetir a seqüência. Os pulsos que chegam dos analisadores num determinado canal são somados estatisticamente com os pulsos anteriores.

A interface IEEE 488 permite a conexão com o computador. Para isso se dispõe de um "software", que inclui um programa para um ajuste de dados. Este programa possibilita fazer uma estimativa rápida dos parâmetros hiperfinos do espectro, os quais podem ser utilizados como valores iniciais do espectro com programas mais sofisticados.

O programa utilizado, em geral, para o ajuste dos espectros Mössbauer do ^{57}Fe é o ^{151}Eu foi o NORMOS/SITE, que é para ajustar espectros compostos de um certo número discreto de subespectros, e o NORMOS/DIST, que é para o caso de uma distribuição de desdobramento magnético hiperfino ou quadrupolar elétrico. Os dois programas usam mínimos quadrados com o método de Levenberg - Marquardt para o ajuste dos espectros.

Os espectros Mössbauer ^{57}Fe foram obtidos com fontes do $^{57}\text{Co/Rh}$ de 25 e 40 mCu e os espectros de ^{151}Eu com fontes de SmF_3 . As velocidades dos espectros foram calibradas utilizando como absorvedor uma folha de Fé - α , que apresenta um único sexteto de campo hiperfino de 33 Teslas à temperatura ambiente.

3.2.2 Determinação da espessura do absorvedor:

A otimização da espessura do absorvedor é importante, principalmente quando o isótopo Mössbauer está presente em baixa concentração na amostra ou o composto contém elementos que absorvem a radiação γ .

Gary J. Long [7], propõe um método para o cálculo aproximado do peso ideal do absorvedor. Além disso, apresenta uma extensa tabela com os coeficientes de absorção para os primeiros 94 elementos químicos e com a energia específica para cada uma das sete radiações γ , que são mais utilizadas na técnica de espectroscopia Mössbauer.

A espessura ideal do absorvedor Mössbauer, dada em gramas por centímetro quadrado (τ), conforme a aproximação, está dada entre dois valores, $\frac{2}{\mu_e}$ quando a

contagem do sistema é eficiente, $1/\mu_e$ para uma contagem pouco eficiente, onde μ_e é o coeficiente de absorção de massa eletrônica. Neste trabalho, foi utilizado o primeiro caso em que o "background" das componentes do sistema de medida é muito pequeno, sendo τ dado pela equação:

$$\tau = \frac{2}{\sum_i f_i \mu_{e,i}} \quad (3.1)$$

onde f_i representa a fração da massa do elemento i presente no absorvedor.

A Tabela 3.1 mostra os valores dos parâmetros da equação (3.1) para amostra de $\text{NdNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$. obtendo-se um valor $t = 0,02918 \frac{\text{g}}{\text{cm}^2}$.

Tabela 3.1: Parâmetros utilizados para o cálculo do peso do absorvedor Mössbauer da amostra $\text{NdNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$

	<i>PA * %</i>	<i>f_i</i>	<i>μ_{ei}(cm²/g)</i>	<i>f_i * μ_{e,i}</i>
Fe	0,55847	0,0022	64	0,1424
O	47,997	0,1913	2,2	0,42086
Ni	58,113	0,2316	75	17,3705
Nd	144,24	0,5748	88	50.5880
			$\sum f_i \mu_{e,i}$	68.5219

Para a amostra de $\text{EuNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$ a tabela 3.2, lista os valores calculados. Obtendo-se

$t = 0,02626 \frac{\text{g}}{\text{cm}^2}$ para este composto.

Tabela 3.2: Parâmetros utilizados para o cálculo do peso do absorvedor Mössbauer da amostra $\text{EuNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$ ^{57}Fe .

	<i>PA * %</i>	<i>f_i</i>	<i>μ_{ei}(cm²/g)</i>	<i>f_i * μ_{e,i}</i>
Fe	0,55847	0,0021	64	0,1381
O	47,997	0,1855	2,2	0,4083
Ni	58,113	0,2246	75	16,8520
Eu	151,96	0,5875	100	58.7554
			$\sum f_{i\mu_{e,i}}$	76.1539

Tabela 3.3: Parâmetros utilizados para o cálculo do peso do absorvedor Mössbauer da amostra $\text{EuNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$ ^{151}Eu .

	<i>PA * %</i>	<i>f_i</i>	<i>μ_{ei}(cm²/g)</i>	<i>f_i * μ_{e,i}</i>
Fe	0.55847	0.0021	22	0.0475
O	47.997	0.1855	0,74	0.1373
Ni	58.113	0.2246	26	5.8421
Eu	151.96	0.5875	35,8	21.0346
			$\sum f_{i\mu_{e,i}}$	27.0616

No caso do mesmo composto para uma fonte de Európio ^{151}Eu o $t=0.0739 \frac{\text{g}}{\text{cm}^2}$.

Este método foi aplicado para preparar os diferentes absorvedores para as medidas de espectroscopia Mössbauer. Calculando a área das porta-amostras obteve-se finalmente o peso para cada composto.

3.2.3. Sistema Displex “Ciclo fechado”:

Nas medidas para diferentes temperaturas usou-se o criostato de temperatura variável. É uma técnica a dedo frio e consiste de uma interface DMX-20, um compressor de hélio APD-Cryogenics HC-2, um sensor de temperatura de silício que fica perto da amostra e um controlador de temperatura da “*Scientific Instrumets Model*

9620-1". A faixa de temperatura neste sistema de trabalho é de 20K até 310 K, figura 3.2.

A interface DMX-20 é um sistema de baixa vibração para a refrigeração do dispex que trabalha em conjunto com o compressor de Hélio APD-Cryogenics HC-2, onde o intercâmbio de gás faz esfriar a amostra que fica na interface. Também contém uma janela de berílio, o sensor de temperatura e o aquecedor *heater*.

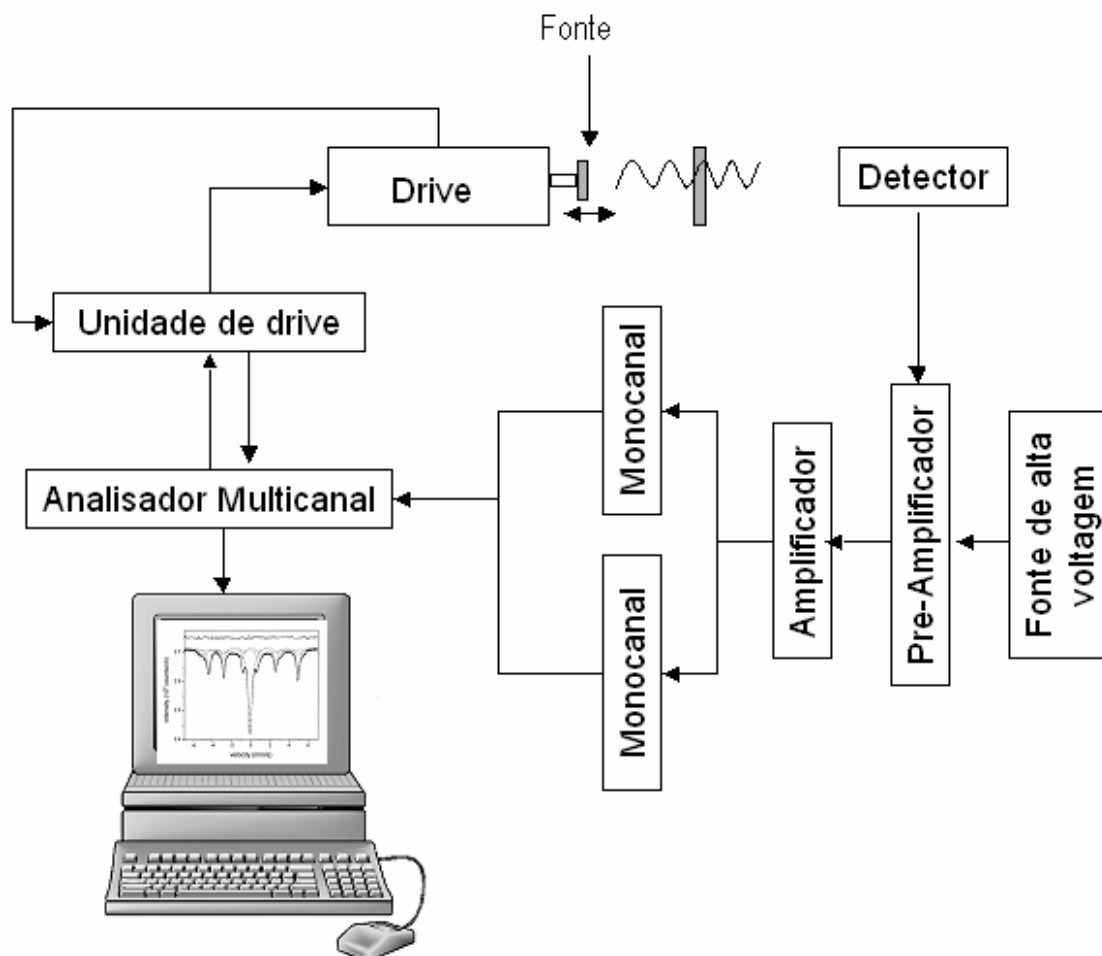


Figura 3.2: Disposição do sistema Displex utilizado na realização deste trabalho.

O controle de temperatura digital "*Scientific Instruments Model 9620-1*" é usado com o diodo de silício, com capacidade de 25 watt e controle PID.

Um ponto importante que deve ser considerado é que para este sistema, a fonte fica fora do criostato à temperatura ambiente.

3.2.4 Superconducting Magnet system:

O criostato *Superconducting Magnet system* possibilita o resfriamento da amostra até 1.5 K e gera um campo magnético de até 10 Teslas. Este criostato foi adquirido com apoio da Volkswagen Foundation da Alemanha.

Basicamente o *Superconducting Magnet system* consiste de duas unidades principais: um insert, contendo o suporte da amostra, unidade de drive, fonte radiativa, aquecedor, sensores, etc e um criostato contendo a bobina supercondutora Figura 3.3.

Para mais informações está descrita na ref [8,13].

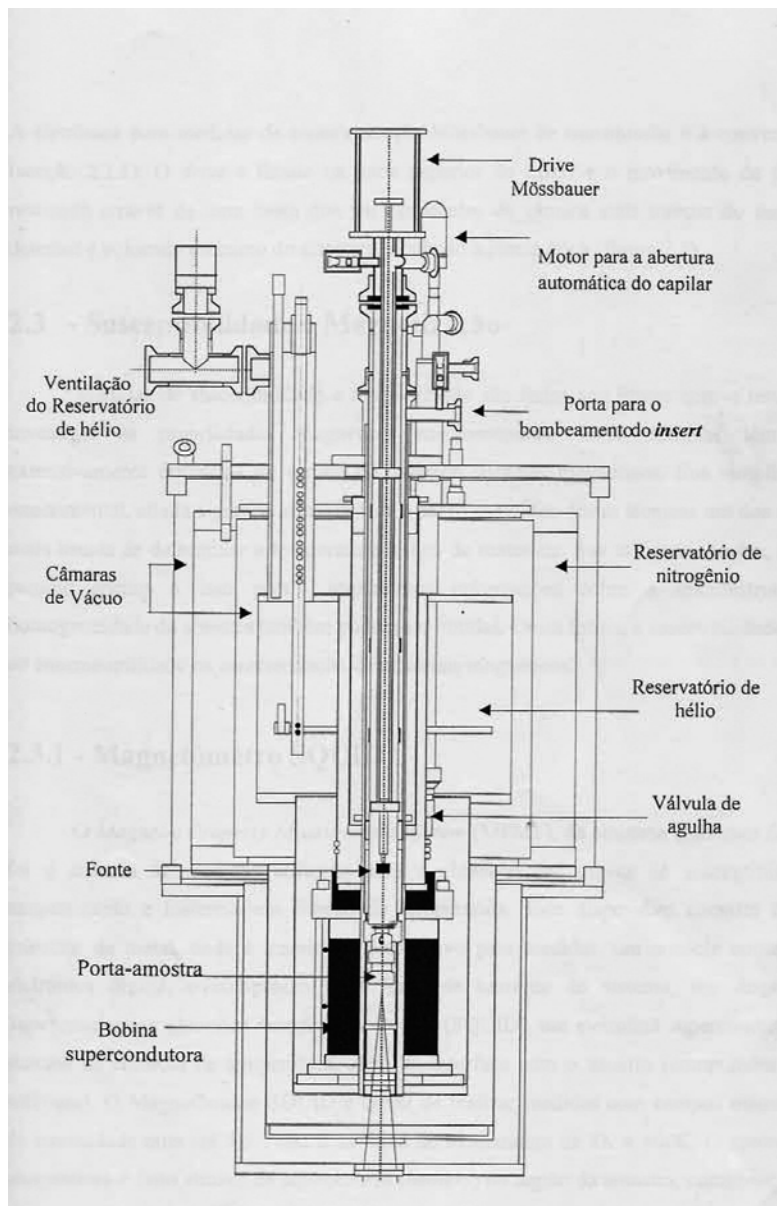


Figura 3.3: Criostato Oxford – Superconducting Magnet system[13].

3.3 Efeito Mössbauer com varredura a velocidade constante (Mössbauer thermal scans - MTS)

A espectroscopia Mössbauer com velocidade constante é um método alternativo de obtenção de dados tendo em conta a evolução do campo magnético hiperfino com a temperatura, onde o campo magnético hiperfino é uma função quase contínua da temperatura.

Experimentos de MTS são usados para obter temperaturas de ordenamento magnético, usando uma velocidade Doppler (V) fixa, para a qual a absorção é máxima e isso acontece num estado paramagnético [9]. Devemos salientar que estas medidas precisam de pouco tempo em comparação com a espectroscopia Mössbauer convencional.

Neste trabalho nós usamos uma velocidade máxima \approx zero, na qual temos uma maior absorção (singleto com deslocamento isomérico perto de zero).

3.3.1 Princípio do funcionamento:

O experimento consiste em estudar a evolução de um pico em função da temperatura. Por exemplo, uma amostra magnética (sexteto) colapsa para uma fase paramagnética (singleto), com um aumento da absorção o qual será detectado pelo decréscimo na taxa de contagens no canal de velocidade escolhida.

A temperatura de transição magnética pode ser facilmente determinada ao construir a curva do número de contagens contra a temperatura [10, 11].

A medida envolve duas unidades disponíveis no Laboratório de Espectroscopia Mössbauer: a unidade geradora de onda retangular para o *driver* Mössbauer (MVC) e uma placa contadora, feita por Alejandro Veiga[12].

Placa MVC, saída analógica, controla o movimento do driver na forma de uma onda retangular (analógica), para a velocidade do driver. Saída lógica (gate), indica a posição onde a velocidade é constante.

Placa contadora, fica no CPU, no slot ISA, tem duas entradas: contagem, gate e uma saída AND.

Contagem, entrada dos pulsos lógicos provenientes do single channel (monocanal).

Gate, entrada lógica proveniente da placa MVC, a placa conta os pulsos quando o Gate está no Up.

O programa utilizado para obter as contas foi MVC1S2.EXE, feito em linguagem "C" e que guarda os dados no arquivo "polo.dat". O programa não funciona em sistemas operacionais Windows 98 ou superior, devido às interrupções produzidas por estes. Funciona somente em "DOS". A figura 3.4 mostra o esquema e montagem do MTS.

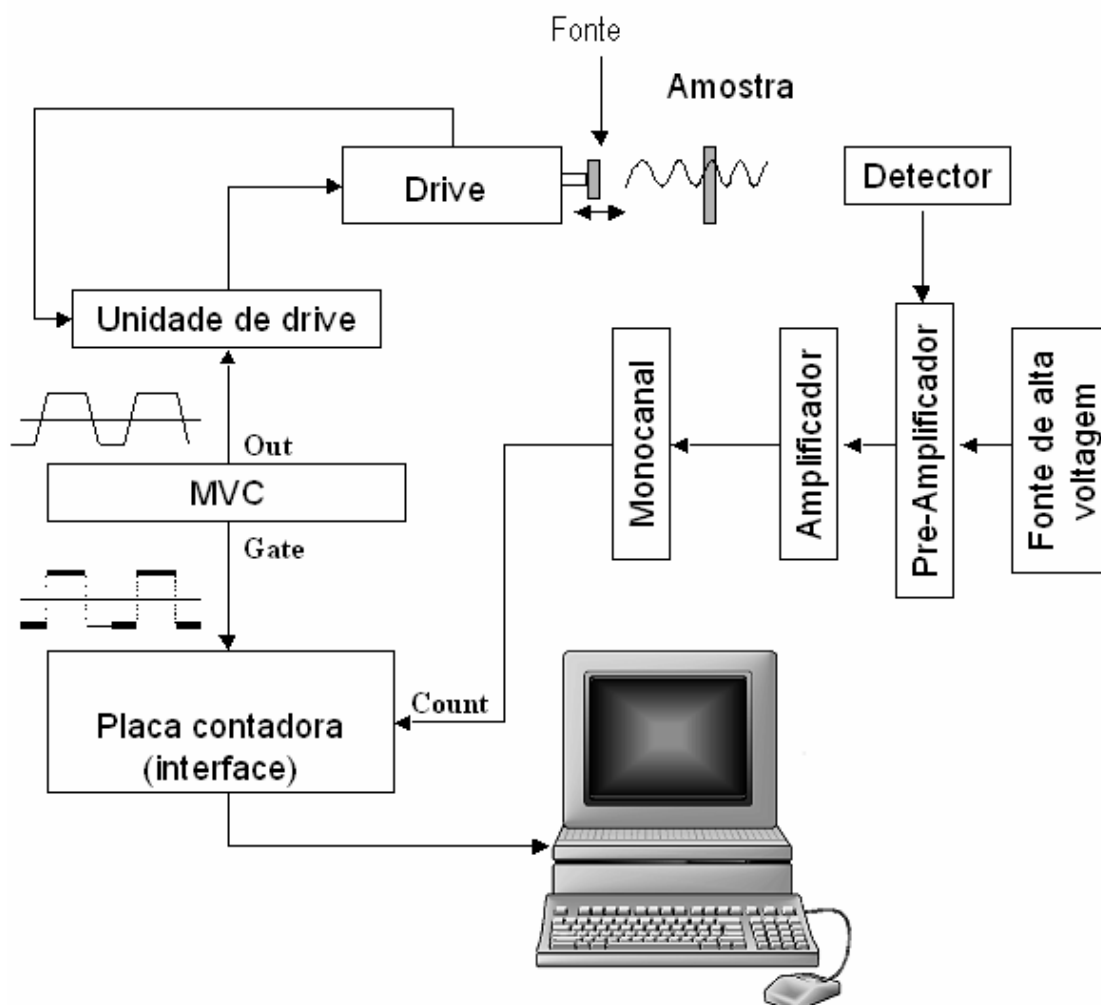


Figura 3.4: Disposição do espectrômetro Mössbauer para velocidade constante ou MTS.

3.4 Magnetização:

O sistema de medidas utilizado para a obtenção das curvas de susceptibilidade é o sistema *Magnetic Property Measurement system* (MPMS) da empresa Quantum Design. Este dispositivo consiste de um criostato de metal, onde se insere o dispositivo para medidas, um console contendo a eletrônica digital, um compressor, uma fonte de corrente do sistema, um dispositivo *Superconducting Quantum Interference Device* (SQUID), um eletroímã supercondutor e o sistema de controle de temperatura, além da interface com o usuário (computador PC e Software). O Magnetômetro SQUID é capaz de realizar medidas com campos magnéticos de intensidade de até 5,5 T e temperaturas que variem entre 2 e 400 K. O controle de temperatura é obtido, através de aquecedores (*heaters*) na região da amostra, combinado com o controle de fluxo de hélio no interior da região da amostra. O eletroímã é alimentado por uma fonte de corrente externa e trabalha em um regime de correntes confinadas, proporcionando maior estabilidade e baixo ruído de campo nas medidas. Devido às características da bobina supercondutora, isto é possível com um consumo mínimo de energia interior do eletroímã supercondutor, proporcionando maior estabilidade e baixo ruído de campo nas medidas.

O funcionamento deste magnetômetro é baseado nas propriedades físicas de uma junção *Josephson*. O comportamento eletrodinâmico destas junções é explicado pelo modelo de Landau. A junção Josephson consiste de duas camadas de materiais supercondutores separadas por uma camada de isolante elétrico, que atua como barreira para fluxo de elétrons. Se a espessura da camada isolante não for muito grossa, então não é possível sobrepôr as funções de onda dos pares de Cooper entre as duas camadas supercondutoras, permitindo o tunelamento dos elétrons, através da barreira isolante. A máxima corrente (I_C) a circular através da junção é igual à corrente crítica, que depende do tamanho da junção, do material supercondutor e da temperatura. De maneira simplificada um SQUID consiste de duas junções Josephson conectadas em paralelo, formando um anel supercondutor.

Aplicando uma corrente I ao SQUID, está dividida em duas correntes I_1 e I_2 , que passam através de cada uma das duas junções. Cada corrente possui uma fase diferente, e ao aplicar campo magnético ao anel, o fluxo magnético dentro dele é alterado. Especificamente, o campo aplicado modifica a diferença de fase entre as correntes nas duas junções. Na prática, o que se mede é a voltagem do SQUID (V_{ab}) entre os terminais das duas junções Josephson, que depende do campo magnético externo.

3.5 Raios-x:

O método de difratometria de raios-x é o mais indicado para determinar a estrutura cristalina destes materiais policristalinos.

As medidas de difração de raios-x são utilizadas para identificar as fases cristalográficas presentes nas amostras. As medidas foram realizadas por um difratômetro de raios-x modelo D5000 da Siemens, usando a radiação $K\alpha$ de um alvo de Cu ($\lambda = 1,5406$). O ângulo 2θ entre o feixe de raios-x incidente e o detector foi varrido de 10 a 100° com uma resolução de $0,02^\circ$ e tempo de aquisição de 2s por ponto.

A identificação das fases foi realizada, através do refinamento chamado "Método de Rietveld", usando o programa FULLPRO.

3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura e a Espectroscopia por dispersão de energia

A Morfologia dos grãos foi analisada com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura, localizado no Laboratório da COPPE – UFRJ, que realiza estudos de caracterização microestrutural, de microanálise quantitativa composicional e de difração de elétrons. O Laboratório dispõe de um microscópio de varredura Zeiss DSM 940 dotado de um detetor EDX Link e um sistema automático de análise de imagens Kontron. Além disto, conta com um microscópio de transmissão e varredura Jeol 2000 FX operando a 200 KV, com um sistema EDX Noran e um módulo, para a realização de mapeamento composicional.

A MEV é uma técnica importante para o estudo de superfície, e o princípio de funcionamento é bem conhecido, e está descrito na ref. 14.

O EDS consiste em fazer incidir na região da amostra a ser analisada um feixe de elétrons de alta energia que remove elétrons das camadas internas (K ou L) dos átomos. Elétrons de orbitais superiores preenchem os vazios com a emissão de Raios-X, com comprimento de onda característico de número atômico envolvido.

Referência:

- [1] J. A. Alonso, and M. J. Martinez-Lope and I. Rasines, *J. Solid State Chem.* **120**, 170 (1995).
- [2] J. A. Alonso, and M. J. Martinez-Lope, and Maria T. Casais, and Miguel A. G. Aranda and Maria T. Fernandez- Diaz, *J. Am. Soc.* **121**, 4754 (1999).
- [3] Seung- Joo Kim and Gerard Demazeau, *Phys. Rev. B* **66**, 14427 (2002).
- [4] R. L. Mössbauer, *Z. Physik.* **151**, 124 (1958).
- [5] J. Lindén, and M. Lippmaa, and J. Miettinen, and I. Tittonen, and T. Katila, and A. Kareiva, and M. Karppinen, and L. Niinistö, and J. Valo and M. Leskelä, *Phys. Rev. B* **50** 4154 (1994).
- [6] J. Lindén, and M. Lippmaa, and J. Miettinen, and I. Tittonen, and T. Katila, and M. Karppinen and L. Niinistö, *Phys. Rev. B* **50**, 16040 (1994).
- [7] Gary J. Long, and T. E. Cranshaw and G. Longworth, *Mössbauer Effect Reference and Data Journal* **6**, 42 (1983).
- [8] Dalber Rubém Sanchez Candela, CBPF, Tese de doutorado Setembro 1998.
- [9] P. Mendoza, and G. Pasquevich, and F. H. Sanchez, and N. Martinez and A. Veiga, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 298 (2002).
- [10] U. Gonser, and C. J. Meecham, and A. H. Muir and H. Wiedersich, *J. Appl. Phys.* **34**, 2373 (1963).
- [11] H. J. Wagner and U. Gonser, *J. Magn. Mater.* **31**, 1343 (1983).
- [12] A. Veiga, and N. Martinez, and M. Mayosky, and E. Sinelli, and P. Mendoza, and G. Pasquevich and F. H. Sanchez, *Rev. Sci. Instrum.* **73**, 3579 (2002).
- [13] Mariella Alzamora, CBPF, Tese de Mestrado Setembro 2003.
- [14] J.D. Verhoeven, *Fundamentals of Physical Metallurgy*, Ed.: John Wiley & Sons, New York (1975).

Capítulo 4

RESULTADOS

Neste capítulo apresentaremos os resultados obtidos para as amostras de $\text{EuNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$ e $\text{NdNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$ obtidos para diferentes técnicas de caracterização.

A caracterização estrutural dos compostos foi feita, através de medidas de difração de raios-X à temperatura ambiente (TA). A caracterização morfológica dos compostos foi feita, através de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Medidas adicionais de espectroscopia de energia de dispersão (EDS) também foram realizadas.

Para estudar as propriedades magnéticas e eletrônicas dos compostos, tais como ordenamento magnético, ordenamento orbital e/ou ordenamento de carga, estudos de espectroscopia Mössbauer (EM) do ^{57}Fe e ^{151}Eu foram feitos em função da temperatura (desde 4,2K até 300K). Para uma melhor definição dos espectros, medidas Mössbauer a diferentes velocidades foram necessários. Medidas de EM com campo magnético externo aplicado de $B_{\text{ext}} = 1, 4, \text{ e } 7$ Teslas à 4,2 K também foram realizadas. Todos os valores de deslocamento isomérico no presente trabalho foram determinados em relação ao Fe metálico.

A caracterização magnética macroscópica foi feita, através de medidas de magnetização DC em função da temperatura e com diferentes campos aplicados nas amostras em pó.

4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e EDS.

Nas Figuras 4.1 e 4.2 são mostradas as medidas de MEV para as amostras de $\text{EuNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$ e $\text{NdNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$, respectivamente. Nelas pode-se observar regiões com porosidades e diferentes entornos, típicos de amostras policristalinas.

Medidas de EDS (Figuras 4.1 e 4.2) em diferentes regiões da amostra mostraram basicamente o mesmo padrão de composição, indicando assim compostos homogêneos.

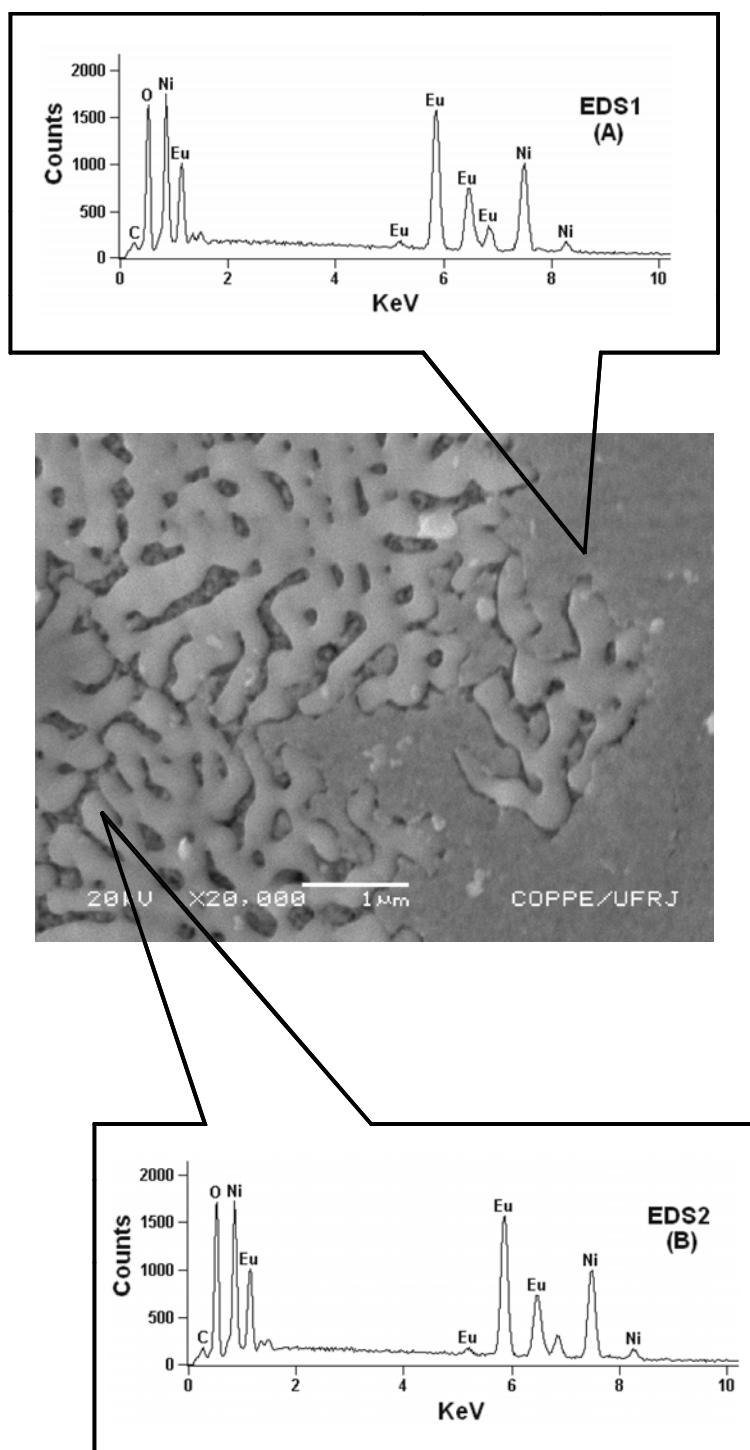


Figura 4.1. Micrografia obtida com o microscópio eletrônico de varredura para o composto $\text{EuNi}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$. Também são mostrados espectros EDS em duas regiões diferentes da amostra.

