

Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Física Gleb Wataghin - IFGW

Estudo do composto intermetálico clatrato $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ por difração magnética de raios X

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Física Gleb Wataghin para obtenção do título de
Mestre em Física por

Larissa Sayuri Ishibe Veiga

Orientador: Prof. Dr. Carlos Manuel Giles Antúñez de Mayolo

Este exemplar corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado defendida pela aluna Larissa Sayuri
Ishibe Veiga e aprovada pela Comissão Julgadora.



27/06/2011

Campinas, SP
2011

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW – UNICAMP**

V533e	Veiga, Larissa Sayuri Ishibe Estudo do composto intermetálico clatrato $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ por difração magnética de raios X / Larissa Sauyri Ishibe Veiga. – Campinas, SP : [s.n.], 2011. Orientador: Carlos Manuel Giles Antúnez de Mayolo. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin". 1. Compostos intermetálicos. 2. Raios X – Difração magnética. 3. Clatratos. 4. Ferromagnetismo. I. Antúnez de Mayolo, Carlos Manuel Giles. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título. (vsv/ifgw)
-------	---

- **Título em inglês:** X-ray magnetic diffraction study of $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ intermetallic clathrate compound
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
 - 1. Intermetallic compounds
 - 2. X-ray magnetic diffraction
 - 3. Clathrates
 - 4. Ferromagnetism
- **Área de Concentração:** Física da Matéria Condensada
- **Titulação:** Mestre em Física
- **Banca Examinadora:**
 - Prof. Carlos Manuel Giles Antúnez de Mayolo
 - Prof. Flávio César Guimarães Gandra
 - Prof. Marcos de Abreu Ávila
- **Data da Defesa:** 27-04-2011
- **Programa de Pós-Graduação em:** Física



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE MESTRADO DE **LARISSA SAYURI ISHIBE VEIGA 044532** APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN", DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 27 / 04 / 2011.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Carlos Manuel Giles Antúñez de Mayolo
Orientador da Candidata – DFMC/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Marcos de Abreu Ávila –UFABC

Prof. Dr. Flávio César Guimarães Gandra – DEQ/IFGW/UNICAMP

Aos meus pais, Marta e Edmilson
Aos meus avós, Neusa e Nozor
Ao meu querido primo Ariovaldo

Agradecimentos

- Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Carlos Giles pelos ensinamentos sobre física e por todo suporte na realização deste trabalho.
- Ao Prof. Dr. Marcos A. Ávila pelo crescimento da amostra e por todas as discussões sobre o composto estudado. À Prof. Dr. Letícia Coelho, por todo o ensinamento no início do meu mestrado e pelas valiosas discussões sobre física.
- Ao Dr. Narcizo Souza Neto pela grande ajuda, atenção e dedicação com as medidas no APS e com a posterior análise e discussão dos resultados obtidos.
- À Dr. Cris Adriano pelo suporte nas medidas experimentais.
- Agradeço aos colegas do LCARX, Dr. Carlos Leite, José Luis, Guilherme, David, Sato, Rafael e Thais, por todo apoio e ajuda durante esses anos. Agradeço em especial meu amigo/irmão Zé Renato, pela amizade, apoio e ajuda em todas as discussões durante esses anos. E pelas boas risadas também.
- À minha querida amiga Imara, pelo companheirismo, força e amizade em todos esses anos. Aos meus queridos amigos Ricardo, Gilberto, Bárbara e Baiano. Ao querido e grande amigo Luis, pela amizade, carinho, paciência e pela maravilhosa pessoa que é. Obrigada pelos conselhos e pelos momentos bons e difíceis. À minha amiga de infância Miriam, pela fantástica, carinhosa e simples pessoa que é. Obrigada pelo companheirismo e pela amizade. À querida e linda Mia, pelo amor incondicional.
- Ao meu querido namorado Juliano, por todo amor, carinho, amizade e paciência. Obrigada por todo apoio, cuidado e força nos momentos difíceis. Obrigada por me fazer uma pessoa feliz e melhor a cada dia.
- Aos meus queridos pais, Marta e Edmilson e meu irmão Felipe. Obrigada pelo amor, carinho e por sempre apoiarem e incentivarem meus estudos e minhas decisões. Ao meu querido primo Ariovaldo, pelo carinho, atenção, conselhos e por todo apoio aos meus estudos desde o início. Aos meus avós, Neuza e Nosor, pelo grande amor e carinho. À minha família por todo carinho, amor e apoio.

- Agradeço a Deus, por cada amanhecer, por todo amor e por todas as conquistas realizadas.
- À FAPESP, pelo suporte e apoio financeiro.

Resumo

Neste trabalho estudamos o comportamento magnético do composto $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$, o único clatrato conhecido atualmente cujas posições hóspedes são completamente preenchidas por um elemento terra-rara. Este composto cristaliza-se em uma estrutura cúbica (grupo espacial $\text{Pm}\bar{3}\text{n}$), apresentando duas diferentes gaiolas formadas pelos átomos Ga-Ge (uma gaiola menor formada por 20 átomos e uma gaiola maior, formada por 24 átomos) que englobam em seu interior íons divalentes Eu^{+2} . Os momentos magnéticos desses íons ordenam-se ferromagneticamente abaixo de $T_C \sim 36$ K através da interação RKKY. O objetivo deste trabalho foi investigar o comportamento magnético local dos sítios cristalográficos ocupados pelos íons de Eu, que no interior das gaiolas maiores, situam-se em posições fora do centro destas, contidas em planos perpendiculares às faces da célula unitária cúbica.

Nesta dissertação descrevemos a síntese do composto $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ pelo método do fluxo metálico, a caracterização da amostra através da difração de raios X de alta resolução (verificação da qualidade cristalina) e da difração de pó de raios X (determinação do parâmetro de rede). Medidas de resistividade elétrica em função da temperatura mostraram a existência de saltos relacionados ao aumento da resistividade, na temperatura de transição magnética (T_C) e em $T^* \sim 24$ K. O mesmo comportamento foi verificado na literatura que indica que a anomalia encontrada em T^* possui origem magnética.

As propriedades magnéticas foram estudadas através de medidas de grandezas macroscópicas, como susceptibilidade magnética e magnetização em função do campo magnético aplicado. O comportamento magnético local do composto foi estudado através da técnica de difração magnética ressonante com seletividade aos sítios cristalográficos ocupados pelos átomos de Eu. Esta última técnica foi capaz de fornecer informações locais sobre o magnetismo dos átomos de Eu localizados nos sítios $2a$ e $24k$ através do estudo das histereses magnéticas obtidas na condição de difração em diferentes temperaturas.

Foi observado que o comportamento magnético dos sítios cristalográficos $2a$ e $24k$ são diferentes para a temperatura de 8 K, no entanto, nenhuma diferença significativa foi encontrada para as histereses dos dois sítos em $T = 30$ K. Verificamos que a histerese magnética do sítio $24k$ em 8 K é formada por várias contribuições indicando a existência de uma estrutura magnética em que os momentos magnéticos situados neste sítio encontram-se dispostos ao longo de três direções perpendiculares entre si. Verificamos também histereses magnéticas menos estruturadas em $T = 30$ K que podem estar relacionadas à presença de uma estrutura magnética na qual todos os momentos magnéticos estão orientados ao longo de uma única direção (eixo de fácil magnetização, na direção $[001]$). No entanto, o mecanismo que descreve o comportamento magnético deste composto (reorientação de

spins ou duas temperaturas de ordenamento magnético) ainda não foi totalmente elucidado.

Abstract

In this work we studied the magnetic behaviour of $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ clathrate compound, the only clathrate known so far where the guest positions are fully occupied by a rare-earth element. This compound crystallizes in a cubic unit cell (space group $\text{Pm}\bar{3}\text{n}$) and presents two types of cages formed by Ga-Ge atoms (a smaller cage formed by 20 atoms and a larger cage, formed by 24 atoms) inside which Eu^{+2} guest ions reside. The magnetic moments of these ions order ferromagnetically below $T_C \sim 36$ K through RKKY interaction. The aim of this thesis was the investigation of the local magnetic properties of the crystallographic sites occupied by Eu ions, which inside of the larger cages, are located in four off-center positions contained in planes perpendicular to the faces of the cubic unit cell.

In this work we describe the synthesis process of $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ compound. $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ single crystal was grown from metallic flux method with excess of Ga. We also describe the structural characterization of the samples by high resolution x-ray diffraction and x-ray powder diffraction. Electrical resistivity measurements were performed and showed anomalies not only at T_C but also at $T^* \sim 24$ K. The same behaviour was observed in the literature which indicates that the anomaly found in T^* has a magnetic nature.

The magnetic properties were studied by macroscopic measurements such as magnetic susceptibility and magnetization versus applied magnetic field. The local magnetic behaviour of the compound was probed by dichroic resonant diffraction of circularly polarized x rays. This technique was used to measure site-specific magnetism of the $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ compound. It was able to provide information about the magnetism of the crystallographic sites $2a$ and $24k$ occupied by Eu ions through the study of magnetic hysteresis obtained in the diffraction condition at different temperatures.

It was observed that the magnetic behaviour of the $2a$ and $24k$ crystallographic sites are different for the temperature of 8 K. However, no difference was found for the hysteresis of the two sites on $T = 30$ K. The results suggest that the magnetic hysteresis of the $24k$ site at 8 K is formed by several contributions indicating the existence of a magnetic structure where the magnetic moments located on this site are arranged along three mutually perpendicular directions. We also found less structured magnetic hysteresis at $T = 30$ K which may be related to the presence of a magnetic structure in which all magnetic moments are oriented along a single direction (easy axis of magnetization along $[001]$). However, the mechanism that describes the magnetic behaviour of this compound (spin reorientation or two temperatures of magnetic ordering) has not been fully elucidated.

Índice

1	Introdução	1
2	Compostos Clatratos	5
2.1	Estrutura dos compostos clatratos tipo-I	6
2.2	Propriedades eletrônicas, fonônicas e termoelétricas	8
2.3	Propriedades Magnéticas do composto $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$	12
3	Aspectos Teóricos	15
3.1	Conceitos básicos sobre magnetismo	15
3.1.1	Diamagnetismo e Paramagnetismo	16
3.1.2	Ferromagnetismo e Antiferromagnetismo	17
3.1.3	Interações Magnéticas em metais terras-raras - Interação RKKY	19
3.2	Difração Magnética de raios X	20
3.2.1	Cálculo da seção de choque para o espalhamento magnético	23
3.2.2	Espalhamento Não-Ressonante	26
3.2.3	Espalhamento Ressonante	30
3.2.4	Espalhamento magnético ressonante em sistemas ferromagnéticos	33
4	Métodos Experimentais	37
4.1	Crescimento do monocristal $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$	37
4.2	Caracterização estrutural por difração de raios X	39
4.2.1	Difração de pó	39
4.3	Medidas de resistividade elétrica	39
4.4	Medidas Magnéticas	40
4.5	Medidas de Espalhamento Magnético Ressonante com seletividade ao sítio cristalográfico	41
4.5.1	Descrição da linha 4-ID-D no APS	42
4.5.2	Metodologia experimental	44

4.5.3	Determinação da contribuição dos sítios cristalográficos ocupados pelos íons Eu^{+2} à intensidade difratada	47
5	Resultados e Análises	51
5.1	Caracterização estrutural por Difração de Raios X	51
5.2	Medidas de Resistividade Elétrica	54
5.3	Medidas Magnéticas	55
5.4	Medidas de Espalhamento Magnético Ressonante com seletividade ao sítio cristalográfico	57
5.4.1	Análise das histerese magnéticas dos sítios cristalográficos $2a$ e $24k$	64
6	Conclusões e Perspectivas	71
	Referências bibliográficas	74

Lista de Figuras

1.1	Estrutura cristalográfica do composto clatrato $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$	2
2.1	Estrutura do composto clatrato tipo I: a) Átomos hóspedes A1 localizados no sítio cristalográfico $2a$. b) Gaiola dodecaedral. c) Átomos hóspedes A2 localizados no sítio cristalográfico $6d$. Cada face da célula unitária cúbica contém dois hóspedes, formando uma espécie de rede "fcc". c) Gaiola tetrakaidecaedral. e) e f) Preenchimento da estrutura com os poliedros.	6
2.2	Estrutura cristalina do composto clatrato tipo-VIII constituída pelas gaiolas dodecaedrais distorcidas [21].	7
2.3	Potenciais cristalinos verificados nas gaiolas presentes no composto clatrato tipo-I. O átomo hóspede A1 ocupa o sítio cristalográfico $2a$ que corresponde ao centro das gaiolas dodecaedrais; já os átomos A2 sofrem a ação de um potencial com quatro mínimos localizados fora do centro das gaiolas tetrakaidecaedrais a uma distância de 0,3 a 0,4 Å.	8
2.4	a) Ilustração simples dos efeitos da inserção de átomos que oscilam de modo independente em relação ao resto da rede sobre a propagação dos modos acústicos condutores de calor (à direita); propagação normal desses modos quando não há a presença dos átomos hóspedes (à esquerda) [28]. b) Curva κ_l em função da temperatura para os compostos $\text{X}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ com $\text{X} = \text{Ba}, \text{Eu}$ e Sr . Note que para o composto $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ a curva da condutividade térmica tem comportamento cristalino (pico em torno de 15 K), enquanto que os compostos formados por Eu e Sr exibem um comportamento de sistemas amorfos (vidros) [6].	10
2.5	a) Coeficiente de Seebeck S em função da temperatura para o semicondutor tipo-n $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ da família tipo-I e tipo-VIII. b) Condutividade elétrica σ em função da temperatura [29].	11
2.6	Figura de Mérito ZT em função da concentração dos portadores de carga para o composto $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ tipo-I (linha sólida) e tipo-VIII (linha pontilhada) [29].	11

2.7	a) Susceptibilidade magnética inversa (H/M) em função da temperatura para campos magnéticos de 1 kG e 40 kG. b) Magnetização em função do campo magnético aplicado para temperaturas entre 5 e 150 K. [6]	12
3.1	Curva de histerese magnética para um ferromagneto.	18
3.2	a) Campo magnético aplicado a um ângulo θ em relação ao eixo de fácil magnetização. b) Curvas de histerese magnética para vários ângulos θ . As histereses em destaque são as respostas para o campo aplicado a $\theta = 0^\circ$ (à esquerda) e 90° (à direita) em relação ao eixo fácil. Figura adaptada da referência [32].	19
3.3	Gráfico representando a função $F(x)$, onde $x = 2k_F r$. Valores positivos de $F(x)$ resultam em acoplamentos ferromagnéticos (cinza claro); já os valores negativos originam ordenamentos antiferromagnéticos (cinza escuro) [31].	20
3.4	Visão semi-clássica dos mecanismos básicos da interação entre a onda eletromagnética e um elétron livre. O tipo da força ou torque está especificado à esquerda; o tipo de radiação espalhada (elétrica ou magnética, dipolar ou quadrupolar) está especificado à direita. Em (a) temos o espalhamento Thomson onde a carga do elétron é acelerada pela força $\vec{F} = -e\vec{E}$. Em (b) temos a interação da onda eletromagnética com o spin do elétron provocando a emissão de radiação quadrupolar magnética. No terceiro cenário, (c), o spin "sente" a presença do gradiente do campo magnético e é acelerado ao longo da direção de incidência da radiação, emitindo radiação dipolar elétrica. Em (d) é mostrado o alinhamento do momento μ na direção do campo magnético através da ação do torque magnético, provocando a emissão de radiação dipolar magnética. Figura adaptada da Referência [35].	22
3.5	Sistema de coordenadas adotado. $\hat{k}$ e $\hat{k}'$ são os vetores de onda incidente e espalhado, respectivamente. θ é o ângulo de espalhamento. $\hat{e}_\perp$ e $\hat{e}_\parallel$ são as componentes da polarização perpendicular e paralelo ao plano de espalhamento. A escolha deste sistema de coordenadas permite a obtenção de uma relação direta entre os vetores de onda com os eixos cristalográficos do cristal [39].	27
4.1	Tratamento térmico utilizado no crescimento do monocristal $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$	38
4.2	Foto do monocristal $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ obtido pelo método do fluxo metálico.	38
4.3	Ilustração da configuração de quatro pontas na amostra $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$	39
4.4	Ilustração da linha de luz 4-ID-D no <i>Advanced Photon Source</i> , APS, EUA.	44

4.5	Conjunto de curvas obtidas pela técnica MDANES ((a), (b) e (c)) e curva de histerese (d) em função do campo magnético aplicado para o pico de Bragg (400). A linha pontilhada em (c) mostra a energia utilizada na obtenção da histerese em (d) (borda de absorção Eu L_2 (7,613 keV)). As curvas AR^+ e AR^- em (a) foram obtidas para o campo magnético aplicado na direção [001] e $[00\bar{1}]$, respectivamente. (b) Curva de Artefato obtida através da soma das curvas em (a). (c) Curvas de I_S e AR obtidas através da inversão da direção do campo magnético aplicado. (d) Curva de histerese magnética obtida no pico de Bragg (400). Os <i>insets</i> em (c) e (d) mostram a geometria de espalhamento utilizada na coleta das respectivas curvas.	46
4.6	Histerese magnética obtida pela técnica de dicroísmo circular magnético.	47
5.1	Difratograma de pó para o composto $Eu_8Ga_{16}Ge_{30}$ obtida a $T = 9$ K. Neste gráfico estão presentes os dados experimentais coletados, o difratograma calculado pelo método de Rietveld e a diferença entre os difratogramas.	53
5.2	Refinamento pelo método de Rietveld para o difratograma de pó do composto $Eu_8Ga_{16}Ge_{30}$ obtido a temperatura ambiente.	53
5.3	Comportamento da resistividade em função da temperatura a campo magnético nulo. As setas indicam a temperatura de transição ferromagnética, em torno de $T_C = 36$ K, assim como a anomalia verificada em $T^* = 24$ K. O <i>inset</i> mostra com mais detalhes o intervalo de temperatura em que é verificado esta anomalia.	54
5.4	Dependência da susceptibilidade magnética (símbolos fechados) e da sua inversa $1/\chi$ (símbolos abertos) em função da temperatura para o composto $Eu_8Ga_{16}Ge_{30}$	55
5.5	Dependência da magnetização em função do campo magnético aplicado ao longo das direções (a) [100] e (b) [110] para diferentes temperaturas.	56
5.6	Curvas de histerese magnética para as orientações [100] e [110] a 8 K. As curvas em (a) foram ampliadas em (b) para melhorar a visualização da região do campo coercivo.	57
5.7	Curvas de histerese em função do campo magnético aplicado nos picos de Bragg (200), (400) e (401) a $T = 8$ K. Cada pico Bragg sonda diferentes contribuições dos sítios cristalográficos $2a$ e $24k$ ocupados pelos íons Eu^{+2} . Em (d) as histereses magnéticas correspondentes aos picos de Bragg (200) e (401) foram normalizadas e plotadas no mesmo gráfico para verificar as diferentes estruturas encontradas em ambas reflexões.	58
5.8	Curvas de histerese magnética dos sítios cristalográficos $2a$ e $24k$ ocupados pelos íons Eu^{+2} em $T = 8$ K. As histereses foram normalizadas pelo valor da saturação.	59

5.9	Curvas de histerese magnética correspondentes à média dos sítios cristalográficos $2a$ e $24k$ obtidas através da média das histereses isoladas e da técnica de XMCD (fluorescência) a $T = 8$ K.	60
5.10	Curvas de histerese magnética correspondentes à média dos sítios cristalográficos $2a$ e $24k$ obtidas através da média das histereses isoladas, da técnica de XMCD (fluorescência) e no pico de Bragg (200) pela técnica de difração ressonante a $T = 8$ K. . .	60
5.11	Curvas de histerese em função do campo magnético aplicado nos picos de Bragg (200), (400) e (401) a $T = 30$ K. Cada pico de Bragg sonda diferentes contribuições dos sítios cristalográficos $2a$ e $24k$ ocupados pelos íons Eu^{+2} . Em (d) as histereses magnéticas correspondentes aos picos de Bragg (200) e (401) foram normalizadas e plotadas no mesmo gráfico.	61
5.12	Curvas de histerese magnética dos sítios cristalográficos $2a$ e $24k$ ocupados pelos íons Eu^{+2} em $T = 30$ K. As histereses foram normalizadas pelo valor da saturação. . .	62
5.13	Dependência das histereses magnéticas em função da temperatura para o pico de Bragg (400).	63
5.14	Campo coercivo em função da temperatura para as histereses magnéticas apresentadas na Figura 5.13	63
5.15	(a) Histerese magnética do sítio cristalográfico $24k$ a 8 K e as diferentes contribuições dos arranjos dos momentos magnéticos presentes na estrutura do composto $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$. A histerese magnética em (b) seria proveniente de um arranjo no qual os momentos magnéticos dos íons Eu^{+2} estariam orientados na mesma direção do campo magnético aplicado ($\hat{H} \parallel \hat{z}$). Já a histerese em (c) corresponderia a uma configuração na qual os momentos magnéticos estariam orientados perpendicularmente em relação à direção do campo aplicado ($\hat{H} \perp \hat{z}$).	66
5.16	Soma ponderada das histereses magnéticas provenientes das estruturas presentes na histerese magnética do sítio cristalográfico $24k$	67
5.17	Curvas de histerese magnética correspondentes à soma das duas contribuições magnéticas da Figura 5.15 e ao sítio cristalográfico $24k$ plotados na mesma escala.	67
5.18	Curva do calor específico em função da temperatura para o composto $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$. Figura retirada da referência [57].	68

Lista de Tabelas

2.1	Composições estequiométricas inicial e final do composto $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ crescido pelo método do fluxo metálico. Dependendo da razão entre os elementos Ga e Sn , o material obtido pode ser tipo-n ou tipo-p [27].	9
4.1	Posições cristalográficas correspondentes aos sítios $2a$ e $24k$ pertencentes ao grupo espacial $Pm\bar{3}n$ (n° 223).	48
4.2	Contribuições relativas dos sítios cristalográficos $2a$ e $24k$ às intensidades difratadas dos picos (200), (400) e (401).	49
5.1	Parâmetros estruturais do composto $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ a $T = 9$ K obtidos através do refinamento pelo método de Rietveld.	52
5.2	Parâmetros estruturais do composto $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ a $T = 300$ K obtidos através do refinamento pelo método de Rietveld.	52

Capítulo 1

Introdução

A procura de novos materiais exibindo interessantes propriedades físicas para aplicações específicas tem sido crucial para o desenvolvimento e aperfeiçoamento das tecnologias existentes atualmente. Materiais que apresentam baixa condutividade térmica (κ) e alta condutividade elétrica (σ) são excelentes candidatos a aplicações tecnológicas na área da termoeletricidade, isto é, da geração de eletricidade através de um gradiente de temperatura (efeito Seebeck) ou da criação de um gradiente de temperatura através da aplicação de uma tensão elétrica (efeito Peltier). Essas duas condições são, em geral, antagônicas uma vez que bons condutores elétricos são também bons condutores térmicos. No entanto, elas estão presentes em uma classe de materiais complexos conhecidos como clatratos, compostos caracterizados por apresentarem uma estrutura cristalográfica formada por grandes gaiolas que podem abrigar em seu interior átomos hóspedes.