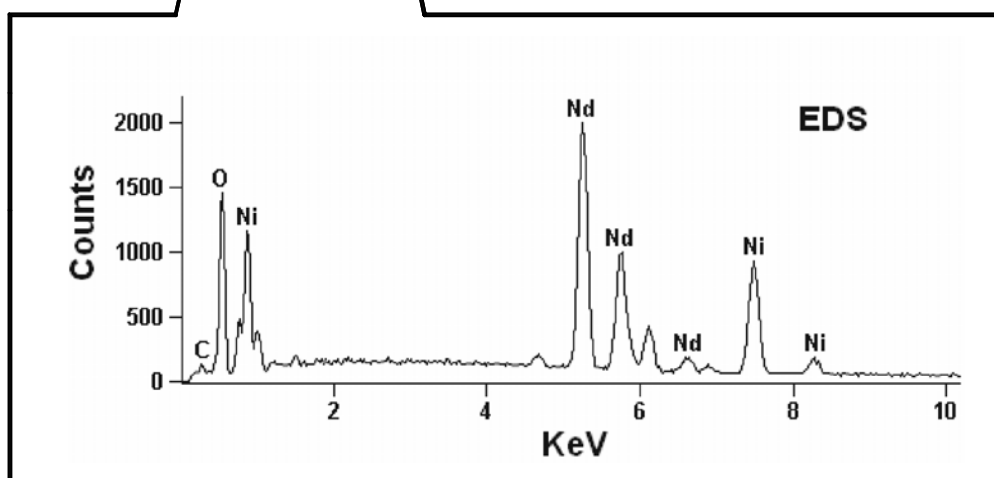
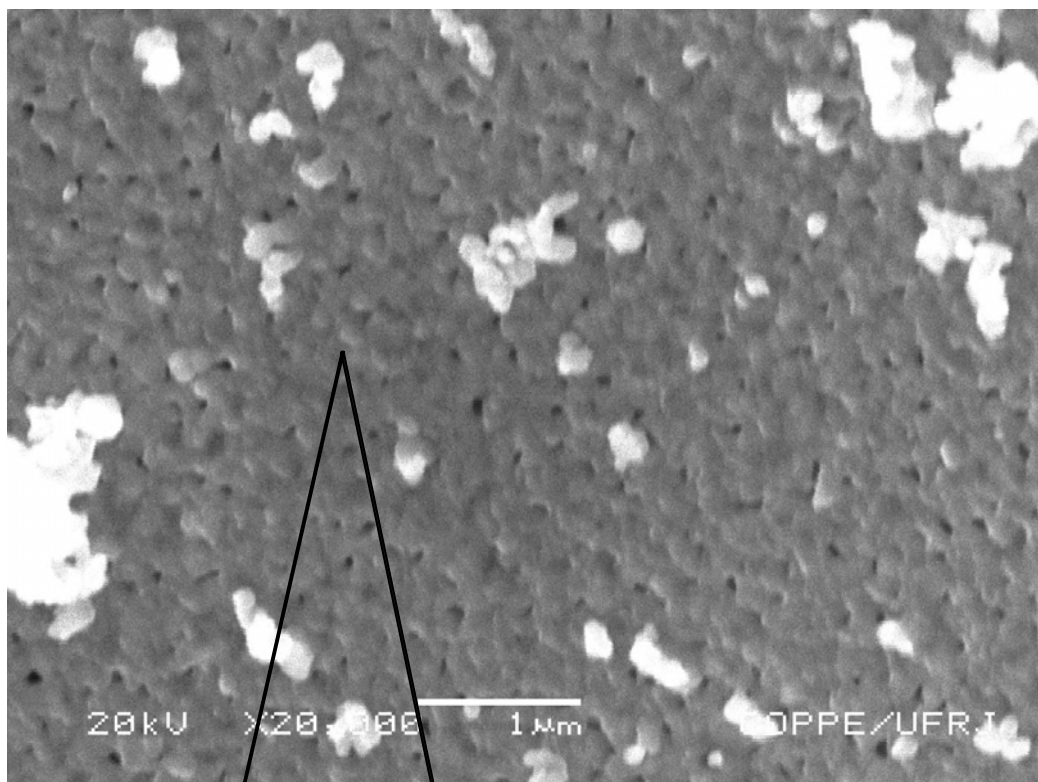


Figura 4.2. Micrografia obtida com o microscópio eletrônico de varredura para o composto $\text{NdNi}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$. Um espectro de EDS também é mostrado.

4.2 Estrutura cristalina à temperatura ambiente:

Os compostos puros NdNiO_3 e EuNiO_3 possuem estrutura ortorrômbica tipo GdFeO_3 com grupo espacial $Pbnm$ a TA [1,2,3,4], típico de perovskitas com distorção ortorrômbica [2].

4.2.1 Difração de raios-X do $\text{NdNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$

O refinamento pelo método de Rietveld [5], realizado nos dados de raios-X para o $\text{NdNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$ (Figura 4.3), confirmaram a estrutura cristalina ortorrômbica com grupo espacial $Pbnm$ (D_{16}^h). O difratograma dos raios-X foi completamente ajustado com uma única fase (NdNiO_3) indicando assim a ausência de fases espúrias. Estes resultados indicam também que a dopagem com Fe (1%) não perturba a estrutura do composto.

Esta análise permitiu a construção da Tabela 4.1 para os parâmetros de rede do $\text{NdNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$, cujos valores estão em boa concordância com aqueles obtidos por J. L. García Muñoz [1] para o composto puro NdNiO_3 .

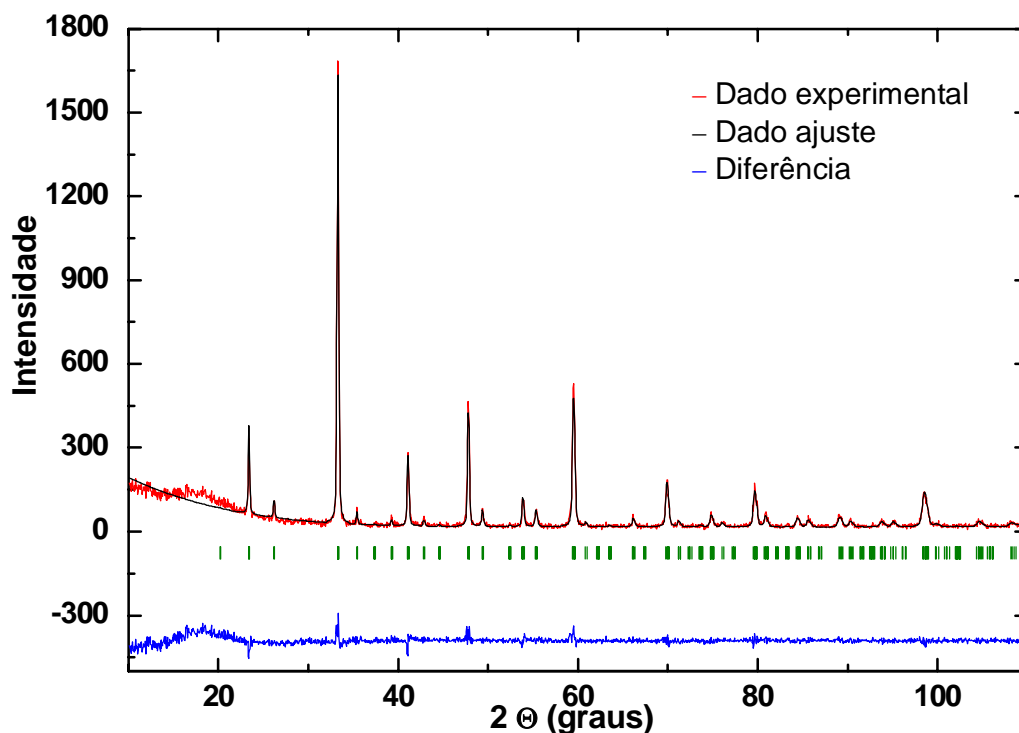


Figura 4.3. Padrão de difração de raios-x do $\text{NdNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$ à temperatura ambiente. As linhas em vermelho representam os dados experimentais, enquanto a linha contínua em preto corresponde ao ajuste realizado pelo método de Rietveld. Ainda, a linha contínua em azul representa a diferença entre os dados experimentais e calculados.

Tabela 4.1. Parâmetros de rede cristalina do $\text{NdNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$

T(K)	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å ³)
300	5.3874(1)	5.3743(1)	7.6015(2)	333(2)

Trabalhos relacionados com as séries $\text{NdNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ [6] e $\text{NdNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ [7] mostraram que o parâmetro de rede aumenta com a concentração de x. No nosso caso a substituição de 1% dos átomos de Ni por Fe não provoca nenhuma mudança estrutural no composto.

4.2.2 Difração de raios-X do $\text{EuNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$

O refinamento Rietveld [5] dos dados de raios-x do $\text{EuNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$ confirmou sua estrutura ortorrômbica com o grupo espacial $Pbnm$ (D_{16}^h). Esta análise mostrou também a presença de pequenas fases espúrias (< 10%) de Eu_2O_3 e NiO (Figura 4.4). Estas fases espúrias parecem ser inerentes ao método de preparação do composto, posto que elas são quase sempre encontradas no estudo de perovskitas de EuNiO_3 [8]. Devemos salientar aqui que estas fases espúrias não serão detectadas por EM do ^{57}Fe (elas não contém Fe). Em princípio, o Eu_2O_3 deveria ser detectado por EM do ^{151}Eu , porém, como veremos mais na frente, sendo o Eu_2O_3 uma pequena fração do composto total, é difícil sua identificação num espectro Mössbauer de ^{151}Eu . A Tabela 4.2 mostra os parâmetros de rede do $\text{EuNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$, valores que, quando comparados com os do composto puro EuNiO_3 [9], são iguais dentro do erro experimental. Assim, neste caso, como para o caso do Nd, a substituição de 1% dos átomos de Ni por Fe também não produz nenhuma alteração estrutural no composto.

Tabela 4.2. Parâmetros de rede cristalina do $\text{EuNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$.

T(K)	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å ³)
300	5.2926(1)	5.4569(1)	7.5335(2)	217.57(1)

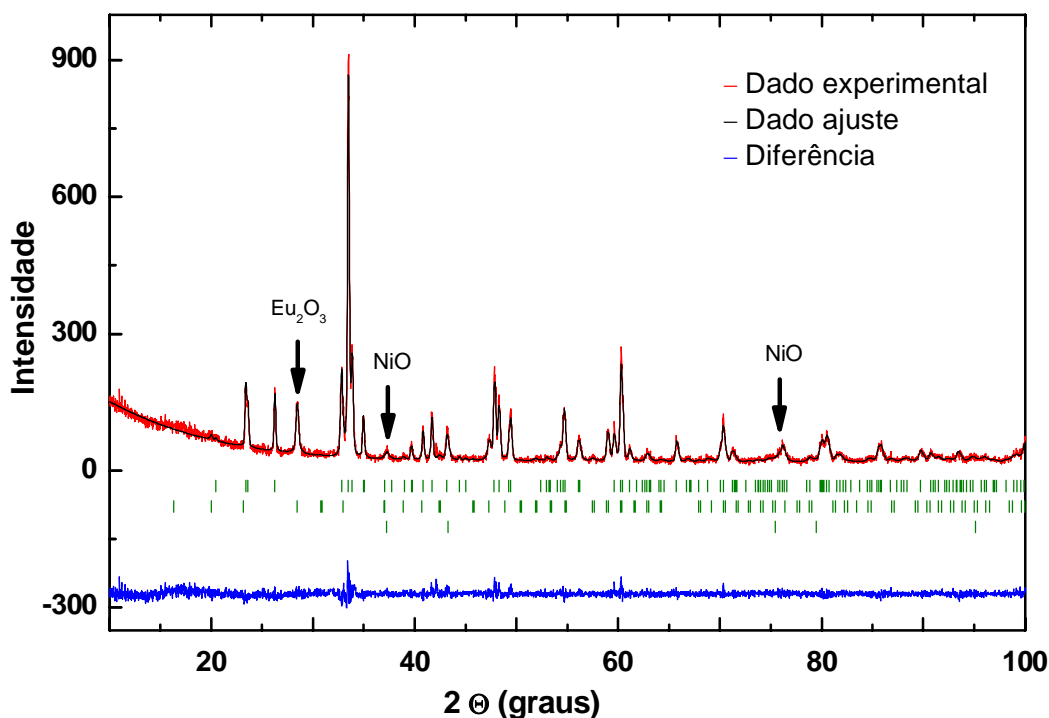


Fig 4.4. Padrão de difração de raios-x do $\text{EuNi}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ à temperatura ambiente, enquanto a linha contínua em preto corresponde ao ajuste realizado pelo método de Rietveld. Ainda, a linha contínua em azul representa a diferença entre os dados experimentais e calculados.

4.3 Espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe

Com o objetivo de estudar as propriedades magnéticas e elétricas do $\text{NdNi}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ e do $\text{EuNi}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$, foi realizada uma série de medidas Mössbauer de ^{57}Fe em função da temperatura num ciclo completo, quer dizer, esfriando o sistema desde 300K até 4,2K seguido de um aquecimento até 250 K. Os resultados do processo de esfriamento serão apresentados na primeira parte da subseção 4.3.1, enquanto que os resultados do processo de aquecimento serão apresentados na parte final da mesma subseção. As medidas foram feitas no sistema “Superconducting Magnet system” (ver capítulo 3, seção 3.2.4). O espectro à temperatura ambiente mostra uma linha única (singlete), enquanto que o espectro à 4,2 K mostra uma superposição de dois sextetos magnéticos alargados (Figs. 4.5 e 4.8). Os espectros à temperatura intermediária mostram uma combinação de um singlete alargado e um sexteto, refletindo um comportamento magnético dinâmico e estático, respectivamente. No processo de esfriamento, abaixo de $T_N \approx 130$ K uma fração do espectro Mössbauer se desdobra magneticamente, indicando o estabelecimento de um ordenamento antiferromagnético. Para a análise destes

espectros, levando em conta sua complexidade, dois modelos de ajuste foram considerados. Estes modelos serão descritos a seguir e discutidos no capítulo 5:

4.3.1 Primeiro modelo de ajuste

4.3.1.1 Composto $\text{NdNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$

Inicialmente mostraremos os resultados obtidos no processo de resfriamento. O primeiro modelo de ajuste considera que, acima de temperatura de Néel (T_N), só um dubleto correspondente (em aproximação) ao Fe^{3+} está presente. Abaixo de T_N este dubleto se divide em dois subespectros, um subespectro magnético correspondente ao sítio que vamos chamar de Fe(II) e um singleto alargado correspondente ao sítio Fe(I). Devemos adiantar que o singleto alargado corresponde a um processo de relaxação (comportamento magnético dinâmico).

Todos os espectros na faixa de 280K e 135K (Figura 4.5) são ajustados com um dubleto quadrupolar simétrico com $\Delta E_Q \leq 0,08 \text{ mm/s}$ (tabela 4.3), mostrando assim um *estado paramagnético* nesta faixa de temperatura. Estes pequenos valores de ΔE_Q podem refletir uma alta simetria dos primeiros vizinhos entorno do átomo de Fe [10]. Os valores de deslocamento isomérico obtidos $\delta_{is} \leq 0,22 \text{ mm/s}$ (tabela 4.3), correspondem ao cátion Fe^{3+} de alto spin ($S=5/2$). Considerando estes parâmetros hiperfinos, podemos assumir que o Fe^{3+} ($S=5/2$) está localizado no centro de um octaedro quase simétrico formado por oxigênios.

Na Tabela 4.3 são mostrados os parâmetros hiperfinos Mössbauer resultantes do ajuste dos espectros obtidos acima de $T_N \sim 132 \text{ K}$: deslocamento isomérico (δ_{is}), desdobramento quadrupolar ΔE_Q e largura de linha (Γ).

Da tabela 4.3 podemos ver que a largura de linha Γ se mantém quase constante até $\sim 132 \text{ K}$, porém abaixo desta temperatura sofre um pequeno aumento e pode-se observar uma pequena inclinação nos extremos da linha de base do espectro a 135 K (seta vermelha, figura 4.5), devido ao aparecimento de um sítio magnético. Isto levou-nos a tomar espectros com velocidades maiores para definir completamente o subespectro magnético a temperaturas mais baixas.

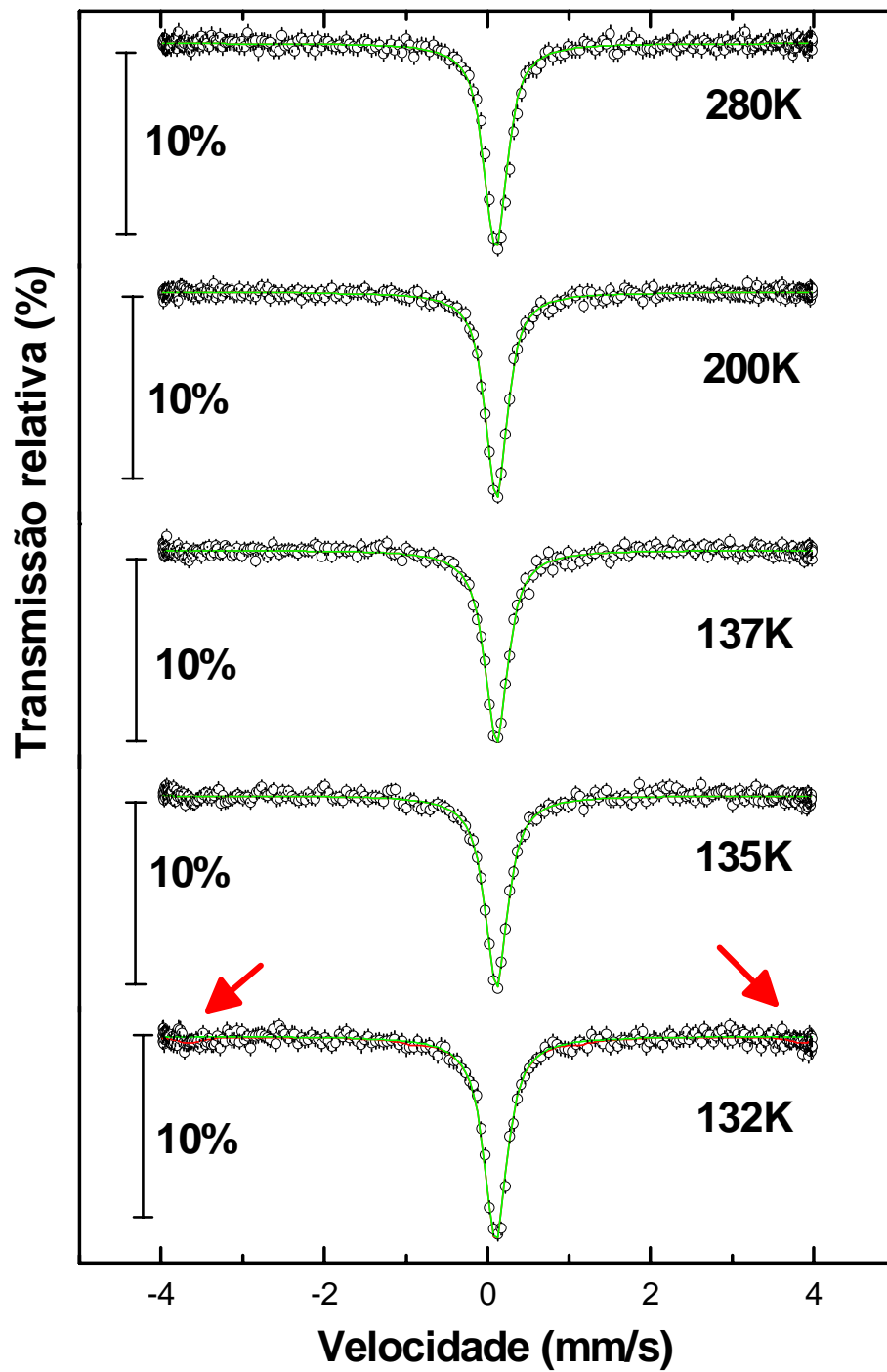


Figura 4.5. Espectros Mössbauer correspondentes ao $\text{NdNi}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ para $T > T_N$. Observa-se uma pequena inclinação nos extremos da linha base do espectro de 135K (seta vermelha).

Tabela 4.3. Parâmetros hiperfinos Mössbauer correspondentes à amostra de NdNi_{0,99}Fe_{0,01}O₃ para diferentes temperaturas T > T_N (processo de resfriamento).

T(K)	Γ (mm/s)*	δ_{is} (mm/s)*	ΔE_Q (mm/s)*
300	0,3	0,214	0,086
280	0,3	0,214	0,086
250	0,3	0,219	0,085
230	0,29	0,22	0,07
210	0,29	0,224	0,076
200	0,29	0,224	0,07
180	0,28	0,226	0,072
165	0,29	0,229	0,072
160	0,29	0,229	0,087
150	0,31	0,23	0,075
140	0,31	0,23	0,075
137	0,31	0,224	0,03
135	0,33	0,224	0,03

* O erro para os valores de δ_{is} é $\pm 0,02$ mm/s, para $\Delta E_Q \pm 0,01$ mm/s e para $\Gamma \pm 0,08$ mm/s

A Figura 4.6 mostra a variação dos deslocamentos isoméricos com a temperatura. Observa-se um ligeiro incremento com a diminuição da temperatura, que pode ser atribuído a dois efeitos: i) deslocamento Doppler de segunda ordem δ_{SOD} , relacionado à vibração térmica dos átomos ressonantes na fonte e no absorvedor, ii) o deslocamento isomérico δ_{EL} relacionado com a densidade dos elétrons s no núcleo de ⁵⁷Fe [11]:

$$\delta = \delta_{SOD} + \delta_{EL}$$

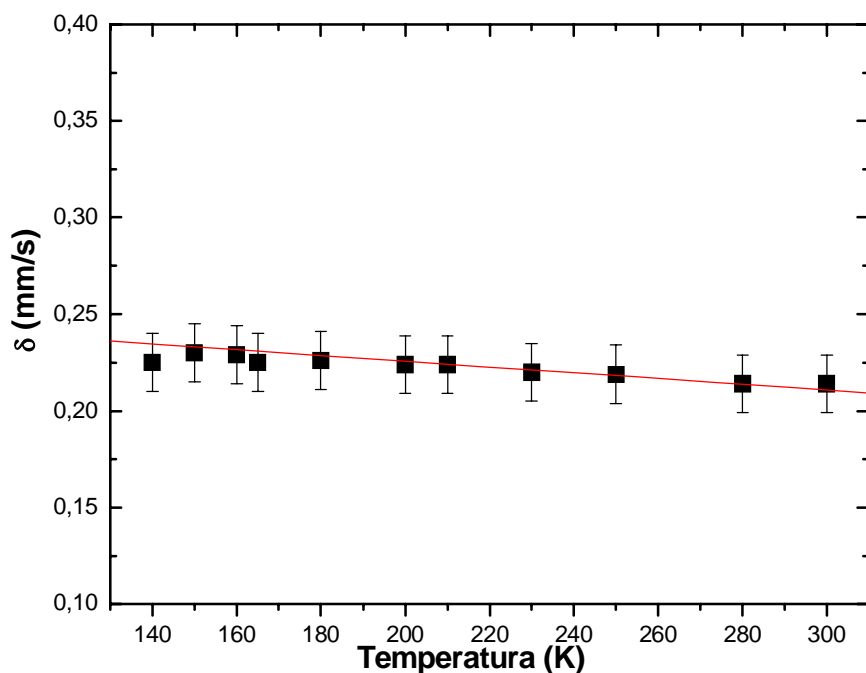


Figura 4.6. Deslocamento isomérico do ^{57}Fe em função da temperatura para o $\text{NdNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$, a linha contínua representa um ajuste linear descrito no texto.

A variação do deslocamento isomérico com a temperatura na faixa de $140\text{K} \leq T \leq 300\text{K}$ foi ajustada com uma função linear (linha sólida da Fig 4.6) e obteve-se $\frac{\partial\delta}{\partial T} = -1,062 * 10^{-4} \text{ mm/sK}$. Este valor é comparado com os obtidos para a família de ortoferritas AFeO_3 com $\frac{\partial\delta}{\partial T} = -4,2 * 10^{-4} \text{ mm/sK}$ [12]. Esta diferença pode ser atribuída às diferentes condições de medida em ambos os experimentos. No caso das ortoferritas a fonte fica à temperatura ambiente durante todo o experimento [12], enquanto que em nossos experimentos a fonte sempre está à mesma temperatura que a amostra.

Abaixo de 132 K os espectros Mössbauer são muito mais complexos (Fig. 4.7 e 4.8), mostrando dois sítios magnéticos, um dinâmico e um estático. Para levar em conta estes dois processos, os espectros foram ajustados com dois subespectros: um sexteto correspondente ao estado magnético estático [Fe(II)] e uma envolvente (de seis linhas) correspondente a uma distribuição de campos hiperfínos [Fe(I)] que simula um estado magnético dinâmico (relaxação).

Devemos salientar aqui, que a relaxação apresentada nos sítios Fe(I) muda de um singlete para um sexteto alargado, cujo ajuste depende de como é ajustado o sítio Fe(II). Quer dizer, para ajustar o sítio Fe(I) foi necessário fixar os parâmetros de ajuste correspondente ao sítio Fe(II).

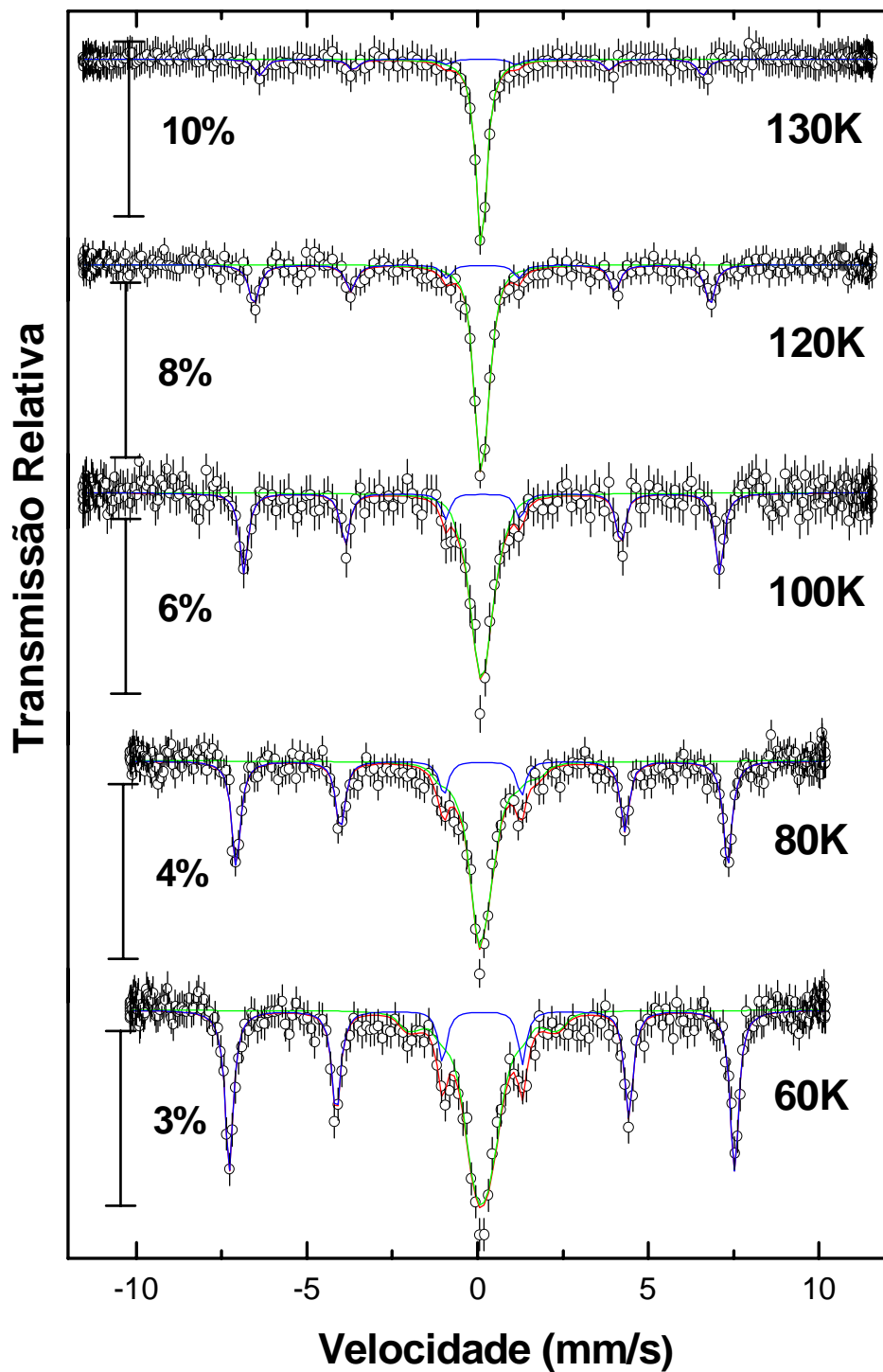


Figura 4.7. Espectros Mössbauer $\text{NdNi}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ para $60 \text{ K} < T < 130$ durante o processo de resfriamento. O sexteto (linha azul) corresponde ao sítio magnético estático Fe(II). O singlete alargado (linha verde) corresponde ao sítio magnético dinâmico Fe(I). O ajuste do espectro (linha vermelha) é a soma dos dois subspectros anteriores.