O grande interesse de estudo nos clatratos está na presença de duas características nessa classe de materiais. Por um lado, estes materiais são semicondutores e alguns compostos semicondutores tipo-n ou tipo-p podem ser crescidos. Por outro lado, os átomos hóspedes presentes nestes compostos são fracamente ligados aos átomos que formam as gaiolas e podem vibrar ao longo de posições fora do centro destas criando um eficiente mecanismo de espalhamento de fônons acústicos condutores de calor e diminuindo assim sua condutividade térmica. Além disso, a condutividade elétrica destes compostos não é afetada por esses movimentos uma vez que toda a condução elétrica é realizada pelos átomos que formam as gaiolas. Dessa forma, essa classe de materiais é caracterizado por apresentar um certo grau de independência entre a condutividade térmica e elétrica, aumentando assim a figura de mérito para a termoeletricidade [1]:

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa}, \quad (1.1)$$

onde T é a temperatura absoluta e S o coeficiente de Seebeck. Estes compostos são também exce-

lentes exemplos do conceito "Vidro de fônons, Cristal de elétrons" (*Phonon Glass, Electron Crystals* - PGEC) introduzido por G. A. Slack em 1995 [2], que afirma que os melhores materiais termoelétricos existentes seriam aqueles que possuísem propriedades térmicas iguais às encontradas nos vidros (menor valor de κ) e propriedades eletrônicas iguais à de sistemas cristalinos.

Em 1999 os primeiros trabalhos publicados sobre o composto clatrato formado por átomos hóspedes de terra-rara surgiram na literatura [3]. Além de possuir as características de um material termoelétrico, o composto $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ é o único clatrato existente atualmente no qual todas as posições hóspedes são totalmente ocupadas por um íon terra-rara. A idéia de se introduzir um elemento terra-rara com camada $4f$ parcialmente preenchida nos compostos clatratos surgiu da procura por sistemas de elétrons fortemente correlacionados (como o comportamento tipo férmions pesados), sistemas caracterizados por apresentarem uma forte interação Coulombiana (interação tipo Kondo) entre os momentos magnéticos localizados presentes nas camadas f com os elétrons de condução. Em particular, para sistemas apresentando baixa concentração de portadores de carga, conhecidos como férmions pesados semicondutores (ou semicondutores Kondo), esta forte interação resulta no aumento excessivo da massa efetiva dos elétrons de condução. Dessa forma, altos valores do coeficiente de Seebeck S são esperados nesses materiais [4, 5]. O alto valor de S associado ao baixo valor da condutividade térmica κ verificada nos compostos clatratos poderia resultar em um aumento ainda maior da figura de mérito para a termoeletricidade (Equação 1.1) [6, 7]. Isso não seria somente interessante do ponto de vista termoelétrico mas também do ponto de vista da investigação de propriedades físicas interessantes em um sistema completamente novo e diferente de todos os semicondutores Kondo existentes atualmente.

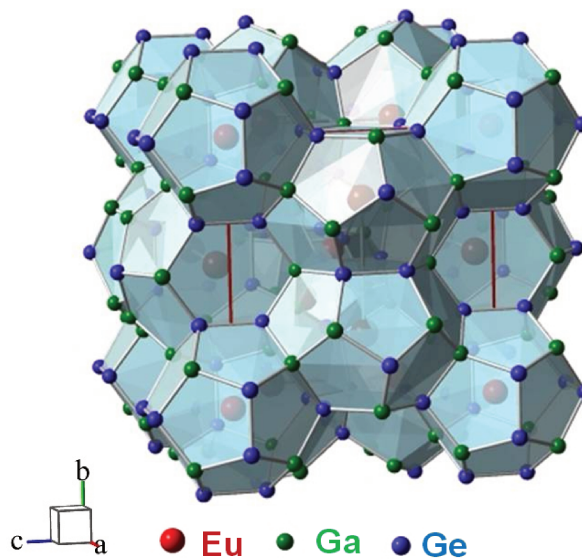


Fig. 1.1: Estrutura cristalográfica do composto clatrato $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$

O composto $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ é um sistema interessante de ser estudado por apresentar propriedades ferromagnéticas abaixo de $T_C \sim 36$ K. Além disso, este composto apresenta uma estrutura complexa onde seis dos oito átomos de Eu presentes na estrutura cristalina vibram ao longo de quatro posições fora do centro das gaiolas maiores, compostas por 24 átomos de Ga-Ge, enquanto que os outros dois átomos de Eu restantes vibram no centro das gaiolas menores, compostas por 20 átomos de Ga-Ge (Figura 1.1).

Tendo em vista a complexa estrutura magnética presente neste material, nossa principal motivação e interesse neste trabalho foi investigar as propriedades magnéticas deste composto. O objetivo foi verificar o comportamento magnético dos diferentes sítios cristalográficos ocupados pelos átomos de Eu e a dependência desse comportamento em função da temperatura.

Esta dissertação está organizada em seis capítulos da seguinte forma:

- No Capítulo 2 estão apresentadas, de forma sucinta, as propriedades estruturais, termoeletricas, fonônicas dos compostos clatratos. Além disso, é apresentada uma breve descrição das propriedades magnéticas do composto $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$.
- No Capítulo 3 é apresentada uma descrição de aspectos teóricos necessários para o desenvolvimento e entendimento deste trabalho de dissertação. Esse capítulo inclui uma revisão sucinta das interações magnéticas em sólidos e da difração magnética de raios x. Em especial, destacamos a técnica de difração magnética ressonante em sistemas ferromagnéticos.
- O Capítulo 4 descreve as técnicas experimentais utilizadas para a realização deste trabalho. Esse capítulo inclui o crescimento dos monocristais $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ e sua caracterização por difração de raios x de alta resolução, difração de pó e medida de resistividade elétrica em função da temperatura. A caracterização das propriedades magnéticas foi realizada através de medidas de susceptibilidade magnética e magnetização. Enfatizamos neste capítulo a técnica de difração magnética ressonante na borda Eu L_2 , com seletividade ao sítio cristalográfico ocupados pelos átomos de Eu, que permitiu o estudo do comportamento magnético local deste composto.
- No Capítulo 5 estão apresentados os principais resultados, discussões e conclusões acerca do sistema estudado.
- Por fim, no Capítulo 6, apresentaremos as principais conclusões, implicações e perspectivas deste trabalho.

Capítulo 2

Compostos Clatratos

Clatratos são definidos como complexos de inclusão no qual uma determinada molécula ou átomo é completamente fechada em cavidades formadas pela estrutura cristalina compostas por outro tipo de moléculas ou átomos. O nome clatrato tem origem da palavra latina *clathratus*, que significa "fechado ou protegido por grades" e refere-se comumente aos hidratos de clatrato (*ice clathrates*) e aos clatratos inorgânicos. Os hidratos de clatrato são compostos por gaiolas formadas por moléculas de água através de ligações de hidrogênio e seu interior é preenchido por pequenas moléculas ou gases nobres [8]. Já os clatratos inorgânicos são formados por gaiolas compostas por ligações covalentes dos elementos dos grupos IIIA e IVA da tabela periódica e os átomos hóspedes são íons (elementos do grupo IA e IIA) [9].

Existem ao todo cinco tipos de estruturas diferentes para os clatratos inorgânicos, denotados por números romanos (tipo-I, tipo-II, tipo-III, tipo-VIII e tipo-IX), sendo que os mais comuns são os clatratos tipo-I e tipo-II [10]. Em geral, os clatratos tipo-II só existem na presença de íons monovalentes enquanto que os clatratos tipo-I possuem, como hóspedes, íons monovalentes ou divalentes. Em 1965, J. S. Kasper *et al* [11] publicou os primeiros trabalhos sobre o clatrato inorgânico à base de Si, $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$. Os clatratos à base de Ge e Sn com íons hóspedes de metais alcalinos foram inicialmente investigados em 1969 [12]. Em 1986, os compostos ternários $\text{AE}_8\text{X}'_{16}\text{X}_{30}$ (AE, X' e X elementos dos grupos IIA, IIIA e IVA respectivamente) foram sintetizados [13] e desde 1998 suas propriedades termoelétricas têm sido extensivamente exploradas devido ao seu grande potencial como material termoelétrico [9].

Neste capítulo serão apresentadas as propriedades estruturais, eletrônicas, fonônicas e termoelétricas dos clatratos tipo-I encontradas na literatura. Sabe-se que nesta classe de materiais existe um único composto magnético formado por íons de terra-rara Eu, $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$. Uma breve descrição das propriedades magnéticas encontradas nesse sistema será também apresentada.

2.1 Estrutura dos compostos clatratos tipo-I

A grande maioria dos compostos intermetálicos de clatratos adotam a estrutura cúbica da família tipo-I ou fase β . Estas estruturas possuem a fórmula geral A_8X_{46} , mas também podem ser denotadas pelas subfórmulas $A_8X'_8X_{38}$, $A_8X'_{16}X_{30}$, $A_8X'_6X_{40}$ e $A_8X_{43}\square_3$ ¹. Neste presente trabalho enfatizaremos as composições $A_8X'_{16}X_{30}$. A estrutura dos compostos da família tipo-I são constituídas por dois tipos de gaiolas (formadas pelos átomos X' e X): uma menor na forma de dodecaedro (12 pentágonos), composta por 20 átomos, e uma gaiola maior na forma de tetrakaidecaedro (12 pentágonos e 2 hexágonos) contendo 24 átomos. A célula unitária destes compostos são formados por um total de oito gaiolas, duas na forma de dodecaedro e seis na forma tetrakaidecaedral, sendo que cada uma destas engloba um átomo hóspede A (Figura 2.1).

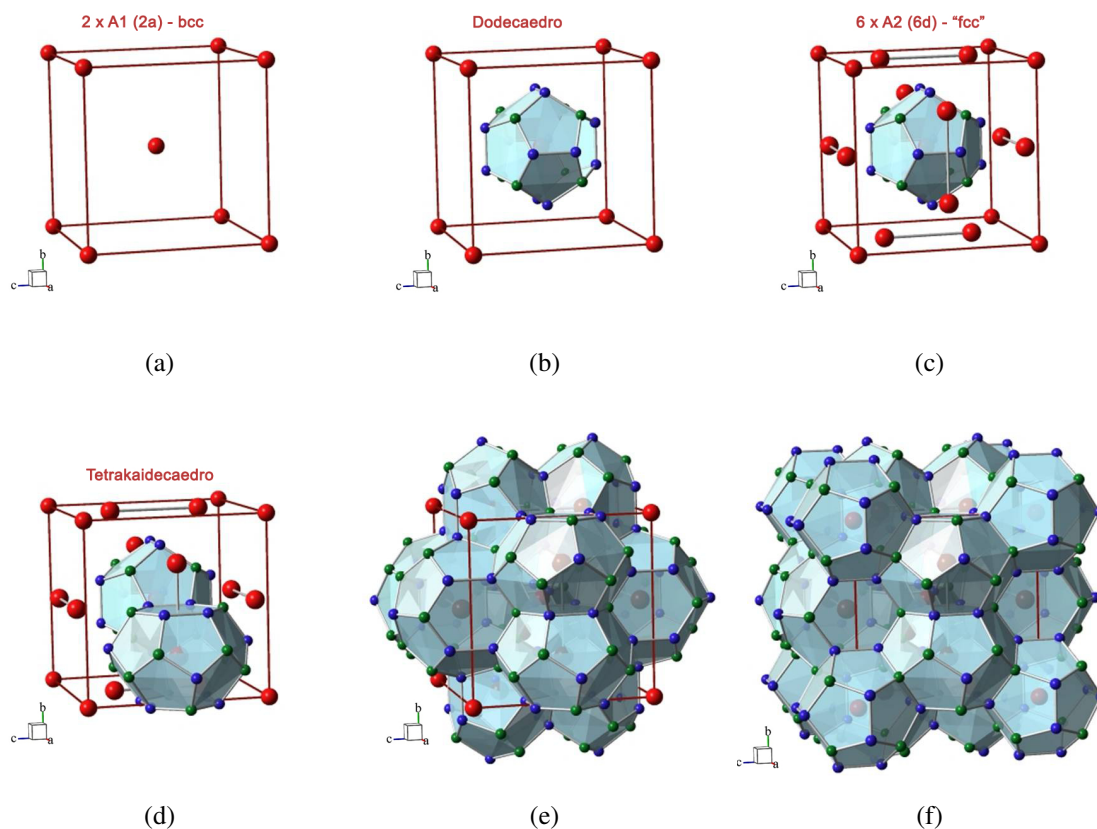


Fig. 2.1: Estrutura do composto clatrato tipo I: a) Átomos hóspedes A1 localizados no sítio cristalográfico 2a. b) Gaiola dodecaedral. c) Átomos hóspedes A2 localizados no sítio cristalográfico 6d. Cada face da célula unitária cúbica contém dois hóspedes, formando uma espécie de rede "fcc". c) Gaiola tetrakaidecaedral. e) e f) Preenchimento da estrutura com os poliedros.

¹O símbolo $\square$ representa as vacâncias presentes no sistema $A_8X_{43}\square_3$.

Os poliedros tetrakaidecaedrais são conectados uns aos outros através das faces hexagonais e englobam os átomos hóspedes presentes nas faces do cubo; ao todo são duas gaiolas por face e estas estão dipostas perpendicularmente em relação às gaiolas presentes nas outras faces adjacentes. Os poliedros dodecaedrais são anexados a esse sistema e ficam isolados um dos outros. A estrutura cristalina pertence ao grupo espacial $Pm\bar{3}n$ (Nº 223), com parâmetro de rede variando entre $a = 10$ a $12 \text{ \AA}$. Como apresentado na Figura 2.1, os átomos hóspedes ocupam dois sítios cristalográficos (que correspondem ao centro das gaiolas): $2a$ na gaiola dodecaedral e $6d$ na gaiola tetrakaidecaedral. Os 46 átomos que compõem as gaiolas ($X'_{16}X_{30}$) se distribuem de forma desordenada mas não randômica em três sítios cristalográficos, $6c$, $16i$ e $24k$, com diferentes proporções X'/X em cada sítio. Como as ligações entre os elementos X' são energeticamente desfavoráveis, esses átomos ocupam preferencialmente os sítios cristalográficos $6c$, que não fazem ligações com átomos do mesmo sítio [14, 15, 16, 17, 18].

Um fato interessante observado na classe dos clatratos inorgânicos é que os compostos $Ba_8Ga_{16}Sn_{30}$, $Eu_8Ga_{16}Ge_{30}$ e $Sr_8Ga_{16}Si_{30}$ são encontrados na forma da estrutura tipo-VIII (ou fase α) com a mesma composição dos compostos encontrados na família tipo-I [5, 19, 20]. A célula unitária destas estruturas também é cúbica e é constituída por oito gaiolas dodecaedrais distorcidas, pertencendo ao grupo espacial $I\bar{4}3m$ (nº 217). Os hóspedes Ba , Eu e Sr ocupam os centros das gaiolas distorcidas, correspondendo ao sítio cristalográfico $8c$. A Figura 2.2 mostra a estrutura destes compostos.

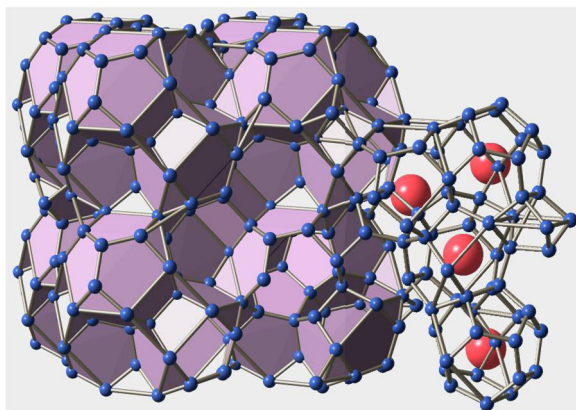


Fig. 2.2: Estrutura cristalina do composto clatrato tipo-VIII constituída pelas gaiolas dodecaedrais distorcidas [21].

Medidas de difração de nêutrons nos compostos $X_8Ga_{16}Ge_{30}$ ($X = Ba, Sr, Eu$) revelaram altos valores do parâmetro de deslocamento atômico para os átomos hóspedes localizados nas gaiolas tetrakaidecaedrais em relação aos encontrados nos poliedros dodecaedrais [6, 22]. O parâmetro de deslocamento atômico (ADP) mede a média quadrática da amplitude de deslocamento de um átomo em relação a sua posição de equilíbrio dentro do cristal. Os valores desse parâmetro podem estar

relacionados tanto às vibrações dos átomos na estrutura cristalina quanto à sua desordem estática. Foi também verificado que o parâmetro de deslocamento atômico aumenta em função da diminuição do raio iônico dos átomos hóspedes, na seguinte sequência: Ba (1,60 Å), Sr (1,44 Å) e Eu (1,35 Å). Isso sugere que quanto menor o raio iônico dos átomos hóspedes menos rígidas são as ligações desses átomos com os átomos das gaiolas. Dessa forma, foi encontrado que os átomos hóspedes Sr e Eu não estão localizados no centro das gaiolas tetrakaidecaedrais, mas deslocados por uma distância entre 0,3 a 0,4 Å, ocupando quatro posições ao longo do centro da gaiola (sítio cristalográfico $24k$) com taxa de ocupação de 0,25 para cada posição. Refinamentos de padrões de difração de raios X também confirmaram essa tendência [5, 6]. A Figura 2.3 mostra os potenciais cristalinos encontrados nas gaiolas dodecaedrais e tetrakaidecaedrais presentes nestes compostos.

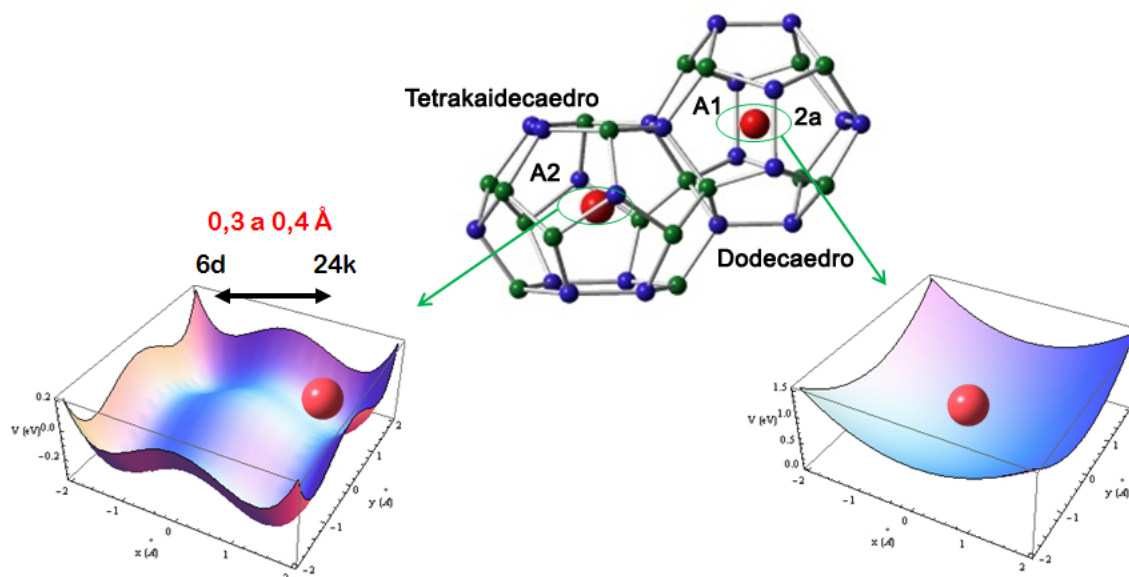


Fig. 2.3: Potenciais cristalinos verificados nas gaiolas presentes no composto clatrato tipo-I. O átomo hóspede $A1$ ocupa o sítio cristalográfico $2a$ que corresponde ao centro das gaiolas dodecaedrais; já os átomos $A2$ sofrem a ação de um potencial com quatro mínimos localizados fora do centro das gaiolas tetrakaidecaedrais a uma distância de 0,3 a 0,4 Å.

2.2 Propriedades eletrônicas, fonônicas e termoeletricas

As propriedades eletrônicas dos compostos clatratos podem ser descritas utilizando o conceito Zintl [23]. Este conceito é usado para se compreender as propriedades das ligações presentes em compostos intermetálicos. Em um composto Zintl, cada elemento tem sua camada de valência preenchida através de uma combinação entre transferência de carga e ligações covalentes. Para o

composto sob estudo, $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$, os átomos hóspedes de európio possuem 2 elétrons de valência e doam um total de 16 elétrons para as gaiolas formadas por Ga-Ge [24]. Os elétrons doados completam as ligações Ga-Ge, que se conectam através de orbitais hibridizados sp^3 (ligações do tipo diamante). Com todas as ligações preenchidas, a estabilidade do composto é atingida através da relação $8 \times Eu^{+2} + 16 \times Ga^{-1} + 30 \times Ge^0$, e o composto tem um caráter semicondutor.

As propriedades eletrônicas dos compostos clatratos dependem da natureza e da razão entre os elementos constituintes da seguinte maneira [25]: (1) Um composto Zintl ideal apresenta o comportamento de um semicondutor já que todas as ligações são completamente preenchidas; compostos que não possuem o balanço de cargas presentes em um material Zintl ideal podem ser um semicondutor do tipo-n ou tipo-p ou ainda apresentar um comportamento metálico. (2) O grau de localização dos elétrons pode ser controlado através da composição química do material. Este fato tem forte influência nas interações entre o momento magnético do elemento terra-rara presente no composto $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ e os elétrons de condução que se propagam pelo resto da rede cristalina. Neste contexto, uma forte hibridização entre os elétrons dos níveis $4f$ e os elétrons de condução é desejável para se alcançar altos valores do coeficiente de Seebeck (através do aumento da massa efetiva), aumentando assim a Figura de Mérito ZT.

Outro grande interesse nos compostos clatratos reside no fato de se poder crescer semicondutores tipo-p ou tipo-n. Em geral, o tipo dos portadores de carga presente no material depende dos ajustes das razões iniciais dos elementos que constituem as gaiolas (grupo IIIA e IVA) [26, 27]. Na Tabela 2.1 é apresentada as composições estequiométricas inicial e final obtidas para o composto $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ crescido através do método de fluxo metálico e o tipo de semicondutor obtido. A grande diferença entre os compostos tipo-p e tipo-n se manifesta em suas propriedades térmicas; foi observado que os valores da condutividade térmica κ_l para o material tipo-p são mais baixos que os encontrados para o material tipo-n.

Tab. 2.1: Composições estequiométricas inicial e final do composto $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ crescido pelo método do fluxo metálico. Dependendo da razão entre os elementos Ga e Sn , o material obtido pode ser tipo-n ou tipo-p [27].