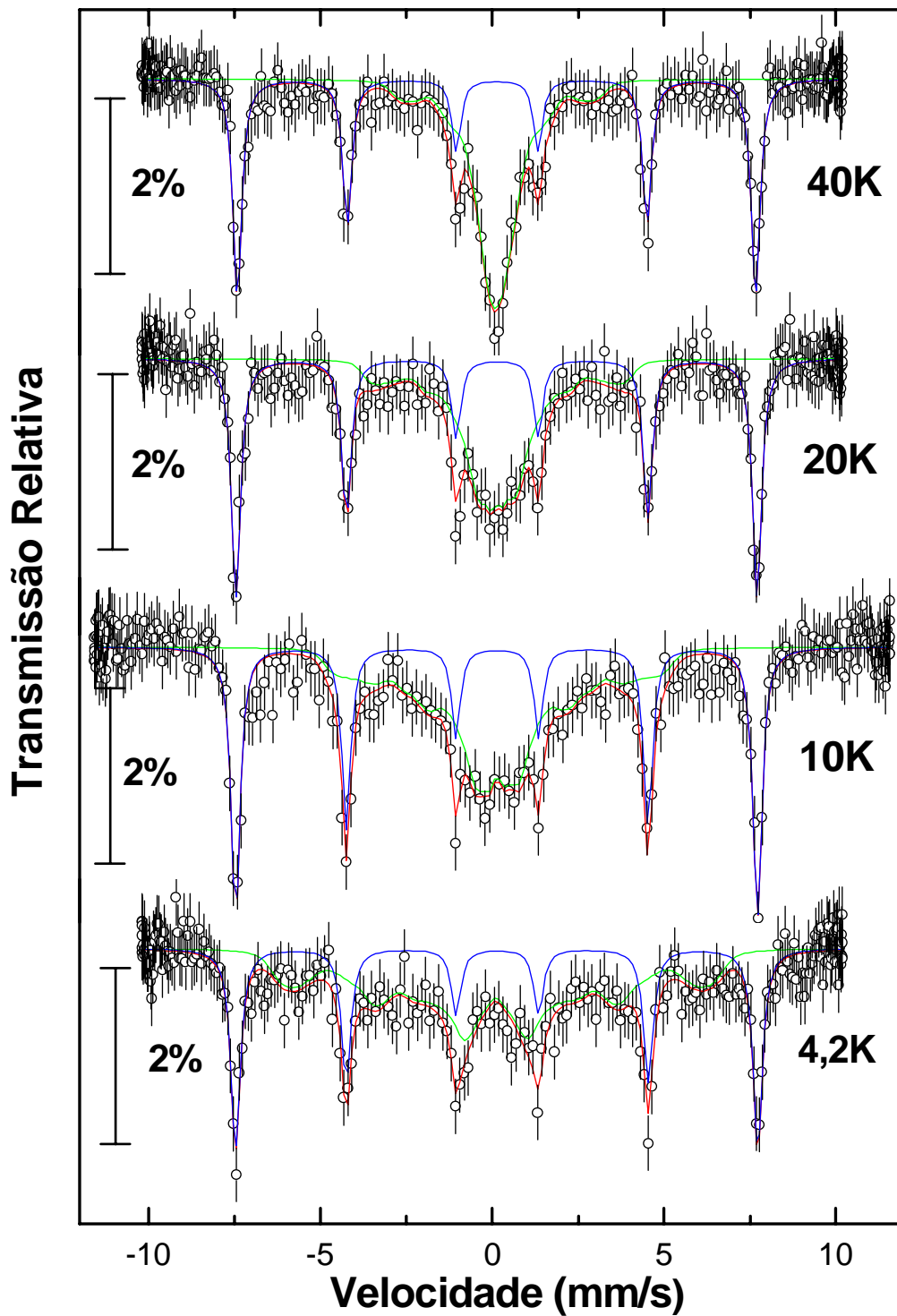


Figura 4.8. Espectros Mössbauer $\text{NdNi}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ para $4,2 \text{ K} < T < 40 \text{ K}$ durante o processo de resfriamento. O sexteto (linha azul) corresponde ao sítio magnético estático Fe(II). O sexteto alargado (linha verde) corresponde ao sítio magnético dinâmico Fe(I). O ajuste do espectro (linha vermelha) é a soma dos dois subspectros anteriores.

Na tabela 4.4 são listados os parâmetros hiperfinos correspondentes ao sítio magnético dinâmico Fe(I), obtidos através do ajuste dos espectros apresentados nas figuras 4.7 e 4.8. Pode-se notar um aumento lento e gradual do campo magnético hiperfino médio $\langle B_{hf} \rangle$ com a diminuição da temperatura até ~ 10 K. Abaixo de 10 K há um aumento rápido do $\langle B_{hf} \rangle$, alcançando um valor de $\sim 36,97$ T a 4,2 K. A área relativa correspondente decresce gradualmente desde 84 % a 132K até 39% a 4,2K. Para o ajuste deste sítio a largura de linha Γ foi fixada em torno de 0.35 mm/s.

Tabela 4.4. Parâmetros hiperfinos do sítio magnético dinâmico Fe(I) obtido do ajuste dos espectros mostrados nas figuras 4.7 e 4.8 ($T < T_N$), para a amostra NdNi_{0,99}Fe_{0,01}O₃.

T(K)	Γ (mm/s) *	δ (mm/s) *	ΔE_Q (mm/s) *	$\langle B_{hf}(T) \rangle$ *	AREA (%)
132	0,34	0,214	0	-	84
130	0,37	0,227	0	-	76
120	0,35	0,235	0,03	0,69	64
100	0,35	0,24	0,02	1,17	57
80	0,35	0,237	0,03	1,47	50
60	0,35	0,246	0,03	2,42	51
40	0,35	0,249	0,03	2,1	51
20	0,35	0,252	0,03	4,02	50
10	0,35	0,25	0,02	5,32	55
4,2	0,35	0,25	0,02	36,97	39

* O erro para os valores de δ_{is} é $\pm 0,02$ mm/s, para ΔE_Q $\pm 0,01$ mm/s, para B_{hf} $\pm 0,05$ T e para Γ $\pm 0,04$ mm/s

Em princípio, este espectro não resolvido, observado a baixas temperaturas, pode ser ajustado como um espectro alargado por uma distribuição de campos hiperfinos. Esta interpretação multi-paramétrica, porém, leva a resultados altamente

ambíguos devido a uma falta de estrutura nos espectros. No segundo modelo (subseção 4.3.2) uma análise diferente considerando campos magnéticos hiperfinos flutuantes para o sítio Fe(I) será realizada.

Os parâmetros hiperfinos obtidos para o sítio magnético Fe(II) são apresentados na tabela 4.5, revelando que a largura de linha se mantém quase constante, e os deslocamentos isoméricos correspondentes aos cátions Fe^{3+} de alto spin mostram um pequeno incremento (Figura 4.9). À baixas temperaturas os desdobramentos quadrupolares têm valores próximos de zero, porém uma mudança apreciável é observada abaixo de 132 K (Figura 4.10). Esta mudança no desdobramento quadrupolar pode estar relacionada com a mudança na simetria da célula e com o ordenamento magnético estabelecido no composto abaixo de 132 K.

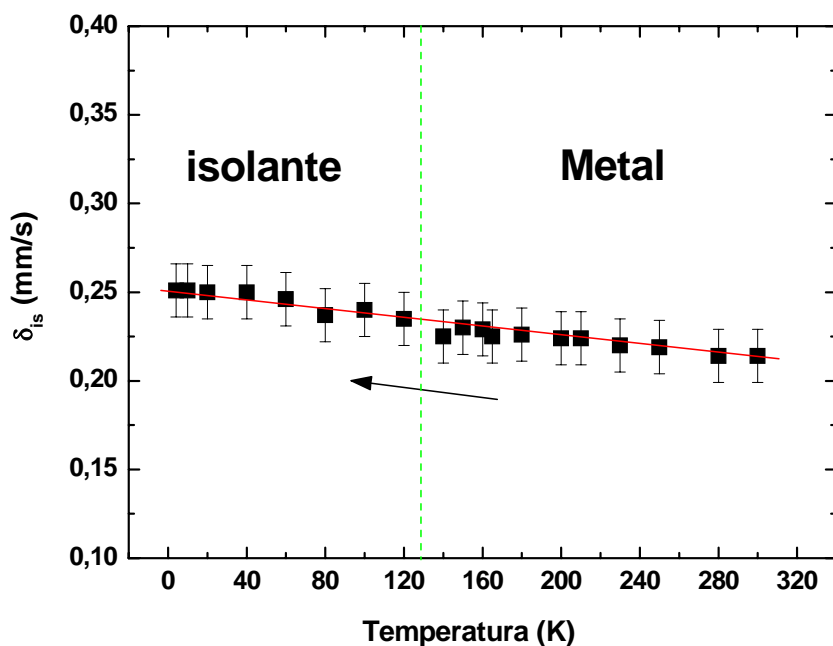


Figura 4.9. Deslocamento isomérico do ^{57}Fe em função da temperatura para o $\text{NdNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$, sítio magnético Fe(II).

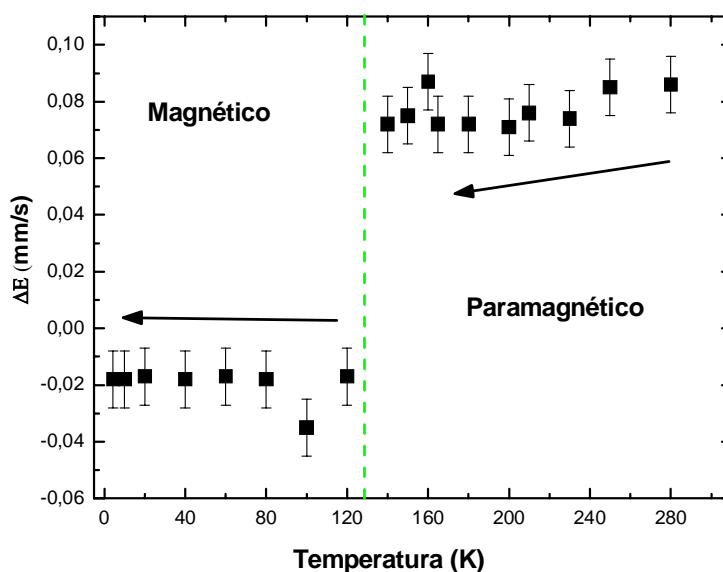


Figura 4.10. Dependência da temperatura do desdobramento quadrupolar ^{57}Fe para $\text{NdNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$, sítio magnético Fe(II).

Tabela 4.5: Parâmetros hiperfinos do sítio magnético dinâmico Fe(II) obtido do ajuste dos espectros mostrados nas figuras 4.7 e 4.8 ($T < T_N$), para a amostra $\text{NdNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$.

T(K)	Γ (mm/s)*	δ (mm/s)*	ΔE_Q (mm/s)*	$\langle B_{hf}(T) \rangle$ *	AREA (%)
132	0,35	0,214	0	40	16
130	0,35	0,217	0	40,25	24
120	0,31	0,252	-0,017	41,44	36
100	0,3	0,25	-0,035	43,21	43
80	0,31	0,25	-0,018	44,66	50
60	0,31	0,249	-0,017	45,92	49
40	0,31	0,25	-0,018	46,76	49
20	0,32	0,25	-0,017	47,08	50
10	0,31	0,25	-0,018	47,08	45
4,2	0,33	0,25	-0,018	47,13	61

* O erro para os valores de δ_{is} é $\pm 0,015$ mm/s, para $\Delta E_Q \pm 0,01$ mm/s, para $B_{hf} \pm 1$ T e para $\Gamma \pm 0,04$ mm/s

Dos dados apresentados nas tabelas acima das figuras 4.7 e 4.8, pode-se observar uma mudança na população dos sítios, favorecendo o sítio Fe(II) conforme diminui a temperatura, chegando até 50% em 80K e permanecendo quase constante até 20K, para depois ficar em $\sim 60\%$ a 4,2 K.

No processo de aquecimento desde 4,2 K até 250 K foram feitas medidas de espectroscopia Mössbauer com o objetivo de analisar o efeito de histerese já observado no composto não dopado. Histerese no NdNiO₃ tem sido reportada para compostos isoestruturais, através de medidas de resistividade [13] e para filmes finos monocristalinos [14,15]. Nas Figuras 4.11 e 4.12 são mostrados os espectros Mössbauer. Nas tabelas 4.6 e 4.7 são listados os parâmetros hiperfinos para os sítios Fe(I) e Fe(II) durante o processo de aquecimento.

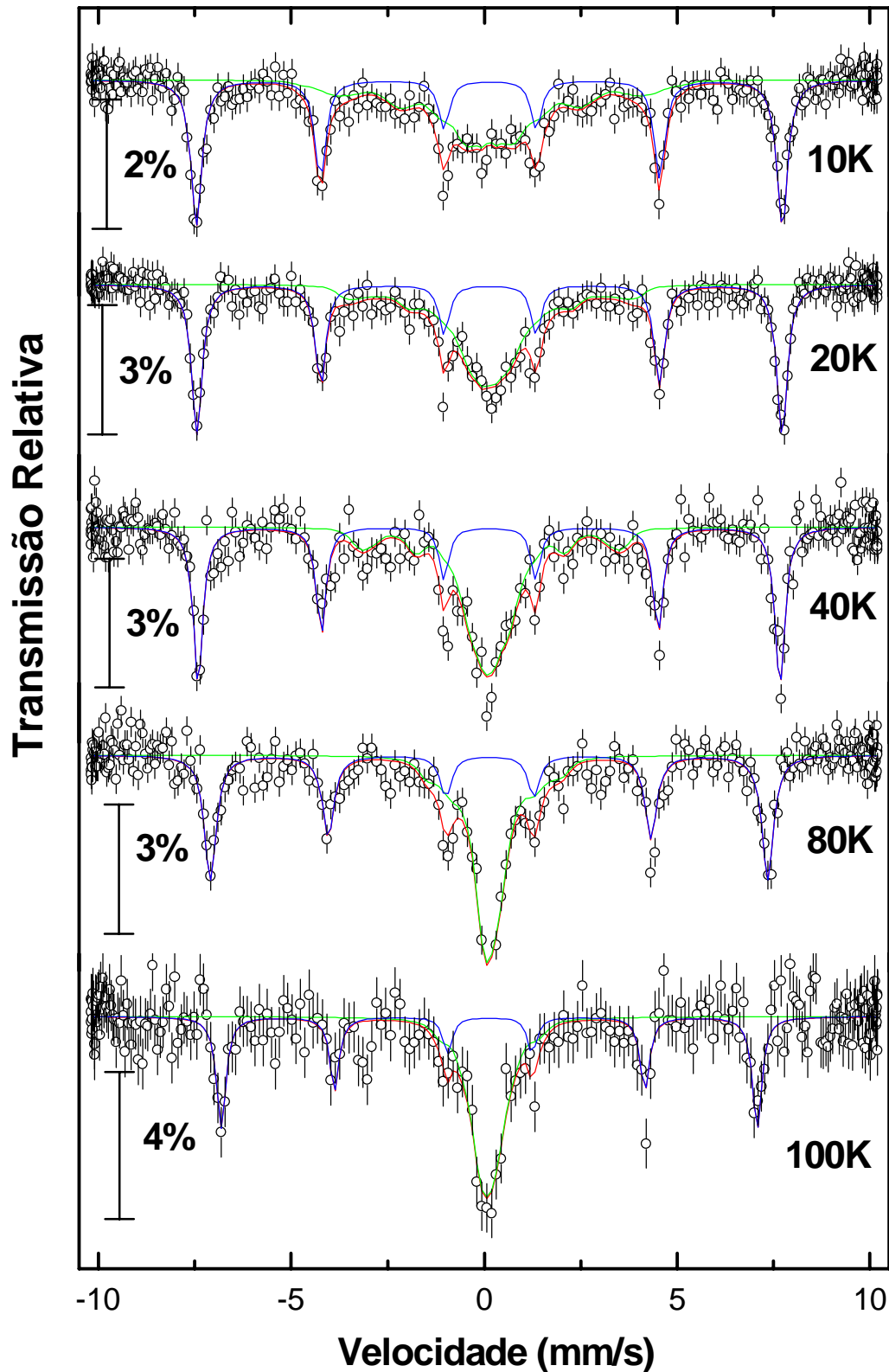


Figura 4.11. Espectros Mössbauer do $\text{NdNi}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ para $10\text{K} < T < 100\text{K}$, durante o processo de aquecimento. A linha azul corresponde ao sítio Fe(II), a linha verde corresponde ao sítio Fe(I), e a linha vermelha o ajuste do espectro.

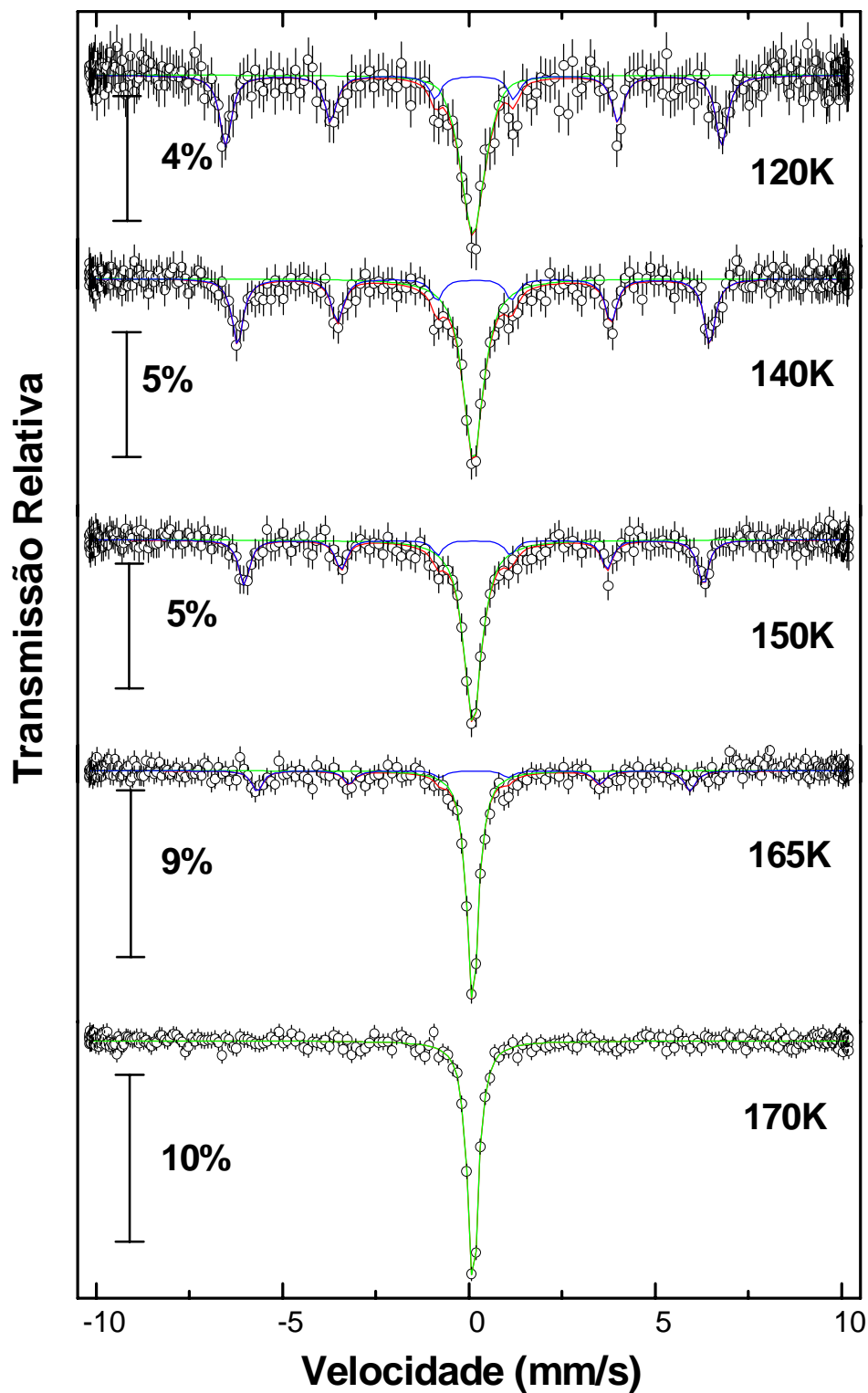


Figura 4.12. Espectros Mössbauer do $\text{NdNi}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ para $120 \text{ K} < T < 170 \text{ K}$, durante o processo de aquecimento. A linha azul corresponde ao sítio Fe(II), a linha verde corresponde ao sítio Fe(I), e a linha vermelha o ajuste do espectro.

Tabela 4.6. Parâmetros hiperfinos Mössbauer para o sítio Fe(I) correspondentes às amostras de $\text{NdNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$ medidos com fonte de ^{57}Fe , abaixo da T_N durante o processo de aquecimento

T(K)	Γ (mm/s)	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	B_{hf}(T)	AREA (%)
10	0,254	0,02	-0,015	4	45
20	0,248	0,02	-0,013	2,6	49
40	0,248	0,03	-0,015	2,5	50
80	0,254	0,03	-0,014	2,5	50
100	0,245	0,02	-0,015	2	50
120	0,235	0,03	-0,015	1	51
140	0,235	0	-0,014	0,9	55
150	0,221	0	-0,013	0,7	63
165	0,21	0	-0,013	0,6	74

* O erro para os valores de δ_{is} é $\pm 0,015$ mm/s, para ΔE_Q $\pm 0,01$ mm/s, para B_{hf} ± 1 T e para Γ $\pm 0,04$ mm/s

A tabela 4.7 lista os parâmetros hiperfinos Mössbauer obtidos para o sítio Fe(II), através do ajuste dos espectros mostrados nas Figs. 4.11 e 4.12 (aquecimento). O modelo de ajuste utilizado foi o mesmo para o caso do processo de resfriamento.

Tabela 4.7. Parâmetros hiperfinos Mössbauer para o sítio Fe(II) correspondentes às amostras de NdNi_{0,99}Fe_{0,01}O₃ medidos com fonte de ⁵⁷Fe, abaixo da T_N durante o processo de aquecimento.

T(K)	Γ (mm/s)	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	B_{hf} (T)	AREA (%)
10	0,34	0,254	-0,015	47,08	55
20	0,32	0,257	-0,013	47,01	51
40	0,3	0,25	-0,015	46,76	50
80	0,31	0,248	-0,014	44,79	50
100	0,3	0,25	-0,015	43,07	50
120	0,37	0,252	-0,015	41,3	51
140	0,36	0,25	-0,014	39,29	45
150	0,35	0,248	-0,013	38,21	37
165	0,37	0,25	-0,014	36,04	26

* O erro para os valores de δ_{is} é $\pm 0,02$ mm/s, para ΔE_Q $\pm 0,01$ mm/s, para B_{hf} ± 1 T e para Γ $\pm 0,04$ mm/s

Durante o processo de resfriamento o campo magnético para o Fe(II), obtido do desdobramento do sexteto magnético, não segue uma curva de magnetização regular. Diferente disto, acontece um aumento repentino do campo magnético hiperfino B_{hf} a $T \approx 135$ K. O B_{hf} passa de um valor $B_{hf} = 0$ T a $T = 135$ K para um valor alto de $B_{hf} = 40.16$ T a 132 K, com um aumento gradual da fração magnética (área) entre 135 K e 100 K (ver Fig. 4.7). Para o processo de aquecimento a variação do campo magnético hiperfino é similar, só que neste caso a mudança repentina acontece a ~ 165 K (ver figura 4.12). Dentro do ciclo de resfriamento e aquecimento nós encontramos uma histerese magnética bem definida como mostrado na figura

4.13 para o campo magnético hiperfino B_{hf} obtido dos espectros Mössbauer para o resfriamento e aquecimento.

Para confirmar a histerese obtida através espectros Mössbauer, conforme detectada por uma sonda local de ^{57}Fe , foram realizadas medidas adicionais de magnetização com um magnetômetro SQUID dc (ver seção 4.7). Os resultados de magnetização são concordantes com os resultados Mössbauer. Isto indica que a informação sobre o magnetismo obtida para um dos sítios de Ni com a sonda local ^{57}Fe é, na realidade, representativa para o NdNiO_3 . Portanto, temos uma clara evidência para uma *transição de fase magnética de primeira ordem*, no $\text{NdNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$ a $T_N \sim 150$ K, que é um pouco menor que aquela para bulk de NdNiO_3 $T_N = 200$ K [16], mas é aproximadamente igual à encontrada por S.-Igor Presniakov [17] para o NdNiO_3 , dopado com 2% de ^{57}Fe (ver figura 5.6).

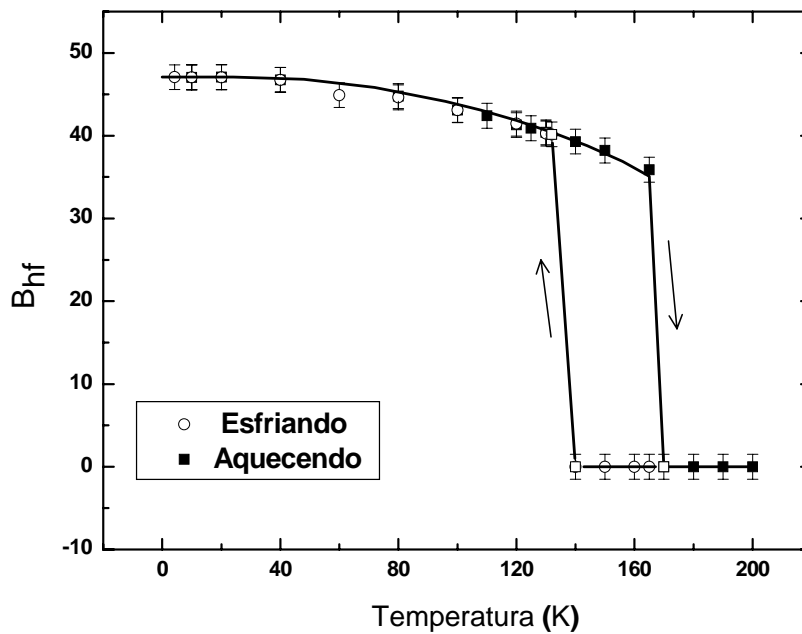


Figura 4.13. Comportamento do B_{hf} em função da temperatura para os espectros Mössbauer do $\text{NdNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$, sítio magnético Fe(II).

A variação da razão entre as áreas relativas $A_{sexteto}/A_{singleto}$ em função da temperatura é mostrada na figura 4.12. Através deste gráfico, podemos observar também a histerese magnética, similar ao resultado obtido através do gráfico da dependência de B_{hf} com a temperatura.

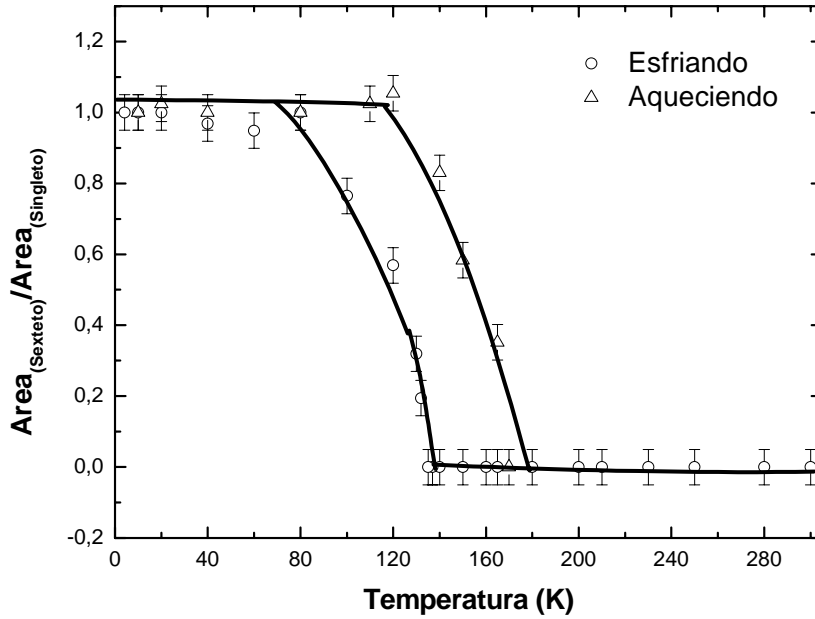


Figura 4.14. Variação da razão entre as áreas relativas dos subespectros em função da temperatura para o $\text{NdNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$.

Temperatura de Debye θ_D e o fator f

O fator f (ver apêndice A) medido num experimento Mössbauer dá informação sobre o deslocamento médio quadrático $\langle x^2(T) \rangle$ do isótopo Mössbauer no absorvedor. No modelo de Debye a altas temperaturas ($T \geq \frac{1}{2} \theta_D$) (θ_D = temperatura de Debye do núcleo Mössbauer) f é dado por

$$\ln(f) = \langle x^2(T) \rangle \approx \frac{-6E_R T}{k\theta_D} \quad (4.1)$$

Onde E_R é a energia de recuo ($E_R = 19,476 \times 10^{-4}$ eV para a transição γ de 14,4 KeV do ^{57}Fe). Na figura 4.15 mostra-se o gráfico da área total de absorção Mössbauer em função da temperatura T na faixa onde a amostra apresenta um singlete único ($140\text{K} < T < 300\text{K}$) (estado paramagnético) para o $\text{NdNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$ à pressão atmosférica.

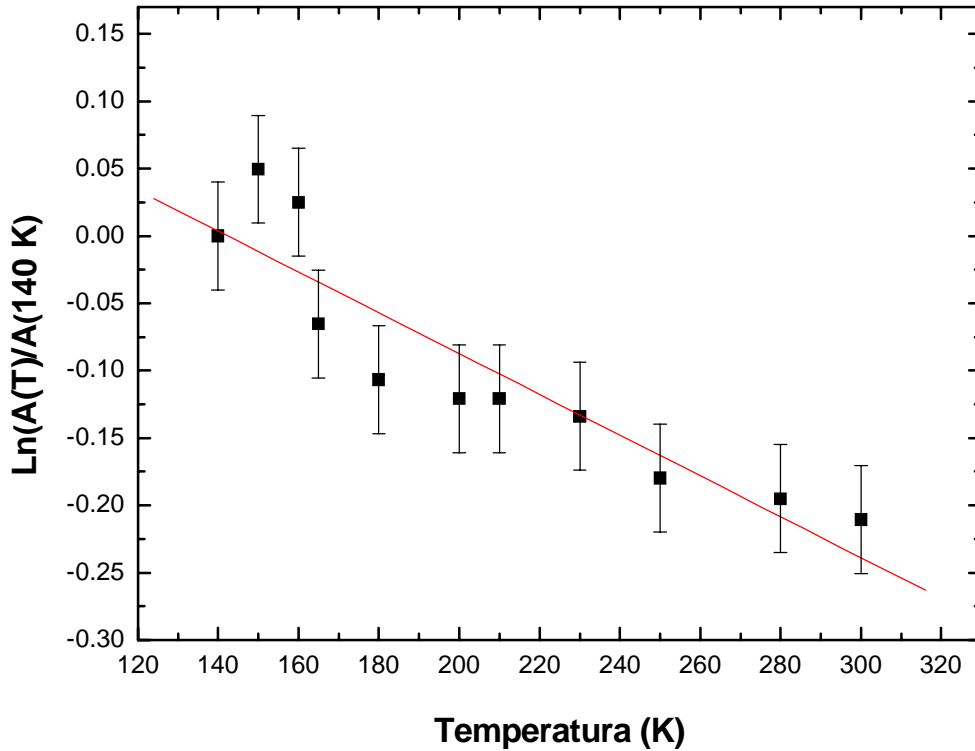


Figura 4.15. Variação do logaritmo da área de absorção relativa, normalizada a T= 140K, para a amostra NdNi_{0,99}Fe_{0,01}O₃ em função da temperatura.

Do ajuste linear dos dados obtemos

$$\frac{\ln(f)}{T} = -0,00151 \quad (4.2)$$

Ao analisar nossos dados devemos considerar que na variação das áreas (figura 4.15) obtidas diretamente do experimento estão incluídos os efeitos do absorvedor e da fonte : $f = f_A f_S$, assim a equação 4.1 fica como:

$$\ln(f) = \ln(f_A f_S) \text{ ou}$$

$$\frac{\ln(f)}{T} = \frac{\ln(f_A)}{T} + \frac{\ln(f_S)}{T} \quad (4.3)$$

Conhecendo a temperatura de Debye para a fonte S $\langle \Theta_D \rangle_S = 480 \text{ K}$ [18] (Cobalto numa matriz de Rh) podemos calcular

$$\frac{\ln(f_S)}{T} = 0,000588 . \quad (4.4)$$

De (4.2)-(4.4) e sabendo que para o absorvedor $\frac{\ln(f_A)}{T} \approx \frac{-6E_R}{k\langle \theta_D \rangle_A}$ podemos obter a temperatura de Debye do absorvedor $\langle \Theta_D \rangle_A$ que chamaremos simplesmente de $\langle \Theta_D \rangle$. Todos os dados podem ser consistentemente analisados com $\langle \Theta_D \rangle = 383 \text{ K}$, valor que está em concordância com aqueles obtidos por outros grupos para o $\text{NdNi}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{O}_3$ [17].

Um gráfico similar para as áreas de absorção dos sextetos individuais abaixo de T_N não é possível uma vez que as áreas mudam com a temperatura, uma crescendo em detrimento da outra.

4.3.1.2 Composto $\text{EuNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$

Para o estudo das propriedades magnéticas e elétricas do $\text{EuNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$ a baixas temperaturas, utilizamos um sistema de esfriamento de ciclo fechado “Displex” atingindo-se temperaturas baixas de até 30K (ver capítulo 3 secção 3.2.3). Para as medidas na faixa de temperatura $20\text{K} < T < 4,2\text{K}$ utilizou-se o “Superconducting Magnet system”.

Os resultados Mössbauer para o composto $\text{EuNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$ são similares àqueles obtidos para o $\text{NdNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$. Porém, a natureza das transições magnéticas é completamente diferente para ambos os compostos. Para o $\text{EuNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$ a temperaturas acima da temperatura de ordem magnética T_N , somente uma linha única ligeiramente alargada é observada indicando uma interação quadrupolar fraca (Fig. 4.16). Neste composto não há indícios para a existência de dois sítios de Fe (Ni) com dois deslocamentos isoméricos diferentes, resultados diferentes aos encontrados no RNiO_3 (R=Y, Tl, Lu) onde a existência de dois sítios com δ_{is} bem diferentes tomados como evidência para a ocorrência de

ordenamento de carga [19]. Os valores de $\delta_{is} \leq 0,3$ (tabela 4.6) encontrados correspondem em aproximação ao Fe^{3+} de alto spin ($S = 5/2$).

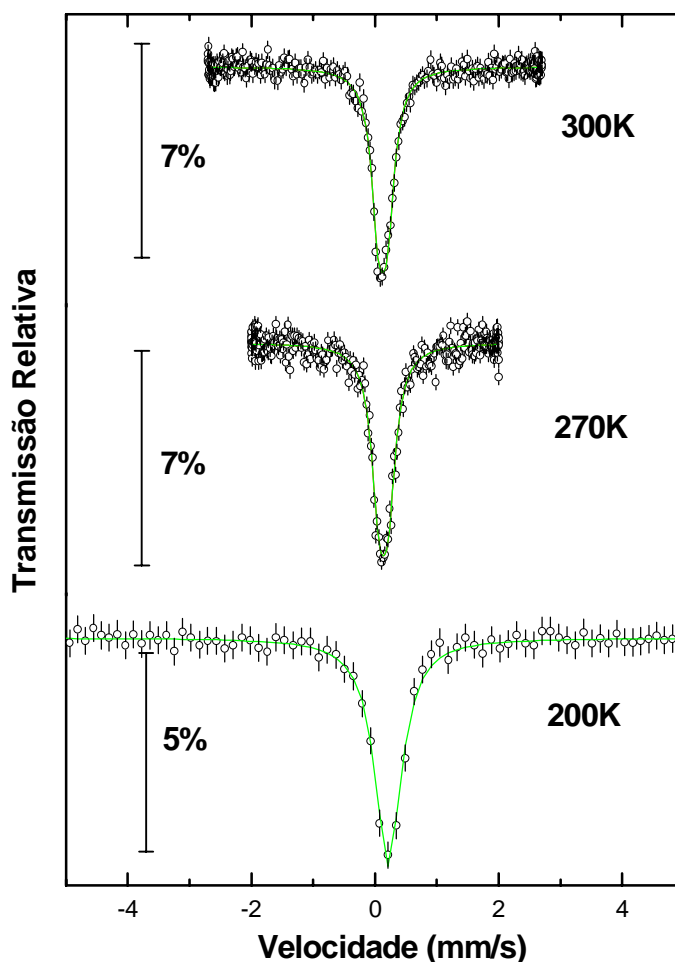


Figura 4.16. Espectros Mössbauer da amostra $\text{EuNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$ para $300\text{K} > T > 200\text{K}$.

A Fig. 4.17 mostra a dependência do δ_{is} em função da temperatura na faixa $200 \leq T \leq 300\text{K}$. Do ajuste linear obtém-se $\frac{\partial \delta}{\partial T} = -6,04 * 10^{-4} \text{ mm/sK}$, resultado que difere ligeiramente do obtido pela família de ortoferritas AFeO_3 $\frac{\partial \delta}{\partial T} = -4,2 * 10^{-4} \text{ mm/sK}$ [12]. O resultado de $\frac{\partial \delta}{\partial T}$ obtido para o $\text{EuNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$ está em melhor concordância com as ortoferritas que o resultado obtido no $\text{NdNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$. Isto é devido, como tínhamos mencionado anteriormente, às condições do experimento. As condições de nosso experimento para o $\text{EuNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$ são similares as das ortoferritas (em ambos experimentos a fonte encontra-se sempre à temperatura ambiente).

Tabela 4.8 Parâmetros hiperfinos Mössbauer correspondentes às amostras de $\text{EuNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$ para $300\text{K} > T > 200\text{K}$.

T(K)	Γ (mm/s)	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)
300	0,3	0,241	0,1
270	0,3	0,25	0,05
250	0,3	0,26	0,05
200	0,5	0,3	0,05

* O erro para os valores de δ_{is} é $\pm 0,015$ mm/s, para ΔE_Q $\pm 0,01$ mm/s e para Γ $\pm 0,1$ mm/s

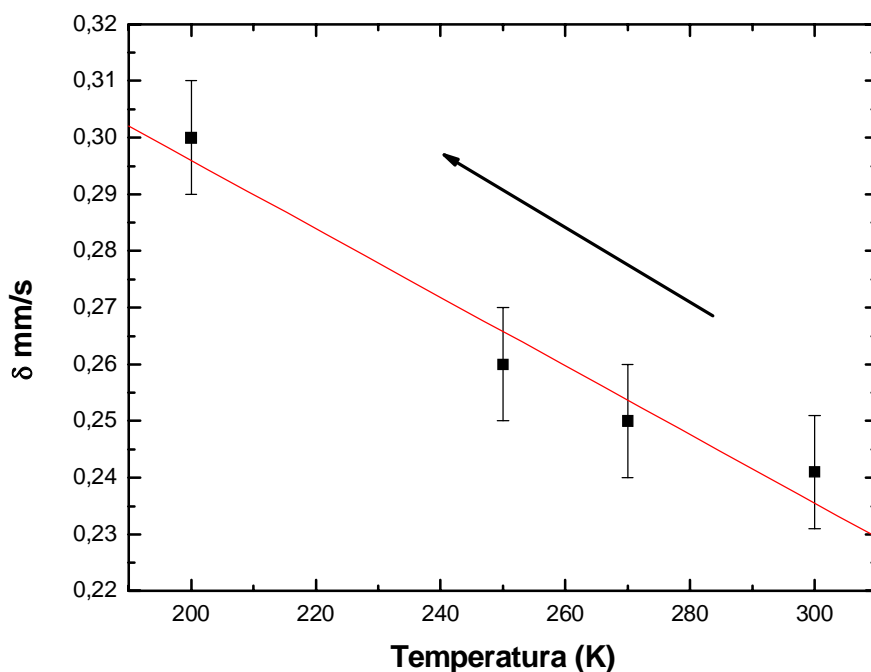


Figura 4.17. Deslocamento isomérico em função da temperatura para o $\text{EuNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$, a linha contínua representa um ajuste linear descrito no texto.

Para o $\text{EuNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$ encontramos que abaixo de $T_N=190$ (10)K tem início uma interação magnética hiperfina resultando num padrão hiperfino de 6 linhas adicionalmente à linha única ressonante (Fig. 4.18). Para a análise destes espectros utilizamos o primeiro critério de ajuste, igual ao utilizado para a análise dos resultados do $\text{NdNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$. Muito similar ao $\text{NdNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$ nós encontramos que para o $\text{EuNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$ a linha de ressonância única se mantém com uma área relativa de $\sim 60\%$ abaixo de T_N ($190\text{K} > T > 4,3\text{K}$). Quando abaixamos a temperatura esta linha única se alarga e forma um espectro não resolvido. O campo magnético

hiperfino obtido do desdobramento do sexteto magnético para o sítio Fe(II) segue uma curva normal de magnetização com um campo hiperfino de saturação de 47,5 (5) T (ver fig. 4.19) e tabela 4.9).

Tabela 4.9 Parâmetros hiperfinos Mössbauer para o sítio Fe(II) correspondentes à amostra de $\text{EuNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$, abaixo T_N .

T(K)	Γ (mm/s)	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	B_{hf}(T)	AREA(%)
185	0,5	0,22	0,03	5,4	30
180	0,5	0,22	0,03	13,4	40
60	0,6	0,33	0,03	24,55	50,1
140	0,6	0,36	0,02	30,84	49
120	0,6	0,36	0,04	34,9	46
100	0,6	0,38	0,06	38,4	49
60	0,6	0,4	0,1	43	50
32	0,7	0,4	0,1	45	50
20	0,52	0,26	0,04	47,48	48
10	0,42	0,26	0,04	47,3	48
4.2	0,6	0,26	0,05	47,37	50

* O erro para os valores de δ_{is} é $\pm 0,1$ mm/s, para $\Delta E_Q \pm 0,06$ mm/s, para $B_{\text{hf}} \pm 1$ T e para $\Gamma \pm 0,1$ mm/s

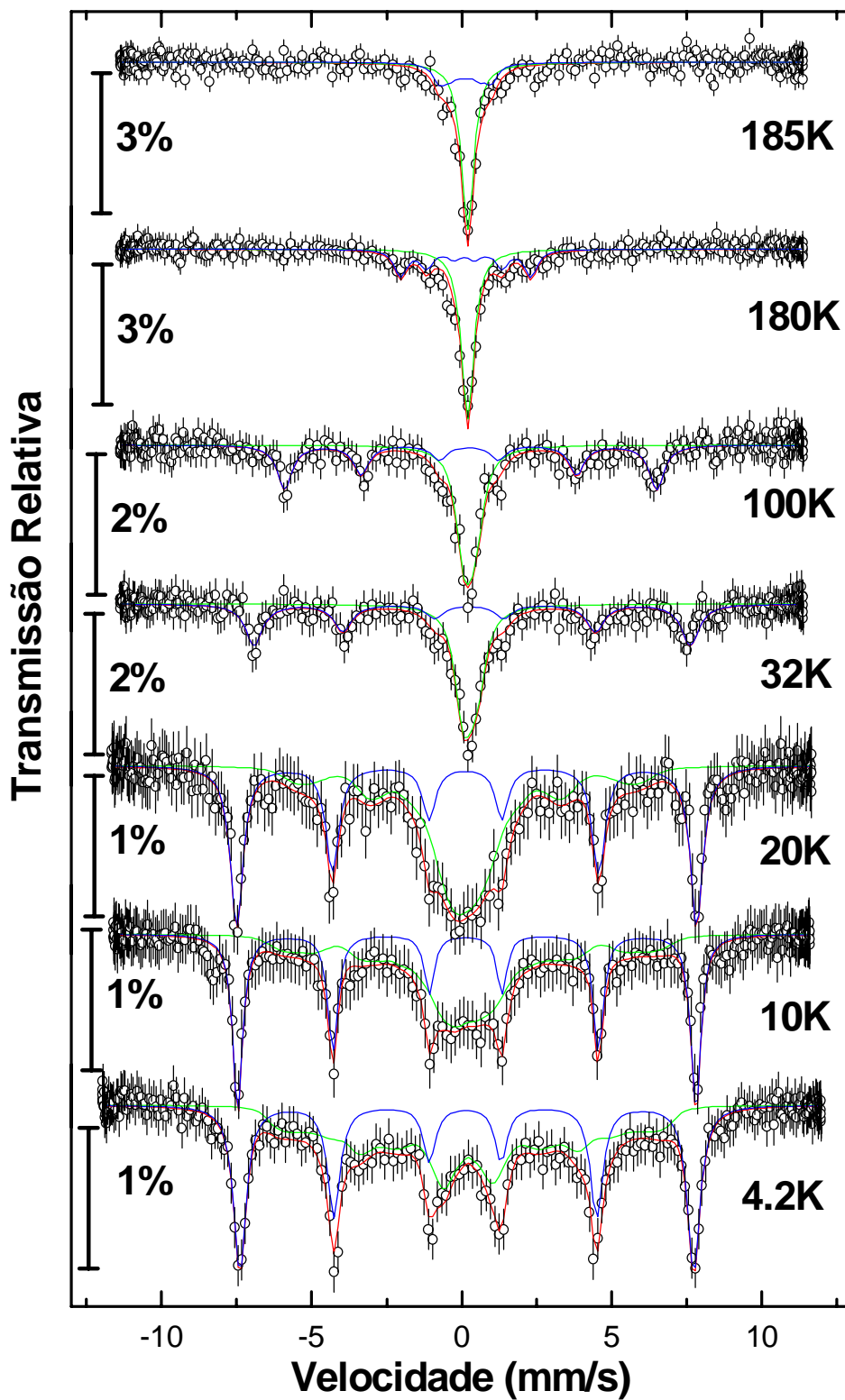


Fig 4.18. Espectros Mössbauer do $\text{EuNi}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ para $T < T_N$. A linha azul corresponde ao sítio Fe(II), a linha verde corresponde ao sítio Fe(I), e a linha vermelha o ajuste do espectro.

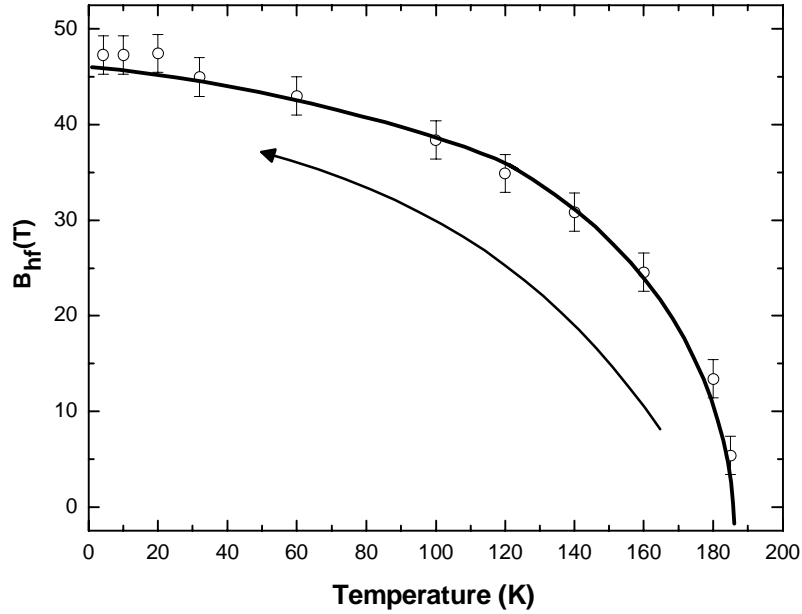


Figura 4.19. B_{hf} em função da temperatura para o sítio Fe(II) do $\text{EuNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$.

Devemos ressaltar que as diferentes condições da coleta dos dados no “*Sistema Displex*” e “*Superconducting Magnet system*”, levam a uma diferença nos valores de Γ e δ abaixo de 30K (tabela 4.9).

4.3.2 Segundo modelo de ajuste

Tínhamos discutido que para os espectros não resolvidos, observados para o $\text{NdNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$ e o $\text{EuNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$ à baixa temperatura, podem ser reproduzidos por um espectro alargado de uma distribuição de campos hiperfinos. Tal interpretação multi-paramétrica, porém, leva a resultados altamente ambíguos devido a uma falta de estrutura nos espectros. Aqui nós seguiremos uma estratégia diferente da análise e interpretaremos a transformação de uma linha única num espectro magnético alargado em termos de uma flutuação de campos hiperfinos, que diminui com o decréscimo da temperatura.

Com a ajuda do professor Litterst, testamos vários cenários de flutuação, assumindo tanto uma reversão estocástica dos campos magnéticos hiperfinos (como esperado para um dubleto de Kramers com e sem desdobramento de intercâmbio) ou um modelo de colisão forte com saltos estocásticos do campo magnético hiperfino em direções randômicas (ver, por exemplo, a ref. 20). Resultou que o último modelo é o que melhor reproduz os resultados para o $\text{NdNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$ e o $\text{EuNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$. O campo magnético hiperfino para todos os espectros pode ser fixado ao valor

encontrado nos sextetos magnéticos respectivos [21]. Assim, o único parâmetro hiperfino livre relevante para a forma do espectro neste modelo é a taxa de flutuação γ . Tivemos sucesso nos ajustes com mínimos quadrados dos espectros experimentais através de uma combinação de um espectro dinâmico com um sexteto magnético usando as razões das áreas relativas como foi derivado a altas temperaturas. Os melhores ajustes são mostrados nas figuras 4.20 e 4.21 para o $\text{NdNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$ e o $\text{EuNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$, respectivamente. Os outros modelos resultaram em espectros bastante diferentes dos espectros experimentais.

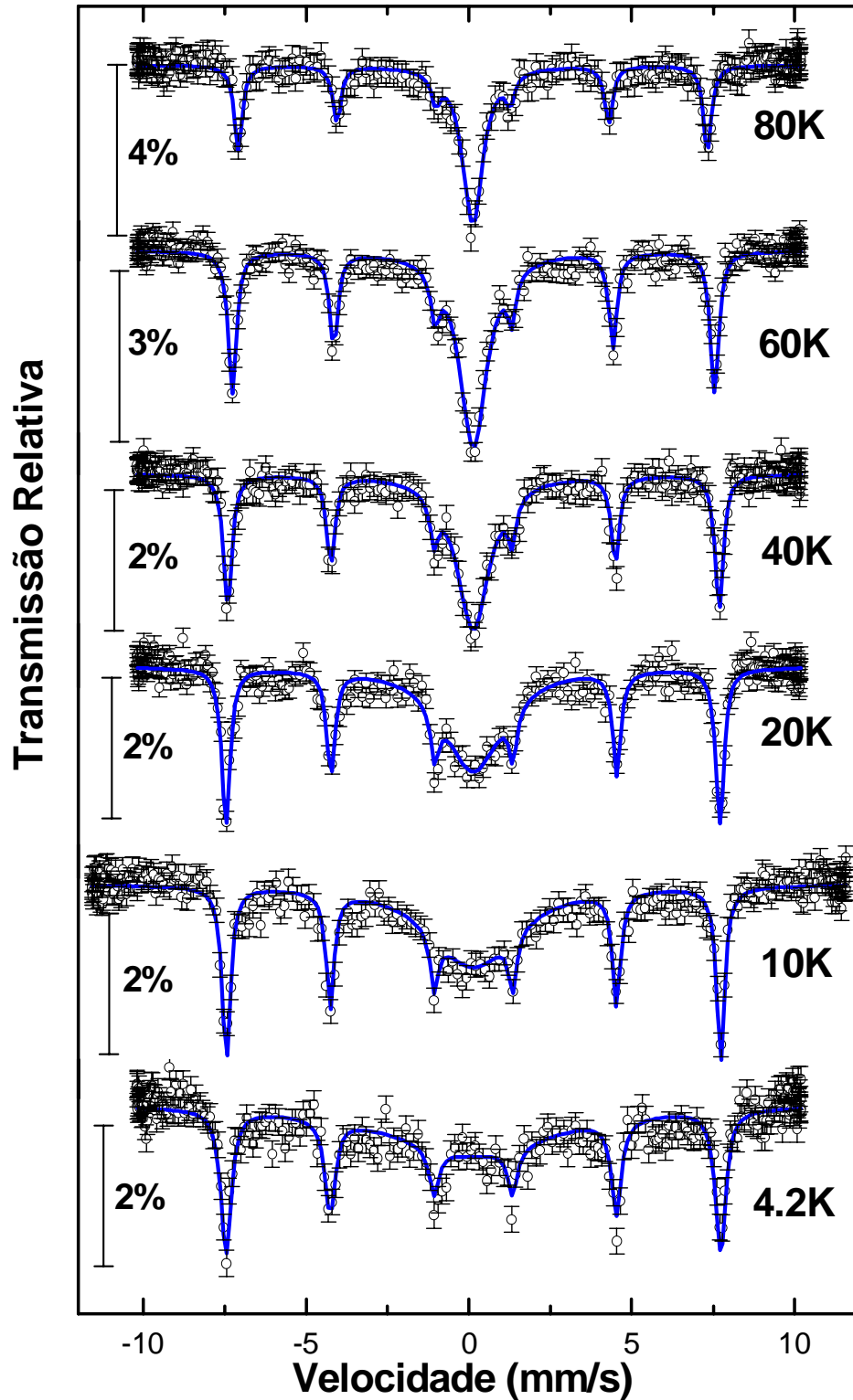


Fig 4.20. Espectros Mössbauer ajustados com o modelo de flutuação de B_{hf} em função da temperatura para o $\text{NdNi}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$.

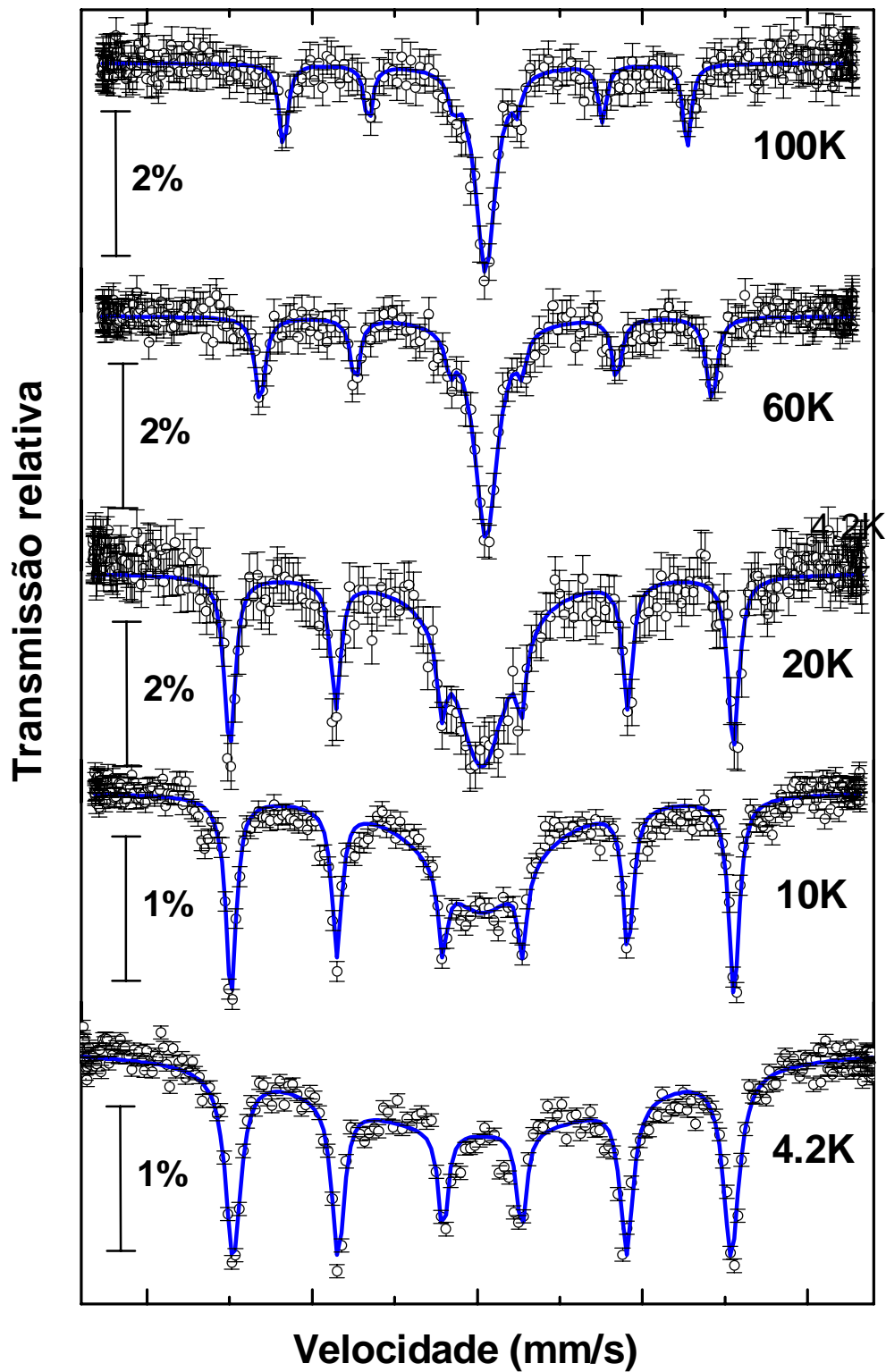


Fig 4.21. Espectros Mössbauer ajustados com o modelo de flutuação de B_{hf} em função da temperatura para o $\text{EuNi}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$.

Nas Figuras 4.22 e 4.23 são mostradas as taxas de relaxação obtidas com o nosso modelo para as amostras $\text{NdNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$ e $\text{EuNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$, respectivamente. Encontramos um aumento linear quase contínuo das taxas de flutuação com o aumento da temperatura para ambos os compostos.

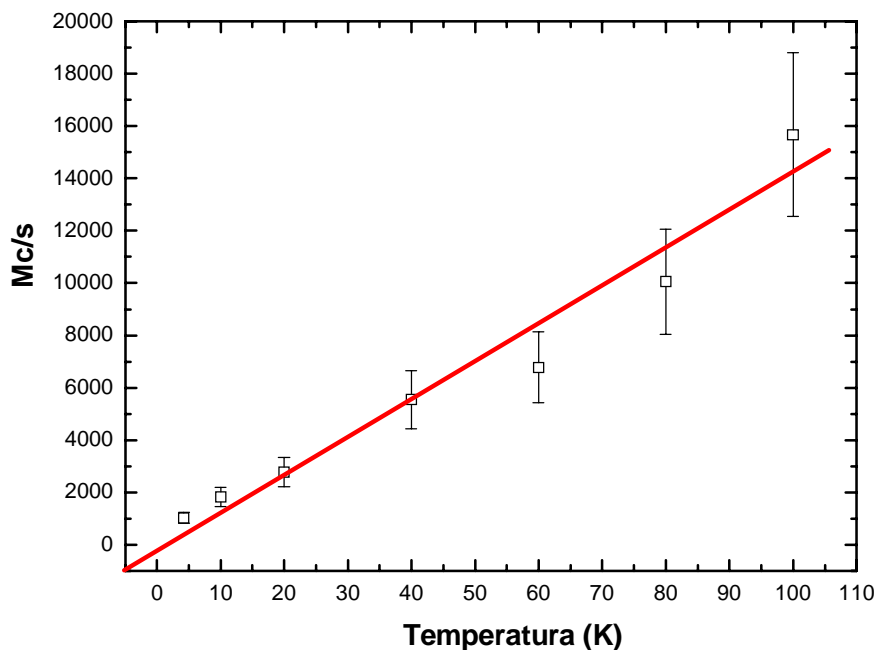


Figura 4.22. Taxa de flutuação para o $\text{NdNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$ em função da temperatura obtida dos ajustes dos espectros Mossbauer (Fig. 4.20) como descritos no texto.

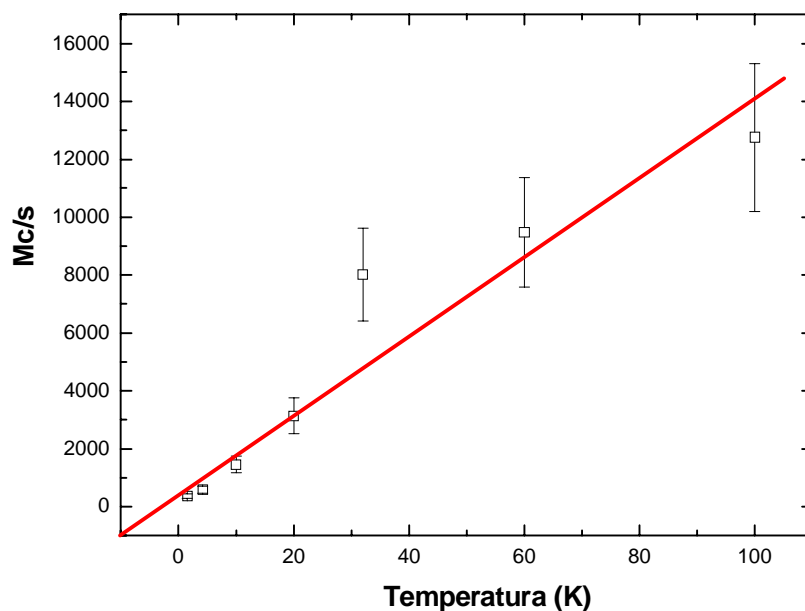


Figura 4.23. Taxa de flutuação para o $\text{EuNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$ em função da temperatura obtida dos ajustes dos espectros Mossbauer (Fig. 4.21) como descritos no texto.

Adicionalmente, nós podemos refinar a análise da linha única de ressonância encontrada à alta temperatura, introduzindo dois subspectros com desdobramentos quadrupolares ΔE_Q de 0,1 e 0,3 mm/s para o $\text{EuNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$ fixando razão das áreas relativas iguais às usadas a baixas temperaturas para os espectros magnéticos e de relaxação. Para o $\text{NdNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$ ambos os sítios têm um desdobramento quadrupolar em torno de 0,1 mm/s, de forma que todos os sítios substituídos têm uma vizinhança de oxigênio ligeiramente distorcida, porém perto de um entorno cúbico.

4.3.3 Medidas com campo magnético externo

Também para o $\text{EuNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$, nós temos estudamos a influência de um campo magnético externo B_{ext} paralelo à direção de observação dos raios gama. Os espectros mostrados na figura 4.24 revelam alargamentos adicionais, que podem ser interpretados como provenientes de um acoplamento antiferromagnético dos sítios de Ni ordenados magneticamente e do campo magnético externo adicional. Isto significa que numa amostra em pó o campo externo se adiciona e se subtrai às interações locais sob vários ângulos. Temos tomado isto em conta, e calculado as transições hiperfinas e suas intensidades através de uma diagonalização do Hamiltoniano, incluindo as interações magnéticas hiperfinas, a interação quadrupolar e um campo magnético externo e somando sobre todas as direções do campo externo em relação aos eixos do campo magnético hiperfino local. Consideramos também uma susceptibilidade magnética anisotrópica, quando aplicamos um campo magnético externo ao antiferromagneto, que resulta em torno de 50% mais forte perpendicular à direção do spin do Fe que ao longo dele para ambos os compostos ($\text{EuNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$ e $\text{NdNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$).