Composição inicial Ba:Ga:Sn	Composição final Ba:Ga:Sn	Semicondutor obtido
8 : 16 : 60	8,0 : 15,9 : 30,1	tipo-n
8 : 24 : 68	7,9 : 15,8 : 30,2	tipo-n
8 : 32 : 60	7,8 : 15,8 : 30,2	tipo-p
8 : 32 : 60	8,0 : 15,8 : 30,2	tipo-p

Apesar dos compostos da família tipo-I terem sido descobertos em 1986, suas propriedades

físicas permaneceram desconhecidas até 1998 quando as primeiras medidas de $\rho(T)$, $S(T)$ e $\kappa(T)$ foram realizadas no composto $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ [3, 9]. As características mais interessantes observadas nesse sistema foram os baixos valores de κ_l semelhantes aos valores encontrados nos vidros ("Vidro de fônons"). Anos mais tarde, o mesmo comportamento foi observado para o composto $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ mas não para o sistema $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ [6]. Acredita-se que esse comportamento pode estar relacionado à desordem posicional verificado nos compostos com Sr e Eu como mencionado na Seção 2.1. Em boa aproximação, os átomos hóspedes de Eu e Sr podem ser considerados como osciladores de Einstein, que vibram de modo independente aos átomos que formam as gaiolas. Os fônons acústicos são os responsáveis pela condução de calor na rede cristalina por serem os modos de maior velocidade. Dessa forma, se os átomos da rede cristalina vibram de forma coerente, os modos acústicos condutores de calor serão propagados em uma determinada direção. Por outro lado, se alguns átomos vibram de modo independente em relação aos outros átomos da rede, um forte espalhamento dos modos acústicos ocorrerá para todas as direções, diminuindo a condutividade térmica [28]. A Figura 2.4a contém uma simples ilustração dos efeitos dos átomos hóspedes sobre a propagação de calor pelos modos acústicos. A Figura 2.4b apresenta esses efeitos sobre a curva da condutividade térmica em função da temperatura.

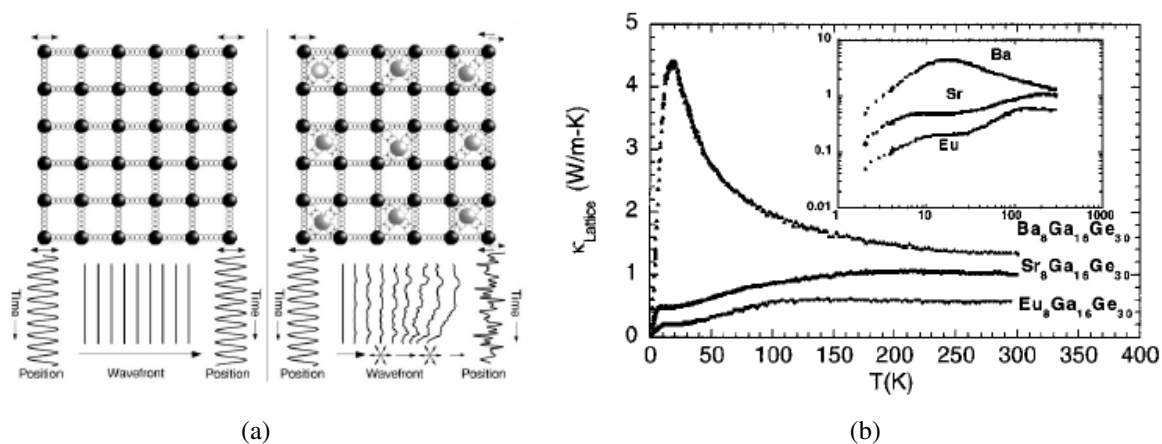


Fig. 2.4: a) Ilustração simples dos efeitos da inserção de átomos que oscilam de modo independente em relação ao resto da rede sobre a propagação dos modos acústicos condutores de calor (à direita); propagação normal desses modos quando não há a presença dos átomos hóspedes (à esquerda) [28]. b) Curva κ_l em função da temperatura para os compostos $\text{X}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ com $\text{X} = \text{Ba}, \text{Eu}$ e Sr . Note que para o composto $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ a curva da condutividade térmica tem comportamento cristalino (pico em torno de 15 K), enquanto que os compostos formados por Eu e Sr exibem um comportamento de sistemas amorfos (vidros) [6].

O alto valor do coeficiente de Seebeck S ($\sim -300 \mu\text{V/K}$) (Figura 2.5a) e o baixo valor da resistividade elétrica ρ ($\sim 0,4 \text{ m}\Omega \text{ cm}$) (Figura 2.5b) a temperatura ambiente coexistem no composto

tipo-n $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ da família tipo-I [29]. Esses valores associados ao baixo valor da condutividade térmica κ_l ($\sim 0,38 \text{ W/K m}$) fazem dos clatratos tipo-I excelentes exemplos do conceito PGEC. O composto da família tipo-I com as melhores propriedades termoeétricas possui uma figura de mérito de $\sim 1,1$ a $T = 700 \text{ K}$ (Figura 2.6).

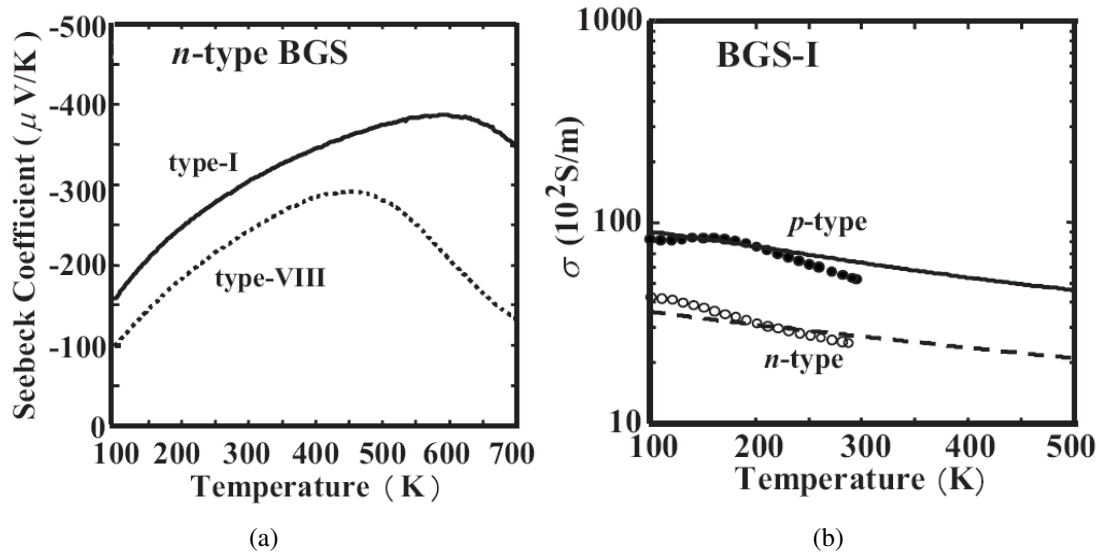


Fig. 2.5: a) Coeficiente de Seebeck S em função da temperatura para o semiconductor tipo-n $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ da família tipo-I e tipo-VIII. b) Condutividade elétrica σ em função da temperatura [29].

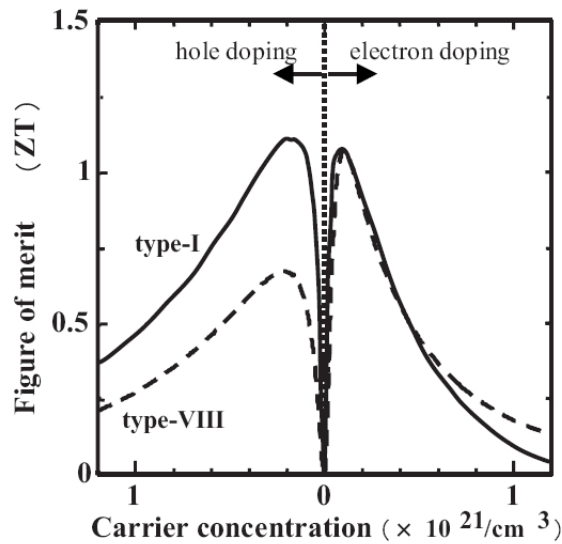


Fig. 2.6: Figura de Mérito ZT em função da concentração dos portadores de carga para o composto $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ tipo-I (linha sólida) e tipo-VIII (linha pontilhada) [29].

2.3 Propriedades Magnéticas do composto $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$

Atualmente, o composto $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ é o único clatrato conhecido onde todas as posições hóspedes são inteiramente ocupadas por um elemento terra-rara. Como mencionado na Seção 2.1, este composto existe na forma de duas estruturas: uma pertencendo à família tipo-I (fase β) e outra à família tipo-VIII (fase α). Nesta seção, enfatizaremos as propriedades magnéticas do sistema $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ na sua fase β .

Estudos sistemáticos das propriedades magnéticas deste composto foram publicadas em 2001 por S. Paschen *et al* e B. C. Sales *et al* [5, 6]. Medidas de susceptibilidade magnética ($\chi(T)$) revelaram que este composto apresenta uma transição de fase ferromagnética na temperatura $T_C \sim 35 - 36$ K, com momento magnético efetivo de $7,8\mu_B - 8,1\mu_B$ por íon de Eu (Figura 2.7a). Os valores dos momentos concordam com o valor esperado para os íons livres Eu^{+2} ($7,9\mu_B$). As curvas de magnetização ($M(H)$) são típicas de um composto ferromagnético mole: $M(H)$ cresce com o campo magnético e então satura a um valor constante, a magnetização de saturação ($7\mu_B$ por íon de Eu) (Figura 2.7b). O campo coercivo encontrado nas curvas de magnetização em função do campo aplicado em uma única direção é pequeno e é da ordem de 1 - 10 G.

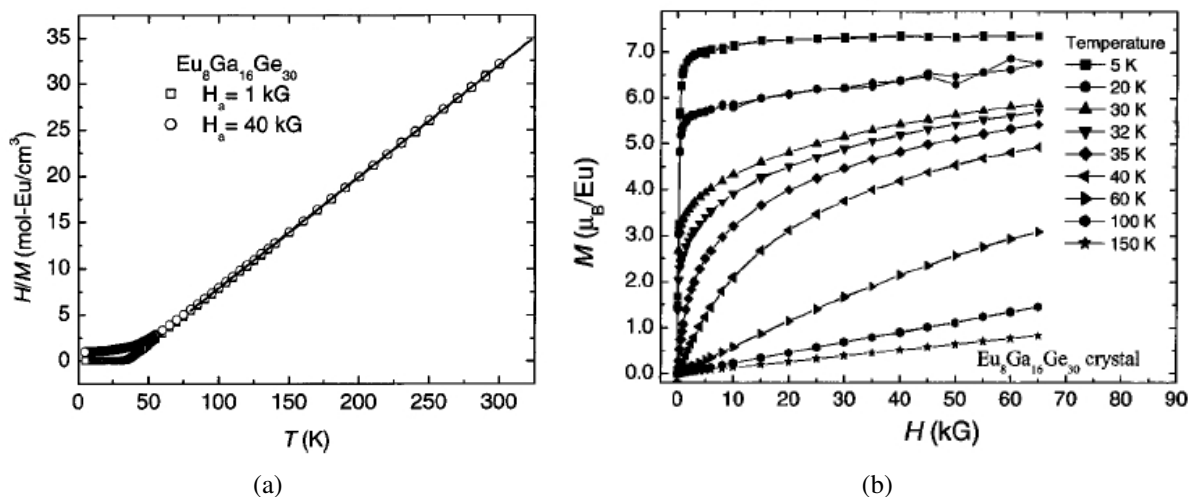


Fig. 2.7: a) Susceptibilidade magnética inversa (H/M) em função da temperatura para campos magnéticos de 1 kG e 40 kG. b) Magnetização em função do campo magnético aplicado para temperaturas entre 5 e 150 K. [6]

A grande separação entre os íons Eu^{+2} no composto $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ ($\approx 5,4$ Å) associado à fraca ligação entre esses íons e os átomos de Ga e Ge que formam as gaiolas, sugere que o ordenamento magnético nesse material ocorra através da interação RKKY (Ridemann-Kittel-Kasuya-Yoshida). Nessa interação, os momentos magnéticos do Eu são acoplados através dos spins dos elétrons de

condução. Maiores detalhes dessa interação e alguns aspectos sobre outras interações magnéticas em sólidos serão apresentadas no Capítulo 3.

Capítulo 3

Aspectos Teóricos

Neste capítulo serão introduzidos alguns conceitos necessários para a análise e interpretação de nossos resultados. Sem aprofundar nos detalhes teóricos, apresentaremos os efeitos da interação magnética em sólidos enfatizando o ordenamento magnético e o mecanismo de interação magnética verificado no composto estudado. Também será apresentada uma descrição teórica da técnica de difração de raios x nos regimes ressonante e não ressonante e sua aplicação em sistemas ferromagnéticos.

3.1 Conceitos básicos sobre magnetismo

A resposta de um material à presença de um campo magnético depende primeiramente da configuração eletrônica de seus átomos. Isso porque o magnetismo observado em certos tipos de materiais está relacionado aos elétrons dos átomos através do conceito do spin eletrônico (momento magnético de spin) e da movimentação das cargas eletrônicas (momento angular orbital). Em outras palavras, o momento magnético de um átomo livre se origina dos spins com o qual os elétrons são dotados, do momento angular orbital e da mudança do momento orbital induzida pela aplicação de um campo magnético [30]. Os momentos magnéticos resultantes dos átomos podem ou não interagir entre si e, caso interajam, podem produzir diferentes estados ordenados que dependem da natureza da interação magnética entre os momentos.

A magnetização macroscópica M adquirida por um material é definido pela Equação 3.1:

$$M = \chi H \quad (3.1)$$

onde χ é a susceptibilidade magnética e H é o campo magnético aplicado. A susceptibilidade magnética nada mais é que uma resposta quantitativa de um material a um campo magnético aplicado e,

em geral, essa grandeza depende não só do campo H , mas também da temperatura. Este parâmetro é usado para classificar o comportamento magnético segundo a resposta do material ao campo magnético aplicado. A seguir descreveremos brevemente quatro classes de comportamentos magnéticos: diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo e o antiferromagnetismo.

3.1.1 Diamagnetismo e Paramagnetismo

Dizemos que um material é diamagnético quando $\chi < 0$. O diamagnetismo é puramente um efeito de indução e é uma consequência da Lei de Lenz, tendo em vista que o campo magnético induzido nos átomos é oposto ao campo magnético aplicado [31]. O diamagnetismo é uma propriedade presente em todos os materiais; no entanto, sua contribuição só é relevante na ausência das contribuições paramagnéticas ou dos efeitos do magnetismo coletivo.

Materiais que possuem elétrons não emparelhados apresentam momentos magnéticos orientados aleatoriamente na ausência de um campo magnético. Essa falta de ordem magnética se deve à fraca interação existente entre os momentos se comparada à agitação térmica. No entanto, à medida que um campo magnético é aplicado, os momentos magnéticos vão tendendo a se alinhar na direção desse campo, de modo que a magnetização resultante é positiva; se por outro lado, este campo é removido, os momentos magnéticos voltam a se desalinhar. Estes materiais possuem susceptibilidade magnética positiva e são denominados paramagnéticos [32].

Os momentos magnéticos de um sólido podem ser localizados ou itinerantes [31]. Os momentos localizados são causados por elétrons de camadas internas parcialmente preenchidas. Exemplos típicos de materiais paramagnéticos com momentos localizados são os elétrons $4f$ nos metais terras raras. Esta classe de materiais exibem o chamado *paramagnetismo de Langevin*. A susceptibilidade de Langevin ($\chi^{Langevin}$) depende da temperatura e para altas temperaturas a lei de Curie é válida:

$$\chi^{Langevin}(T) = \frac{C}{T} = \chi_p \quad (3.2)$$

onde C é a constante de Curie. Outro tipo de paramagnetismo é o associado ao momento itinerante dos elétrons quase livres na banda de valência e é denominado de *paramagnetismo de Pauli*. A susceptibilidade magnética é independente da temperatura:

$$\frac{\partial \chi^{Pauli}}{\partial T} \approx 0. \quad (3.3)$$

3.1.2 Ferromagnetismo e Antiferromagnetismo

Materiais ferromagnéticos são caracterizados por exibirem uma ordem de longo alcance que alinha paralelamente os momentos magnéticos. Estes compostos apresentam uma magnetização espontânea não nula abaixo de uma temperatura crítica, conhecida como temperatura de Curie (T_C) [32, 33]. Acima desta temperatura, a energia térmica é suficiente para quebrar o alinhamento dos momentos magnéticos e o material se torna paramagnético. De modo simplificado, podemos considerar essas interações através da aproximação do campo médio, que afirma a existência de um campo magnético interno proporcional à magnetização:

$$H_{int} = \lambda M \quad (3.4)$$

Para um sistema na fase paramagnética o campo externo é substituído por um campo total, que nada mais é que a soma do campo externo ao campo médio (H_{int}):

$$M = \chi_p(H_{ext} + \lambda M) \quad (3.5)$$

Isolando a magnetização encontramos:

$$M(1 - \chi_p \lambda) = \chi_p H_{ext}, \quad (3.6)$$

$$M = \frac{\chi_p}{1 - \chi_p \lambda} H_{ext} = \chi \quad (3.7)$$

Dessa forma, pela lei de Curie (Equação 3.2), obtemos:

$$\chi = \frac{C}{T - \lambda C} \quad (3.8)$$

onde $\lambda C = \theta_{CW}$ é a temperatura de Curie-Weiss. A Equação 3.8 é chamada de lei de Curie-Weiss e determina o comportamento no estado paramagnético em compostos que apresentam interações magnéticas entre os momentos magnéticos. Para $\theta_{CW} = 0$, a Equação 3.8 reduz-se à Lei de Curie que descreve um material paramagnético.

Para materiais que apresentam interações tipo ferromagnéticas a temperatura de Curie-Weiss é positiva ($\theta_{CW} = \lambda C > 0$). Essa temperatura é determinada pelo coeficiente linear do gráfico $1/\chi$ em função da temperatura. Através dessa curva podemos também encontrar o momento magnético efetivo (μ_{eff}), que é dado pela Equação 3.9:

$$\mu_{eff} = \sqrt{\frac{3k_B}{N_A\mu_B^2}C} = \sqrt{8C} \quad (3.9)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann, N_A é o número de Avogadro e μ_B é o magneton de Bohr.

O ordenamento antiferromagnético é caracterizado por apresentar momentos magnéticos alinhados antiparalelamente. Pode-se dizer que o arranjo cristalino dos íons magnéticos nestes sistemas podem ser divididos em duas sub-redes interpenetrantes, com os momentos magnéticos de cada sub-rede orientados em sentidos opostos. Nestes sistemas a temperatura de ordenamento é denominada de temperatura de Néel (T_N) e esta separa a fase paramagnética desordenada ($T > T_N$) da fase antiferromagnética ordenada ($T < T_N$). Utilizando a mesma expressão para a Lei de Curie-Weiss generalizada (Equação 3.8), encontramos que nestes sistemas $\theta_{CW} = \lambda C < 0$

Em geral, para sistemas ferromagnéticos, a medida da magnetização em função do campo magnético resulta em uma curva de histerese (Figura 3.1). A magnetização de saturação M_S é o valor máximo atingido por $M(H)$, em altos campos magnéticos. A magnetização de remanência M_R é a magnetização do material medida em $H = 0$ após aplicação de um campo magnético. O campo coercivo H_C é o valor do campo magnético aplicado para o qual a magnetização é nula, $M(H) = 0$.

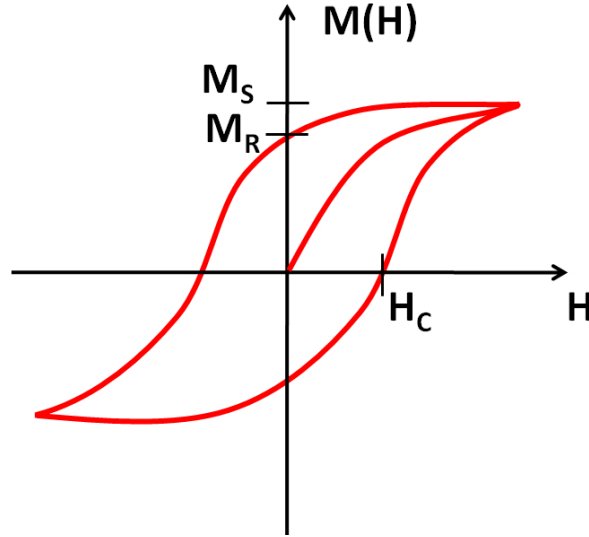


Fig. 3.1: Curva de histerese magnética para um ferromagneto.

Em um material ferromagnético a direção de magnetização tende a se alinhar em uma dada direção preferencial, chamada de eixo de fácil magnetização ou eixo fácil. Para mudar a direção da magnetização desse eixo preferencial existe um custo energético. Denominamos de anisotropia magnética (ou energia de anisotropia) a energia necessária para mudar a direção de magnetização do eixo fácil para um eixo a 90° deste, conhecido também como eixo de difícil magnetização (ou eixo

difícil) [32]. Dessa forma, a resposta da magnetização de um sistema ferromagnético depende da direção no qual o campo magnético é aplicado. A Figura 3.2 mostra o comportamento da curva de histerese magnética em função de diversos ângulos θ entre o eixo de fácil magnetização e a direção de aplicação do campo magnético. Para o campo magnético aplicado na direção do eixo de fácil magnetização ($\theta = 0$), a magnetização passa abruptamente para a direção oposta quando $|h| = 1$, ou seja, quando o campo magnético atinge o campo coercivo de $H_C = \frac{2K}{M_S}$, onde K é a constante de anisotropia cristalina¹. Este comportamento leva a uma curva de histerese quadrada como mostrado na Figura 3.2b. Por outro lado, se o campo magnético é aplicado a 90° do eixo de fácil magnetização, a magnetização gira gradualmente na direção do campo magnético com o aumento da magnitude do campo e a curva de histerese obtida é completamente fechada e inclinada.

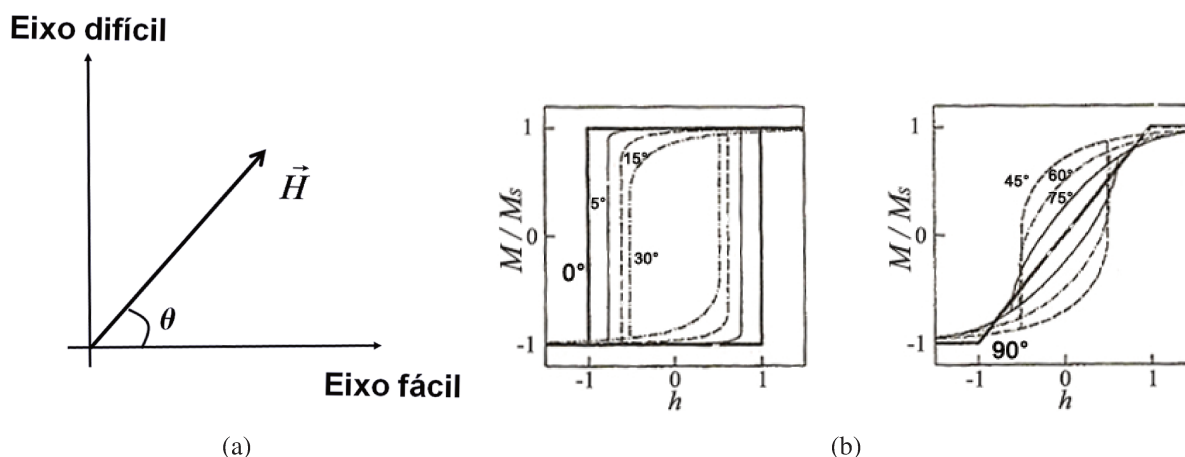


Fig. 3.2: a) Campo magnético aplicado a um ângulo θ em relação ao eixo de fácil magnetização. b) Curvas de histerese magnética para vários ângulos θ . As histereses em destaque são as respostas para o campo aplicado a $\theta = 0^\circ$ (à esquerda) e 90° (à direita) em relação ao eixo fácil. Figura adaptada da referência [32].