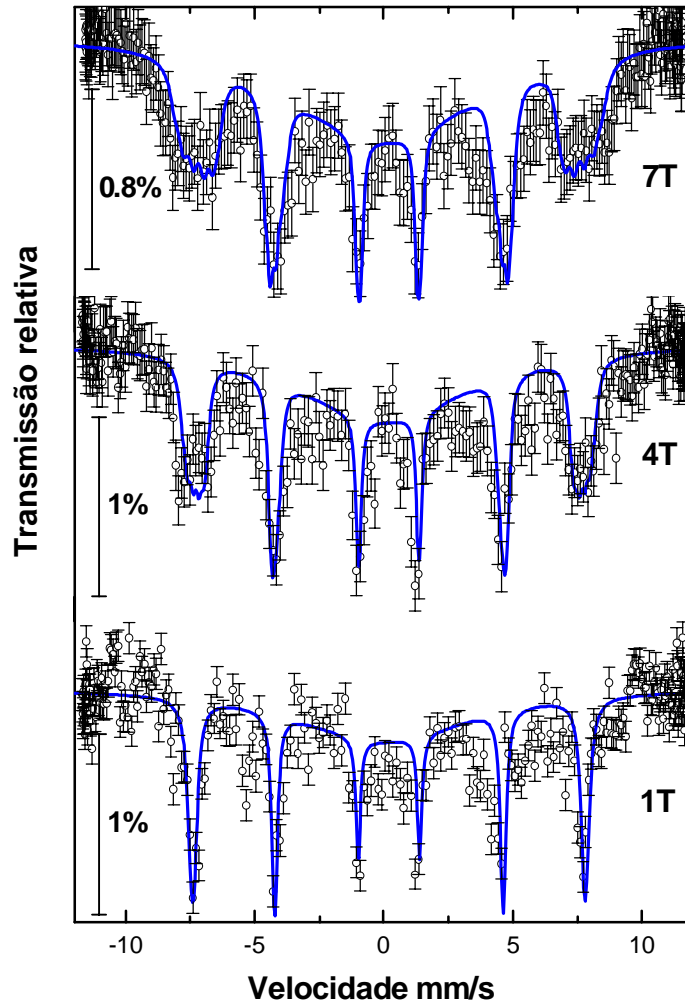


Figura 4.24. Espectros Mossbauer com diferentes campos magnéticos externos B_{ext} para o $\text{EuNi}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ a 4.2 K

Usando o mesmo modelo de flutuação tomado para os espectros sem campo magnético externo, obtivemos taxas de flutuações as quais não mudam muito com o campo aplicado. A 4,2 K encontramos um decréscimo da taxa de flutuação γ desde 600 até 500 Mc/s (mega ciclos /s) quando o campo externo é aumentado desde 0T até 7T, quer dizer, as flutuações diminuem só ligeiramente. Os resultados obtidos para o $\text{NdNi}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ são muito similares aos encontrados para o $\text{EuNi}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$. Na Figura 4.25 é mostrado um espectro Mössbauer para o $\text{NdNi}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ a 40K sob a influência de um campo magnético externo de 7T.

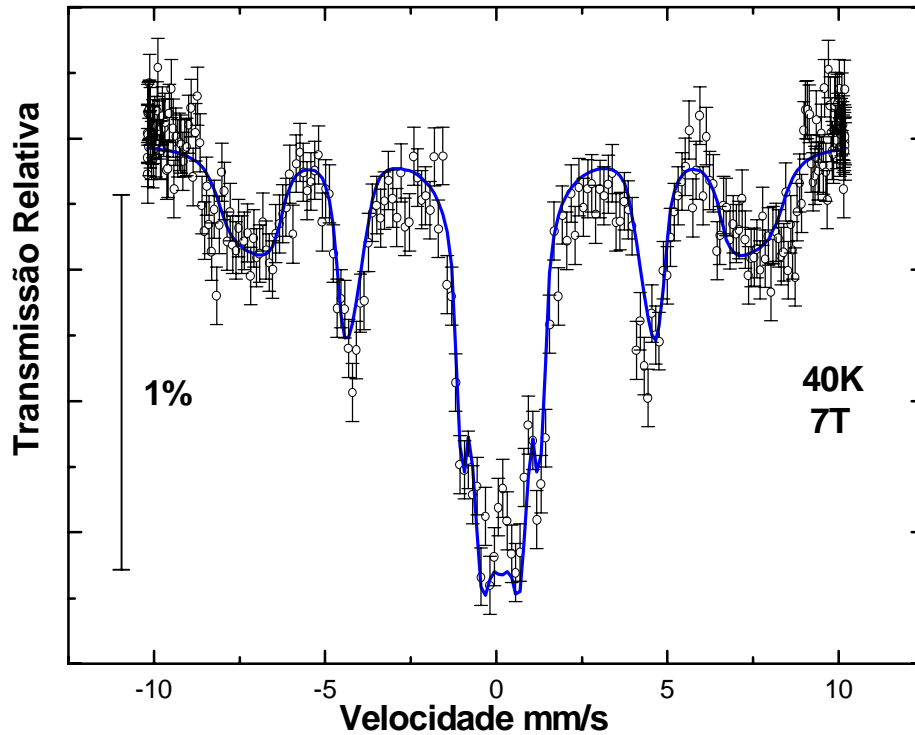


Figura 4.25. Espectro Mössbauer de $\text{NdNi}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$, medidos com $B_{\text{EXT}}=7\text{T}$ a 40K .

4.3.4 Espectroscopia Mössbauer para velocidade constante (MTS).

Para determinar de outra forma a temperatura de transição magnética T_N , medidas Mössbauer à velocidade constante (\approx zero) foram feitas esfriando o sistema. Neste tipo de experimento se considera desprezível a variação do δ_{is} [22]. A Fig 4.26 mostra o gráfico das contagens para o $\text{NdNi}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$, em função da temperatura. Observa-se que a temperatura de transição está em concordância com os espectros obtidos na Fig 4.7 e com a curva de magnetização do gráfico 4.13.

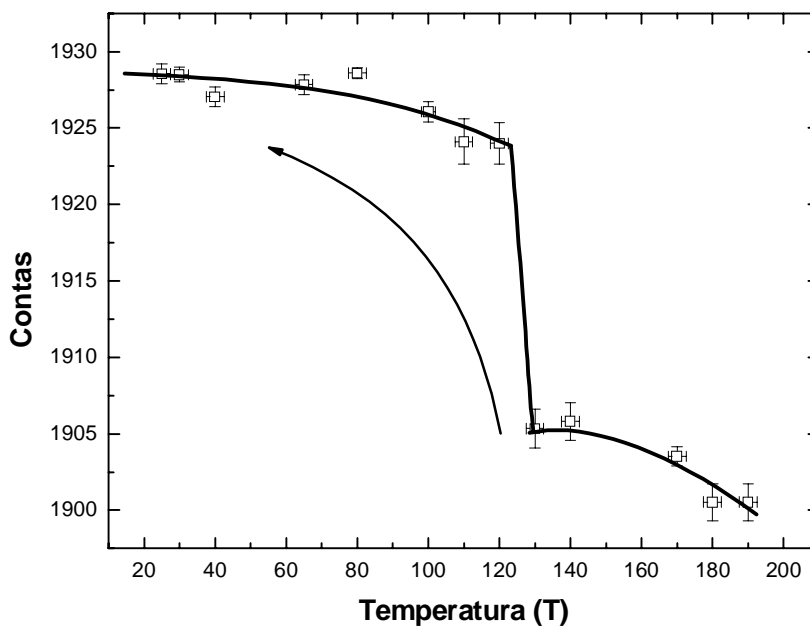


Figura 4.26. Número de contas Mössbauer a velocidade constante para o $\text{NdNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$ em função da temperatura.

4.2 Espectroscopia Mössbauer do ^{151}Eu

Considerando a presença de Eu na estrutura do composto $\text{EuNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$, medidas de Espectroscopia Mössbauer do ^{151}Eu com uma fonte de $^{151}\text{SmF}_3$ foram realizadas.

Na Figura 4.27 são mostrados os espectros Mössbauer da amostra de $\text{EuNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$ obtidos à temperatura ambiente e a 4,2 K. Na Tabela 4.10 mostramos os parâmetros hiperfinos correspondentes ao ajuste de uma linha única. Os valores de δ_{is} encontrados correspondem ao európio trivalente, Eu^{3+} . A largura de linha Γ sofre um ligeiro aumento a 4,2 K e é possível ajustar o espectro com um desdobramento quadrupolar.

O espectro a 4,2 K também pode ser ajustado, fixando o desdobramento quadrupolar ($\Delta E_Q \approx 0$) com o qual se obtém um $B_{hf} \approx 2T$.

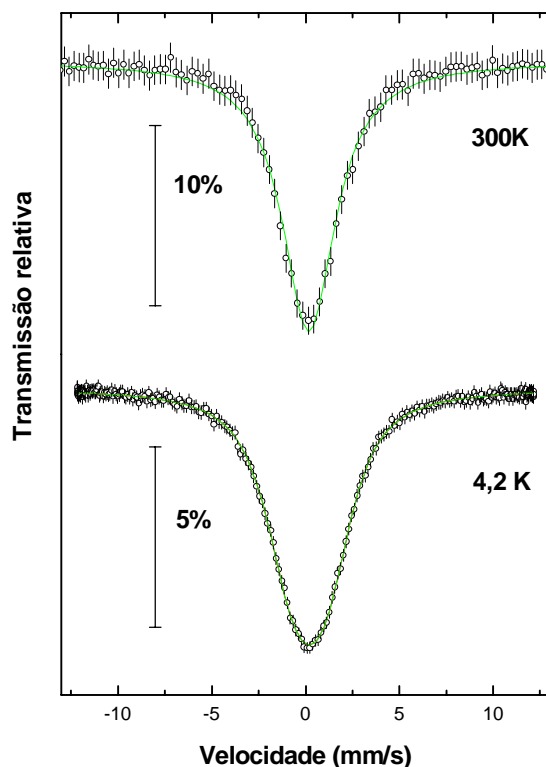


Figura 4.27. Espectros Mössbauer da amostra $\text{EuNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$ medido com fonte de $^{151}\text{SmF}_2$, a 300 K e 4,2 K.

Tabela 4.10 Parâmetros hiperfinos Mössbauer correspondentes às amostras de $\text{EuNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$ medidos com fonte de $^{151}\text{SmF}_3$, a 300 K e 4,2 K.

T(K)	Γ (mm/s)	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	B_{hf} (T)
300	2,9	0,17	0	-
4.2	3,6	0,18	-3,1	-
4.2	3	0,18	0	2

* O erro para os valores de δ_{is} é $\pm 0,02$ mm/s, para ΔE_Q $\pm 0,1$ mm/s, para Γ $\pm 0,2$ mm/s e para o B_{hf} $\pm 0,5$

4.5 Medidas de magnetização:

Para confirmar a histerese obtida dos espectros Mössbauer para o $\text{NdNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$, foram realizadas medidas adicionais de magnetização com um magnetômetro SQUID dc usando um campo magnético externo de 10^{-2} T em função da temperatura.

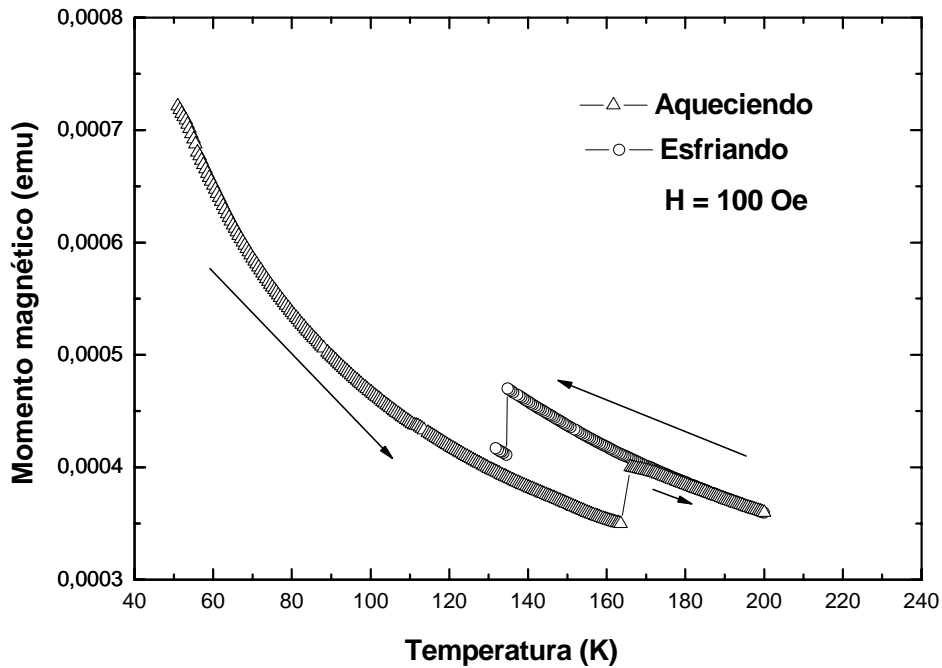


Figura 4.28. Curva de magnetização do $\text{NdNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$ medido a 4,2 K.

Na Figura 4.28 podemos ver claramente o efeito de histerese e as transições magnéticas acontecem a $T \sim 135$ K e $T \sim 160$ K esfriando e aquecendo o sistema, respectivamente (Fig. 4.13). Os resultados de magnetização se encaixam perfeitamente com os resultados Mössbauer. Isto prova que a informação sobre o magnetismo vista desde um dos sítios de Ni com a sonda local ^{57}Fe é na realidade representativa para o NdNiO_3

A medida de magnetização para o $\text{NdNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$ em função do campo magnético externo e a 4,2 K é mostrada na figura 4.29. Como podemos observar, a saturação não é alcançada ainda para altos campos de 7T.

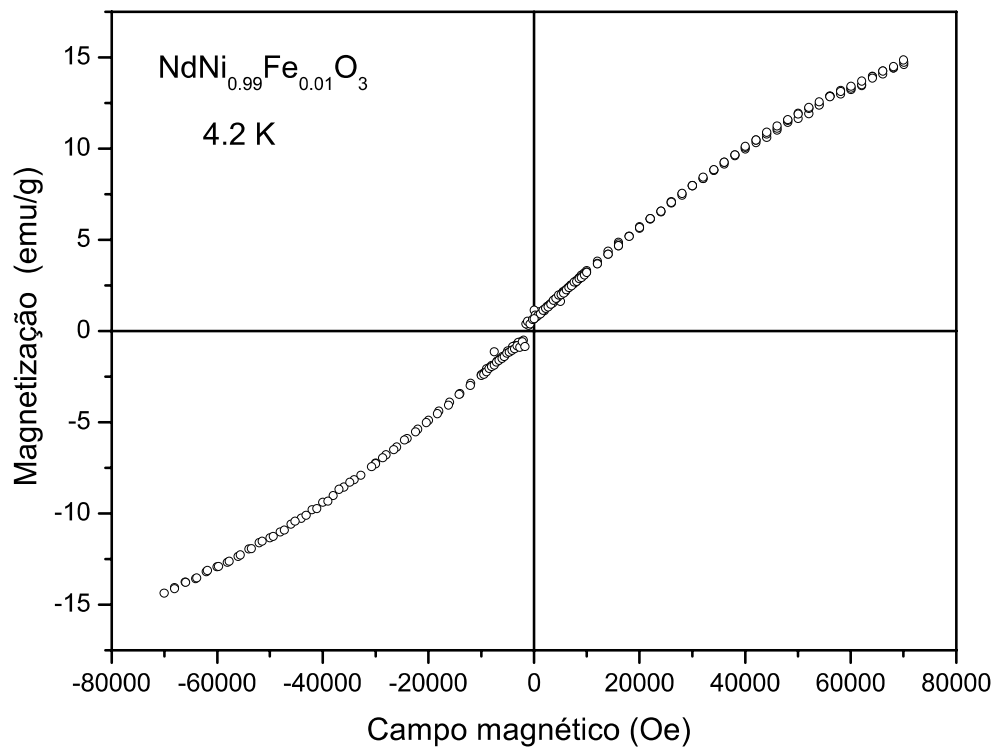


Fig 4.29. Curva de magnetização do $\text{NdNi}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ medido a 4,2 K.

Referência:

- [1] J. L. Garcia-Muñoz and J. Rodriguez-Carvajal. *Phys. Rev. B* **46**, 4414 (1992).
- [2] M. Medarde. *J. Phys: Condens. Matter.* **9**, 1679 (1997).
- [3] J. L. Garcia-Muñoz and J. Rodriguez-Carvajal, and P. Lacorre and J.B. Torrance. *Phys. Rev. B* **50**, 978 (1992).
- [4] G. Demazeau, and A. Marbeuf, and M. Pouchard and P. Hagenmuller. *J. Solid State Chem* **3**, 582 (1971).
- [5] H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* **2**, 65 (1969).
- [6] J. Perez, and J. Stakiewick, and J. Basco, and M. Castro and J. García. *J. Phys: Condens Matter* **6**, 10393 (1996).
- [7] Ashutosh Tiwari. *Journal Of Alloys and Compounds* **274**, 42-46 (1998).
- [8] J. A.Alonso, M. J. Martinez-Lope, and I. Rasines. *J. Solid State Chem.* **120**, 170 (1995)
- [9] J.A. Alonso, M.J. Martínez-Lope, M.T. Casais, M.A.G. Aranda and M.T. Fernandez-Diaz, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 4754 (1999).
- [10] S. J. Kim, G. Demazeu, I. Presniakov, K. Pokholok, A Baranov, A. Sobolev, D. Pankratov and N. Ovanessyan. *Phys. Rev.* **66**, 014427 (2002).
- [11] F. Menil. *J. Phys. Chem. Solids.* **46**, 763 (1985).
- [12] M. Eibschutz, S. Shtrikman, and D. Treves *Phys. Rev.* **156**, 562 (1967).
- [13] P. C. Canfield, D. Thompson, and S. Cheong. *Phys. Rev.* **47**, 12357 (1993)
- [14] U. Staub. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 126402 (2002).
- [15] J. S. Zhou, J. B. Goodenough, and Dabrowski. *Phys. Rev.* **67**, 20404 (2003).
- [16] I. Vobornik, L. Perfetti, M. Zacchigna, M. Grioni, G. Margaritondo, J. Mesot, M. Medarde and P. Lacorre, *Phys. PRB* **60**, 12 8426 (1999).
- [17] Igor Presniakov, Gerard Demazeau, Alexey Baranov, A. Sobolev and K. Pokholok, *J. Phys. Rev. B* **71**, 54409 (2005).
- [18] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 7th edition, 1996.
- [19] S. J. Kim, G. Demazeau, I. Presniakov, K. Pokholok, A. Sobolev, and N. Ovanessyan, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 8127 (2001).
- [20] S. Dattagupta and M. Blume, *Phys. Rev B* **10**, 4540 (1974).

- [21] A. Caytuero, H. Micklitz, M. M. Abd-Elmeguid, F. J. Litterst, J. A. Alonso and E. Baggio-Saitovitch. To be published.
- [22] F. D. Saccone, C. E. Rodriguez Torres, G. Pasquevich, M. Fernandez Van Raap and F. H. Sanchez, Phys. Rev. B **354**, 237 (2004).

Capítulo 5

DISCUSSÕES

Neste capítulo discutimos os resultados obtidos nas medidas de DRX e espectroscopia Mössbauer (EM) do ^{151}Eu e do ^{57}Fe .

As análises dos difratogramas de raios-x mostraram como fase principal o composto $\text{EuNi}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$, existindo também pequenas quantidades ($\sim 5\%$) de Eu_2O_3 e NiO como fases secundárias. Os resultados da EM do ^{151}Eu , usando uma fonte de $^{151}\text{SmF}_3$, foram ajustados considerando um único sítio típico do Eu^{3+} [1]. Um ligeiro aumento da largura de linha foi observado quando a temperatura do composto é diminuída até a temperatura de He líquido (4,2K). Assim, o ligeiro aumento da largura de linha pode indicar o aparecimento de um possível campo magnético induzido, devido ao ordenamento magnético dos átomos de Ni, que se ordenam abaixo de $T_N = 135\text{K}$ [2]. Porém, medidas adicionais de EM em função da temperatura seriam necessárias para obter uma informação mais detalhada sobre este efeito. A pequena quantidade de impureza ($\sim 5\%$) detectada nos padrões de raios-x não é visível nos espectros Mössbauer devido ao fato de que parâmetros hiperfinos do Eu_2O_3 estão superpostos com os parâmetros correspondentes à fase principal do $\text{EuNi}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$.

Resultados anteriores de EM do ^{57}Fe no NdNiO_3 , dopados com 2 % de Fe [3], foram interpretados em função de uma suposta estrutura magnética com empilhamentos de camadas ferromagnéticas ao longo da direção [111]. Isto poderia ser explicado por um arranjo orbital específico que ocorre abaixo da temperatura de transição metal-isolante (T_{MI}) coincidindo com o ordenamento magnético do baixo spin (BS) do Ni^{3+} à T_N . Considerando a regra de Goodenough-Kanamori-Anderson (GKA) [4] da interação de super-troca, a substituição do Fe nos sítios de Ni leva a uma frustração magnética destes sítios posto que a população orbital do alto spin (AS) do Fe^{3+} (como obtido do

deslocamento do isomérico δ_{is} , da interação quadrupolar e do campo magnético hiperfino) difere da população orbital do Ni.

Neste panorama (tanto para o $\text{EuNi}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ como para o $\text{NdNi}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$), existem duas vizinhanças magnéticas com igual probabilidade para o Fe, mas com graus diferentes de frustração. Um dos sítios é, fortemente frustrado. Desta forma pode-se compreender porque aproximadamente 50% da área do espectro permanece não magnética abaixo do T_N .

Os nossos resultados de EM do ^{57}Fe nos compostos de NdNiO_3 e EuNiO_3 dopado com 1 % de ^{57}Fe mostraram também esta fração, mas adicionalmente mostram que esta parte do espectro é também magnética, e pode ser descrita como flutuações de campos magnéticos diminuindo gradualmente, e tendo a mesma magnitude que aquelas encontradas para os sítios magnéticos. A dinâmica é paralisada somente a temperaturas muito baixas, indicando mais uma vez que um dos sítios onde o Ni é substituído pelo Fe está severamente frustrado.

Entretanto, diante de evidências recentemente demonstradas para a desproporção de carga do Ni (Ni^{2+} e Ni^{3+}), no NdNiO_3 e uma estrutura magnética não-colinear do Ni [5,6] (ver figura 5.1 e 5.2), a interpretação dos dados da EM esboçada acima precisa também de uma revisão. Nas propostas anteriores de orbitais ordenados, cada Ni estava rodeado por seis primeiros vizinhos mais próximos de Ni, estando três acoplados ferromagneticamente (F) e três acoplados antiferromagneticamente (AF). A desproporção, no estado isolante, agora distingue dois tipos de Ni com igual probabilidade e com graus diferentes de valência mista: Ni(I) que é aproximadamente trivalente ($64\% 3d^7 + 36\% 3d^8 \mathbf{L}$), e Ni(II) com um caráter mais divalente ($32\% 3d^7 + 68\% 3d^8 \mathbf{L}$) e com os correspondentes buracos (L) associados na banda p do oxigênio. No estado de carga ordenado, abaixo de T_N , existem seis ligações magnéticas de Ni(I) com Ni(II) e vice-versa, com caráter ferromagnético e antiferromagnético que leva a uma estrutura não-colinear (ver figura 5.3).

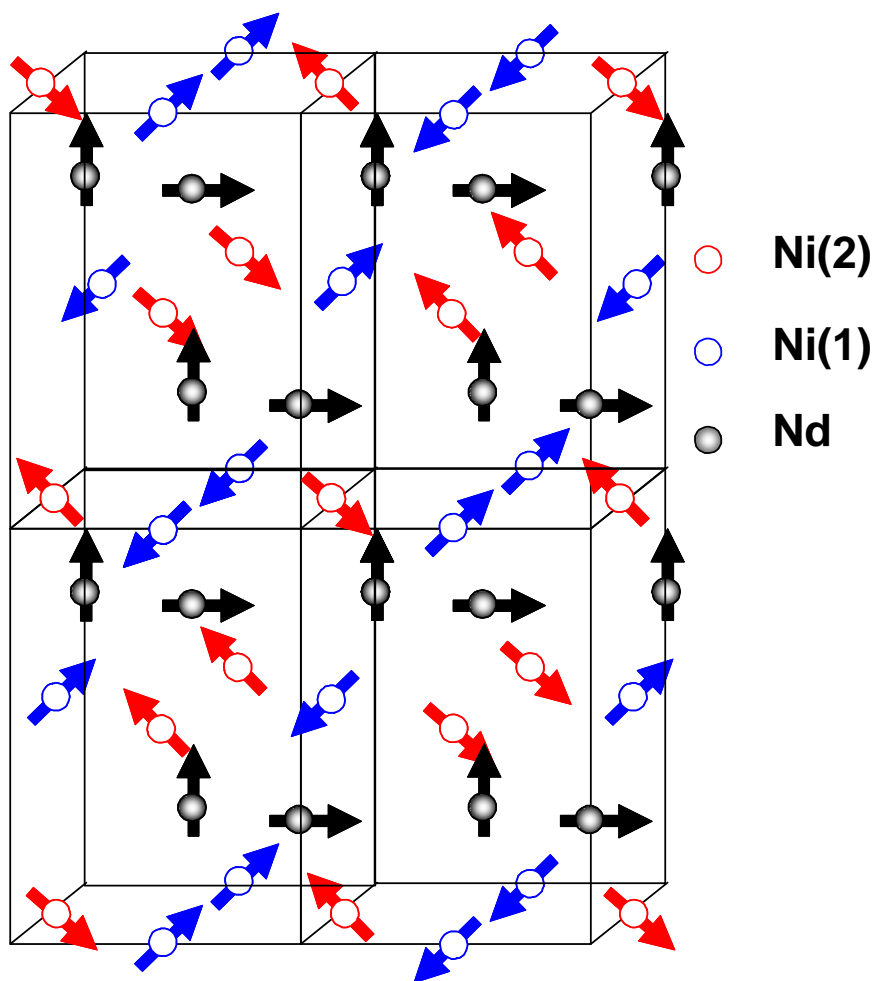


Figura 5.1. Estrutura magnética proposta para o $\text{NdNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$ [6].

Dentro dos limites de resolução, o deslocamento isomérico δ_{is} do ^{57}Fe não revela uma mudança sobre o ordenamento de carga no $\text{NdNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$ e $\text{EuNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$ dopados com Fe (Fig 5.4 e 5.5). Isto também foi observado anteriormente como uma indicação de um ordenamento de carga, ainda que só prove que o Fe na coordenação octaédrica de oxigênio, nestes compostos, está numa configuração estável de alto spin e que está só fracamente influenciado pela desproporção de carga existente no Ni. Por tanto, um estudo Mössbauer recente de Presniakov e demais autores [7], no composto do Nd dopado com 2 % Fe, encontra uma queda abrupta, aproximadamente de 0,12 mm/s, do deslocamento isomérico quando atravessa a transição metal-isolante (TMI) no esfriamento a $\sim 130\text{K}$ (Figura 2.25). Entretanto, nossos dados não corroboram este resultado. Além disso, é difícil determinar

claramente o δ_{is} no espectro complexo superposto perto das transições magnéticas e de T_{MI} .

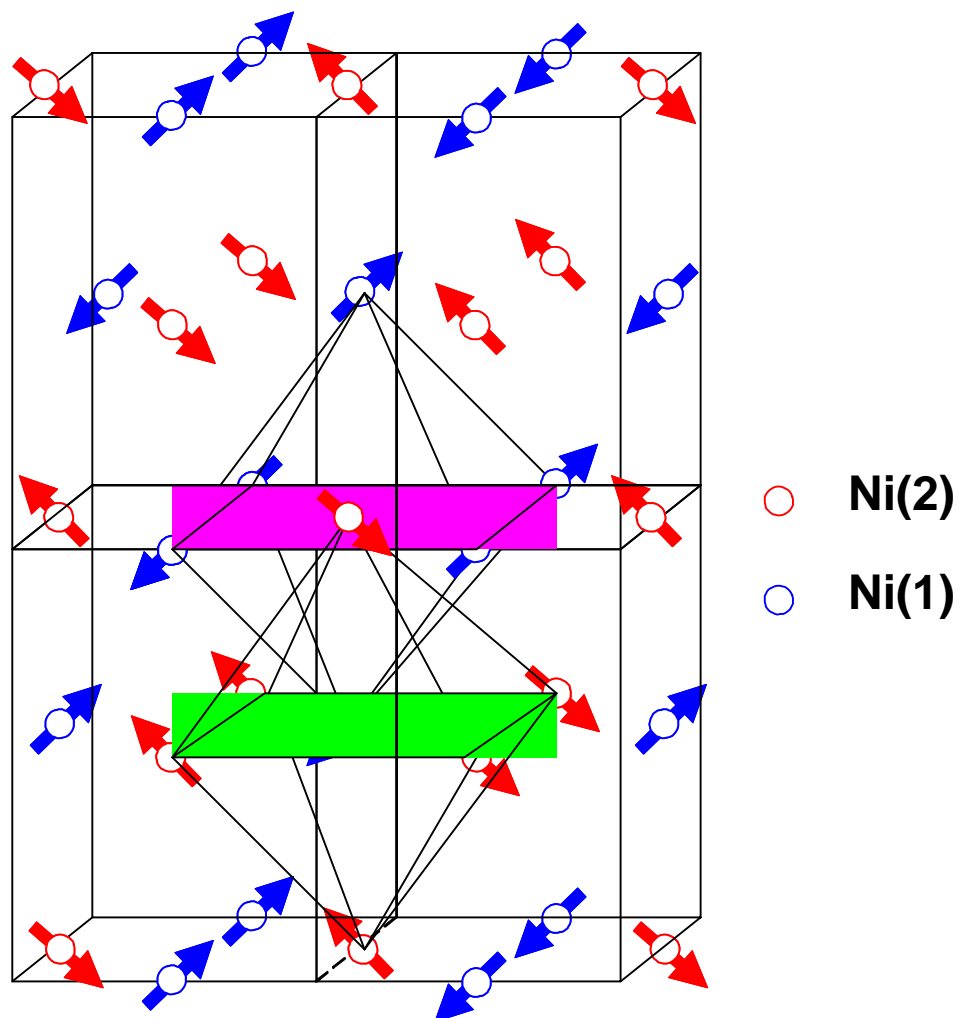


Figura 5.2. Estrutura magnética proposta para o $\text{NdNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$ [6]. Octaedros são desenhados em torno do $\text{Ni}(1)$ e $\text{Ni}(2)$ com seus 6 vizinhos mais próximos.

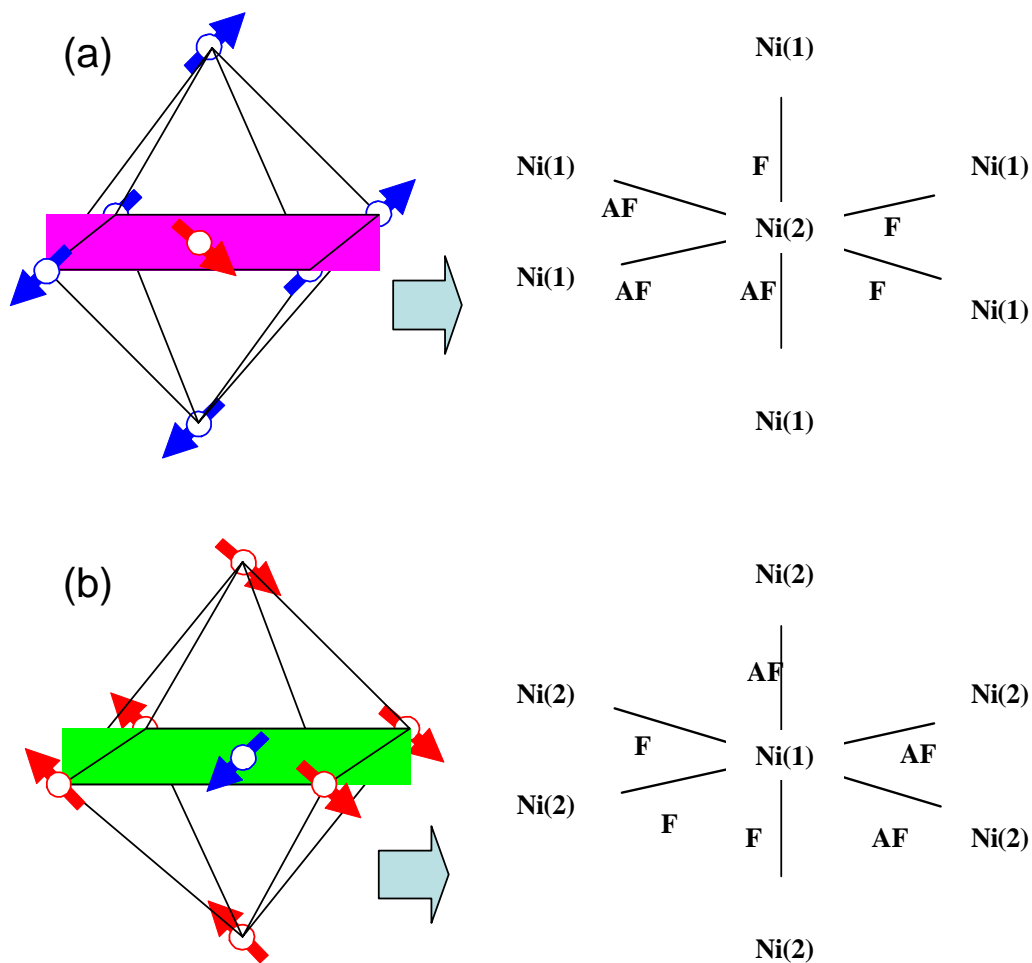


Figura 5.3. Interação magnética dos: (a) Ni(2) , (b) Ni(1).

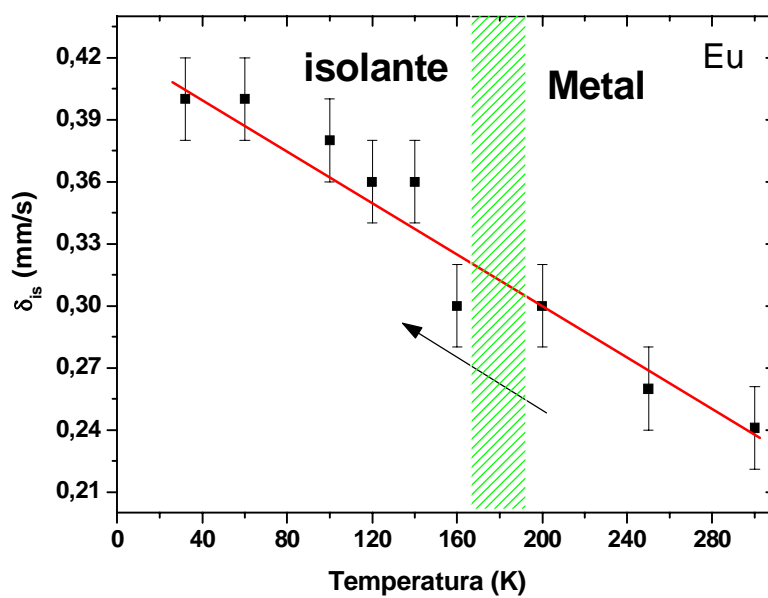


Figura 5.4. Deslocamento isomérico do ^{57}Fe em função da temperatura para o $\text{EuNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$, a linha contínua representa um ajuste linear descrito no texto.

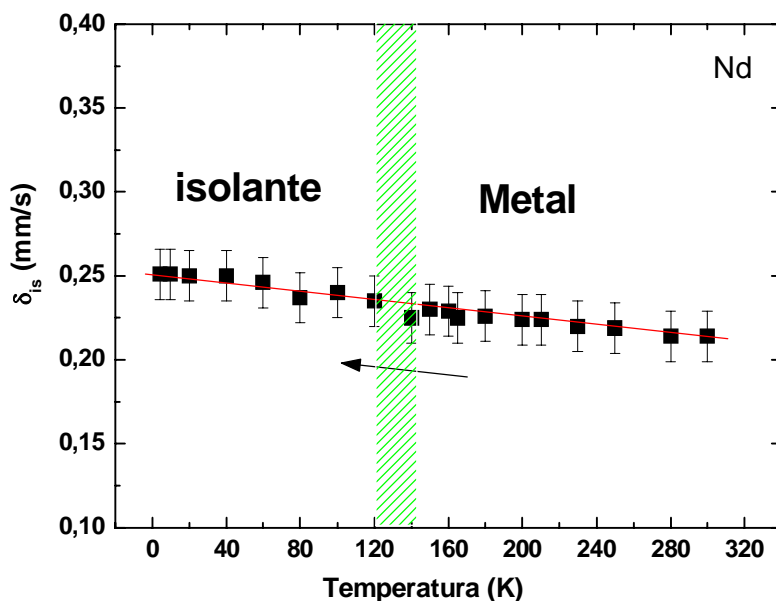


Figura 5.5. Deslocamento isomérico do ^{57}Fe em função da temperatura para o $\text{NdNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$, a linha contínua representa um ajuste linear descrito no texto.

A interação quadrupolar, muito pequena, está de acordo com os pequenos gradientes de campo elétrico, devido ao afastamento da simetria cúbica exata da coordenação de oxigênio para temperaturas maiores, como também obtida de experimentos de dispersão ressonante de raios-x. Apesar dos estados eletrônicos do Fe serem influenciados muito fracamente pela desproporção da carga no Ni, a influência no acoplamento magnético é dramática. O Fe que substitui o Ni(I) se acopla magneticamente a seus seis vizinhos de Ni(II), enquanto que o Fe que substitui o Ni(II) terá seis vizinhos de Ni(I). Enquanto que o acoplamento entre as duas espécies de Ni são equivalentes, este não é o caso para o Fe substituinte. Novamente vamos argumentar, tendo em conta a regra de GKA. **O Fe^{3+} ($3d^5$) alto spin tendo orbitais semi-cheios e_g está muito perto da configuração proposta do Ni(II).** Por essa razão, o acoplamento magnético do Fe com os vizinhos Ni(I) será quase o mesmo que o do Ni(II) com o Ni(I) (Fig 5.3a). Portanto, nós atribuímos o espectro Mössbauer desdobrado magneticamente, mostrando o mesmo T_N encontrado por magnetização, ao Fe no Ni(II). Porém, o Fe que substitui o Ni(I), que se acopla aos Ni(II) (Figura 5.3b), terá ligações parcialmente frustradas: de acordo com as regras de acoplamento GKA todas as ligações neste sítio deveriam ser predominantemente antiferromagnéticas, o que definitivamente não é permitido pela estrutura magnética proposta por Staub [6] (ver

Figuras 5.1 e 5.2). Por esta razão, nós associamos o padrão de relaxação com este sítio Fe(I), Figura 5.6b.

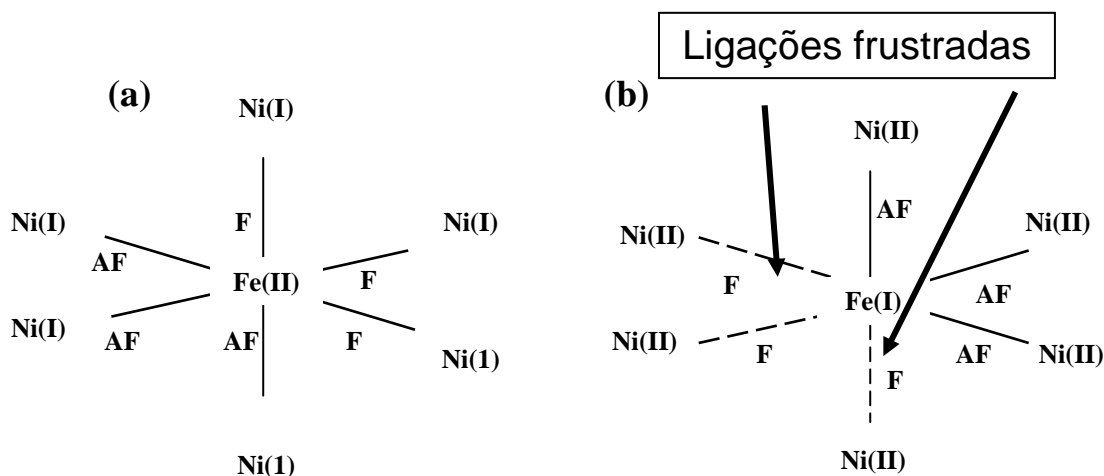


Fig 5.6. Interações do Ni quando é substituído por Fe, chamamos Fe(II) quando o Fe substitui ao Ni(II) (sítio II), e chamamos Fe(I) quando o Fe substitui ao Ni(I) (sítio I).

Todos os parâmetros hiperfinos e as taxas de flutuação dos campos magnéticos hiperfinos B_{hf} para os sítios frustrados são quase os mesmos tanto para o $\text{EuNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$ como para o $\text{NdNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$. Isto indica primeiramente que o estado eletrônico do Fe na sua vizinhança de oxigênio está fracamente influenciado pela mudança constante de rede e pelo ordenamento de carga, e em segundo lugar que os momentos magnéticos das terras raras (Nd^{3+} que é magnético e ordenado para baixas temperaturas e o Eu^{3+} não é magnético), não jogam nenhum papel referente ao magnetismo refletido pela substituição de Fe. Os campos magnéticos hiperfinos B_{hf} e suas flutuações devem estar relacionados ao acoplamento do Fe com seu entorno de Ni. Isto é visto também pela coincidência das temperaturas de ordenamento magnético, derivada dos espectros Mössbauer e magnetização e a dependência com a temperatura dos campos magnéticos hiperfinos B_{hf} que refletem as transições de primeira e segunda ordem, respectivamente.

A extrema similaridade dos espectros magnéticos do $\text{NdNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$ e $\text{EuNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$ sugere que os dois subspectros, em ambos os compostos, sejam atribuídos ao Fe no Ni(I) e no Ni(II), os quais poderiam possuir estruturas magnéticas muito similares no estado isolante. A presença de Ni(I) e Ni(II), magnética e eletronicamente distintas, observada para o composto de $\text{EuNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$ sugere que a desproporção de carga no Ni neste composto seja similar àquela encontrada no

composto de $\text{NdNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$. Assim, para todos os compostos estudados RNiO_3 , a T_{MI} pode ser relacionada a um ordenamento de carga.

A observação de uma transição magnética quase normal de segunda ordem no $\text{EuNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$ para temperaturas muito abaixo da temperatura de transição metal isolante T_{MI} mostra que a transição magnética de primeira ordem coincidindo com a transição MI e a transição estrutural para o $\text{NdNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$ (Figura 5.7) está sendo, neste caso, controlada pela desproporção de carga. Para todos os RNiO_3 a interação da troca é dominada pela *super-troca* do Ni, variando suavemente em magnitude com a mudança da constante de rede. Porém, posto que o início da transição de ordem magnética está restringido ao estado isolante, que para as terras raras maiores somente é alcançado a baixas temperaturas, a T_{MI} pode controlar a ordem magnética concomitantemente. A temperatura de transição magnética "real" extrapolada T_{N^*} da fase isolante para o $\text{NdNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$ é $T_{\text{N}^*} \sim 230\text{K}$ (Fig. 5.7 a), que é ligeiramente maior que aquela para o $\text{EuNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$ (Figura 5.7b). Estudos feitos por Vobornik [8] da magnetização para o EuNiO_3 , e NdNiO_3 mostram resultados semelhantes, Figura 5.8.

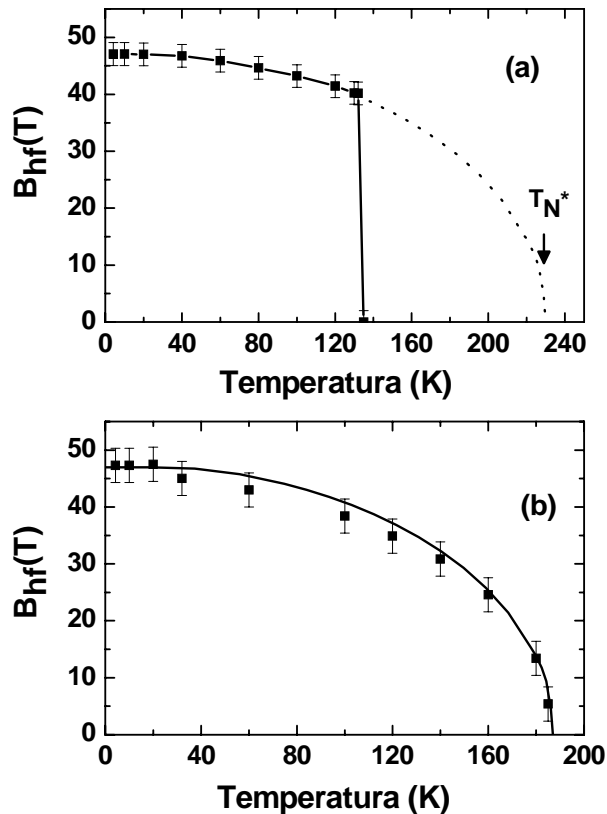


Fig 5.7. Campos magnéticos hiperfinos B_{hf} em função da temperatura para (a) $\text{NdNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$ e (b) $\text{EuNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$, quando o sistema é esfriado. A linha pontilhada é descrita no texto.

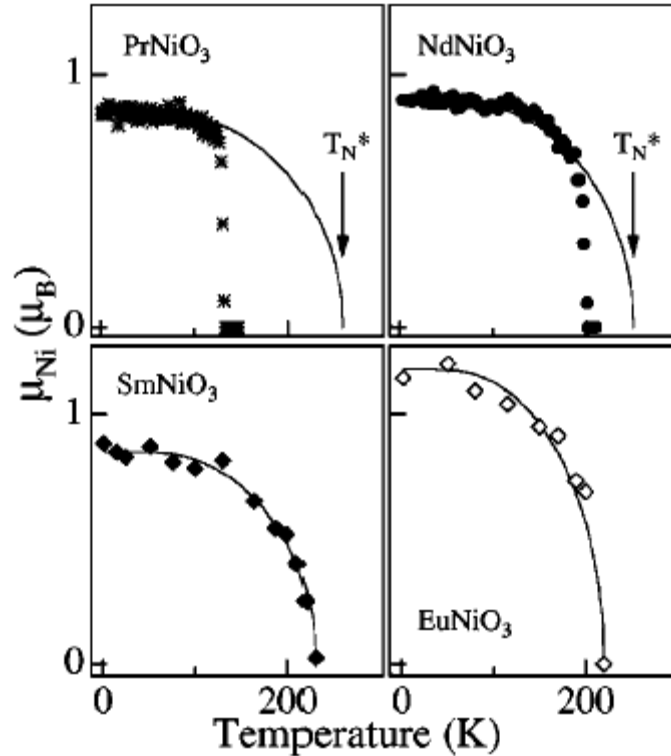


Fig 5.8. Evolução do momento magnético do Ni com a temperatura observada por Vobornik [8].

A taxa de flutuação no sítio frustrado deveria ser interpretada com certo cuidado. Primeiramente, eles não são independentes do modelo de relaxação introduzido. Segundo, eles não deveriam ser compreendidos como inversos de tempos de correlação dos momentos antiferromagnéticos dos Ni controladores. Apesar de que as taxas de flutuação observadas no campo magnético hiperfino são baixas, os tempos de correlação dos espines do Ni podem ser muito curtos. Significativa é sua diminuição contínua, quer dizer, o congelamento das flutuações hiperfinas quando diminui a temperatura. A surpreendente relação linear sugere que a população de magnons pode jogar um papel principal na dependência com a temperatura, pelo menos bem abaixo de T_N , onde as subredes de magnetização não estão mudando drasticamente. Porém, mais detalhes em torno do mecanismo de relaxação precisam ser conhecidos para uma interpretação apropriada.

Outro ponto importante observado é que a curva de histerese, obtida por espectroscopia Mössbauer (capítulo 4, Figura 4.13), é semelhante à curva de resistividade para um filme monocristal de NdNiO₃ [9], (Figura 5.9). Isto nos mostra que a espectroscopia Mössbauer nestes compostos policristalinos nos fornece informação que, até então, somente era obtida com medidas em monocristais.

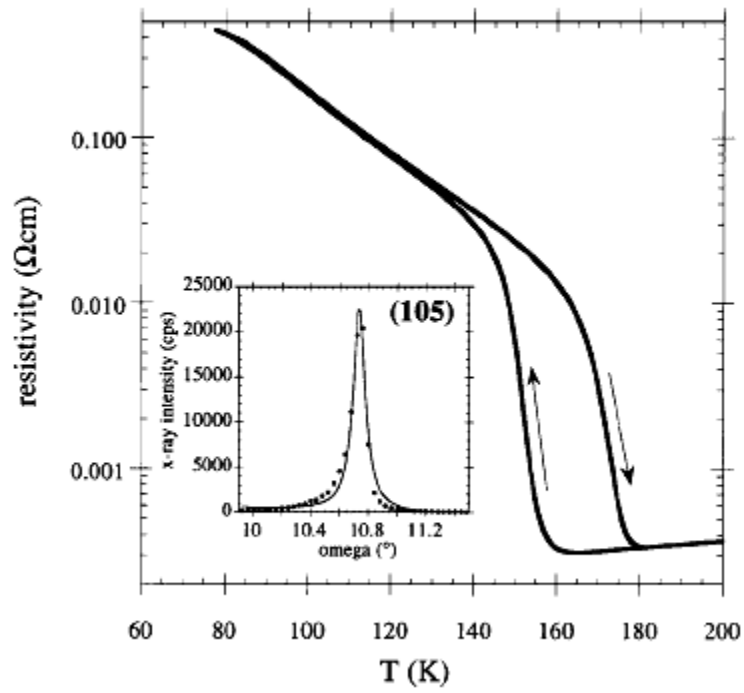


Fig 5.9. Medidas de Resistividade do filme NdNiO₃ [9].

Referências

- [1] Greenwood, N. N. Greenwood and T.C. Gibbs, Mössbauer Spectroscopy (1977).
- [2] M. Medarde, J. Phys: Condens Matter. **9**, 1679-1707 (1997).
- [3] S.J. Kim, Gerard Demazeau, Igor Presniakov Konstantin Poklok, Alexey Barav, Alexey Sobolev, and Denios Pankratov and Nikolay Ovanesyan, Phys. Rev. B **66**, 14427 (2002).
- [4] J.B. Goodenough. Magnetism and the Chemical Bond. Wiley and Sons. New York, 1963.
- [5] V. Scagnoli, U. Staub, M. Janousch, A.M. Mulders, M. Shi, G.I. Meijer, S. Rosenkranz, S.B. Wilkins, L. Paolasini, J. Karpinski, S.M. Kazakov and S.W. Lovesey, Phys. Rev. B **72**, 155111 (2005).
- [6] V. Scagnoli, U. Staub, A.M. Mulders, M. Janousch, G.I. Meijer, G. Hammerl, J.M. Tonnerre, and N, Stojic, Phys. Rev. B **73** , 100409 (2006).
- [7] I. Presniakov, G. Demazeau, A. Baranov, A. Sobolev and K. Pokholok, Phys. Rev. B **71**, 054409 (2005).
- [8] I. Vobornik, L. Perfetti, M. Zacchigna, M. Gioni, G. Margaritondo, J. Mesot, M. Medarde and P. Lacorre, Phys. Phys. Rev. B **60**, 12 8426 (1999).
- [9] U. Staub et al., Phys. Rev. Lett. **88**, 126402 (2002).

Capítulo 6

CONCLUSÕES

As medidas de espectroscopia Mössbauer (EM) nos compostos de NdNiO_3 e de EuNiO_3 dopados com 1% at de ^{57}Fe são compatíveis com um estado ordenado de carga abaixo de T_{MI} como foi proposto por medidas de absorção ressonante de raios-x (Staub e autores). Em contraste com a proposta anterior, de um estado orbital ordenado, onde a substituição de Ni por Fe é esperada para levar a dois entornos possíveis, um com uma frustração fraca e o outro com frustração forte [S J. Kim e autores], a desproporção da carga derivada da dispersão ressonante de raios-x nos leva a esperar um sítio de Fe, que reflita muito bem um entorno magnético não perturbado e outro frustrado. Na realidade, aproximadamente 50 % do sítio de Fe mostra a dependência com a temperatura de um campo magnético hiperfino bem evoluído, seguindo uma curva típica de magnetização da subrede de um antiferromagneto. Os outros 50 % revelam uma diminuição gradual das flutuações magnéticas a baixas temperaturas típicas de uma frustração magnética. Para ambos os compostos, os parâmetros hiperfinos e a dependência linear com a temperatura das taxas de flutuação do campo magnético hiperfino B_{hf} estão muito próximos, mostrando que as propriedades magnéticas monitoradas pelo átomo sonda ^{57}Fe são independentes do momento magnético da terra rara (Nd e Eu), mas devido principalmente ao magnetismo dos átomos de Ni. Estes dados similares permitem a proposição de que o estado magnético ordenado do composto de Eu é semelhante ao composto de Nd, e que também para o EuNiO_3 uma desproporção da carga acontece na temperatura de transição metal-isolante T_{MI} . Esta desproporção é detectada pelo Fe substituinte só indiretamente no regime magneticamente ordenado.

Comparando a temperatura de ordenamento magnético obtida por medida de magnetização com os B_{hf} em função da temperatura, mostra-se que o Fe neste caso está evidenciando o comportamento magnético dos sítios do Ni.

Para o $\text{NdNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$ uma transição magnética de primeira ordem é estabelecida, através dos dados de magnetização e EM, para o $\text{EuNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$ a transição magnética é de segunda ordem. Isto sugere que a transição magnética no $\text{NdNi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$ é regulada pela desproporção de carga na T_{MI} .

Apêndice A

O Efeito Mössbauer

O fenômeno de emissão ou absorção de um fóton de raio γ sem perda de energia devido ao recuo do núcleo e sem alargamento térmico é conhecido como efeito Mössbauer. Este fenômeno foi descoberto por R.L. Mössbauer ao observar que o núcleo de ^{191}Ir ligado a uma rede cristalina de um sólido tem absorção ressonante sem perda de energia por recuo. Desde então a técnica da espectroscopia Mössbauer desenvolveu-se rapidamente e devido a sua versatilidade, é aplicada a uma ampla variedade de problemas químicos e de estado sólido.

Neste apêndice será apresentado um breve resumo dos conceitos básicos do efeito Mössbauer. Discussões mais detalhadas dos aspectos fundamentais podem ser encontradas nas referências [1-5].

A.1 Princípios

A.1.1 Forma Espectral da Linha e Largura Natural de Linha

Uma das mais importantes influências sobre uma distribuição de energia de raios γ é o tempo de vida média τ do estado excitado. As incertezas em energia e tempo estão relacionadas à constante de Planck h ($=2\pi\hbar$) pelo princípio de incerteza de Heisenberg

$$\Delta E \Delta t \geq \hbar \quad (\text{A.1})$$

Δt , também considerado como o intervalo de tempo disponível para medir a energia E , é da ordem do tempo de vida média: $\Delta t \approx \tau$. De (A.1), conclui-se que para o estado fundamental, cujo tempo de vida é infinito, a incerteza na energia é zero.

Transições nucleares de um estado excitado (e) ao estado fundamental (g), ou vice-versa, envolvem todas as possíveis energias dentro da faixa de ΔE . A probabilidade de transição ou intensidade como uma função da energia de transição, $I(E)$, resulta portanto numa linha espectral centrada ao redor da energia de transição mais provável E_0 . Weisskopf e Wigner [4] têm mostrado, que em geral:

$$\Gamma \tau = \hbar \quad (\text{A.2})$$

Se mantém, se $\Gamma = \Delta E$ é a largura a meia altura da linha espectral de transição. A linha espectral tem a forma lorentziana e nesse caso a fórmula utilizada é:

$$I(E) \sim \frac{\Gamma / 2\pi}{(E - E_0)^2 + (\Gamma / 2)^2} \cdot \quad (\text{A.3})$$

O tempo de vida média τ do estado excitado determina a largura da linha de transição. Tempos de vida dos estados nucleares excitados apropriados para a espectroscopia Mössbauer estendem-se desde $\sim 10^{-6}$ s a 10^{-11} s. Tempos de vida maiores produzem linhas de absorção estreitas. O que acontece então? A superposição entre as linhas de emissão e absorção diminui e como conseqüência aumentam as dificuldades experimentais. Tempos de vida mais curtos que 10^{-11} s são conectados com linhas de transição muito alargadas, e a sobreposição entre eles não se poderia distinguir da linha de base de um espectro. Por exemplo, o primeiro estado excitado do ^{57}Fe tem uma vida média $\tau = t_{1/2} / \text{Ln}2 = 1,43 \times 10^{-7}$ s ($t_{1/2}$ = vida média); e portanto $\Gamma = 4,55 \times 10^{-9}$ eV. Em adição às condições do tempo de vida tem-se outras condições de importância prática em espectroscopia Mössbauer; isto tem a ver com a energia de transição E .

A.1.2 Ressonância Nuclear

Supondo que um núcleo num estado de energia E_e experimenta uma transição ao estado fundamental de energia E_g emitindo um raio γ de energia $E_0 = E_e - E_g$ sujeito a certas condições as quais discutiremos depois, o quantum de energia E_0 pode ser totalmente absorvido por um núcleo do mesmo tipo em seu estado fundamental, com o qual a transição ao estado excitado de energia E_e acontece. Este fenômeno é chamado de absorção nuclear ressonante de raios- γ .

Absorção ressonante máxima só acontece se a linha espectral para o processo de emissão e para o processo de absorção está na mesma posição de energia E_0 . A seção de choque da absorção ressonante é descrita pela fórmula de Breit-Wigner [4].

$$I(E) \sim \frac{\sigma_0 \Gamma^2}{\Gamma^2 + 4(E - E_0)^2}, \quad (\text{A.4})$$

onde

$$\sigma_0 \sim \frac{\lambda^2 2I_e + 1}{2\pi 2I_g + 1} \frac{1}{\alpha + 1}$$

é a seção de choque da absorção máxima, I_e e I_g são os números quânticos nucleares de spin do estado excitado e fundamental respectivamente, λ é o comprimento de onda do raio γ , e α é o coeficiente de conversão interna (para o ^{57}Fe $\alpha = 8,21$).

Depois da absorção ressonante do raio γ , o núcleo fica no estado excitado de energia $E_e = E_g + E_0$ por um tempo de vida média τ e logo experimenta uma transição voltando ao estado fundamental por emissão isotrópica de um raio- γ ou elétrons de conversão devido à conversão interna, os quais na maioria dos núcleos Mössbauer ativos concorre com a emissão de raios- γ .

Ressonância nuclear de absorção de raios γ não acontece entre núcleos de átomos isolados ou moléculas (em estado gasoso ou líquido) pelo motivo da grande perda de energia de transição E_0 devido aos efeitos do recuo.

A.1.3 Perda de Energia por Recuo e Alargamento Térmico

Se um (fóton) raio γ é emitido de um núcleo excitado de massa M e de energia média $E_0 = E_e - E_g$, o qual supõe-se no repouso antes do decaimento, um recuo é concedido ao núcleo o qual se move com velocidade v num sentido oposto ao da emissão do raio γ com energia.

$$E_R = \frac{1}{2} M v^2 \quad . \quad (\text{A.5})$$

A lei de conservação do momento requer que

$$p_n = -p_\gamma = -\frac{E_\gamma}{c} \quad (\text{A.6})$$

onde p_n e p_γ são os momentos lineares do núcleo e do raio γ respectivamente, c é a velocidade da luz, e

$$E_\gamma = E_0 - E_R \quad (\text{A.7})$$

é a energia do raio γ emitido. Numa aproximação não relativística podemos escrever

$$E_R = \frac{p_n^2}{2M} = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} \quad . \quad (\text{A.8})$$

Como E_R é pequeno comparado com E_0 , podemos usar a seguinte fórmula para calcular a energia de recuo do núcleo em um átomo isolado :

$$E_R = \frac{E_0^2}{2Mc^2} = 5.37 \times 10^{-4} \frac{E_0}{A} \text{ eV} , \quad (\text{A.9})$$

Onde A é a massa atômica do núcleo e E_0 é dado em keV. Por exemplo, para a transição Mössbauer entre o primeiro estado excitado e o estado fundamental do ^{57}Fe ($E_0 = 14,4 \text{ KeV}$), E_R é estimado em $1,95 \times 10^{-3} \text{ eV}$. Isto é seis ordens de magnitude maior que a largura natural da linha espectral de transição em consideração ($\Gamma = 4,55 \times 10^{-9} \text{ eV}$).

O recuo causa um deslocamento de $E_0 - E_\gamma$ na linha de emissão e um incremento de $E_0 + E_\gamma$ na linha de absorção. Como consequência a superposição entre as linhas decresce (Fig A.1). As linhas de transição para a emissão e absorção estão separadas por uma distância $2E_R$ na escala de energias, a qual está no redor de 10^6 vezes maior que a largura natural da linha Γ . Sobreposição entre as duas linhas de transição e portanto a absorção nuclear ressonante não é possível em átomos isolados ou moléculas em estado gasoso ou líquido.