3.1.3 Interações Magnéticas em metais terras-raras - Interação RKKY

A principal interação magnética observada nos metais terras-raras é a interação RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida) [31]. Esta interação é intermediada pelos elétrons de condução e é classificada como interação indireta. Os metais terras-raras são na maioria caracterizados por possuírem a camada $4f$ bem localizada e blindada pelos orbitais $5s$ e $5p$ e, dessa forma, a interação direta entre os momentos vizinhos é fraca.

Na interação RKKY, os momentos magnéticos dos íons polarizam os spins dos elétrons de

¹O campo magnético aplicado pode ser escrito em unidades adimensionais utilizando-se o parâmetro h dado por:

$$h = \frac{\mu_0 M_S H}{2K}$$

condução e esta polarização é sentida pelos momentos magnéticos vizinhos, gerando um acoplamento indireto. Esse acoplamento é caracterizado por ser dependente da distância e da densidade dos elétrons de condução e é expresso pelo coeficiente de acoplamento J_{RKKY} :

$$J_{RKKY}(r) \propto n_c^2 F(2k_F r) \quad (3.10)$$

onde n_c^2 é a densidade dos elétrons de condução e $F(2k_F r)$ é dado pela Equação 3.11:

$$F(2k_F r) = \frac{\sin 2k_F r - 2k_F r \cos 2k_F r}{(2k_F r)^4} \quad (3.11)$$

O coeficiente J_{RKKY} possui caráter oscilatório e seu módulo decresce com o aumento da distância entre os íons magnéticos. Dependendo da separação desses íons, o acoplamento pode ser ferromagnético ou antiferromagnético (Figura 3.3).

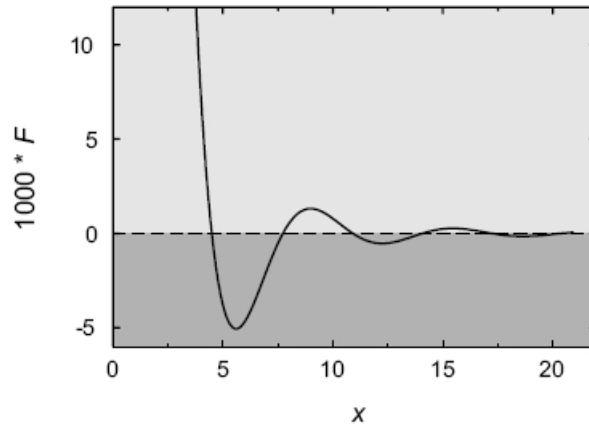


Fig. 3.3: Gráfico representando a função $F(x)$, onde $x = 2k_F r$. Valores positivos de $F(x)$ resultam em acoplamentos ferromagnéticos (cinza claro); já os valores negativos originam ordenamentos antiferromagnéticos (cinza escuro) [31].

3.2 Difração Magnética de raios X

A difração de raios X ocorre através da interação da onda eletromagnética com a carga eletrônica, descrita pelo espalhamento Thomson. No entanto, os raios X não interagem somente com a densidade eletrônica, mas também com os spins eletrônicos através da interação entre os momentos magnéticos associados aos spins com o campo magnético da radiação. Tradicionalmente as estruturas magnéticas de sistemas ferromagnéticos e antiferromagnéticos são determinadas pela técnica de difração de nêutrons, já que nêutrons são partículas que possuem momento magnético e interagem diretamente com os momentos magnéticos dos átomos (momento magnético de spin e orbital). Nesta seção apre-

sentaremos uma descrição das principais características presentes na técnica de difração magnética de raios X (XMD - *X-ray magnetic diffraction*) para a investigação de estruturas magnéticas e suas diferenças em relação à difração de nêutrons.

A interação dos raios X com os spins eletrônicos é cerca de 6 a 8 ordens de grandeza menor que o espalhamento Thomson; porém, com os avanços de novas fontes de raios X muito mais intensas, como as fontes de luz síncrotron, esta técnica magnética tornou-se uma importante ferramenta na determinação da estrutura magnética microscópica da matéria. No início da década de 70, em um trabalho pioneiro e desafiador, François de Bergevin e Michel Brunel observaram pela primeira vez o ordenamento antiferromagnético do composto NiO através da difração de raios X usando uma fonte convencional [34]. Eles foram os primeiros a realizar medidas de espalhamento magnético em compostos ferromagnéticos e antiferromagnéticos usando luz síncrotron e desenvolveram a maior parte dos mecanismos teóricos presentes nesta técnica [35, 36]. A Figura 3.4 apresenta uma visão semi-clássica dos mecanismos de interação da onda eletromagnética com a carga eletrônica.

No entanto, foi somente no final da década de 80, que a técnica de difração magnética teve um grande avanço após a descoberta de M. Blume e D. Gibbs da difração magnética ressonante de raios X [37]. Pelo formalismo teórico desenvolvido por Blume foi possível verificar um aumento de várias ordens de magnitude da intensidade magnética espalhada quando a energia dos fótons incidentes era sintonizada próxima à borda de absorção dos elementos magnéticos. Dessa forma, vários sistemas contendo elementos terras-raras, actnídeos e metais de transição passaram a ser fortemente explorados por essa técnica.

Nas seções a seguir serão apresentados os fundamentos da difração magnética de raios X em dois regimes de energia: (i) quando a energia dos fótons de raios X são sintonizados longe da borda de absorção dos elementos químicos (XMD não ressonante), e (ii) quando a energia é sintonizada próximo à borda de absorção desses elementos (XMD ressonante). Na Seção 3.2.1 encontra-se o cálculo da seção de choque para o espalhamento magnético.

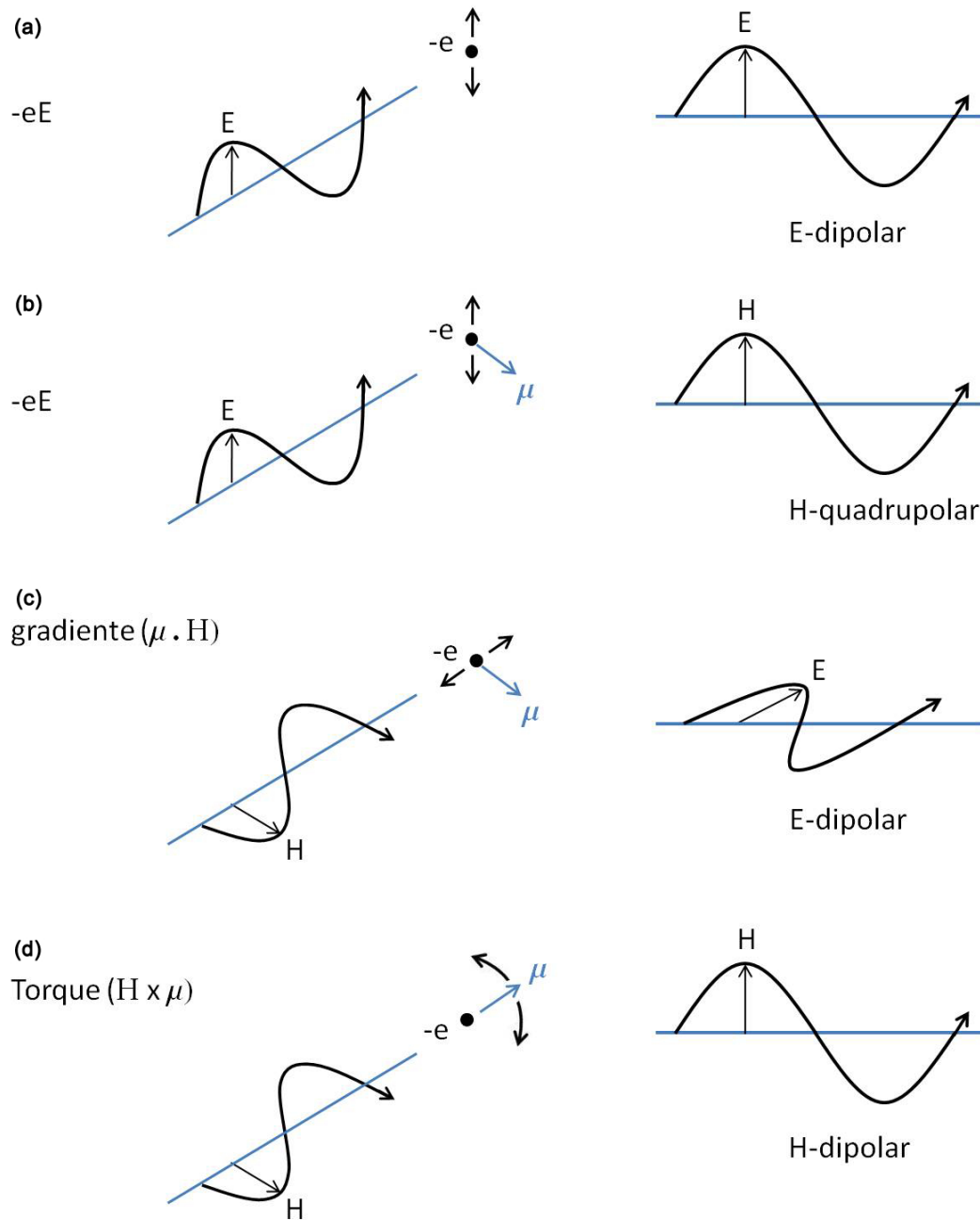


Fig. 3.4: Visão semi-clássica dos mecanismos básicos da interação entre a onda eletromagnética e um elétron livre. O tipo da força ou torque está especificado à esquerda; o tipo de radiação espalhada (elétrica ou magnética, dipolar ou quadrupolar) está especificado à direita. Em (a) temos o espalhamento Thomson onde a carga do elétron é acelerada pela força $\vec{F} = -e\vec{E}$. Em (b) temos a interação da onda eletromagnética com o spin do elétron provocando a emissão de radiação quadrupolar magnética. No terceiro cenário, (c), o spin "sente" a presença do gradiente do campo magnético e é acelerado ao longo da direção de incidência da radiação, emitindo radiação dipolar elétrica. Em (d) é mostrado o alinhamento do momento μ na direção do campo magnético através da ação do torque magnético, provocando a emissão de radiação dipolar magnética. Figura adaptada da Referência [35].

3.2.1 Cálculo da seção de choque para o espalhamento magnético

Nesta seção será apresentado o cálculo da seção de choque para o espalhamento magnético de raios X. O cálculo da seção de choque será realizado através do formalismo desenvolvido por M. Blume baseado na teoria de perturbação de segunda ordem não-relativística [37, 38]. Consideraremos aqui que o espalhamento é elástico; no entanto, os mesmos resultados são válidos para espalhamentos inelásticos.

O Hamiltoniano dos elétrons em um campo eletromagnético quantizado é expresso por:

$$H = \sum_j \frac{1}{2m} [\mathbf{P}_j - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_j)]^2 + \sum_{ij} V(r_{ij}) - \frac{e\hbar}{mc} \sum_j \mathbf{s}_j \cdot \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}_j) - \frac{e\hbar}{2(mc)^2} \sum_j \mathbf{s}_j \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}_j) \times [\mathbf{P}_j - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_j)] + \sum_{k\epsilon} \hbar\omega_k [c^+(k\lambda)c(k\lambda) + 1/2] \quad (3.12)$$

O primeiro termo da Equação 3.12 descreve a energia cinética do sistema, onde $\mathbf{P}_j$ e $\mathbf{r}_j$ representam o momento e a posição do elétron j ; o segundo termo representa a interação Coulombiana existente entre elétron-elétron e elétron-núcleo; o terceiro termo refere-se ao efeito Zeeman (interação entre o spin eletrônico e o campo magnético $\mathbf{B}$), o quarto é o termo do acoplamento spin-órbita e o último termo é a energia do campo eletromagnético em função dos operadores de criação (c^+) e aniquilação (c) dos estados de um fóton. O potencial vetor $\mathbf{A}$ é linear em relação aos operadores de criação c^+ e aniquilação c e, dessa forma, o espalhamento só ocorrerá se considerarmos perturbações de segunda e primeira ordem para os termos lineares e quadráticos de $\mathbf{A}$ respectivamente. O potencial vetor é expresso pela Equação 3.13:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}\lambda} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{V\omega_{\mathbf{k}}}} [\hat{\epsilon}(\mathbf{k}\lambda)c(\mathbf{k}\lambda)e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}+\omega_{\mathbf{k}}t)} + \hat{\epsilon}^*(\mathbf{k}\lambda)c^+(\mathbf{k}\lambda)e^{-i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega_{\mathbf{k}}t)}] \quad (3.13)$$

onde V é o volume de quantização e $\hat{\epsilon}(\mathbf{k}\lambda)$ é o vetor de polarização unitário da onda $\mathbf{k}$. No termo de spin-órbita da Equação 3.12, o campo elétrico $\mathbf{E}$ é dado por:

$$\mathbf{E} = -\nabla\phi - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \quad (3.14)$$

onde ϕ é o potencial Coulombiano. Como o termo de spin-órbita é da ordem de $(v/c)^2$, os termos lineares em $\mathbf{A}$ serão omitidos e os termos quadráticos serão mantidos, de forma que:

$$\begin{aligned}
& -\frac{e\hbar}{2(mc)^2} \sum_j \mathbf{s}_j \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}_j) \times [\mathbf{P}_j - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_j)] \longrightarrow \\
& \longrightarrow -\frac{e\hbar}{2(mc)^2} \left(\sum_j \mathbf{s}_j \cdot (-\nabla \phi_j \times \mathbf{P}_j) + \sum_j \mathbf{s}_j \frac{e}{c^2} \left[\frac{\partial \mathbf{A}(\mathbf{r}_j)}{\partial t} \times \mathbf{A}(\mathbf{r}_j) \right] \right) \quad (3.15)
\end{aligned}$$

Assim, podemos reescrever a Hamiltoniana 3.12 como a soma $H = H_0 + H_R + H'$ sendo que cada termo é expresso por:

$$H_0 = \sum_j \frac{1}{2m} \mathbf{P}_j^2 + \sum_{ij} V(r_{ij}), \quad (3.16)$$

$$H_R = \sum_{k\epsilon} \hbar\omega_k [c^+(k\epsilon)c(k\epsilon) + 1/2], \quad (3.17)$$

$$\begin{aligned}
H' = & \frac{e^2}{2mc^2} \sum_j \mathbf{A}^2(\mathbf{r}_j) - \frac{e}{mc} \sum_j \mathbf{A}(\mathbf{r}_j) \cdot \mathbf{P}_j \\
& - \frac{e\hbar}{mc} \sum_j \mathbf{s}_j \cdot \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}_j) - \sum_j \mathbf{s}_j \frac{e\hbar}{2(mc)^2} \frac{e^2}{c^2} \left[\frac{\partial \mathbf{A}(\mathbf{r}_j)}{\partial t} \times \mathbf{A}(\mathbf{r}_j) \right] \quad (3.18)
\end{aligned}$$

Podemos ainda escrever a Hamiltoniana 3.18 como: $H' = H'_1 + H'_2 + H'_3 + H'_4$, onde os termos H'_1 e H'_4 são quadráticos em relação à $\mathbf{A}$ e os termos H'_2 e H'_3 são lineares. A seção de choque de espalhamento é calculada assumindo que o sistema encontra-se inicialmente em um autoestado $|a\rangle$ de H_0 com autovalor E_a na preseça de um fóton. Dessa forma, calcularemos a probabilidade da transição induzida por H' do estado inicial $|i\rangle \equiv |a; \mathbf{k}\lambda\rangle$ até um estado final $|f\rangle \equiv |b; \mathbf{k}'\lambda'\rangle$. A probabilidade de transição por unidade de volume é calculada através da *Regra de Ouro de Fermi* (de segunda ordem):

$$w = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f|H'|i\rangle + \sum_n \frac{\langle f|H'|n\rangle \langle n|H'|i\rangle}{E_i - E_n}|^2 \delta(E_i - E_f) \quad (3.19)$$

onde $E_i = E_a + \hbar\omega_k$ e $E_f = E_b + \hbar\omega'_k$. Somente os termos H'_1 e H'_4 contribuem ao termo de primeira ordem; os termos H'_2 e H'_3 contribuem ao termo de segunda ordem. Dessa forma, podemos reescrever a Equação 3.19 como:

$$w = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle b; \mathbf{k}'\lambda' | H'_1 + H'_4 | a; \mathbf{k}\lambda \rangle + \sum_n \frac{\langle b; \mathbf{k}'\lambda' | H'_2 + H'_3 | n \rangle \langle n | H'_2 + H'_3 | a; \mathbf{k}\lambda \rangle}{E_i - E_n}|^2 \delta(E_a - E_b + \hbar\omega_k - \hbar\omega'_k) \quad (3.20)$$

A seção de choque de espalhamento é então obtida multiplicando a probabilidade de transição w pela densidade final de estados ($\rho(E_f)$) e dividindo pelo fluxo de fótons incidentes (I_0):

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = w \cdot \frac{\rho(E_f)}{I_0} \quad (3.21)$$

onde $\rho(E_f)$ é:

$$\rho(E_f) = \frac{V}{(2\pi)^2} \frac{w_{k'}^2}{\hbar c^3} \quad (3.22)$$

Na Equação 3.21, $I_0 = c/V$. Se considerarmos o caso geral, onde existem diferentes estados intermediários $|n\rangle$ ($\omega_k \cong \omega'_k$) e substituindo as expressões de H'_1 , H'_2 , H'_3 e H'_4 na Equação 3.20 obtemos a seção de choque total de espalhamento:

$$\begin{aligned} \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right)_{a \rightarrow b; \lambda \rightarrow \lambda'} &= \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \left| \langle b | \sum_j e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_j} | a \rangle \hat{\epsilon}' \cdot \hat{\epsilon} - i \frac{\hbar\omega}{mc^2} \langle b | \sum_j e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_j} \mathbf{s}_j | a \rangle \hat{\epsilon}' \times \hat{\epsilon} \right. \\ &\quad + \frac{\hbar^2}{m} \sum_c \sum_{ij} \left(\frac{\langle b | \left(\frac{\hat{\epsilon}' \cdot \mathbf{P}_i}{\hbar} - i(\mathbf{k}' \times \hat{\epsilon}') \cdot \mathbf{s}_j \right) e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}_i} | c \rangle \langle c | \left(\frac{\hat{\epsilon} \cdot \mathbf{P}_j}{\hbar} + i(\mathbf{k} \times \hat{\epsilon}) \cdot \mathbf{s}_j \right) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} | a \rangle}{E_a - E_c + \hbar\omega_k - i\Gamma_c/2} \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{\langle b | \left(\frac{\hat{\epsilon} \cdot \mathbf{P}_j}{\hbar} + i(\mathbf{k} \times \hat{\epsilon}) \cdot \mathbf{s}_j \right) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} | c \rangle \langle c | \left(\frac{\hat{\epsilon}' \cdot \mathbf{P}_i}{\hbar} - i(\mathbf{k}' \times \hat{\epsilon}') \cdot \mathbf{s}_j \right) e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}_i} | a \rangle}{E_a - E_c + \hbar\omega_{k'}} \right) \right|^2 \\ &\quad \delta(E_a - E_b + \hbar\omega_k - \hbar\omega_{k'}) \end{aligned} \quad (3.23)$$

A soma na Equação 3.23 é realizada sobre todos os elétrons j , $\mathbf{K} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$ é o vetor de espalhamento (momento transferido). $|c\rangle$ é um estado excitado com energia E_c . $\hat{\epsilon} = \epsilon(\mathbf{k}\lambda)$ e $\hat{\epsilon}' = \epsilon^*(\mathbf{k}\lambda)$. O primeiro termo dentro do módulo da Equação 3.23 representa a transformada de Fourier da densidade de elétrons; o segundo termo representa a transformada de Fourier da densidade de spin. O terceiro e o quarto termos são responsáveis pela dispersão anômala e inclui os termos de ressonância

dependente do spin que surgem da interação entre os spins eletrônicos e o campo magnético do fóton. Quando a energia do fóton incidente é $\hbar\omega_k \approx E_a - E_c$ os efeitos da dispersão anômala ocorrem, já que o denominador do terceiro termo desaparece (o termo adicional de amortecimento, $i\Gamma_c/2$, é a largura da ressonância e torna-se importante quando a energia dos fótons é sintonizado próximo à borda de absorção dos elementos químicos).

Fora da ressonância, somente o primeiro e o segundo termo dentro do módulo da Equação 3.23 contribuem para o espalhamento magnético. Este segundo termo, responsável pelo espalhamento puramente magnético é menor que o primeiro termo (espalhamento Thomson) em um fator de $\frac{\hbar\omega}{mc^2}$. Por exemplo, para uma energia incidente de $\hbar\omega \sim 10$ keV, com $mc^2 \sim 511$ keV, $\frac{\hbar\omega}{mc^2} \sim 0,02$. Da mesma forma, o fator de forma magnético f_m é menos intenso que o fator de forma de carga f_C (cerca de 3 a 4 ordens de grandeza). Assim, ao calcularmos a razão entre as seções de choque transversais do espalhamento magnético e de carga encontramos que o espalhamento puramente magnético é menor que o espalhamento Thomson por um fator significativo:

$$\frac{\sigma_{mag}}{\sigma_{carga}} = \left(\frac{\hbar\omega}{mc^2} \right)^2 \frac{N_m^2 \langle \mathbf{s} \rangle^2 f_m^2}{N^2 f_C^2} \sim 10^{-6} - 10^{-8} \langle \mathbf{s} \rangle^2 \quad (3.24)$$

onde N_m é o número de elétrons não emparelhados (magnéticos) do material e N é o número total de elétrons por átomo.

3.2.2 Espalhamento Não-Ressonante

Como mencionado na seção anterior, para fótons com energias fora da ressonância, ou seja, $\hbar\omega_{k'} \approx \hbar\omega_k \gg E_a - E_c$, o terceiro e o quarto termo da Expressão 3.23 não contribuem para o espalhamento puramente magnético [39]. A energia do denominador pode ser aproximada por $\pm\hbar\omega_k$ e a Expressão 3.23 é simplificada utilizando a relação de fechamento ($\sum_c |c\rangle\langle c| = 1$) e relações de comutação:

$$\begin{aligned} \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right)_{a \rightarrow b; \epsilon \rightarrow \epsilon'} &= \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \left| \langle b | \sum_j e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_j} | a \rangle \epsilon' \cdot \epsilon \right. \\ &\quad \left. - i \frac{\hbar\omega}{mc^2} \langle b | \sum_j e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_j} \left(\frac{i\mathbf{K} \times \mathbf{P}_j}{\hbar k^2} \cdot \mathbf{A}' + \mathbf{s}_j \cdot \mathbf{B} \right) | a \rangle \right|^2 \delta(E_a - E_b + \hbar\omega_k - \hbar\omega_{k'}) \end{aligned} \quad (3.25)$$

onde:

$$\mathbf{A}' = \hat{\epsilon}' \times \hat{\epsilon}, \quad (3.26)$$

e:

$$\mathbf{B} = \hat{\epsilon}' \times \hat{\epsilon} + (\hat{k}' \times \hat{\epsilon}')(\hat{k}' \cdot \hat{\epsilon}) - (\hat{k} \times \hat{\epsilon})(\hat{k} \cdot \hat{\epsilon}') - (\hat{k}' \times \hat{\epsilon}') \times (\hat{k} \times \hat{\epsilon}). \quad (3.27)$$

Na Equação 3.25, $\mathbf{K} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$ é o momento transferido, $\hbar\omega_k$ ($\hbar\omega'_k$) é a energia do fóton incidente (espalhado) e $\epsilon(\epsilon')$ é a polarização da onda incidente (espalhada). O primeiro termo do módulo em 3.25 representa a transformada de Fourier da densidade eletrônica (espalhamento de carga - Thomson); o segundo termo é a contribuição magnética para a seção de choque de espalhamento. O fator que multiplica este último termo é o responsável pela redução da intensidade do espalhamento magnético em relação ao espalhamento de carga. As geometrias e convenções utilizadas no desenvolvimento deste cálculo estão apresentadas na Figura 3.5. A nova base $\hat{U}_i$ s é definida para a estrutura magnética e é escrita em termos do vetor de onda incidente ($\hat{k}$) e espalhado ($\hat{k}'$):

$$\hat{U}_1 = \frac{\hat{k} + \hat{k}'}{2\cos\theta}, \quad \hat{U}_2 = \frac{\hat{k} \times \hat{k}'}{\sin 2\theta}, \quad \hat{U}_3 = \frac{\hat{k} - \hat{k}'}{2\sin\theta}. \quad (3.28)$$

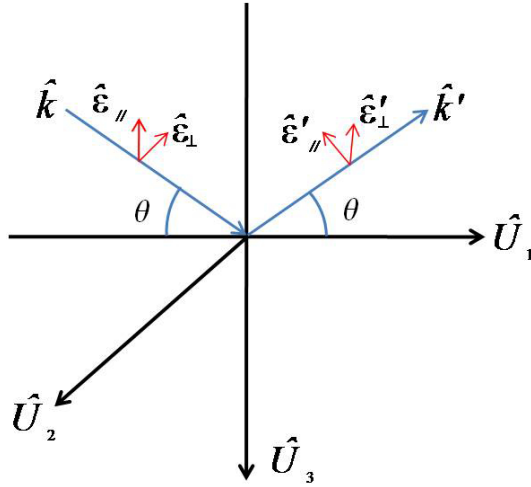


Fig. 3.5: Sistema de coordenadas adotado. $\hat{k}$ e $\hat{k}'$ são os vetores de onda incidente e espalhado, respectivamente. θ é o ângulo de espalhamento. $\hat{\epsilon}_\perp$ e $\hat{\epsilon}_\parallel$ são as componentes da polarização perpendicular e paralelo ao plano de espalhamento. A escolha deste sistema de coordenadas permite a obtenção de uma relação direta entre os vetores de onda com os eixos cristalográficos do cristal [39].

Através dessa convenção também podemos escrever as componentes dos vetores de polarização

e os vetores de onda como:

$$\hat{\epsilon}_\perp = -\hat{U}_2 \quad \hat{\epsilon}'_\perp = -\hat{U}_2 \quad (3.29)$$

$$\hat{\epsilon}_\parallel = \sin\theta\hat{U}_1 - \cos\theta\hat{U}_3 \quad \hat{\epsilon}'_\parallel = -\sin\theta\hat{U}_1 - \cos\theta\hat{U}_3 \quad (3.30)$$

$$\hat{k} = \cos\theta\hat{U}_1 + \sin\theta\hat{U}_3 \quad \hat{k}' = \cos\theta\hat{U}_1 - \sin\theta\hat{U}_3 \quad (3.31)$$

Reescrevendo o termo orbital da Equação 3.25, encontramos:

$$\sum_j e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}_j} \frac{i\mathbf{K} \times \mathbf{P}_j}{\hbar k^2} \cdot \mathbf{A}' \longrightarrow \sum_j e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}_j} \left(\frac{-i\mathbf{K} \times \mathbf{P}_j}{K} \right) \cdot \mathbf{A}'' \quad (3.32)$$

onde $\mathbf{A}'' = -(K^2/k^2)\mathbf{A}' = -4(\sin^2\theta)(\hat{\epsilon}' \times \hat{\epsilon})$. Para espalhamento elástico esse termo pode ainda ser escrito em função da transformada de Fourier da densidade de magnetização orbital ($\mathbf{L}(\mathbf{K})$):

$$-\langle a | \sum_j e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}_j} \frac{i\mathbf{K} \times \mathbf{P}_j}{K} | a \rangle \longrightarrow \frac{1}{2} \mathbf{K} \times [\mathbf{L}(\mathbf{K}) \times \mathbf{K}] \quad (3.33)$$

A Equação 3.33 é análoga à encontrada para o espalhamento de nêutrons [40]. Através da identidade vetorial:

$$\mathbf{K} \times (\mathbf{L} \times \mathbf{K}) \cdot \mathbf{A}'' = \mathbf{L} \cdot [\mathbf{A}'' - (\mathbf{A}'' \cdot \mathbf{K})\mathbf{K}] \equiv \mathbf{L} \cdot \mathbf{A}''' \quad (3.34)$$

onde $\mathbf{A}'''$ é dado por:

$$\mathbf{A}''' = \mathbf{A}'' - (\mathbf{A}'' \cdot \mathbf{K})\mathbf{K} = 2(1 - \hat{k} \cdot \hat{k}')(\hat{\epsilon}' \times \hat{\epsilon}) - (\hat{k} \times \hat{\epsilon})(\hat{k} \cdot \hat{\epsilon}') + (\hat{k}' \times \hat{\epsilon}')(\hat{k}' \cdot \hat{\epsilon}) \quad (3.35)$$

E definindo a transformada de Fourier da densidade de spin:

$$\mathbf{S}(\mathbf{K}) = \langle a | \sum_j e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}_j} \mathbf{s}_j | a \rangle \quad (3.36)$$

O termo dependente da magnetização ($\langle M_m \rangle$) da seção de choque de espalhamento pode ser escrita em termos de $\mathbf{L}(\mathbf{K})$ e $\mathbf{S}(\mathbf{K})$ como:

$$\langle M_m \rangle = \frac{1}{2} \mathbf{L}(\mathbf{K}) \cdot \mathbf{A}''' + \mathbf{S}(\mathbf{K}) \cdot \mathbf{B} \quad (3.37)$$

Podemos ainda escrever $\mathbf{A}'''$ e $\mathbf{B}$ na forma de matriz 2×2 em uma base cujo os componentes são paralelos e perpendiculares ao plano de difração (Figura 3.5):

$$\mathbf{A}''' = \begin{pmatrix} A'''_{\perp\perp} & A'''_{\perp\parallel} \\ A'''_{\parallel\perp} & A'''_{\parallel\parallel} \end{pmatrix} = \frac{K^2}{2k^2} \begin{pmatrix} 0 & -(\hat{k} + \hat{k}') \\ \hat{k} + \hat{k}' & 2\hat{k} \times \hat{k}' \end{pmatrix} \quad (3.38)$$

$$\mathbf{B} = \begin{pmatrix} B_{\perp\perp} & B_{\perp\parallel} \\ B_{\parallel\perp} & B_{\parallel\parallel} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \hat{k} \times \hat{k}' & -\hat{k}'(1 - \hat{k} \cdot \hat{k}') \\ \hat{k}(1 - \hat{k} \cdot \hat{k}') & \hat{k} \times \hat{k}' \end{pmatrix} \quad (3.39)$$

Utilizando a Equação 3.37, as matrizes (3.38) e (3.39) e o sistema de coordenadas da Figura 3.5, a matriz $\langle M_m \rangle$ tem a forma [35, 36]:

$$\begin{aligned} \langle M_m \rangle &= \begin{pmatrix} \langle M_m \rangle_{\perp\perp} & \langle M_m \rangle_{\perp\parallel} \\ \langle M_m \rangle_{\parallel\perp} & \langle M_m \rangle_{\parallel\parallel} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} (\sin 2\theta)S_2 & -2(\sin^2 \theta)[(\cos \theta)(L_1 + S_1) - (\sin \theta)S_3] \\ 2(\sin^2 \theta)[(\cos \theta)(L_1 + S_1) + (\sin \theta)S_3] & (\sin 2\theta)[2(\sin^2 \theta)(L_2 + S_2)] \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (3.40)$$

Ao se obter as componentes L_{is} e S_{is} determina-se independentemente a direção de $\mathbf{L}$ e $\mathbf{S}$, o que não é possível de ser realizado pela técnica de difração de nêutrons. Nesta mesma base, podemos escrever ainda a matriz $\langle M_c \rangle$ que descreve o espalhamento de carga (Thomson):

$$\langle M_c \rangle = \rho(\mathbf{K}) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \cos 2\theta \end{pmatrix} \quad (3.41)$$

onde $\rho(\mathbf{K}) = \langle a | \sum_j e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_j} | a \rangle$ é a transformada de Fourier da densidade de carga e $\hat{\epsilon} \cdot \hat{\epsilon}'$ é dado por:

$$\hat{\epsilon} \cdot \hat{\epsilon}' = \begin{pmatrix} \hat{\epsilon}_{\perp} \cdot \hat{\epsilon}'_{\perp} & \hat{\epsilon}_{\perp} \cdot \hat{\epsilon}'_{\parallel} \\ \hat{\epsilon}_{\parallel} \cdot \hat{\epsilon}'_{\perp} & \hat{\epsilon}_{\parallel} \cdot \hat{\epsilon}'_{\parallel} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \cos 2\theta \end{pmatrix} \quad (3.42)$$

Dessa forma podemos escrever a expressão para o espalhamento elástico em termos da polarização

inicial (final), $\lambda(\lambda')$ e dos valores esperados de M :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \sum_{\lambda, \lambda'} p_\lambda \left| \langle \lambda' | \langle M_c \rangle | \lambda \rangle - i \frac{\hbar\omega}{mc^2} \langle \lambda' | \langle M_m \rangle | \lambda \rangle \right|^2 \quad (3.43)$$

onde:

$$\langle \lambda' | \langle M_c \rangle | \lambda \rangle = \langle a | \sum_j e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_j} | a \rangle \hat{\epsilon}_\lambda \cdot \hat{\epsilon}_{\lambda'} \quad (3.44)$$

$$\langle \lambda' | \langle M_m \rangle | \lambda \rangle = \frac{1}{2} \mathbf{L}(\mathbf{K}) \cdot \mathbf{A}_{\lambda'\lambda}''' + \mathbf{S}(\mathbf{K}) \cdot \mathbf{B}_{\lambda'\lambda} \quad (3.45)$$

Na Equação 3.43, p_λ é a probabilidade para o feixe com polarização incidente λ . Definindo a matriz densidade ρ para o feixe incidente:

$$\rho = \sum_\lambda |\lambda\rangle p_\lambda \langle \lambda| \quad (3.46)$$

Podemos escrever a seção de choque diferencial como:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \text{tr} \left(\langle M_c \rangle \rho \langle M_c^\dagger \rangle - \frac{i\hbar\omega}{mc^2} (\langle M_m \rangle \rho \langle M_c^\dagger \rangle - \langle M_c \rangle \rho \langle M_m^\dagger \rangle) + \left(\frac{\hbar\omega}{mc^2} \right)^2 \langle M_m \rangle \rho \langle M_m^\dagger \rangle \right) \quad (3.47)$$

onde $\langle M^\dagger \rangle$ é o conjugado Hermiteano de $\langle M \rangle$. Neste trabalho de dissertação, estaremos interessados no primeiro termo da Equação 3.47 (espalhamento da carga eletrônica) e do segundo termo (termo de interferência) por razões que serão especificadas na Seção 3.2.4.

3.2.3 Espalhamento Ressonante

Os efeitos da ressonância (dispersão anômala) aparecem quando a energia do fóton incidente, $\hbar\omega_k$, é aproximadamente igual à diferença de energia $E_a - E_c$ entre o estado intermediário $|c\rangle$ e o estado fundamental $|a\rangle$. Dessa forma, os termos perturbativos da Equação 3.20 passam a ser relevantes. O quarto termo da Equação 3.23 pode ser desprezado já que este é menos intenso que o terceiro termo, denominado de termo ressonante [41, 42]. Considerando novamente que o espalhamento é elástico, a expressão para a seção de choque de espalhamento é então escrita como:

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right)_{RES} = \left(\frac{e^2\hbar^2}{m^2c^2} \right)^2 \left| \sum_c \frac{\langle a|O^\dagger(\hat{k}', \hat{\epsilon}')|c\rangle \langle c|O(\hat{k}, \hat{\epsilon})|a\rangle}{E_a - E_c + \hbar\omega_k - i\Gamma_c/2} \right|^2 \quad (3.48)$$

onde $O(\hat{k}, \hat{\epsilon})$ é dado por:

$$O(\hat{k}, \hat{\epsilon}) = \sum_j \left(\frac{\hat{\epsilon} \cdot \mathbf{P}_j}{\hbar} - i(\hat{k} \times \hat{\epsilon}) \cdot \mathbf{s}_j \right) e^{i\hat{k} \cdot \mathbf{r}_j} \quad (3.49)$$

Vamos enfatizar a partir daqui o caso dipolar elétrico $E1$, que domina as ressonâncias dos raios X nas bordas L_2 ($2p_{1/2} \rightarrow 5d$) e L_3 ($2p_{3/2} \rightarrow 5d$) para os metais terras-raras. O termo $e^{i\hat{k} \cdot \mathbf{r}}$ da Equação 3.49 pode ser expandido até a primeira ordem $kr \ll 1$ de forma a incluir o termo quadrupolar elétrico $E2$ e dipolar magnético $M1$:

$$e^{i\hat{k} \cdot \mathbf{r}} \approx 1 + i\hat{k} \cdot \mathbf{r} \quad (3.50)$$

Substituindo (3.50) em (3.49), temos:

$$O(\hat{k}, \hat{\epsilon}) = \sum_n \sum_j e^{i\hat{k} \cdot \mathbf{R}_n} \left(\frac{\hat{\epsilon} \cdot \mathbf{P}_j}{\hbar} - i(\hat{k} \times \hat{\epsilon}) \cdot \mathbf{s}_j \right) (1 + i\hat{k} \cdot \mathbf{r}_j) \quad (3.51)$$

A contribuição dipolar ressonante $E1$ é descrita por:

$$O(\hat{k}, \hat{\epsilon}) = \sum_n \sum_j e^{i\hat{k} \cdot \mathbf{R}_n} \frac{\hat{\epsilon} \cdot \mathbf{P}_j}{\hbar}, \quad (3.52)$$

onde a somatória em N é realizada sobre todos os átomos ressonantes. A contribuição ressonante para a amplitude de espalhamento é então calculada através da expansão de multipolos em função dos harmônicos esféricos Y_{EL}^e [43, 44, 45]:

$$f_{EL}^e(w) = \left(\frac{4\pi}{|k|} \right) f_D \sum_{M=-L}^L \left[\hat{\epsilon}'^* \cdot Y_{EL}^e(\hat{k}') Y_{EL}^e(\hat{k})^* \cdot \hat{\epsilon} \right] F_{EL}^e, \quad (3.53)$$

onde f_D é o fator de Debye-Waller e F_{EL}^e determina a intensidade de espalhamento. Para uma transição dipolar ($2p_{3/2} \rightarrow 5d$, $L = 1$), pode-se escrever a Equação 3.53 como:

$$f_{E1}^{XRES} = [(\hat{\epsilon}' \cdot \hat{\epsilon})F^{(0)} - i(\hat{\epsilon}' \times \hat{\epsilon}) \cdot \hat{z}_n F^{(1)} + (\hat{\epsilon}' \cdot \hat{z}_n)(\hat{\epsilon} \cdot \hat{z}_n)F^{(2)}], \quad (3.54)$$

onde $F^{(0,1,2)}$ são determinados pelas propriedades atômicas e $\hat{z}_n$ é a direção do momento magnético do n-ésimo átomo. Na equação 3.54 o primeiro termo $(\hat{\epsilon}' \cdot \hat{\epsilon})$ é responsável pelo espalhamento de carga, pois o fóton incidente com polarização paralela ($\hat{\epsilon}_{\parallel}$) ou perpendicular ($\hat{\epsilon}_{\perp}$) ao plano de difração não muda sua polarização na saída. Desta forma, este termo é dado pela matriz (3.42). Já o segundo termo, $(\hat{\epsilon}' \times \hat{\epsilon}) \cdot \hat{z}_n$, é responsável pelo espalhamento magnético. Este termo pode ser escrito em função dos vetores de onda incidente ($\hat{k}$) e espalhado ($\hat{k}'$):

$$(\hat{\epsilon}' \times \hat{\epsilon}) = \begin{pmatrix} (\hat{\epsilon}_{\sigma}' \times \hat{\epsilon}_{\sigma}) & (\hat{\epsilon}_{\sigma}' \times \hat{\epsilon}_{\pi}) \\ (\hat{\epsilon}_{\pi}' \times \hat{\epsilon}_{\sigma}) & (\hat{\epsilon}_{\pi}' \times \hat{\epsilon}_{\pi}) \end{pmatrix} \quad (3.55)$$

$$(\hat{\epsilon}' \times \hat{\epsilon}) \cdot \hat{z}_n = \begin{pmatrix} 0 & \hat{k} \cdot \hat{z}_n \\ -\hat{k}' \cdot \hat{z}_n & (\hat{k}' \times \hat{k}) \cdot \hat{z}_n \end{pmatrix} \quad (3.56)$$

Utilizando o sistema de coordenadas da Figura 3.5, temos que:

$$f_{E1}^{XRES} \propto \begin{pmatrix} 0 & \hat{k} \cdot \hat{z}_n \\ \hat{k}' \cdot \hat{z}_n & (\hat{\epsilon}' \times \hat{\epsilon}) \cdot \hat{z}_n \end{pmatrix} \quad (3.57)$$

$$f_{E1}^{XRES} \propto \begin{pmatrix} 0 & z_1 \cos \theta + z_3 \sin \theta \\ -z_1 \cos \theta + z_3 \sin \theta & -z_2 \sin 2\theta \end{pmatrix} \quad (3.58)$$

onde os termos $z_{1,2,3}$ são as componentes do momento magnético do n-ésimo íon dados pelo sistema de coordenadas $\hat{U}_{1,2,3}$. Para o composto sob estudo, $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$, a técnica de difração magnética ressonante foi realizada na borda L_2 do átomo de Eu. Neste caso, em particular, desconsideramos o último termo da Equação 3.54 por este desaparecer ao efetuarmos a diferença entre as intensidades difratadas com polarização circular opostas (vide Seção 3.2.4). Assim a amplitude de espalhamento ressonante pode ser escrita como:

$$f_{E1}^{XRES} = (\hat{\epsilon}' \cdot \hat{\epsilon})F^{(0)} - i(\hat{\epsilon}' \times \hat{\epsilon}) \cdot \hat{z}_n F^{(1)} \quad (3.59)$$

$$= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \cos 2\theta \end{pmatrix} F^{(0)} + \begin{pmatrix} 0 & z_1 \cos \theta + z_3 \sin \theta \\ z_3 \sin \theta - z_1 \cos \theta & -z_2 \sin 2\theta \end{pmatrix} i F^{(1)} \quad (3.60)$$

3.2.4 Espalhamento magnético ressonante em sistemas ferromagnéticos

Em sistemas ferromagnéticos, os picos de Bragg da carga eletrônica e os picos magnéticos ocupam a mesma posição no espaço recíproco. Como a contribuição do espalhamento puramente magnético é cerca de 10^{-6} ordem de grandeza menor que a intensidade total proveniente destes sistemas, é extremamente difícil medir essa contribuição isoladamente [41, 45]. Nestes casos, a principal contribuição magnética é proveniente do termo de interferência da Equação 3.25, envolvendo o produto das densidades de carga e magnética (segundo termo da Equação 3.47). Este termo de interferência não só aumenta a sensibilidade magnética quando a energia dos fótons incidentes é sintonizada próxima à borda de absorção de um íon magnético, mas também muda de sinal para helicidades opostas (direita ou esquerda) dos raios X circularmente polarizados e quando a direção da magnetização do material é invertida. Como a inversão do sentido de polarização nem sempre é simples, o que se costuma fazer é fixar o sentido da polarização e inverter o sentido do campo magnético aplicado paralelo ou antiparalelo ao vetor momento angular dos fótons incidentes. Dessa forma, uma maneira de isolar o espalhamento magnético é subtrair as intensidades difratadas em duas configurações descritas acima, de modo a isolar o termo de interferência. Em geral, define-se uma quantidade adimensional, denominada razão de assimetria (do inglês *asymmetry ratio*), para quantificar a mudança da intensidade difratada:

$$AR = \frac{I^+ - I^-}{I^+ + I^-} \quad (3.61)$$

onde I^+ representa a intensidade difratada com polarização à direita e campo aplicado em uma direção e I^- representa a intensidade com polarização ou campo magnético opostos. O numerador e o denominador da Equação 3.61 podem ser escritos em termos dos parâmetros da geometria de espalhamento conforme o formalismo desenvolvido nas Seções 3.2.2 e 3.2.3.