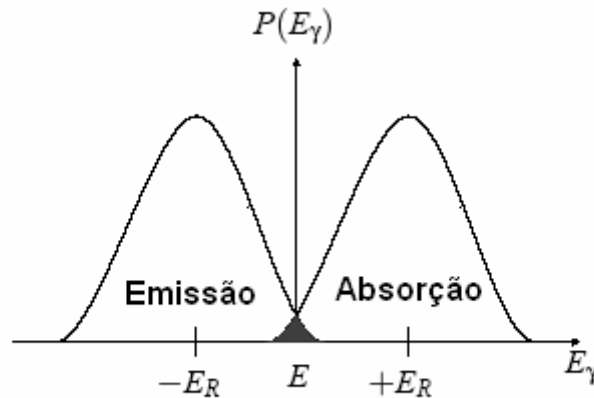


Fig A.1 Sobreposição para o átomo livre

Os átomos num gás nunca estão em repouso. Se a emissão de raios γ acontece enquanto o núcleo (ou átomo) está se movimentando a uma velocidade v_n na direção de propagação do raio γ o fóton- γ de energia E_γ recebe uma energia Doppler E_D ,

$$E_D = \frac{v_n}{c} E_\gamma , \quad (\text{A.10})$$

a qual é adicionado a E_γ

$$E_\gamma = E_0 - E_R + E_D . \quad (\text{A.11})$$

Se um grande número de átomos se move isotropicamente numa distribuição Maxwelliana de velocidades, o alargamento Doppler médio da linha de transição é [3] ,

$$\overline{E_D} = \sqrt{2\overline{E_k} M v_n^2} = 2\sqrt{\overline{E_k} E_R} = E_\gamma \sqrt{\frac{2\overline{E_k}}{M c^2}} , \quad (\text{A.12})$$

onde

$$\overline{E_k} = \frac{1}{2} M \overline{v_n^2} \cong \frac{1}{2} K_B T \quad (\text{A.13})$$

é a energia cinética média dos núcleos (átomos) em movimento. Para o ^{57}Fe $E_0=14.4\text{KeV}$, $E_R=1.95 \times 10^{-3}\text{eV}$, $\overline{E_D} \cong 10^{-2}\text{eV}$ a 300K. Portanto há uma pequena probabilidade para a absorção ressonante ainda no caso de perda de energia por recuo relativamente grande: as linhas de absorção e emissão se superpõem numa pequena região de energia (Fig. A.1). No estado sólido a situação é diferente. Aqui a absorção nuclear ressonante de raios γ é possível; explicaremos brevemente porque.

No estado sólido um átomo ativo Mössbauer em consideração está mais ou menos fortemente ligado à rede. Se um raio γ é emitido de um núcleo Mössbauer excitado, a correspondente energia de recuo pode ser assumida como consistindo de duas partes:

$$E_R = E_{tr} + \overline{E_{vib}} , \quad (\text{A.14})$$

onde E_{tr} é a energia translacional transferida através de um momento linear ao cristal como um todo, o qual contém o núcleo Mössbauer em consideração. E_{tr} pode ser avaliada usando a fórmula (A.8), no qual M é agora a massa de todo o cristal, o qual ainda em pós muito finos contém pelo menos 10^{15} átomos. A diminuição da E_{tr} em um fator de 10^{15} a faz completamente desprezível.

A energia de recuo E_R é grandemente transferida ao sistema vibracional da rede. A energia de recuo (átomo livre) E_R é maior que a energia de vibração característica da rede (fônon) porém menor que a energia de ligação ($\sim 25\text{eV}$); portanto o átomo Mössbauer permanecerá em sua posição na rede e dissipará a energia de vibração $\overline{E_{vib}}$, aquecendo as periferias da rede próximas ao átomo citado. Caso E_R seja menor que a energia do fônon característico (o qual é da ordem de 10^{-2}eV para sólidos) $\overline{E_{vib}}$ origina uma mudança na energia vibracional dos osciladores em múltiplos inteiros da energia

$\hbar\omega$ do fônon, isto é, $0\hbar\omega, \pm 1\hbar\omega, \pm 2\hbar\omega, \dots$, etc. O modelo nos diz que há uma certa probabilidade f de que a excitação da rede não aconteça durante o processo de emissão- γ ou absorção- γ . Esta probabilidade f é chamada de fator f e denota a fração de fótons γ que são emitidos sem transferência de energia de recuo aos estados vibracionais da rede (transições com fônon zero) e é dado pela equação [40]:

$$f = \exp\left(\frac{-4\pi^2\langle x^2 \rangle}{\lambda^2}\right) = \exp\left(\frac{-E_\gamma^2\langle x^2 \rangle}{(\hbar c)^2}\right), \quad (\text{A.15})$$

onde $\langle x^2 \rangle$ é a componente média quadrática da amplitude de vibração do átomo emissor na direção do raio γ e λ é o comprimento de onda do raio γ .

O modelo de Einstein [3] assume um sólido composto por um grande número de osciladores harmônicos lineares, independentes entre si e vibrando com uma frequência ω_E . Neste modelo f tem a forma [3]:

$$f = \exp\left(\frac{-E_R}{\hbar\omega_E}\right) = \exp\left(\frac{-E_R}{k\theta_E}\right), \quad (\text{A.16})$$

Onde θ_E é a temperatura característica da rede e é dado por $k\theta_E = \hbar\omega_E$.

O modelo de Debye supõe que os osciladores têm uma distribuição contínua de frequências de 0 até o máximo ω_D . A temperatura de Debye é definida como $\hbar\omega_D = k\theta_D$. O modelo conduz à equação [3]:

$$f = \exp\left[\frac{-6E_R}{k\theta_D} \left\{ \frac{1}{4} + \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^2 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x dx}{e^x - 1} \right\}\right]. \quad (\text{A.17})$$

A baixas temperaturas, onde $T \ll \theta_D$, a equação (A.17) se reduz a:

$$f = \exp\left[\frac{-E_R}{k\theta_D} \left\{ \frac{3}{2} + \frac{\pi^2 T^2}{\theta_D^2} \right\}\right], \quad T \ll \theta_D \quad (\text{A.18})$$

No zero Absoluto tem-se

$$f = \exp\left[\frac{-3E_R}{2k\theta_D^2}\right] \quad (\text{A.19})$$

e no limite de altas temperaturas

$$f = \exp\left[\frac{-6E_R T}{k\theta_D^2}\right]. \quad T \gg 1/2\theta_D \quad (\text{A.20})$$

Destas equações pode-se chegar as seguintes conclusões:

1. f aumenta quando a energia de recuo diminui, isto é, diminuindo a energia de transição E_R .
2. f aumenta quando T diminui.
3. quanto maior é a temperatura de Debye (θ_D) do sólido, maior é f .

f é geralmente chamado de fator Lamb-Mössbauer. Valores característicos de f são, por exemplo, 0,91 para as transições gama de 14,4 keV do ^{57}Fe , e 0,06 para a transição gama de 129 keV do ^{191}Ir .

A.1.4 O Espectro Mössbauer

Em experimentos Mössbauer move-se a fonte e o absorvedor um em relação ao outro (Fig. A.2.), numa forma controlada e registram-se os quânticos transmitidos em função da velocidade relativa (velocidade Doppler). O espectro Mössbauer, transmissão relativa versus a velocidade Doppler, mostra a máxima ressonância e portanto a mínima transmissão relativa a velocidades onde as linhas de emissão e absorção se sobrepõem. A velocidades altas, a ressonância diminuirá até atingir o valor zero, ou seja, a velocidades muito afastadas daquela que define a ressonância máxima.

O núcleo absorvedor excitado reemite raios- γ ao redor de $\sim 10^{-7}$ s. Porém, se o coeficiente de conversão interna é grande, poucos raios- γ serão emitidos. Mais importante, porém, é que a reemissão não é direcional, ela acontece sobre um ângulo sólido de 4π . Conseqüentemente, o número de eventos secundários registrados no detector num experimento de transmissão colimada são poucos e usualmente omitidos.

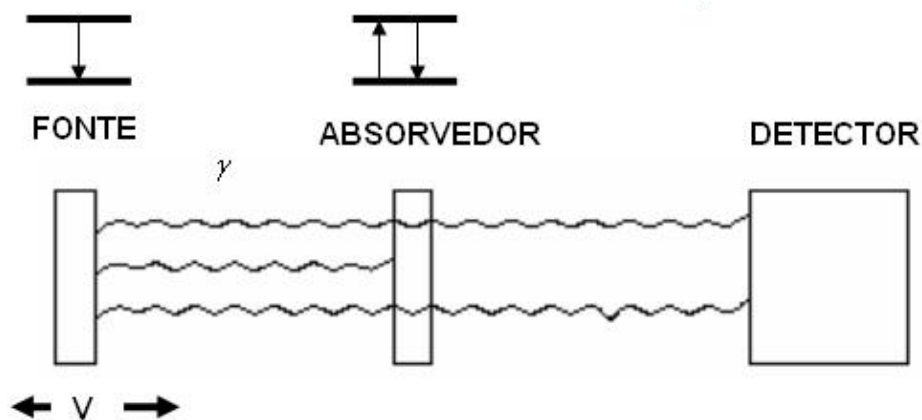


Fig A.2 Princípio de um aparato Mössbauer

A.2 Interações Hiperfinas

Um núcleo pode interagir com campos elétricos e magnéticos na região do núcleo. O hamiltoniano apropriado contém um número de termos, os quais representam diferentes classes de interações dependendo da multipolaridade dos momentos nucleares como também dos campos interatuantes [2] :

$$H = H(e0) + H(m1) + H(e1) + \dots \quad . \quad (A.21)$$

O primeiro termo representa a interação coulombiana entre o núcleo e os elétrons na posição nuclear. Esta interação é chamada de interação monopolar e afeta os níveis de energia nuclear sem levantar a degenerescência. O segundo termo $H(m1)$ refere-se ao acoplamento entre o momento dipolar magnético do núcleo e o campo magnético efetivo no núcleo. O terceiro termo manifesta as interações quadrupolares elétricas. $H(m1)$ e $H(e2)$ desdobram os níveis de energia nuclear em subníveis, sem deslocar o centro de gravidade do multiplete. Em espectroscopia Mössbauer só estas três classes de interações são consideradas. Interações de ordens maiores ($m3$, $e4$, etc.) podem ser omitidas porque suas energias são de várias ordens de magnitude menores que as interações $e0$, $m1$ e $e2$. A interação dipolar elétrica representada por $H(e1)$ em (A.21), tem paridade proibida.

A interação coulombiana altera a separação de energia entre o estado fundamental e o estado excitado do núcleo, causando um leve deslocamento na posição da linha de ressonância observada. Por esta razão é geralmente conhecido como deslocamento isomérico (δ).

As interações quadrupolares elétricas e magnéticas geram espectros com linhas múltiplas, e conseqüentemente podem fornecer uma grande quantidade de informação.

A.2.1 O Deslocamento Isomérico

O deslocamento isomérico origina-se do fato de que um núcleo atômico tem um volume finito, e os elétrons s têm probabilidade diferente de zero de penetrar no núcleo, passando uma fração do seu tempo dentro da região nuclear. Elétrons com momentos nucleares angulares diferentes de zero (elétrons p, d e f) não têm esta capacidade, a menos que se considere efeitos relativísticos, nesse caso os elétrons $p_{1/2}$ têm também uma probabilidade $\neq 0$ de estar na região nuclear. A carga nuclear interage eletrostaticamente com a nuvem de carga eletrônica s dentro das dimensões nucleares.

Como resultado o nível de energia nuclear será deslocado por uma pequena quantidade δE . Fig A.3.

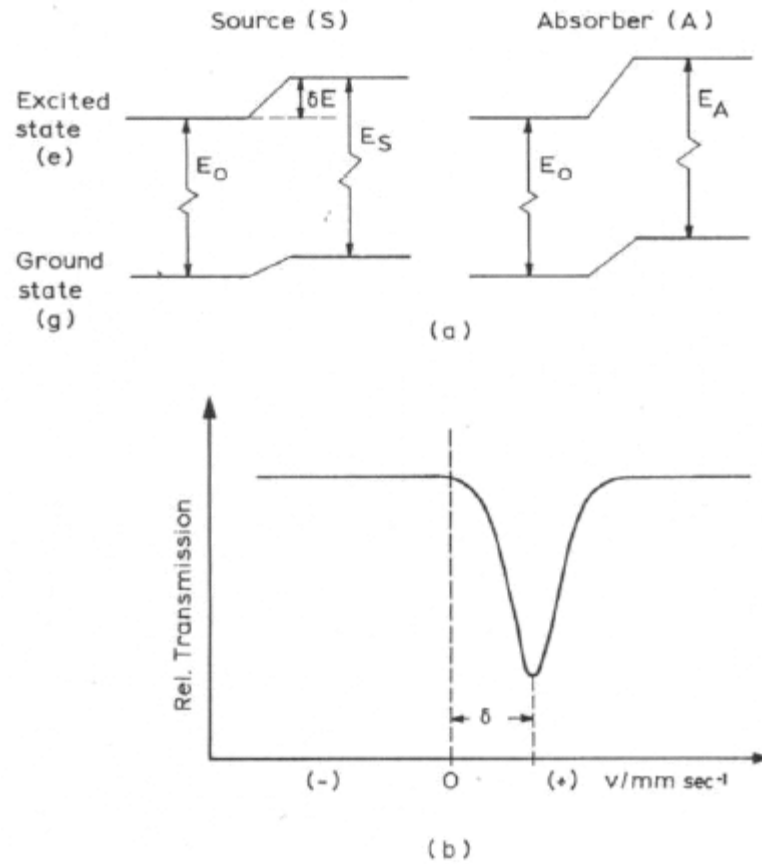


Fig A.3 origem do deslocamento isomérico e o resultante espectro Mössbauer.

A variação da energia eletrostática no modelo de carga pontual e raio finito é dada por[3]:

$$\delta E = \frac{2\pi}{5} Z e^2 R^2 |\Psi(0)|^2, \quad (\text{A.22})$$

onde a densidade eletrônica no núcleo é expressada em termos da função de onda eletrônica Ψ por $-e|\Psi(0)|^2$. Como o volume nuclear, em geral, é diferente para estados nucleares distintos o deslocamento eletrostático δE será diferente em cada estado nuclear. Assim, numa transição de um núcleo entre seu estado fundamental e um estado excitado, a mudança em energia de um raio- γ devido a este efeito de volume será:

$$\Delta E = (\delta E)_e - (\delta E)_g = \frac{2\pi}{5} Z e^2 |\Psi(0)|^2 (R_e^2 - R_g^2). \quad (\text{A. 23})$$

O deslocamento isomérico δ , como é medido num experimento Mössbauer é uma diferença em energia entre dois meios químicos: A (absorvedor) e S (fonte). De (A.23) pode-se ver que :

$$\delta = \Delta E_A - \Delta E_S = \frac{4\pi}{5} Z e^2 R^2 \left(\frac{\delta R}{R} \right) \left[|\Psi_A(0)|^2 - |\Psi(0)|^2 \right], \quad (\text{A.24})$$

onde $\delta R = R_e - R_g$ é a variação de raio nuclear. A equação (A.24) representa o produto de um termo químico e outro nuclear. Se a densidade eletrônica é conhecida, o termo nuclear pode ser calculado ou vice-versa. Na prática o termo nuclear é uma constante para uma transição determinada e a equação (A.24) torna-se

$$\delta = \text{const} \left\{ |\Psi_A(0)|^2 - |\Psi_S(0)|^2 \right\}. \quad (\text{A.25})$$

$|\Psi(0)|^2$ não deve ser confundido com o número de elétrons s no meio atômico. Ele é a densidade eletrônica s no núcleo, e tal é afetada não somente pela população de elétrons s , mas também pelos efeitos de blindagem dos elétrons p, d e f , pela covalência, e pela formação das ligações. Se $\delta R/R$ é positivo, um deslocamento isomérico positivo implica num aumento na densidade eletrônica no núcleo absorvedor em relação à fonte. Se $\delta R/R$ é negativo, o mesmo deslocamento significa um decréscimo na densidade eletrônica s . Da discussão acima vemos que o deslocamento isomérico proporciona informações sobre as propriedades de ligação, valência e o estado de oxidação do átomo Mössbauer, assim como também da eletronegatividade e o número de ligantes coordenados.

A.2.2 O Desdobramento Quadrupolar

A interação do momento quadrupolar do núcleo com a principal componente do tensor gradiente de campo elétrico (EFG) diagonalizado $V_{zz} = \frac{\partial^2 V}{\partial Z^2}$, criado no sítio nuclear pelas distribuições assimétricas de cargas eletrônicas e pontuais da rede, desdobra o estado nuclear em subníveis com autovalores [3]:

$$E_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[3m_I^2 - I(I+1) \right] \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2} \quad (\text{A.26})$$

onde I é o spin nuclear e $m_I = I, I-1, I-2, \dots, -I$ é a componente z . O parâmetro de assimetria η é dado por:

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$$

com $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$; $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$ portanto, $0 \leq \eta \leq 1$.

A interação quadrupolar elétrica desdobra o primeiro estado nuclear excitado do ^{57}Fe e ^{119}Sn ($I=3/2$) em subníveis, com os autovalores [3]

$$E_Q = \pm \frac{1}{4} eQV_{zz} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2} \quad (\text{A.27})$$

A diferença de energia entre estes dois subestados é (no caso de EFG com simetria axial, $\eta=0$):

$$\Delta E_Q = \frac{eQV_{zz}}{2} . \quad (\text{A.28})$$

Num experimento Mössbauer transições gama são possíveis entre o estado fundamental e ambos os subestados $|I, \pm m\rangle$ do nível $I=3/2$. Portanto num espectro Mössbauer, observamos duas linhas de ressonância de igual intensidade. A distância Δ entre as duas linhas corresponde exatamente à energia de desdobramento ΔE_Q . A quantidade observada Δ , é chamada de desdobramento quadrupolar. As duas fontes principais do EFG são as cargas dos íons distantes e os elétrons nas camadas incompletas do próprio átomo. Podemos, portanto, através do desdobramento quadrupolar e o deslocamento isomérico, estudar, entre outras coisas, as mudanças da estrutura geométrica que circunda os sítios dos átomos Mössbauer, a qual é de muita importância para nosso trabalho.

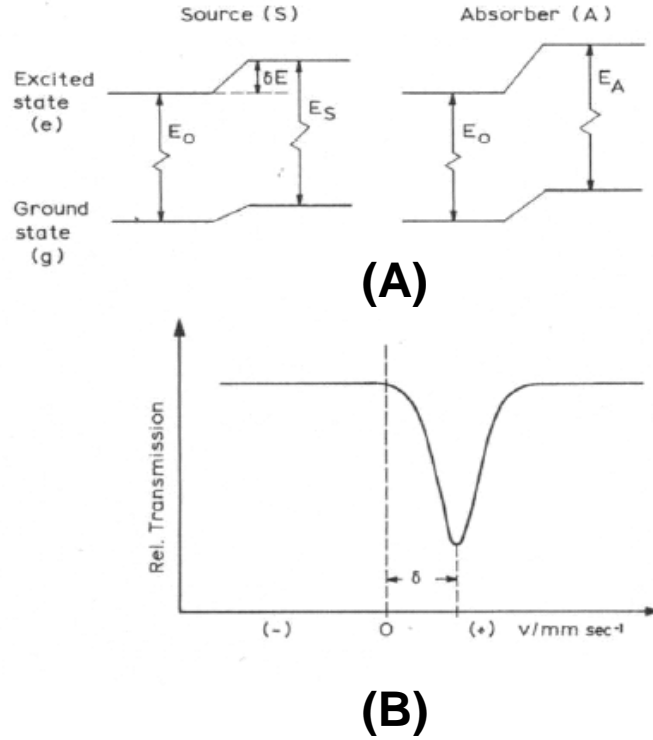


Fig A.4 (A) deslocamento quadrupolar do ^{57}Fe com $i=3/2$ no excitado e $I=1/2$ no estado fundamental; (B) espectro resultante.

A.2.3 O Desdobramento Magnético

Um núcleo atômico no estado de energia E com um número quântico de spin $I > 0$ possui um momento dipolar magnético não-zero μ e pode interagir com um campo magnético B no núcleo. A interação é chamada de interação dipolar magnética ou efeito Zeeman nuclear e pode ser descrito pelo hamiltoniano [2]:

$$H(m_1) = -\mu \cdot \mathbf{B} = -g\mu_N \mathbf{I} \cdot \mathbf{B} \quad (\text{A.29})$$

onde μ_N é o magnetón nuclear de Bohr ($e\hbar/2Mc$) e I é o spin nuclear, e g é o fator nuclear [$g = \mu/(I\mu_N)$]. Diagonalizando a matriz de perturbações de primeira ordem, produz-se os autovalores de H como:

$$E_m = \frac{-\mu B m_I}{I} = -g\mu_N B m_I. \quad (\text{A.30})$$

De (A.30) vemos que a interação dipolar magnética desdobra um estado nuclear $|I\rangle$ em $2I+1$ subestados igualmente espaçados, cada um deles sendo caracterizado pelo número quântico de spin nuclear magnético $m_I = I, I-1, \dots, -I$. Transições gama entre os subníveis do estado fundamental e os do estado excitado estão sujeitos às regras de

seleção. Para radiação dipolar magnética (como no ^{57}Fe) somente as transições com $\Delta I=1, \Delta m=0, \pm 1$ são permitidas, dando seis transições no ^{57}Fe . Num experimento Mössbauer se observa seis linhas de ressonância, o centróide do qual pode ser deslocado da velocidade zero por interação monopolar elétrica (δ).

Há várias fontes contribuindo ao campo magnético efetivo atuando no núcleo. Os mais importantes são:

1. O campo de contato de Fermi B_S , o qual surge como um resultado da interação do núcleo com um desbalanço na densidade de spin dos elétrons s .
2. Uma contribuição B_L do movimento orbital dos elétrons de valência.
3. Uma contribuição B_D , a qual surge da interação dipolar do núcleo com o momento de spin do átomo.

Em casos onde duas ou mais redes magnéticas distintas estão presentes, o espectro Mössbauer dará o campo interno em cada sítio individual. Esta diferenciação é particularmente significativa para compostos antiferromagnéticos onde o espectro Mössbauer pode conclusivamente conferir que há um ordenamento magnético.

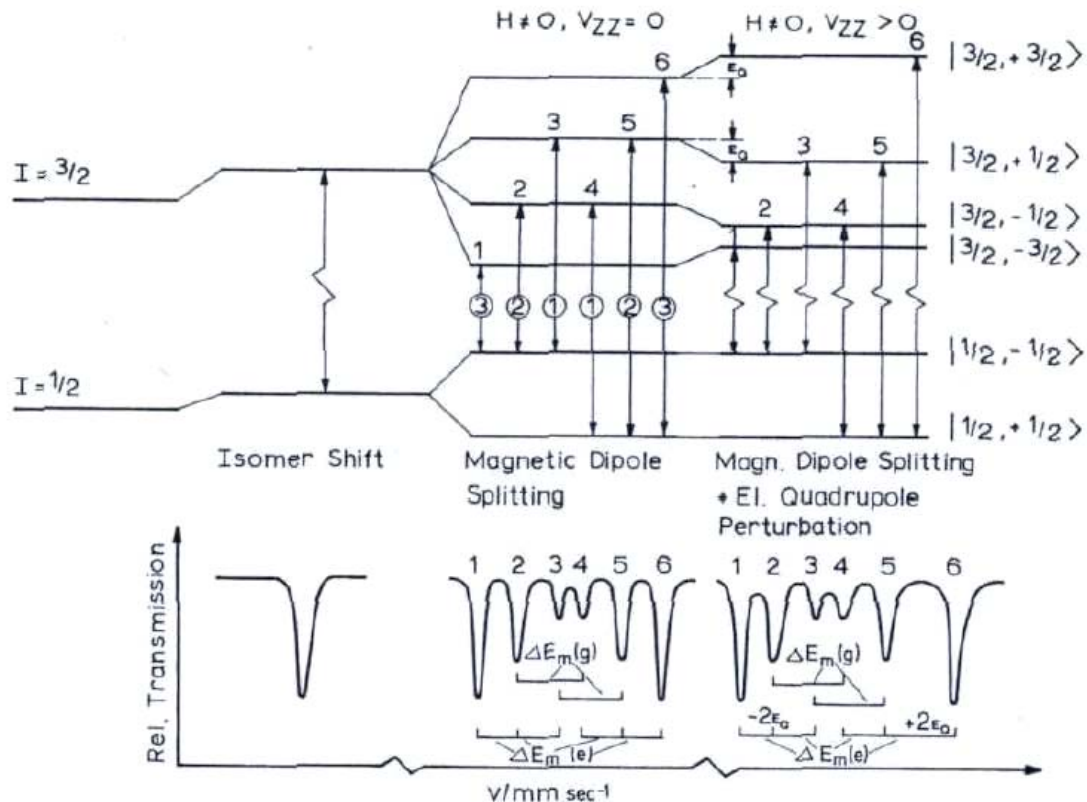


Fig A.5 Desdobramento dipolar magnético no ^{57}Fe com e sem perturbação quadrupolar elétrica e o espectro Mössbauer resultante.

A.2.4 Interação Magnética e Elétrica Combinada

Interações nucleares dipolares magnéticas puras são raramente encontradas nas aplicações do efeito Mössbauer, mas o ferro metálico é uma exceção. Frequentemente diz-se que o estado nuclear é simultaneamente perturbado por interações dipolar magnética e quadrupolar elétrica. Neste caso, os subníveis do estado $I=3/2$ do ^{57}Fe não estão igualmente espaçados. Assumindo $H(e2) \ll H(m1)$, o acoplamento quadrupolar pode ser tratado como uma perturbação de primeira ordem na interação dipolar magnética, e se afirma que os subníveis $|3/2, \pm 3/2\rangle$ são deslocados por uma quantidade $E_q(\pm m_I) = \Delta/2$ a energias maiores e os subníveis $|3/2, \pm 1/2\rangle$ são deslocados por E_q a energias menores, sempre que V_{ZZ} é positiva. A direção do deslocamento de energia por E_q é revertida se V_{ZZ} for negativa. Isto abre a possibilidade de determinar o sinal do acoplamento quadrupolar constante e portanto o sinal de V_{ZZ} .

Num sistema de eixos coincidentes com os eixos principais do tensor gradiente do campo elétrico, com um campo hiperfino na direção (θ, ϕ) , Fig. A.3, podemos escrever o hamiltoniano para a interação combinada com [4]:

$$H = -g\mu_N B \left[I_Z \cos\theta + (I_X \cos\phi + I_Y \sin\phi) \sin\theta \right] + \frac{eV_{ZZ}Q}{4I(2I-1)} \left[3I_Z^2 - I^2 + \eta(I_X^2 - I_Y^2) \right]. \quad (\text{A.31})$$

Se $H(e2) \ll H(m1)$, e se o tensor EFG é axialmente simétrico e seu eixo principal faz um ângulo θ com o eixo do campo magnético, a teoria de perturbações de primeira ordem dá a seguinte expressão geral para os autovalores [41]:

$$H = -g\mu_N B m_I + (-1)^{|m_I|+1/2} \frac{eQV_{ZZ}}{4} \left(\frac{3\cos^2\theta - 1}{2} \right). \quad (\text{A.32})$$

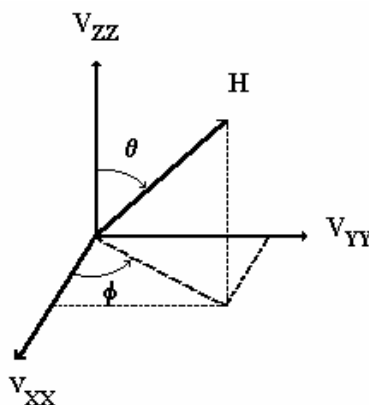


Fig A.6 Orientação de H com relação aos eixos principais do gradiente de campo elétrico (EFG).

A.2.5 Efeitos de Relaxação

Foi visto na seção anterior que o campo hiperfino é usualmente gerado por efeitos de polarização dos spins por elétrons desemparelhados. A direção do campo é relacionada com a resultante de spin eletrônico do átomo. Esta direção de spin não é invariante, porém pode ser alterada ou inclinada depois de um período de tempo por diversos mecanismos, isto é o fenômeno de relaxação.

A influência do spin nuclear I sobre a dependência do tempo da direção do spin atômico pode ser desprezível.

A frequência de precessão do spin atômico S é tal que o spin nuclear reage só ao valor do número quântico S_Z . Se o valor S_Z é mantido para um período médio de tempo τ_S , e se é grande comparado com o tempo de precessão nuclear de Larmor $\tau_L = 1/\omega_L$ (isto é $\omega_L \tau_S \geq 1$), e se além do mais este último é grande quando comparado com o tempo de vida média do evento Mössbauer (isto é $\omega_L t_{1/2} \geq 1$), espera-se observar um desdobramento hiperfino. Se $\tau_S \ll \tau_L$ a interação hiperfina produz um valor médio como um resultado da flutuação rápida dos spins dos elétrons e o desdobramento colapsa. Se $\tau_S \approx \tau_L$ espectros complicados com linhas alargadas são encontrados [42].

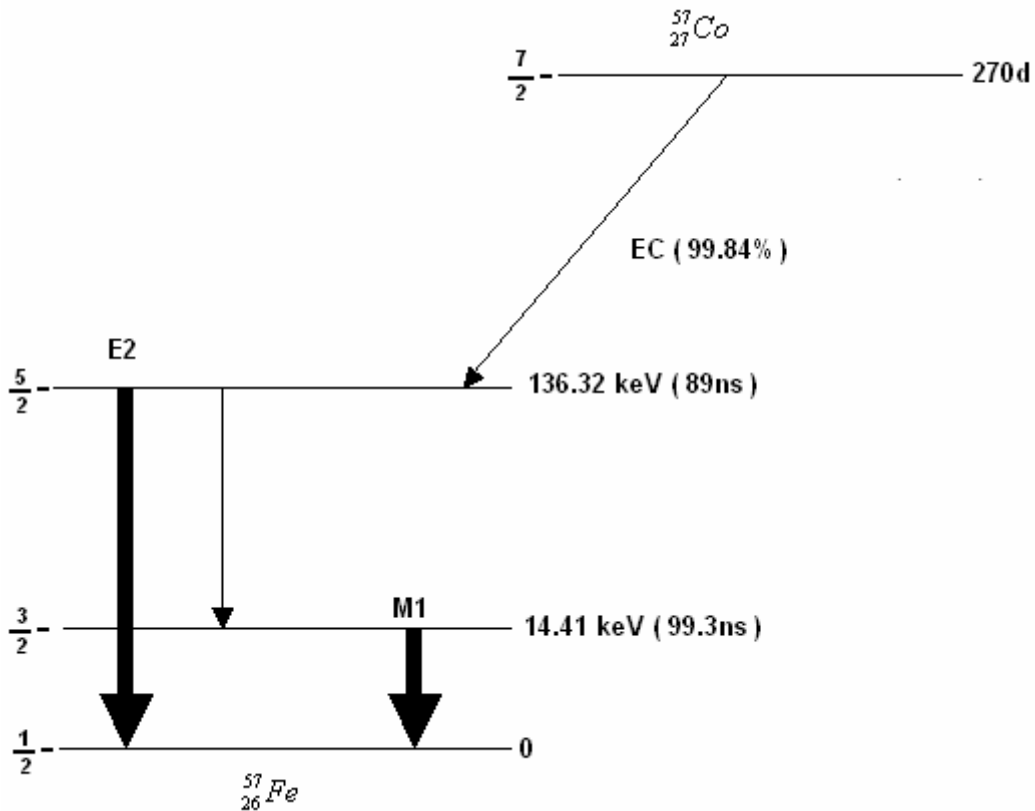
Referência:

- [1] G. K. Wertheim. Mössbauer Effect: Principles and Application (Academic Press, N. Y. 1964).
- [2] Topics in Applied Physics, Mössbauer Spectroscopy, Editor: U. Gonser (Springer-Verlag, 1975).
- [3] N. N. Greenwood and T. C. Gibb, Mössbauer Spectroscopy, (Chapman and Hall Ltd. London, 1971).
- [4] Philipp Gütlich, Rainer Link, Alfred Trautwein, Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry, Springer-Verlag 1978.
- [5] Steen Mørup Paramagnetic and Superparamagnetic Relaxation Phenomena Studied by Mössbauer Spectroscopy, Polyteknisk Forlag, 1981.