A intensidade do espalhamento ressonante é dado pelo módulo do fator de estrutura ao quadrado:

$$|F(\mathbf{K}, E)|^2 = \left| \sum_i f_i e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_i} \right|^2 \quad (3.62)$$

onde a soma é efetuada sobre todos os elétrons da rede cristalina. A amplitude de espalhamento ressonante é análoga à Equação 3.60:

$$f_i = f_{e,i}(\hat{\epsilon}' \cdot \hat{\epsilon}) - if_{m,i}(\hat{\epsilon}' \times \hat{\epsilon}) \cdot \hat{z}_i \quad (3.63)$$

onde escrevemos f_e e f_m no lugar de $F^{(0)}$ e $F^{(1)}$, respectivamente. Substituindo (3.63) em (3.62), podemos escrever a intensidade espalhada como:

$$I(\mathbf{K}, E) = |F(\mathbf{K}, E)|^2 = \sum_{i,j} [f_e C1 - iC2 f_m]_i^* [f_e C1 - iC2 f_m]_j e^{i\mathbf{K} \cdot (\hat{r}_i - \hat{r}_j)} \quad (3.64)$$

onde:

$$C1 = \hat{\epsilon}' \cdot \hat{\epsilon} \quad C2 = (\hat{\epsilon}' \times \hat{\epsilon}) \cdot \hat{z}_i \quad (3.65)$$

Por uma questão de simetria, a inversão da helicidade dos raios X circularmente polarizados é equivalente à inversão da magnetização [46]. Dessa forma, a adição das intensidades difratadas para helicidades opostas fornece a medida do espalhamento ressonante de carga, já que $f_m^2 \ll f_e^2$:

$$I_S(\mathbf{K}, E) = I^+(\mathbf{K}, E) + I^-(\mathbf{K}, E) = |C1 \sum_i e^{i\mathbf{K} \cdot \hat{r}_i}|^2 \quad (3.66)$$

Por outro lado, como mencionado anteriormente, ao subtrairmos as intensidades difratadas com helicidades opostas, obtemos o termo de interferência carga-magnético:

$$I_D(\mathbf{K}, E) = I^+(\mathbf{K}, E) - I^-(\mathbf{K}, E) = \sum_{i,j} (2iC1^* C2 f_{e,i}^* f_{m,j} e^{i\mathbf{K} \cdot (\hat{r}_i - \hat{r}_j)}) + c.c. \quad (3.67)$$

onde $c.c.$ é o complexo conjugado do primeiro termo da Equação 3.67. Os fatores de polarização $C1$ e $C2$ são encontrados através dos termos de carga e de interferência da Equação 3.47 e do formalismo da matriz densidade ρ descrita em termos da matriz de Pauli e da polarização na representação de Poincaré-Stokes [39, 47]. Sem aprofundar na análise da polarização do feixe espalhado, os fatores de polarização $C1$ e $C1^* C2$ presentes em I_S e I_D são escritos como:

$$C1 = \frac{1}{2}[1 + \cos 2\theta_B]^{1/2} \quad C1^* C2 = \left(-\frac{i}{2}\right)[(\hat{k} \cdot \hat{z}) + (\hat{k}' \cdot \hat{z}) \cos 2\theta_B] \quad (3.68)$$

onde $2\theta_B$ é o ângulo de Bragg. Dessa forma, a razão de assimetria ($AR = I_D/I_S$) pode ser escrita tanto em termos dos parâmetros da geometria de espalhamento quanto da direção do momento

magnético $\hat{z}$.

Capítulo 4

Métodos Experimentais

Neste capítulo descreveremos a síntese do composto $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ e as principais técnicas experimentais utilizadas no desenvolvimento deste trabalho.

4.1 Crescimento do monocrystal $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$

O monocrystal de $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ foi crescido no Grupo de Propriedades Ópticas e Magnéticas de Sólidos (GPOMS-UNICAMP) graças a colaboração com o Prof. Dr. Marcos A. Avila (UFABC/GPOMS-UNICAMP). A síntese do monocrystal foi realizada através do método do fluxo metálico [48, 49], que consiste no crescimento de amostras monocristalinas em um meio com um solvente de baixo ponto de fusão. Esse solvente é colocado em excesso (fluxo) e a escolha de materiais com baixos pontos de fusão propicia o meio de difusão dos elementos e de nucleação para a formação final do cristal. Se o elemento colocado em excesso também faz parte da formação final do cristal, este método de síntese também pode ser chamado de "auto-fluxo". Alguns exemplos de metais que funcionam bem como fluxo são Al (alumínio), Pb (chumbo), Ga (gálio), In (índio), Sn (estanho), Sb (antimônio) e Bi (bismuto). A grande vantagem desta técnica é que os materiais podem ser crescidos bem abaixo do seu ponto de fusão, produzindo materiais com menos defeitos e menos tensão térmica.

O composto $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ foi crescido em fluxo de Ga, cujo ponto de fusão é próximo da temperatura ambiente ($29, 76^\circ\text{C}$). Elementos com alta pureza foram pesados estequiometricamente e colocados num pequeno tubo de quartzo seguindo uma ordem decrescente de pontos de fusão. Para proteger o cadinho durante o aquecimento térmico no forno, foi utilizada a técnica CCQ (*Carbon Coated Quartz*), que consiste em molhar o tubo de quartzo com acetona e aquecê-lo até o ponto de se obter uma coloração preta nas paredes do tubo. O cadinho de quartzo foi então colocado em um tubo de quartzo maior com pedaços de lã de quartzo no fundo para evitar que o tubo se quebre durante o aquecimento dos elementos. Outro pedaço de lã foi colocado em cima do cadinho para servir

como filtro para a remoção do excesso do fluxo. Após essa etapa, o tubo de quartzo foi evacuado, selado e colocado em um forno para aquecimento. No forno, os elementos sofreram uma rampa de aquecimento e resfriamento e um total de 115 horas foram necessários para se obter o monocristal $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$. O tratamento térmico utilizado na síntese do composto encontra-se na Figura 4.1. Após o crescimento, o tubo de quartzo foi retirado do forno a uma temperatura acima do ponto de fusão do fluxo, colocado de forma invertida em uma centrífuga (método mecânico), e o excesso de fluxo foi removido. A Figura 4.2 mostra a foto do monocristal obtido, o qual foi cortado, polido, produzindo pequenas plaquetas de monocristais com orientação bem definida e dimensões de $4 \times 4 \times 0,5 \text{ mm}^3$.

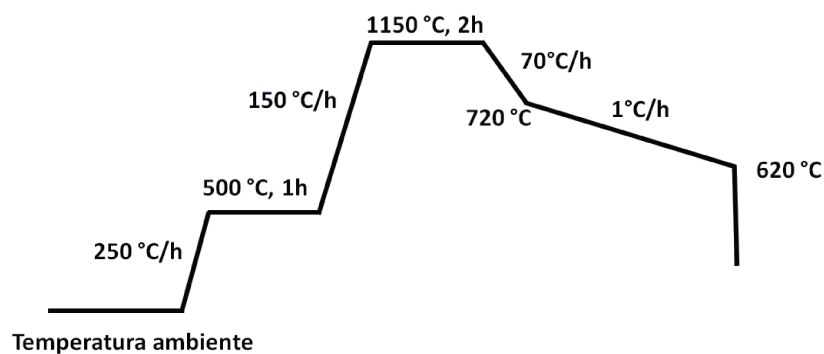


Fig. 4.1: Tratamento térmico utilizado no crescimento do monocristal $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$.

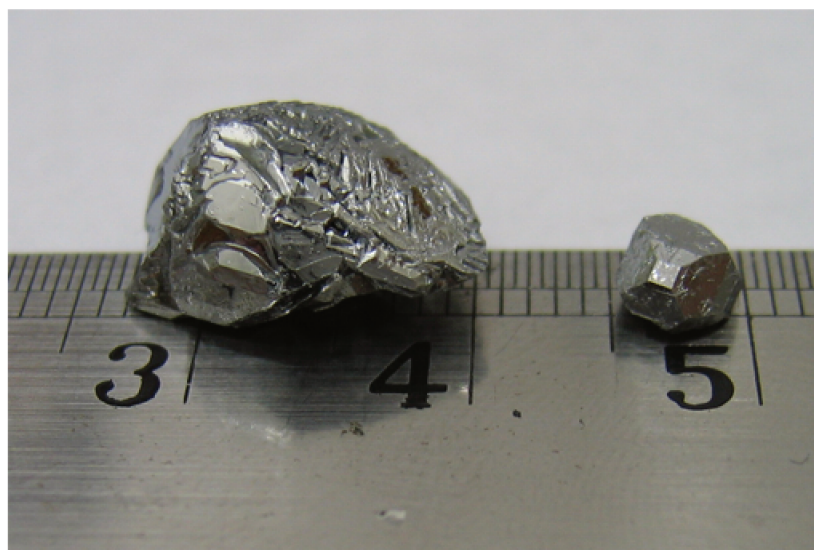


Fig. 4.2: Foto do monocristal $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ obtido pelo método do fluxo metálico.

4.2 Caracterização estrutural por difração de raios X

4.2.1 Difração de pó

A caracterização estrutural da amostra $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ foi primeiramente realizada através técnica de difração de pó para se determinar a pureza da fase cristalina e o parâmetro de rede da célula unitária. Para isso, uma pequena quantidade do monocristal foi cortado, triturado e a homogeneidade dos grãos foi controlada por uma peneira com malha de dezenas de microns. As medidas de difração de pó foram realizadas a temperatura ambiente em um difratômetro comercial *Rigaku*, na geometria Bragg-Brentano, com tubo convencional de $\text{Cu}_{K\alpha}$. O ajuste do difratograma de pó foi realizado através do método de Rietveld pelo programa GSAS [50, 51] e a estrutura cúbica e o parâmetro de rede da célula unitária do cristal foram confirmados com os valores encontrados na literatura. O método de Rietveld refina a estrutura cristalina fazendo com que o difratograma observado se aproxime o melhor possível do difratograma calculado com base na estrutura cristalina já conhecida.

4.3 Medidas de resistividade elétrica

A resistividade elétrica do composto $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ em função da temperatura foi realizada, a campo nulo, pela Dra. Cris Adriano (GPOMS/IFGW), utilizando-se o equipamento comercial PPMS (*Physical Property Measurement System*) da *Quantum Design*, que pode operar nas opções de corrente aplicada *dc* ou *ac* [52]. A amostra foi preparada na configuração de quatro pontas que permite eliminar os efeitos da resistência dos contatos e fiação na medida da resistividade da amostra. Nesta configuração, fios de platina são colocados em contato com a amostra através de epóxi de prata; os contatos de corrente ficam localizados nas extremidades da amostra e os contatos de tensão se encontram no meio, conforme a Figura 4.3.

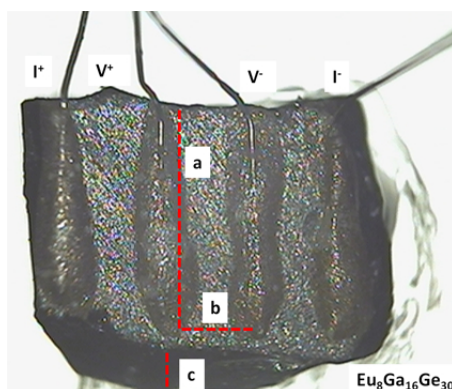


Fig. 4.3: Ilustração da configuração de quatro pontas na amostra $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$.

Os espaçamentos entre os contatos são mantidos praticamente os mesmos de tal forma que a resistividade ρ da amostra é encontrada calculando-se a distância entre os contatos de tensão b e a área seccional $A = a \cdot c$ por onde passa a corrente I . Dessa forma:

$$\rho = \frac{RA}{b}, \quad (4.1)$$

onde $R = V/I$ é a resistência medida no PPMS.

4.4 Medidas Magnéticas

Medidas de susceptibilidade magnética e magnetização *dc* foram realizadas em dois equipamentos da *Quantum Design*, presentes no Grupo de Propriedades Ópticas e Magnética de Sólidos (GPOMS): o magnetômetro MPMS-5 (*Magnetic Property Measurement System*) e a plataforma VSM (*Vibrating Sample Magnetometer*) do PPMS-14. Em ambos equipamentos o momento magnético é medido pelo método indutivo, baseado na lei de Faraday [33]. Basicamente a amostra é movimentada verticalmente no interior de bobinas supercondutoras gerando uma indução magnética que cria uma corrente mensurável, proporcional ao momento magnético da amostra. No MPMS-5, a corrente detectada pelas bobinas coletoras é conduzida por fios supercondutores a um sensor SQUID (*Superconducting Quantum-Interference Device*), que age como um conversor corrente-tensão; o equipamento fornece o valor para a magnetização do material estudado através da comparação com um sinal de uma amostra com momento magnético conhecido. Este equipamento permite medidas no intervalo de temperatura de 2 a 800 K para campos magnéticos aplicados entre -5 a 5 T; o sensor SQUID permite fazer medidas de momento magnético com sensibilidade da ordem de 10^{-6} emu. Na plataforma VSM do PPMS-14, a amostra move-se com uma frequência da ordem de 40 Hz e as correntes produzidas pela indução magnética é detectada apenas por bobinas coletoras (*pick-up coils*) e sua sensibilidade é maior que 10^{-4} emu. As medidas de susceptibilidade em função da temperatura foram obtidas através da expressão:

$$\chi = \frac{emu \times M_A}{m \times H \times N}, \quad (4.2)$$

onde *emu* é o sinal do momento magnético fornecido pelo equipamento, *m* é a massa da amostra (em gramas), *H* é o campo magnético aplicado (Oe), *N* é o número de átomos de Eu na célula unitária e *M_A* é a massa molar do composto. Já as curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado foram obtidas em termos de μ_B por fórmula unitária e pelo número de átomo de Eu presente

na célula unitária ($\mu_B/FU - Eu$).

4.5 Medidas de Espalhamento Magnético Ressonante com seletividade ao sítio cristalográfico

Como mencionado no Capítulo 2.3, o composto $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ exibe propriedades ferromagnéticas a temperaturas abaixo de $T_C \sim 36$ K. Muito pouco se conhece sobre a estrutura magnética local deste sistema e medidas de espalhamento magnético com especificidade química e seletividade ao sítio cristalográfico foram realizadas com o objetivo de estudar a influência dos íons hóspedes Eu^{+2} , localizados nos sítios cristalográficos $2a$ e $24k$ nas propriedades magnéticas do composto. Como se sabe, os íons Eu^{+2} localizados nas gaiolas tetrakaidecaedrais ($24k$) estão fracamente ligados aos átomos que formam a gaiola e ocupam quatro posições ao longo do centro desta. Desta forma, medidas de espalhamento magnético ressonante com seletividade ao sítio cristalográfico poderiam revelar se o comportamento magnético dos íons localizados nos sítios $24k$ é afetado ou não pela sua localização ao longo das quatro posições fora do centro das gaiolas tetrakaidecaedrais.

A técnica de espalhamento magnético com seletividade ao sítio cristalográfico e especificidade química é uma poderosa ferramenta na determinação das propriedades magnéticas de sistemas que possuem sítios cristalográficos não equivalentes [46]. A seletividade ao sítio cristalográfico é obtida pelas propriedades de simetria do grupo espacial, que determina as contribuições relativas dos diferentes sítios cristalográficos à intensidade espalhada para um pico de Bragg permitido. Já a especificidade química é obtida ao sintonizar a energia dos fótons de raios X próxima à borda de absorção do elemento magnético a ser estudado, no nosso caso, a borda L_2 do átomo Eu (transição dipolar $2p_{1/2} \rightarrow 5d$, 7,617 keV). Como o composto $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ é ferromagnético, exploramos a capacidade do espalhamento ressonante dos raios X circularmente polarizados ser sensível ao momento magnético dos átomos de európio [45]. Dessa forma, o composto foi medido na linha de luz 4-ID-D do *Advanced Photon Source* (APS), EUA, uma linha de luz que permite a realização de experimentos que necessitam de um alto fluxo de fótons de raios X, polarização circular do feixe, baixas temperaturas e aplicação de campos magnéticos.

Além das medidas de difração magnética ressonante, espectros da intensidade I_S e da razão de assimetria (AR) para diversos picos de Bragg foram coletados para um intervalo de energia dos raios X próxima à borda de absorção do Eu. Esses espectros foram obtidos através da analogia magnética da técnica DANES (*Diffraction Anomalous Near-Edge Structure*), que combina a capacidade da difração de raios X sondar ordenamentos de longo alcance e ser sensível à simetria cristalográfica com a técnica de absorção de raios X (XANES), que fornece informações de curto alcance, como propriedades eletrônicas e químicas do sistema estudado. Dessa forma, as contribuições magnéticas

de determinados sítios cristalográficos para cada reflexão de Bragg eram isoladas ao aplicar essa técnica invertendo a helicidade dos raios X circularmente polarizados e a direção do campo magnético aplicado na amostra ¹.

Nas seções a seguir serão apresentadas uma breve descrição do funcionamento da linha de luz 4-ID-D, do aparato experimental utilizado, da metodologia utilizada para a coleta dos dados experimentais e do cálculo do fator de estrutura realizado para determinar a contribuição dos sítios cristalográficos ocupados pelos íons Eu^{+2} às intensidades difratadas para cada pico de Bragg.

4.5.1 Descrição da linha 4-ID-D no APS

O APS é uma fonte de radiação síncrotron de terceira geração constituído de um acelerador linear (linac), que através de campos elétricos alternados acelera os elétrons a uma energia de até 450 MeV. Após esta etapa, os elétrons são injetados em um *booster* e são acelerados até atingirem a energia final de 7 GeV. Os elétrons de 7 GeV de energia são injetados em um anel de armazenamento de 1104 m de circunferência, formado por cerca de 1000 magnetos e outros dispositivos. Os elétrons são condicionados em um ambiente de ultra-alto-vácuo e são focalizados por fortes campos eletromagnéticos em um estreito feixe que é defletido radialmente, mantendo sua trajetória circular. O anel de armazenamento é formado por 40 períodos retos, sendo que 5 deles são usados para os equipamentos de radiofrequência e injeção do feixe. Os 35 períodos restantes podem receber dispositivos de inserção (*insertion devices*), como *wigglers* e onduladores, produzindo feixes de raios X com alto fluxo e brilhância².

A linha 4-ID-D do APS [53] é constituída por um ondulator linear de 33 mm de período e é equipada por um conjunto de dispositivos ópticos que consistem em fendas de tungstênio, monocromador de duplo cristal de Si(111), lâminas defasantes (*phase plates*) e espelhos. A energia do feixe é sintonizada no intervalo de energia de 2 a 45 keV, com resolução em energia de $\Delta E/E = 1,4 \times 10^{-4}$.

¹A técnica XANES, *X-ray Absorption Near-Edge Structure*, está relacionado às estruturas do espectro de absorção próximos à borda de absorção (em torno de 100 eV). Basicamente o XANES é originado por transições entre níveis de caroço e estados ligados da banda de valência. A análise de espectros de XANES fornece informações diretas sobre as propriedades eletrônicas e químicas locais do sistema estudado.

²Fluxo é o número de fótons por segundo que atravessa uma área definida. A brilhância é o fluxo de fótons em uma estreita largura de banda por unidade de ângulo sólido nas direções vertical e horizontal (fótons/s/mm²/mrad²/0,1% da largura de banda).

4.5 Medidas de Espalhamento Magnético Ressonante com seletividade ao sítio cristalográfico³

A polarização linear é convertida para circular através de lâminas quarto de onda (*phase plates*)³ de diamante (111), operado na geometria de transmissão de Bragg. Nesta geometria, os feixes de raios X são transmitidos pelo cristal de pouca espessura, orientado próximo a uma reflexão de Bragg. Para produzir feixes circularmente polarizados é necessário uma diferença de fase de $\delta = \pi/2$ entre as componentes σ e π do campo elétrico da radiação e que as intensidades dessas componentes sejam iguais. Para isso, é preciso que o plano de difração deste cristal esteja posicionado a 45° em relação ao feixe incidente. O sinal de δ determina a helicidade do feixe transmitido (circular à direita ou circular à esquerda). As grandes vantagens de se utilizar as lâminas quarto de onda na geometria de transmissão de Bragg para a obtenção de feixes com polarização circular são: obtenção de alto grau de polarização circular ($P_C \geq 0,9$), feixe incidente na lâmina quarto de onda não precisa ser altamente colimado, inversão das helicidades dos raios X circularmente polarizados e sintonização da energia dos raios X em um intervalo de energia considerável.

Após as lâminas quarto de onda, um espelho revestido de paládio (Pd) focaliza o feixe de raios X tanto na direção vertical quanto na horizontal. A focalização na direção vertical é realizada pela curvatura ajustável do espelho. O espelho possui duas seções laterais, uma com raio de curvatura de 80 mm que serve para focalizar o feixe horizontalmente na cabana experimental e a outra seção, com 375 mm de raio de curvatura serve para colimar o feixe. O tamanho focal esperado para o feixe é de $\sim 300 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$. A Figura 4.4 mostra a configuração experimental da linha 4-ID-D.

³O princípio de funcionamento das lâminas quarto de onda de raios X é baseado no fenômeno da birrefringência (anisotropia no índice de refração) presentes em cristais perfeitos na condição de difração de Bragg. De acordo com a teoria da difração dinâmica, as componentes do campo elétrico na direção σ (paralelo ao plano de difração) e π (perpendicular ao plano de difração) propagam-se com diferentes velocidades dentro do cristal. Os diferentes caminhos percorridos resultam em uma diferença de fase, δ , que depende da espessura do cristal, do comprimento de onda dos raios X, do ângulo de Bragg e do deslocamento angular $\Delta\theta$ de um pico de Bragg. A escolha da geometria no qual as lâminas quarto de onda podem operar depende da região do perfil de difração do cristal (*rocking curve*) em que se deseja trabalhar. Em geral, a região fora do centro da *rocking curve* (base da curva) é a mais indicada por permitir a manipulação de feixes mais divergentes (quando se considera a região central da *rocking curve* o feixe de raios X incidente na lâmina deve ser extremamente colimado). Dessa forma, adotando-se essa região, dois tipos de geometria podem ser utilizados: (1) Transmissão de Bragg e (2) Transmissão de Laue. [54, 55]

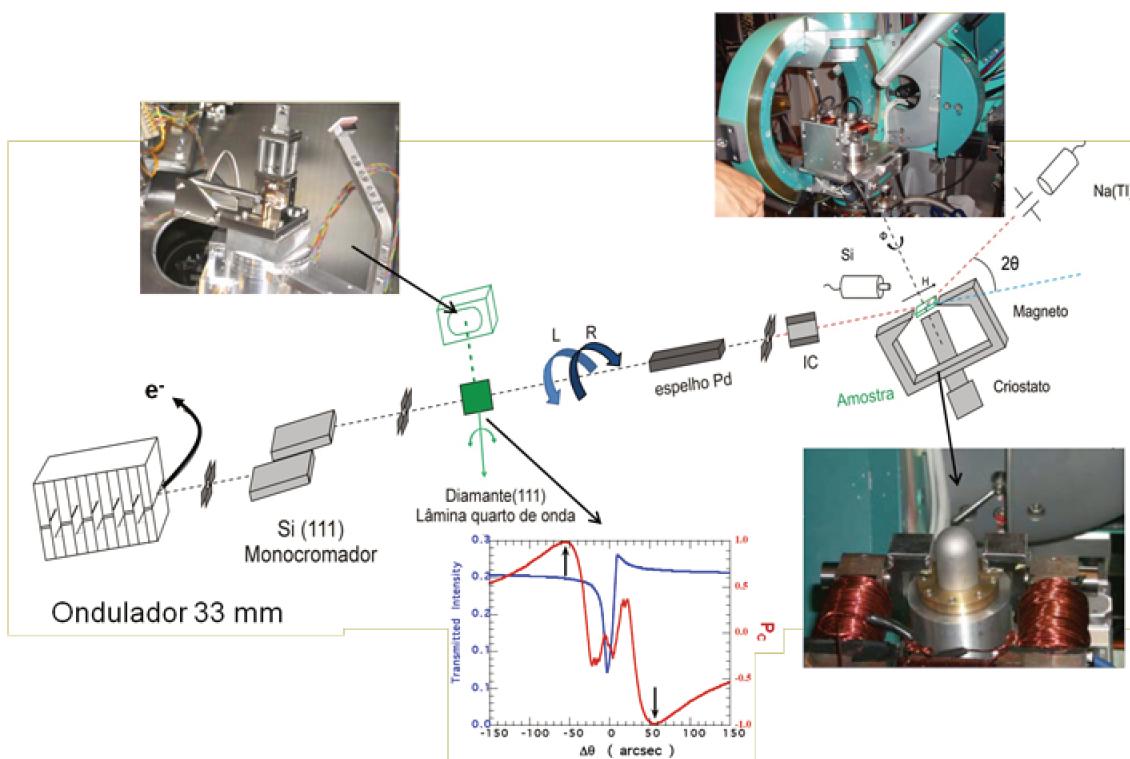


Fig. 4.4: Ilustração da linha de luz 4-ID-D no *Advanced Photon Source*, APS, EUA.

4.5.2 Metodologia experimental

O aparato instrumental escolhido para as medidas de seletividade aos sítios cristalográficos consistiu no uso de um difratômetro Huber de seis círculos, um criostato de circuito fechado de He e um magneto de 600 Oe (0,06 T) acoplado ao eixo ϕ do difratômetro. A direção do campo magnético produzido pelo magneto era sempre paralelo à superfície da amostra e contido no plano de difração. As medidas de difração magnética ressonante e MDANES foram obtidas em um intervalo de energia próxima à borda L_2 do Eu, utilizando um esquema de detecção digital *lock-in*, que sincronizava as intensidades difratadas com a modulação da helicidade (≈ 1 Hz) do feixe de raios X incidente. Este esquema foi adotado para melhorar a razão sinal-ruído dos dados coletados. Todas as medidas foram obtidas em um intervalo de temperatura entre 8 e 35 K (abaixo de T_C).

Após os ajustes do monocromador, da lâmina quarto de onda, da focalização do feixe incidente e do magneto, uma rotina sistemática de medidas era realizada. Primeiramente, o monocristal de $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ de $4 \times 4 \times 0,5 \text{ mm}^3$ de dimensão e orientado na direção [100] era alinhado na posição de um pico de Bragg previamente escolhido. Após o alinhamento, eram obtidas as seguintes curvas em função da energia (7,58 - 7,66 keV) e da direção do campo magnético aplicado através da técnica

MDANES⁴:

1. $I_S^+(E) = I_+^+(E) + I_-^+(E)$ e $AR^+(E) = \frac{I_+^+(E) - I_-^+(E)}{I_+^+(E) + I_-^+(E)}$, para um campo magnético máximo de 600 Oe (aplicado na direção [001]);
2. $I_S^-(E) = I_+^-(E) + I_-^-(E)$ e $AR^-(E) = \frac{I_+^-(E) - I_-^-(E)}{I_+^-(E) + I_-^-(E)}$, para um campo magnético máximo de -600 Oe (aplicado na direção [00 $\bar{1}$]);
3. As curvas finais I_S e AR eram obtidas fazendo-se as seguintes operações: $I_S(E) = \frac{I_S^+(E) + I_S^-(E)}{2}$ e $AR(E) = \frac{AR^+(E) - AR^-(E)}{2}$;
4. Por fim era obtida a curva denominada Artefato, $AR^+(E) + AR^-(E)$.

Após a obtenção dessas curvas, sintonizava-se a energia dos raios X na borda L_2 do Eu (7,613 keV) (máximo sinal de AR) e curvas da razão de assimetria AR em função do campo magnético aplicado (no intervalo de -600 Oe a 600 Oe) foram coletadas. Para cada valor do campo magnético, a razão de assimetria era obtida pela operação $AR = \frac{I^+ - I^-}{I^+ + I^-}$, considerando-se apenas as helicidades dos raios X circularmente polarizados. Como $AR \propto (-\frac{i}{2})[(\hat{k} \cdot \hat{z}) + (\hat{k}' \cdot \hat{z}) \cos 2\theta_B]$ (Seção 3.2.4), as curvas em função do campo magnético aplicado nada mais eram que curvas de histerese, análogas às histereses de magnetização macroscópicas, mas com a diferença de serem específicas ao elemento químico (íons de Eu) e seletivas aos sítios cristalográficos (Seção 4.5.3). A Figura 4.5 apresenta um exemplo das curvas coletadas pela técnica MDANES assim como a curva de histerese obtida para o pico de Bragg (400).

Curvas da razão de assimetria AR em função do campo magnético aplicado foram também obtidas através da técnica de dicroísmo circular magnético (XMCD), na borda L_2 do Eu. Nesta técnica, o cristal era colocado fora da condição de difração e a coleta do sinal era obtida por fluorescência utilizando-se um detector de Si (Figura 4.6). Ao contrário das histereses magnéticas obtidas na condição de difração, as histereses obtidas por XMCD forneciam informações sobre todos os sítios cristalográficos ocupados pelos íons Eu^{+2} .

Neste trabalho de dissertação todas as análises e conclusões foram realizadas através das histereses magnéticas obtidas na condição de difração. Nosso objetivo foi isolar e estudar o comportamento magnético das histereses dos sítios cristalográficos $2a$ e $24k$ a diferentes temperaturas, procurando correlacionar esse comportamento com as possíveis orientações que os spins dos íons Eu^{+2} poderiam assumir nesses dois sítios. Além disso, buscamos entender se o comportamento do magnetismo do sítio $24k$ seria ou não afetado pela localização dos íons de európio nas quatro posições ao longo do centro das gaiolas maiores.

⁴Para facilitar a leitura, adotamos $I_{+/-}^{+/-}$, onde o sobrescrito indica a direção do campo magnético aplicado e o subscrito indica a helicidade dos raios X circularmente polarizados

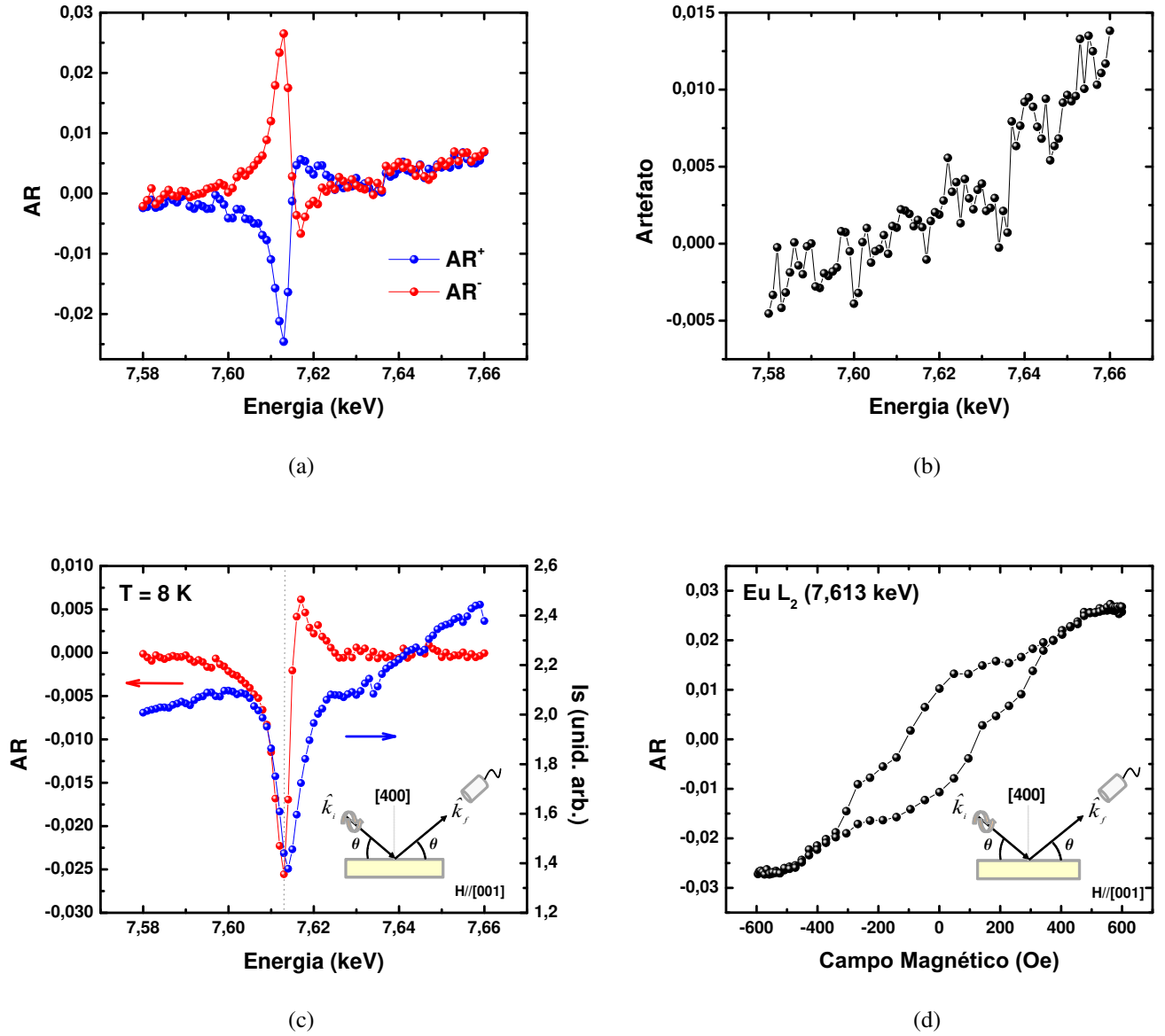


Fig. 4.5: Conjunto de curvas obtidas pela técnica MDANES ((a), (b) e (c)) e curva de histerese (d) em função do campo magnético aplicado para o pico de Bragg (400). A linha pontilhada em (c) mostra a energia utilizada na obtenção da histerese em (d) (borda de absorção $Eu L_2$ (7,613 keV)). As curvas AR^+ e AR^- em (a) foram obtidas para o campo magnético aplicado na direção $[001]$ e $[00\bar{1}]$, respectivamente. (b) Curva de Artefato obtida através da soma das curvas em (a). (c) Curvas de I_S e AR obtidas através da inversão da direção do campo magnético aplicado. (d) Curva de histerese magnética obtida no pico de Bragg (400). Os *insets* em (c) e (d) mostram a geometria de espalhamento utilizada na coleta das respectivas curvas.

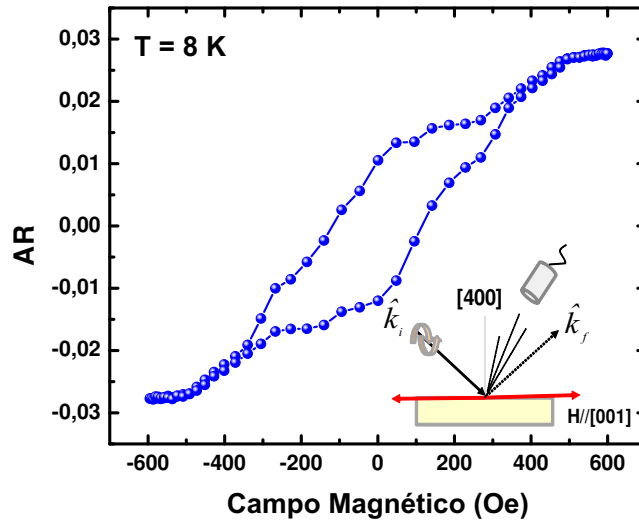


Fig. 4.6: Histerese magnética obtida pela técnica de dicroísmo circular magnético.

4.5.3 Determinação da contribuição dos sítios cristalográficos ocupados pelos íons Eu^{+2} à intensidade difratada

A seletividade aos sítios cristalográficos presentes em um material é obtida pelas propriedades de simetria do grupo espacial a que este pertence. Em outras palavras, essa simetria determina qual a contribuição de determinados átomos à intensidade espalhada quando o cristal está na condição de difração de Bragg. A intensidade difratada pode ser determinada pelo cálculo do fator de estrutura (Expressão 3.62), que depende das posições relativas dos átomos dentro da célula unitária, do vetor de espalhamento e dos fatores de espalhamento atômico (que, na condição de ressonância, dependem fortemente da energia dos fótons de raios X). Para o experimento realizado no APS, a escolha dos picos de Bragg foi realizada com base nos cálculos do fator de estrutura dos sítios cristalográficos $2a$ e $24k$, através da Expressão 4.3:

$$F_{hkl} = \sum_i f_{Eu} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_i} \quad (4.3)$$

considerando-se apenas as posições atômicas dos respectivos sítios. Sabendo que o composto possui célula unitária cúbica, o vetor de espalhamento $\mathbf{K}$ e as posições dos átomos de Eu na célula unitária podem ser escritos no espaço direto ($\hat{a}_1, \hat{a}_2, \hat{a}_3$) da seguinte maneira:

$$\mathbf{K} = 2\pi \left(\frac{h}{a} \hat{a}_1 + \frac{k}{a} \hat{a}_2 + \frac{l}{a} \hat{a}_3 \right) \quad \mathbf{r}_i = (x_i a \hat{a}_1 + y_i a \hat{a}_2 + z_i a \hat{a}_3) \quad (4.4)$$

Dessa forma, as contribuições relativas dos sítios cristalográficos $2a$ e $24k$ para a intensidade difratada foram obtidas a partir da divisão entre as amplitudes de cada sítio com a soma das amplitudes dos dois sítios, conforme as relações a seguir:

$$P_{hkl}^{2a} = \frac{F_{hkl}^{2a}}{F_{hkl}^{2a} + F_{hkl}^{24k}} \quad P_{hkl}^{24k} = \frac{F_{hkl}^{24k}}{F_{hkl}^{2a} + F_{hkl}^{24k}} \quad (4.5)$$

onde F_{hkl}^{2a} e F_{hkl}^{24k} são os fatores de estrutura para os sítios cristalográficos $2a$ e $24k$ respectivamente e são descritos por:

$$F_{hkl}^{2a} = \sum_{i=1}^2 f_{Eu} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_i} \quad F_{hkl}^{24k} = \sum_{i=1}^{24} f_{Eu} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_i} \quad (4.6)$$

Os cálculos do fator de estrutura foram realizados utilizando-se o software Mathematica[®] e as posições atômicas foram retiradas do artigo Paschen *et. al* [5] e da Tabela Internacional de Cristalografia [56]:

Tab. 4.1: Posições cristalográficas correspondentes aos sítios $2a$ e $24k$ pertencentes ao grupo espacial $Pm\bar{3}n$ (n° 223).

Sítio Cristalográfico	Posições atômicas				Reflexões permitidas
2a	0,0,0	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$			$h + k + l = 2n$
24k	0, y, z	0, $\bar{y}$, z	0, y, $\bar{z}$	0, $\bar{y}$, $\bar{z}$	sem restrições
	z, 0, y	z, 0, $\bar{y}$	$\bar{z}$, 0, y	$\bar{z}$, 0, $\bar{y}$	
	y, z, 0	$\bar{y}$, z, 0	y, $\bar{z}$, 0	$\bar{y}$, $\bar{y}$, 0	
	$y + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$	$\bar{y} + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$	$y + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$	$\bar{y} + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$	
	$\frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}$	
	$z + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$z + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\bar{z} + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\bar{z} + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	
Sítio Cristalográfico	x	y	z	Taxa de ocupação ¹	
24k	-	0,2559	0,4587	0,25	

Os valores do fator de espalhamento atômico ($f = f_0 + f' + f''$) foram obtidos com o programa *FPRIME*, na energia da borda de absorção L_2 do Eu (7,613 keV). As reflexões de Bragg escolhidas para a realização do experimento e as respectivas contribuições relativas dos sítios cristalográficos $2a$

¹ A taxa de ocupação para o sítio cristalográfico $2a$ é de 100% para cada posição presente neste sítio.

4.5 Medidas de Espalhamento Magnético Ressonante com seletividade ao sítio cristalográfico

e $24k$ encontram-se na Tabela 4.2.

Tab. 4.2: Contribuições relativas dos sítios cristalográficos $2a$ e $24k$ às intensidades difratadas dos picos (200), (400) e (401).

Sítio Cristalográfico	(200)	(400)	(401)
$2a$	53%	29%	0%
$24k$	47%	71%	100%

Outro fato levado em consideração para a escolha dos picos de Bragg foi a extinção verificada no sítio $2a$ para a condição $h + k + l = 2n + 1$, conforme a Tabela 4.1. Para reflexões obedecendo essa condição somente os átomos de Eu presentes nos sítios $24k$ contribuiriam para a intensidade difratada. Dessa forma, nessa condição de difração estaríamos sondando somente o magnetismo dos íons de Eu^{+2} situados nas gaiolas maiores.

Capítulo 5

Resultados e Análises

Neste capítulo estão presentes os resultados experimentais obtidos para o composto $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$. Serão apresentados os resultados da caracterização estrutural por difração de raios X, caracterização das propriedades magnéticas através de medidas de magnetização e a medida de resistividade elétrica em função da temperatura para campo magnético nulo. Serão também apresentadas as histereses magnéticas obtidas pela técnica de difração magnética ressonante com seletividade aos sítios cristalográficos ocupados pelos íons Eu^{+2} para picos de Bragg a diferentes temperaturas.

5.1 Caracterização estrutural por Difração de Raios X

Como descrito na Seção 4.1, o monocristal $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$, na fase β , foi crescido pelo método do auto-fluxo, com excesso de Ga. Após o crescimento, o monocristal foi submetido a uma série de caracterizações estruturais por difração de raios X com o intuito de se obter a orientação cristalina, os parâmetros de rede da célula unitária, confirmar o grupo espacial e verificar a qualidade cristalina do composto. O bloco de monocristal (Figura 4.2) foi cortado em dois pequenos paralelepípedos, de aproximadamente $4 \times 4 \times 0,5 \text{ mm}^3$ de dimensão, e foram submetidos ao polimento mecânico com pasta de diamante de diferentes grãos para eliminar qualquer excesso de Ga da superfície do cristal e para aumentar a refletividade dos raios X. As orientações cristalina das amostras foram encontradas pelo método de Laue. Para um dos monocristais, foi confirmado a orientação da normal à face maior do cristal como sendo $[100]$, e as direções $[010]$ e $[001]$ paralelos às arestas do plano e perpendiculares à primeira. Para o segundo monocristal, foi encontrada a orientação $[111]$.

A qualidade cristalina da amostra $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ foi verificada por difração de raios X de alta resolução em um difratômetro de quatro círculos Philips (Philips MRD) com monocromador de $\text{Ge}(220)$. Este equipamento permite avaliar a mosaicidade cristalina da amostra através da obtenção da largura à meia altura ($FWHM$) de varreduras de picos de Bragg. As reflexões escolhidas fornece-

ram um $FWHM \leq 0,02^\circ$, indicando a boa qualidade cristalina da amostra.

Medidas de difração de pó na amostra $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ foram realizadas utilizando um difratômetro comercial *Rigaku*, na geometria Bragg-Brentano. Estas medidas foram feitas não somente para confirmar a fase cúbica do composto, mas também para obter os parâmetros de rede da célula unitária. O refinamento foi realizado pelo método de Rietveld através do programa GSAS. As Figuras 5.1 e 5.2 mostram os refinamentos realizados para o composto $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ a $T = 9\text{ K}$ e a temperatura ambiente, repectivamente. Picos espúrios, associados às fases do Ga não foram encontrados nos padrões de difração. Os refinamentos nas duas temperaturas não revelaram nenhuma mudança na estrutura cristalina e do grupo espacial ($Pm\bar{3}n$, $n^\circ 223$) do composto, como verificado na literatura. Foi observado somente a alteração do parâmetro de rede da célula unitária cúbica devido a contração térmica ao diminuir a temperatura. As Tabelas 5.1 e 5.2 apresentam alguns parâmetros estruturais refinados assim como alguns indicadores da qualidade do refinamento para $T = 9\text{ K}$ e $T = 300\text{ K}$.

Tab. 5.1: Parâmetros estruturais do composto $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ a $T = 9\text{ K}$ obtidos através do refinamento pelo método de Rietveld.

Átomo	Sítio Cristalográfico	x	y	z	Ocup.	$U_{eq} (\text{\AA}^2)$
Eu(1)	$2a$	0,0	0,0	0,0	1,0	0,0036(1)
Eu(2)	$24k$	0,0	0,2568(2)	0,5550(9)	0,25	0,0188(2)
Ga(1)/Ge(1)	$6c$	0,25	0,0	0,5	0,687(3)/0,313(3)	0,0030(7)
Ga(2)/Ge(2)	$16i$	0,18475(4)	0,18475(4)	0,18475(4)	0,380(2)/0,620(2)	0,0054(4)
Ga(3)/Ge(3)	$24k$	0,0	0,3056(6)	0,1171(2)	0,304(2)/0,696(2)	0,0034(1)
a ($\text{\AA}$)	Grupo espacial	R_F^2	χ^2			
10,671(5)	$Pm\bar{3}n$	0,1985	1,83			

Tab. 5.2: Parâmetros estruturais do composto $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ a $T = 300\text{ K}$ obtidos através do refinamento pelo método de Rietveld.

Átomo	Sítio Cristalográfico	x	y	z	Ocup.	$U_{eq} (\text{\AA}^2)$
Eu(1)	$2a$	0,0	0,0	0,0	1,0	0,0057(6)
Eu(2)	$24k$	0,0	0,2580(6)	0,5486(6)	0,25	0,0276(1)
Ga(1)/Ge(1)	$6c$	0,25	0,0	0,5	0,687(3)/0,313(3)	0,0068(8)
Ga(2)/Ge(2)	$16i$	0,18415(4)	0,18415(4)	0,18415(4)	0,380(2)/0,620(2)	0,0061(2))
Ga(3)/Ge(3)	$24k$	0,0	0,3070(1)	0,1144(2)	0,304(2)/0,696(2)	0,0082 (4)
a ($\text{\AA}$)	Grupo espacial	R_F^2	χ^2			
10,725(2)	$Pm\bar{3}n$	0,0792	2,521			

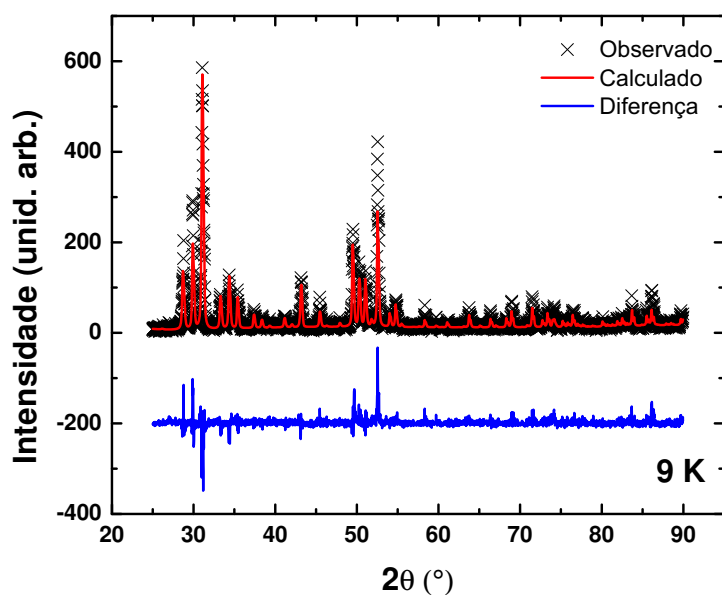


Fig. 5.1: Difratoograma de pó para o composto $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ obtida a $T = 9$ K. Neste gráfico estão presentes os dados experimentais coletados, o difratograma calculado pelo método de Rietveld e a diferença entre os difratogramas.