Apêndice B

Esquema de Decaimento γ

Os isótopos usados em espectroscopia Mössbauer, neste trabalho, foram: ^{57}Fe , ^{151}Eu .



Isótopo: ^{57}Fe

$$E_\gamma = 14.412 \text{ keV}$$

$$\Gamma_\gamma = 0.192 \text{ mm/s}$$

$$I_e = \frac{3}{2}; I_g = \frac{1}{2}$$

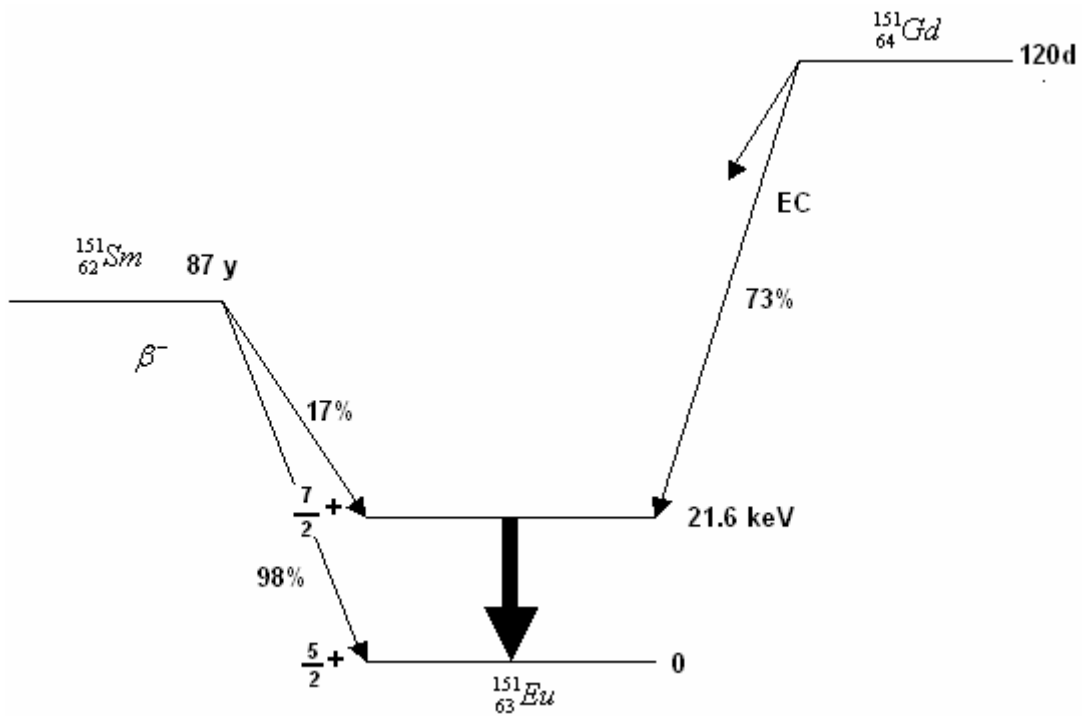
$$a = 2.17\%$$

$$t_{1/2} = 99.3 \text{ ns}$$

$$\alpha_T = 8.17$$

$$E_R = 0.195 \times 10^{-2} \text{ eV}$$

$$\sigma_0 = 2.57 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$$



Isótopo: ^{151}Eu

$$E_\gamma = 21.6\text{keV}$$

$$\Gamma_\gamma = 1.44\text{mm} / \text{s}$$

$$I_e = \frac{7}{2} + ; I_g = \frac{5}{2} +$$

$$a = 47.8\%$$

$$t_{1/2} = 8.8\text{ns}$$

$$\alpha_T = 29$$

$$E_R = 0.166 \times 10^{-2} \text{eV}$$

$$\sigma_0 = 1.40 \times 10^{-18} \text{cm}^2$$

Apêndice C

Fundamentos Teóricos.

A física básica sobre as perovskitas com estrutura octaedral, podem ser encontradas nas referências [1,2,3,4], e apresentamos um resumo de suas propriedades, que sem entrar em detalhes matemáticos, é apresentado neste apêndice.

C.1 Estados de transição eletrônica dos íons metálicos nos cristais

A degenerescência do nível d ($l = 2$) nos metais de transição (MT), quando livres, possui 5 diferentes orbitais degenerados em energia ($2l+1$). Estes orbitais são d_{xy} , d_{zx} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} [5], mostrados na Figura C.1a.

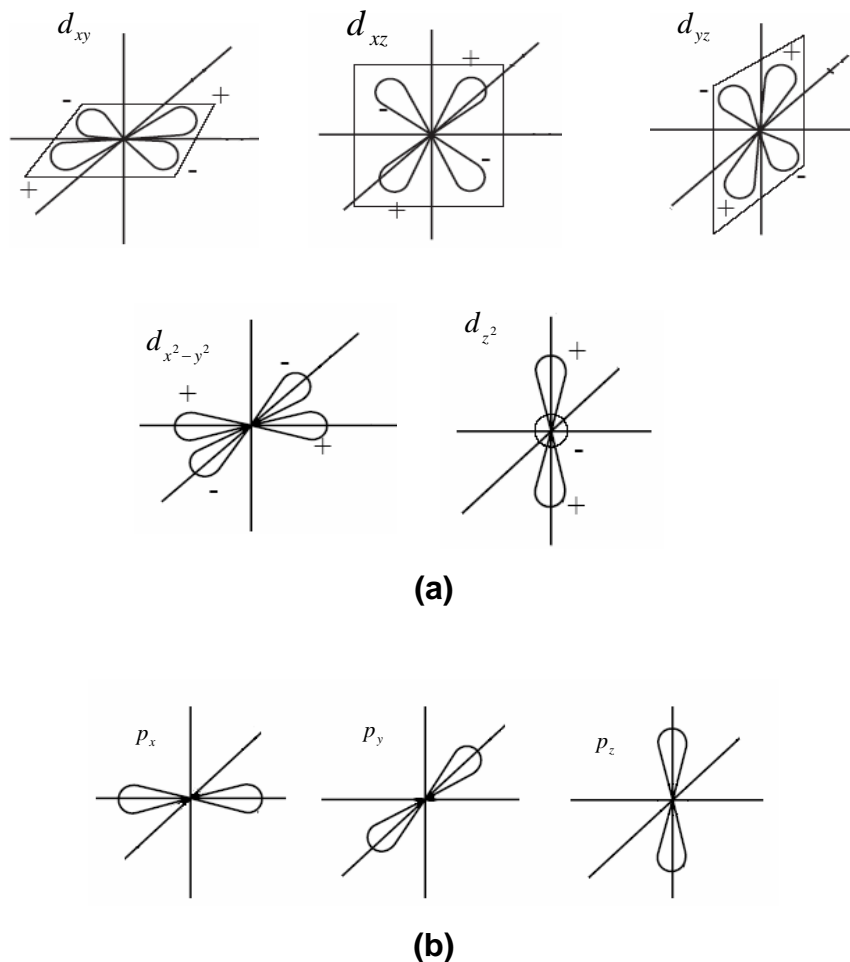


Figura C.1: (a) Orbitais d dos metais de transição. (b) Orbitais p do oxigênio.

De forma análoga, para o oxigênio, que, quando livre, possui 3 diferentes orbitais p_x , p_y , p_z , (Figura C.1b), também degenerados em energia [1].

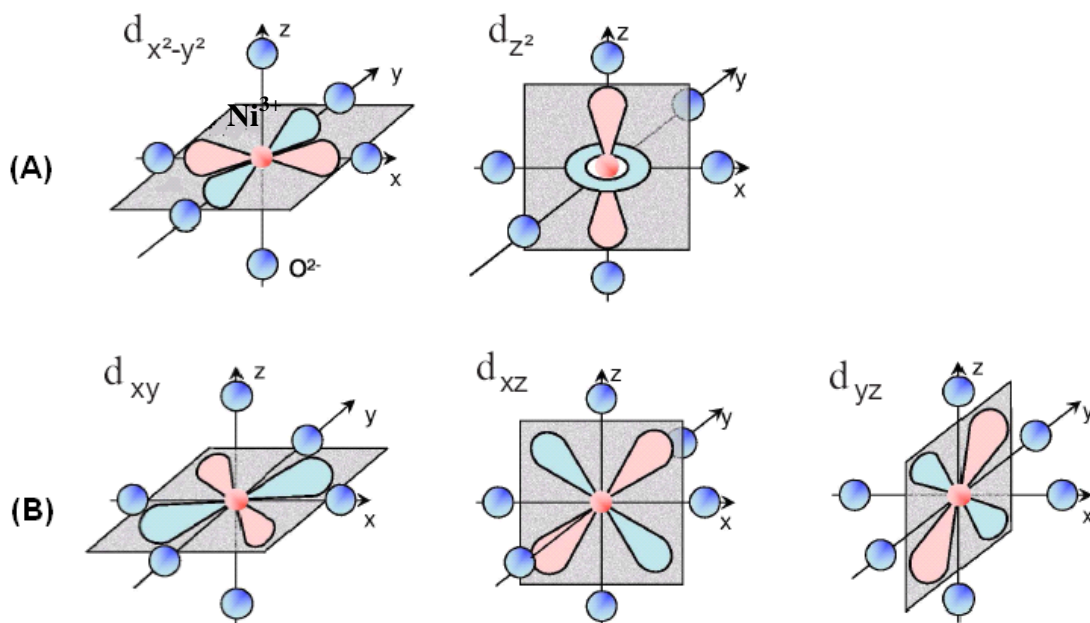


Figura C.2. Possíveis orbitais d do Ni num octaedro de oxigênios.

Por exemplo, considerando um íon de níquel localizado na origem de um sistema de coordenadas e no centro do octaedro de oxigênio que possui coordenadas $(-x,x)$, $(-y,y)$, e $(-z,z)$. Como pode ser observado na Figura C.2, os orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} , estendem-se ao longo dos eixos x , y e z , (Figura C.2a) respectivamente. Os orbitais d_{xy} , d_{zx} e d_{yz} , seguem ao longo dos planos xy , zx , yz (Figura C.2 b). O campo cristalino é determinado pela repulsão coulombiana dos íons metálicos com o oxigênio. Assim, devido à repulsão Coulombiana, os orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} , que são chamados de orbitais e_g , que apontam diretamente para os íons de oxigênio, são energeticamente desfavoráveis em comparação ao orbitais d_{xy} , d_{zx} e d_{yz} que seguem ao longo dos planos, sendo considerados como orbitais t_{2g} .

C.2 Ordenamento de carga:

O fenômeno de ordenamento de carga (OC), nas transições dos óxidos metálicos, é muito importante por suas propriedades elétricas e estruturais. A carga do íon, repentinamente pode mudar de um estado de valência intermediária, para um estado com valência proporcional, onde este ordenamento de carga pode ter uma forma periódica, que freqüentemente conduz a uma transição metal-isolante (MI). A origem do

ordenamento de carga é a repulsão coulombiana (U) entre os portadores. Se U excede em certos valores, os portadores de carga se reordenam numa forma tal que se tenha a maior distância possível entre eles. No entanto, a interação elétron-rede tem um papel muito importante e crucial, dado que os portadores de carga num cristal iônico são freqüentemente acompanhados por uma distorção das ligações que envolvem os íons.

Por exemplo, o sistema $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ com $x \approx 2/3$ abaixo de 210 K, uma desproporção do estado de valência do Fe^{4+} em $2\text{Fe}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{5+}$ e um ordenamento antiferromagnético dos spins [6,7,8,9], enquanto que o LaFeO_3 é isolante antiferromagnético ($3d^5$, $S=5/2$, $T_N = 738$ K) e o SrFeO_3 é um metal antiferromagnético, com $T_N = 134$ K. A figura C.3 mostra a resistividade ρ , de alguns compostos, observa-se um incremento drástico perto de 6 ordens de magnitude, indicando a presença de uma transição de primeira ordem. Este OC com um simultâneo ordenamento antiferromagnético dos spins é observado por espectroscopia Mössbauer (EM) [10], e confirmado pelas medidas de difração de nêutrons [11]. Esta transição de fase eletrônica mostra ser um ordenamento de carga simultâneo e é representado como uma super-rede (SR), Figura C.4. Aqui a desproporção da carga está concentrada nos planos [111] da perovskita cúbica.

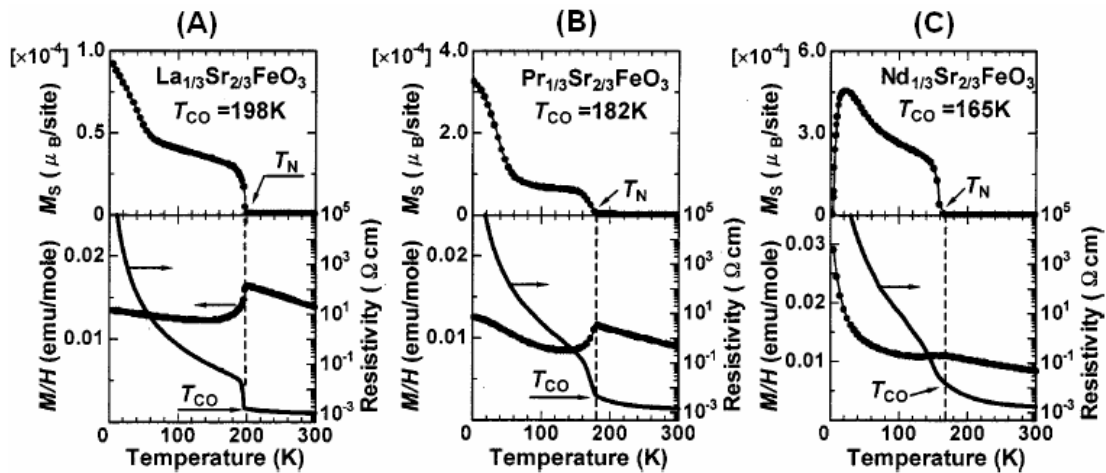


Fig C.3 Magnetização espontânea (M_s), resistividade elétrica (ρ) susceptibilidade magnética (χ) para o $\text{R}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ em função da temperatura [15] (A)La, (B)Pr (C) Nd.

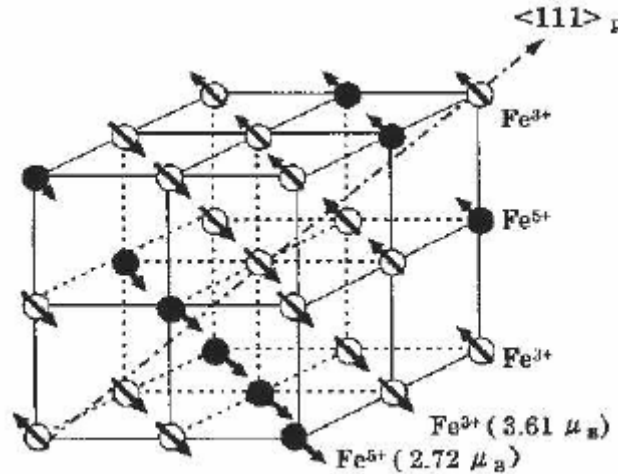


Figura C.4: Estrutura esquemática do ordenamento dos spins e da carga com uma desproporção de carga no $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$.

C.3 Interação de troca nos óxidos magnéticos.

Os óxidos magnéticos com transição MI têm ordenamento magnético de longo alcance, como também uma possível transferência de carga de um elétron para outro [12]. Um modelo que descreve a interação entre a localização e formação das bandas num sólido é o modelo de Hubbard, que combina os elétrons hoppings entre os primeiros vizinhos e a repulsão coulombiana entre elétrons dos mesmos sítios[13].

Considerando dois primeiros vizinhos com seus spins paralelos ou antiparalelos, mostrados na Figura C.5. Os elétrons inicialmente localizados estão cada um num sítio vizinho esperando saltar quando for possível para o outro primeiro vizinho, pelo princípio de incerteza de Heisenberg, isso diminui sua energia cinética. Nesta situação, da Fig C.5a o processo é proibido pelo princípio de Pauli; no entanto para os spins antiparalelos, Fig C.5b este processo é permitido.

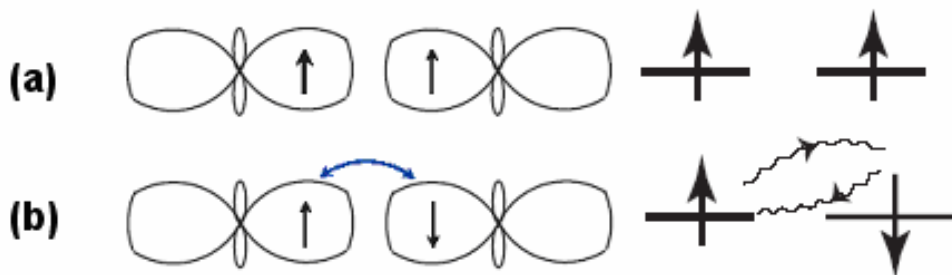


Figura C.5: Exemplo do orbital d_{z^2} com spin (a) paralelo, (b) antiparalelo.

Assim, considerando um spin para cada sítio, o hopping dos elétrons conduz uma interação de troca do antiferromagnetismo de Heisenberg, o qual é conhecido como troca cinética ou *super-troca* (*em inglês superexchange*). Em consequência, a configuração com spins antiparalelos é preferencial, assim o estado fundamental é antiferromagnético.

C.4 Regra de Goodenough-Kanamori-Anderson (GKA).

De fato, a consideração anterior para materiais reais frequentemente é demasiado simples, e têm que ser introduzida a forma dos orbitais, a diferente superposição com os estados $2p$ do oxigênio ou $3d$ do MI e a possível degenerescência destes orbitais. Todos estes têm um papel muito importante para determinar uma grande variedade de propriedades magnéticas das transições MI.

Assim, a consideração de interações magnéticas pode ser muito complexa. Goodenough, Kanamori e Anderson formularam regras para predizer as interações magnéticas diretas da troca [14].

Para o caso mais simples mostrado na Fig. C.6 os elétrons localizados em dois íons primeiros vizinhos do MT ocupam os orbitais que são orientados na mesma direção ou sobrepondo com o mesmo orbital p da liga intermediária, Fig. C.6b. Assim a interação de troca determina um forte antiferromagnetismo. Notamos que em uma situação real a superposição $d-d$ ocorre geralmente através dos orbitais p intermédios das ligas, Fig. C.6b. Neste caso as geometrias das ligações correspondentes são cruciais.

Da Fig. C.6b representa o que é chamado de *troca 180°* onde o ângulo MT1-O-MT2 é 180° , esta é a **primeira regra de GKA**: a troca entre orbitais cheios com um ângulo de 180° (que às vezes se fala de orbitais semi-cheios), tendo em mente que há um elétron em cada orbital, não dois; são relativamente fortes e antiferromagnéticos.

l

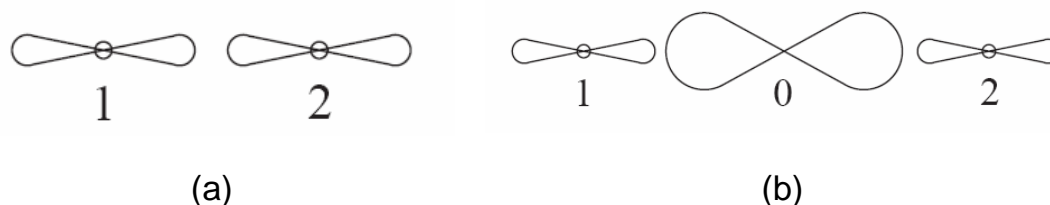


Figura C.6. Superposição dos íons dos metais de transição 1 e 2. (a) superposição direta, e (b) superposição via orbital p do oxigênio no intermédio.

Considerando agora uma situação com orbitais cheios e um ângulo de 90^0 , (ver Figura C.14a). De modo que, neste caso, tratamos com os orbitais (um íon MT1 de cor cinza e um MT2 de cor branca) que interagem através do oxigênio com um ângulo de 90^0 onde a forma da troca é 1-O-2, (ver figura C.7a). Esta transferência de elétrons acontece entre os orbitais d do MT e os orbitais p do oxigênio, com diferença que a interação dos orbitais ortogonais p_x e p_y se superpõem com o orbital d dos sítios 1 e 2. Como resultado, um elétron hopping, é transferido desde o orbital p_x para o íon MT1, e outro elétron de um orbital diferente p_y do mesmo oxigênio, é transferido para o íon MT2, Figura C.7b.

Assim, o estado intermédio fica excitado havendo dois elétrons a menos, ou dois buracos p , no oxigênio. Dependendo da orientação relativa dos spins do MT1 e do MT2 os elétrons p restantes serão paralelos (como na figura C.14b) ou antiparalelos, esta é a **segunda regra de GKA**.

De acordo com a primeira regra de Hund, estes são estados com uma configuração de spins paralelos dos elétrons (ou buracos) para o sítio de oxigênio. Assim os spins de TM1 e TM2 também são paralelos. Como um resultado de cada processo de troca, uma interação ferromagnética entre os momentos dos íons MT1 e MT2 é favorecida. Assim a segunda regra de GKA, com um ângulo de 90^0 , troca entre orbitais semi cheios é ferromagnética e muito fraca.

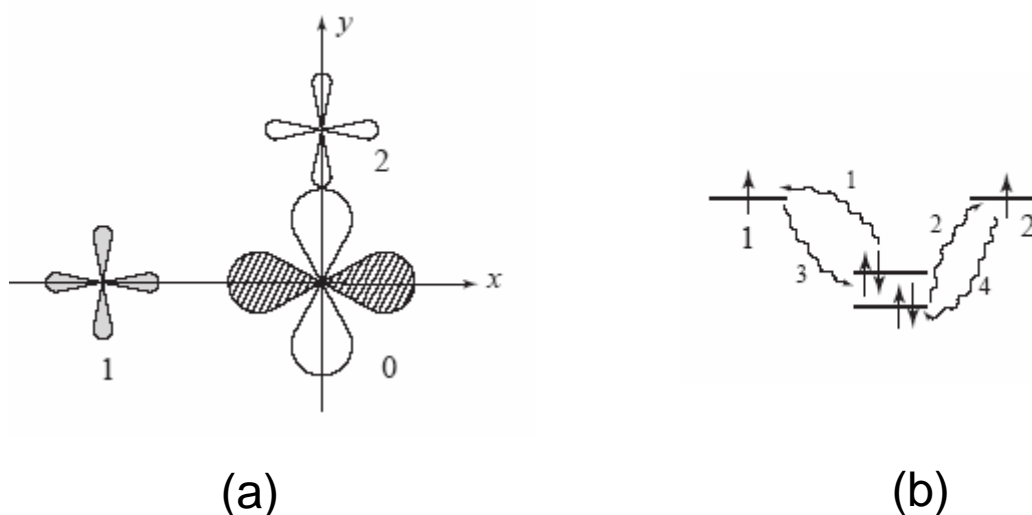


Figura C.7. Esquema da troca de 90^0 da segunda regra GKA. (a) Interação dos orbitais entre os metais de transição 1 e 2 (TM1 e TM2) e o oxigênio O. (b) Processo de propagação do hopping através dos elétrons p e os íons TM primeiros vizinhos dando uma interação ferromagnética.

Para ilustrar a terceira e última regra, considerando um elétron hopping entre estados d , como um simples modelo de Hubbard, não entre orbitais ocupados, como na Figura C.7, e sim entre um orbital ocupado e outro vazio. Nós imaginamos dois íons de MT com ordenamento orbital de modo que não estejam superpostos entre orbitais ocupados, e a única sobreposição está entre o ocupado e vazio (Fig. C.8). Nesta figura os orbitais $d_{x^2-z^2}$ (cor branca) estão ocupando o sítio 1 e o $d_{y^2-z^2}$ (cor branca) o sítios 2. Devido a simetria das funções de onda (note os sinais em Fig. C.8), estes orbitais são ortogonais, e não há nenhum hopping entre eles. De qualquer modo há uma possibilidade de hopping do elétron do orbital $d_{x^2-z^2}$ do sítio 1 para um orbital vazio d_{x^2} (cor cinza) do sítio 2.

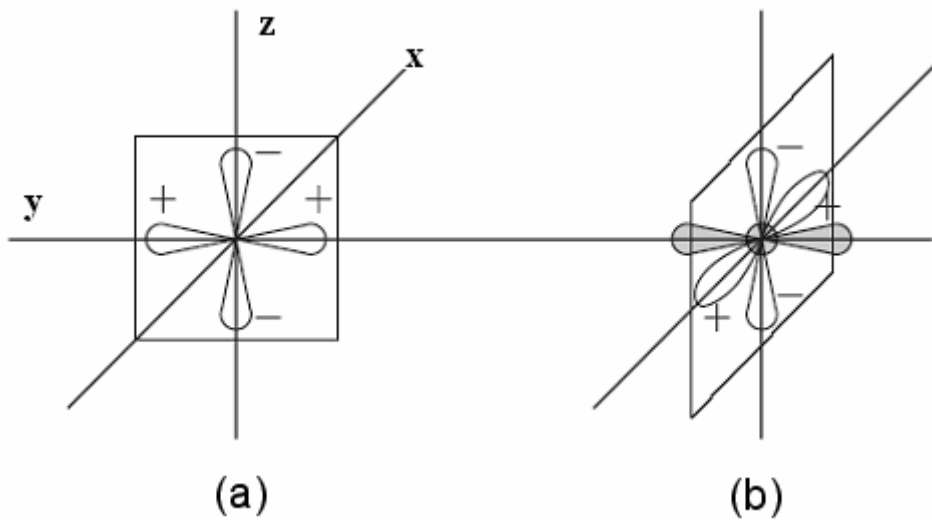


Figura C.8. Esquema ilustrativo da origem da troca ferromagnética dos íons primeiros vizinhos TM entre os orbitais cheios e vazios.

Referência:

- [1] A. Abraham and B. Blaney, “Electron paramagnetic resonance of transition ions,” Clarendon Press, Oxford 1970.
- [2] P. W. Anderson, in “Solid State Physics”, ed. H. Ehrenreich, F. Seitz, and D. Turnbull, Academic Press, N.Y. 1963, vol. 14, p. 99.
- [3] K. I. Kugel and D. I. Khomskii, Sov. Phys. Uspekhi **25**, 231 (1982).
- [4] D. Khomskii and G. Sawatzky, Solid State Comm. **102**, 87 (1997).
- [5] Kittel, Charles, Introduction to Solid State Physics, 7th edition, 1996.
- [6] Uri Shimony* and Jens M. Knudsen, Phys. Rev. **144**, 361–366 (1966).
- [7] M. Takano and Y. Takeda, Bull. Inst. Chem.Res. Kyoto Univ. **41**, 406 (1983).
- [8] P.D. Battle, T.C. Gibb, and S. Nixon, J. Solid State Chem. **77**, 124 (1988).

- [9] P.D. Battle, T.C. Gibb, and P. Lightfoot, *J. Solid State Chem.* **84**, 271 (1990).
- [10] Ya-Qiong Liang, Nai-li Di, and Zhao-hua Cheng, *PRB* **72**, 134416 (2005).
- [11] P.D. Battle, T.C. Gibb, and P. Lightfoot, *J. Solid State Chem.* **84**, 271 (1990).
- [12] D.I. Khomskii, *Electronic Structure, Exchange and Magnetism in Oxides*, LNP 569, 89, in M.J. Thornton and M. Ziese (Eds.), Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (2001).
- [13] J. Hubbard, *Proc. Roy. Soc* **276**, 238 (1963).
- [14] J.B. Goodenough, *Magnetism and chemical bond*, Interscience Publishers, New York (1963).
- [15] D.I. Khomskii, *Electronic Structure, Exchange and Magnetism in Oxides*, LNP 569, 89, in M.J. Thornton and M. Ziese (Eds.), Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (2001).

Apêndice D: Dado estrutural dos compostos RNiO₃ pra uma temperatura ambiente

	S. G	a(Å)	b(Å)	c(Å)	<i>t</i>	D _{Ni-O} (Å)	$\theta(^{\circ})$	T _{M-I}	T _N (K)
LaNiO ₃	$R\bar{3}c$	5,4573(1)	5,4573(1)	13,1462(3)	0,9856	1,935(1)	165,2(1)	metálico	paramagnético
PrNiO ₃	<i>pbnm</i>	5,4193(1)	5,3801(1)	7,6263(1)	0,9751	1,942(1)	158,7(1)	130	130
NdNiO ₃	<i>pbnm</i>	5,3891(3)	5,3816(2)	7,6101(3)	0,9711	1,942(1)	157,1(6)	200	200
SmNiO ₃	<i>pbnm</i>	5,3252(2)	5,4247(2)	7,5608(2)	0,9642	1,949(1)	153,4(1)	400	225
EuNiO ₃	<i>pbnm</i>	5,2939(2)	5,466(2)	7,542(3)	0,9620	-	147,9	420	205
GdNiO ₃	<i>pbnm</i>	5,258(2)	5,492(2)	7,506(3)	0,9569	-	143,1	-	180
DyNiO ₃	<i>pbnm</i>	5,212(2)	5,500(2)	7,445(3)	0,9507	-	139,5	-	163
HoNiO ₃	<i>pbnm</i>	5,181(2)	5,510(2)	7,425(3)	0,9460	-	136,2	-	148
YNiO ₃	<i>pbnm</i>	5,178(2)	5,516(2)	7,419(3)	0,9452	-	135,8	-	145
ErNiO ₃	<i>pbnm</i>	5,160(2)	5,514(2)	7,381(3)	0,9423	-	135,4	-	144
TmNiO ₃	<i>pbnm</i>	5,1419(2)	5,495(2)	7,375(3)	0,9379	-	135,4	-	144
YbNiO ₃	<i>pbnm</i>	5,131(2)	5,496(2)	7,353(3)	0,9354	-	134,2	-	138
LuNiO ₃	<i>pbnm</i>	5,117(2)	5,499(2)	7,356(3)	0,9318	-	132,5	-	130

Referência: M. Medarde, J. Phys:condens Matter. 9, 1679-1707 (1997).

A. Wold, and B. Post and E. Banks, J. Am. Chem. Soc. **79**, 4911-4913 (1957).

J. L. Garcia-Muñoz and J. Rodriguez-Carvaja, Phys. Rev. B. **46**, 4414-4425 (1992).