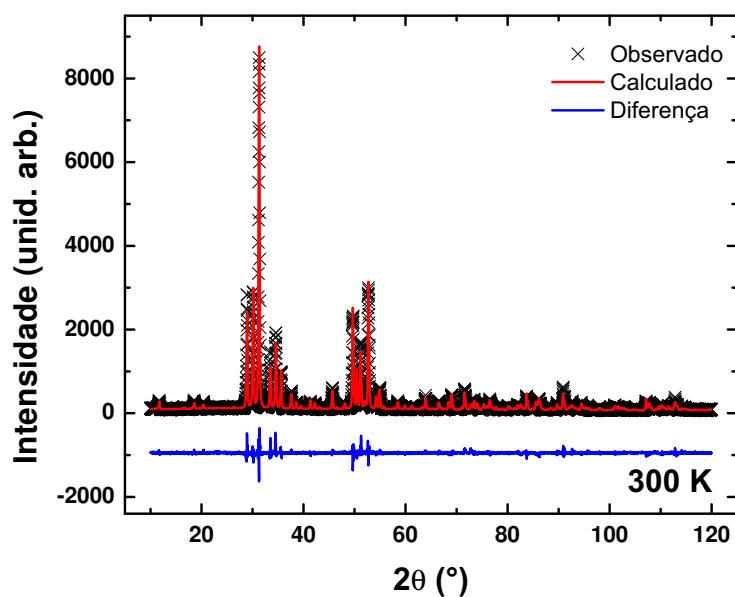


Fig. 5.2: Refinamento pelo método de Rietveld para o difratograma de pó do composto $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ obtido a temperatura ambiente.

Foi também verificado que o parâmetro de deslocamento isotrópico (U_{eq}) para os átomos de Eu localizados no sítio cristalográfico $24k$ (Eu(2)) é maior que os U_{eqs} observados para os outros sítios presentes no composto para as duas temperaturas estudadas. Isto implica na existência de uma grande desordem posicional neste sítio, principalmente se comparado ao valor observado para o sítio $2a$ (Eu(1)). O valor deste parâmetro para o sítio Eu(2) a $T = 300$ K é ligeiramente maior que o valor verificado para $T = 9$ K.

5.2 Medidas de Resistividade Elétrica

Medidas da resistividade elétrica em função da temperatura foram realizadas a campo nulo utilizando-se o método de quatro pontas (Seção 4.3). O valor da resistividade a temperatura ambiente é da ordem de $1,25 \text{ m}\Omega \text{ cm}$. Este valor é consideravelmente maior que o encontrado na literatura [5, 6, 57]. A resistividade residual do composto é de $\frac{\rho(300\text{K})}{\rho(2\text{K})} \sim 2,3$. A Figura 5.3 mostra o comportamento da resistividade em função da temperatura para o composto $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$.

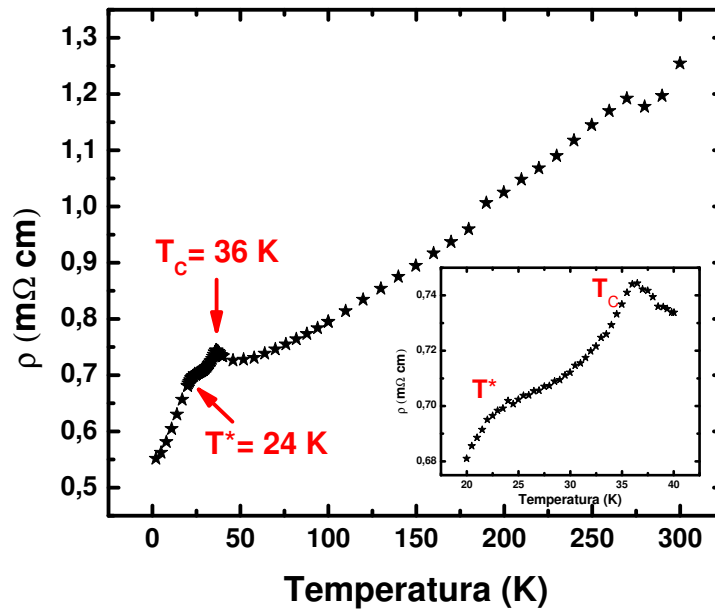


Fig. 5.3: Comportamento da resistividade em função da temperatura a campo magnético nulo. As setas indicam a temperatura de transição ferromagnética, em torno de $T_C = 36$ K, assim como a anomalia verificada em $T^* = 24$ K. O *inset* mostra com mais detalhes o intervalo de temperatura em que é verificada esta anomalia.

A curva de resistividade apresenta um comportamento linear desde $T = 300$ K até a temperatura de transição ferromagnética, em torno de $T_C = 36$ K, o que é esperado para um composto metálico. Na temperatura de transição observa-se um aumento na resistividade que pode estar associado à existência de desordem magnética ou à presença de polarons que facilitam o espalhamento dos elétrons de condução. Após a temperatura de transição há uma queda na inclinação da curva devido à diminuição do espalhamento magnético dos elétrons de condução pelos momentos magnéticos dos íons Eu^{+2} ordenados. No entanto, também após a transição ferromagnética é observado um outro aumento na resistividade em torno de $T^* = 24$ K, como indicado no *inset* da Figura 5.3. Onimaru et. al verificou que esta anomalia poderia ter origem magnética já que há um deslocamento deste pico com o aumento do campo magnético aplicado (40 K para campo magnético de 5 T) e o desaparecimento do mesmo para campos maiores que 5 T. A mesma anomalia foi verificada em curvas $\frac{dM}{dT}$ em função da temperatura para diferentes valores do campo magnético. Da mesma forma, nenhuma mudança na curva de calor específico foi verificado abaixo de T_C , confirmando que a anomalia em T^* teria origem magnética e não estrutural [57].

5.3 Medidas Magnéticas

A dependência da susceptibilidade magnética com a temperatura para o composto $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ é apresentada na Figura 5.4.

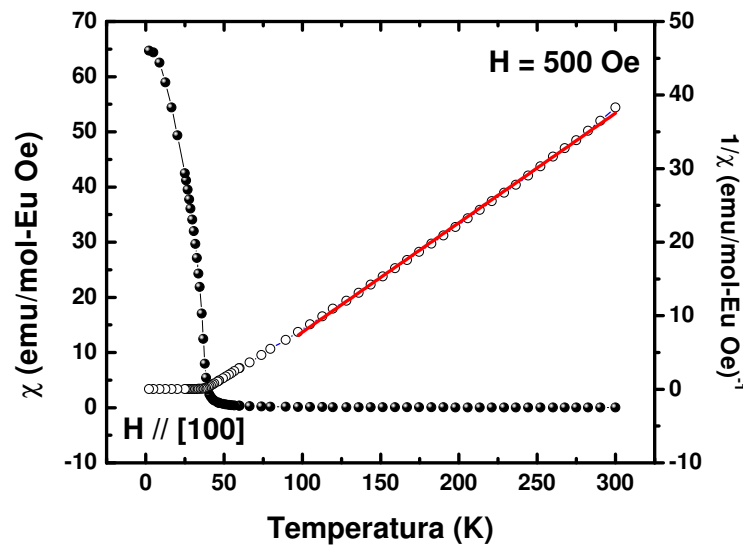


Fig. 5.4: Dependência da susceptibilidade magnética (símbolos fechados) e da sua inversa $1/\chi$ (símbolos abertos) em função da temperatura para o composto $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$.

A medida da susceptibilidade foi realizada no equipamento MPMS-SQUID (Seção 4.4). Nesta figura é mostrada a curva da susceptibilidade e sua inversa para campo aplicado de $H = 500$ Oe na direção [100]. Para obtermos a temperatura de Curie-Weiss, θ_{CW} , e o valor do momento efetivo μ_B dos íons Eu^{+2} , foi realizado o ajuste linear da curva $1/\chi$ através da lei de Curie-Weiss para $T \geq 100$ K (curva em vermelho). Da Equação 3.8, podemos observar que $1/C$ é a inclinação da reta $1/\chi$ para altas temperaturas ($T \geq 100$ K) e que a temperatura de Curie-Weiss, θ_{CW} , é obtida através da intersecção da reta com o eixo da abscissa. O valor de C fornece o valor do momento efetivo dos íons Eu^{+2} através da Equação 3.9. Os seguintes valores foram obtidos para μ_B e θ_{CW} através do ajuste linear da lei de Curie-Weiss:

$$\mu_{eff} = 7,33(1)\mu_B$$

$$\theta_{CW} = 48(1)K$$

O valor do momento efetivo encontrado é cerca de 8% menor que o valor esperado para o íon de Eu^{+2} , $7,93\mu_B$ (ou seja, $g[J(J+1)]^{1/2}$).

Medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado foram realizadas utilizando-se a plataforma VSM do PPMS-14. O intervalo do campo magnético aplicado foi de -1 T a 1 T ao longo das direções [100] e [110]. As Figuras 5.5 apresentam o comportamento da magnetização em função do campo magnético aplicado, em termos do número de magnetons de Bohr, μ_B .

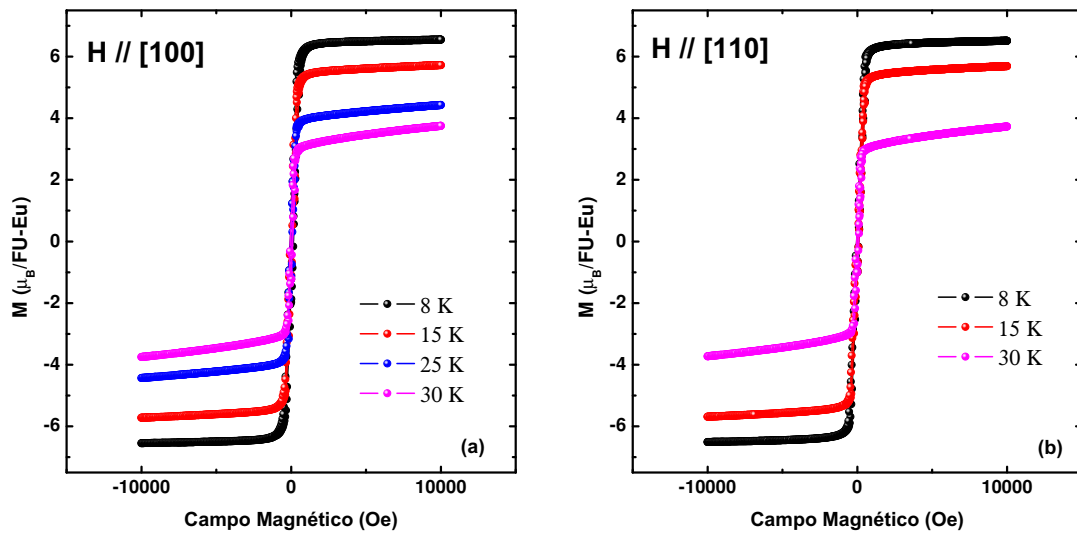


Fig. 5.5: Dependência da magnetização em função do campo magnético aplicado ao longo das direções (a) [100] e (b) [110] para diferentes temperaturas.

Pode-se observar da Figura 5.5 que a magnetização de saturação para as histereses a 8 K, nas duas orientações, é próximo a $7 \mu_B$, valor esperado para o íon livre Eu^{+2} (gJ). Isso significa que o estado Eu^{+2} (momentos localizados) é inteiramente responsável pela fase ferromagnética do composto $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$. O campo coercivo das histereses magnéticas para ambas orientações é da ordem de 70 - 100 Oe. Para temperaturas superiores a 8 K e campo magnético máximo de 1 T, a magnetização de saturação não atinge o valor máximo de $7 \mu_B$, indicando que nem todos os íons Eu^{+2} estão alinhados ao longo do campo aplicado. A comparação das histereses com diferentes orientações para a mesma temperatura (Figura 5.6) não revelou nenhuma diferença significativa entre as curvas, indicando a ausência da anisotropia magnetocristalina.

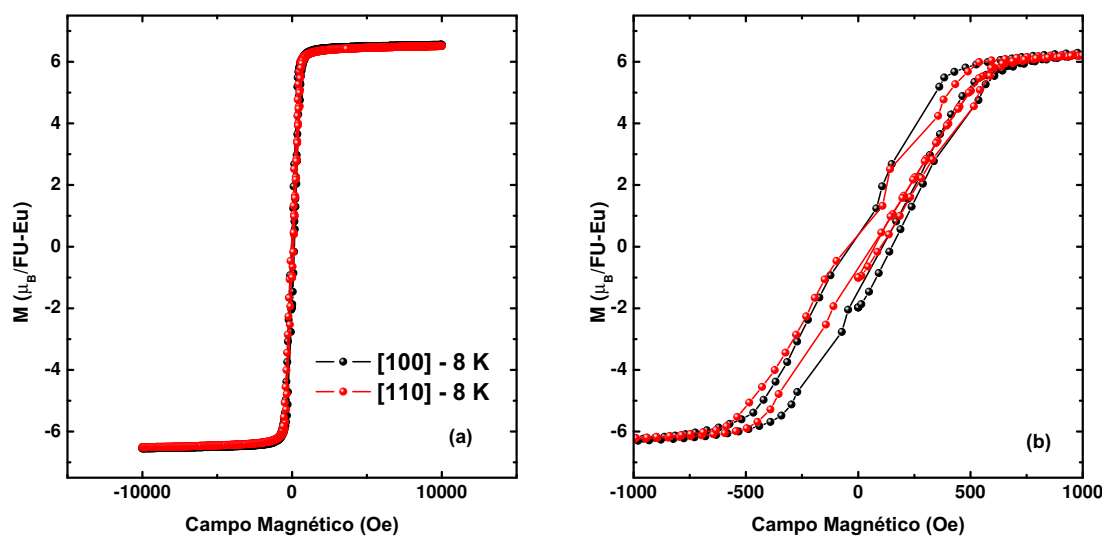


Fig. 5.6: Curvas de histerese magnética para as orientações [100] e [110] a 8 K. As curvas em (a) foram ampliadas em (b) para melhorar a visualização da região do campo coercivo.

5.4 Medidas de Espalhamento Magnético Ressonante com seletividade ao sítio cristalográfico

Nesta seção apresentaremos os principais resultados obtidos do experimento de espalhamento magnético com seletividade ao sítio cristalográfico e especificidade química no composto $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ enfatizando as informações fornecidas pelas curvas de histerese magnéticas. As histereses magnéticas foram obtidas através das mudanças da razão de assimetria AR causadas pela variação do campo magnético aplicado (Equação 3.61). Detalhes do procedimento experimental e da geometria de espalhamento utilizados encontram-se na Seção 4.5. A especificidade química foi obtida sintonizando

a energia dos fótons de raios X próxima à borda de absorção L_2 do íon de Eu (transição dipolar, $2p_{1/2} \rightarrow 5d$). A seletividade aos sítios cristalográficos foi obtida escolhendo-se os picos de Bragg (200), (400) e (401), que possuem diferentes contribuições dos sítios $2a$ e $24k$ ocupados pelos íons de Eu^{+2} à intensidade difratada (Seção 4.5.3). A coleta das histereses magnéticas foram realizadas a temperaturas abaixo da temperatura de transição ferromagnética ($T_C = 36$ K). A Figura 5.7 apresenta as histereses magnéticas nos picos de Bragg (200), (400) e (401) para $T = 8$ K.

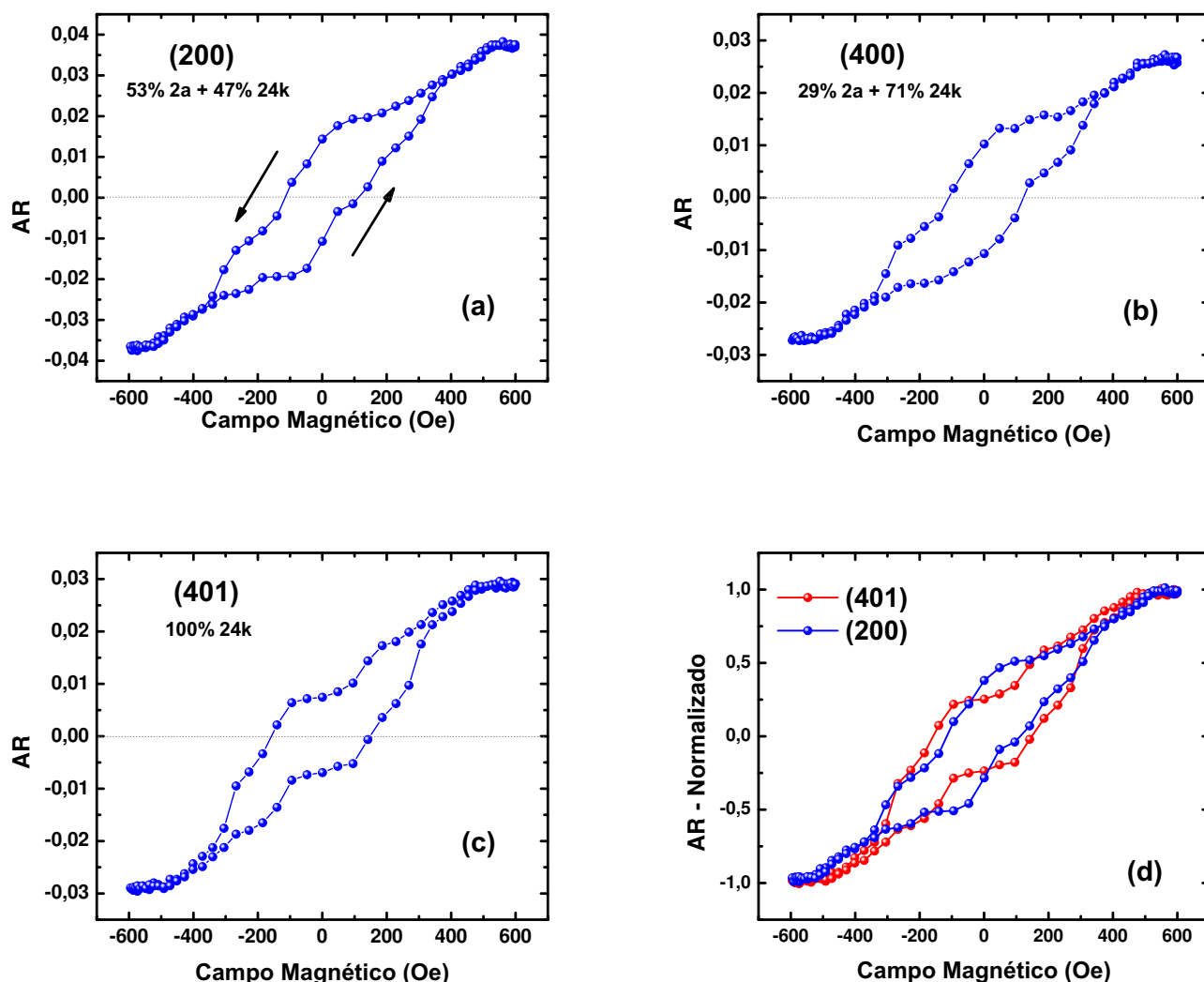


Fig. 5.7: Curvas de histerese em função do campo magnético aplicado nos picos de Bragg (200), (400) e (401) a $T = 8$ K. Cada pico Bragg sonda diferentes contribuições dos sítios cristalográficos $2a$ e $24k$ ocupados pelos íons Eu^{+2} . Em (d) as histereses magnéticas correspondentes aos picos de Bragg (200) e (401) foram normalizadas e plotadas no mesmo gráfico para verificar as diferentes estruturas encontradas em ambas reflexões.

5.4 Medidas de Espalhamento Magnético Ressonante com seletividade ao sítio cristalográfico 59

Da Figura 5.7 pode-se observar uma clara diferença na resposta magnética dos momentos magnéticos dos íons Eu^{+2} à medida que a contribuição do sítio cristalográfico $24k$ aumenta (47%, 71% e 100% para os picos (200), (400) e (401), respectivamente). Essa diferença é confirmada na figura 5.7d, onde foram plotadas as histereses magnéticas correspondentes aos picos de Bragg (200) e (401). Observa-se que a histerese magnética correspondente ao sítio $24k$ contém "estruturas" que não são verificadas na histerese do pico de Bragg (200) que, por sua vez, possui praticamente as mesmas contribuições dos dois sítios cristalográficos.

As histereses magnéticas dos sítios cristalográficos $2a$ e $24k$ foram isoladas com o objetivo de estudar o comportamento e a configuração magnética dos íons Eu^{+2} no composto $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$. De acordo com a Tabela 4.2, assumimos que a histerese magnética obtida no pico (401) corresponde à configuração dos íons de Eu no sítio cristalográfico $24k$, já que toda a intensidade difratada nesse pico é proveniente dessas posições. Como não foram encontrados picos de Bragg com 100% de contribuição dos íons Eu^{+2} localizados no sítio $2a$, a histerese magnética correspondente a esse sítio foi isolada retirando-se a contribuição do sítio $24k$ (AR_{401}^{24k}) das histereses dos picos (200) e (400) nas respectivas proporções, conforme as seguintes relações:

$$AR_{200}^{2a} = \frac{AR_{200} - 0,47 * AR_{401}^{24k}}{0,53} \quad AR_{400}^{2a} = \frac{AR_{400} - 0,71 * AR_{401}^{24k}}{0,29} \quad (5.1)$$

A curva de histerese magnética $2a$ final foi encontrada fazendo-se a média das histereses obtidas das relações 5.1. A Figura 5.8 mostra as histereses magnéticas correspondentes aos sítios cristalográficos $2a$ e $24k$.

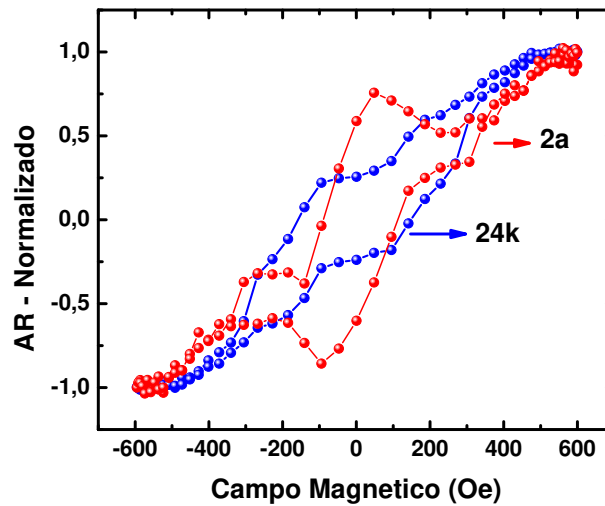


Fig. 5.8: Curvas de histerese magnética dos sítios cristalográficos $2a$ e $24k$ ocupados pelos íons Eu^{+2} em $T = 8$ K. As histereses foram normalizadas pelo valor da saturação.

Também foram obtidas curvas de histerese magnética correspondentes à média dos sítios cristalográficos $2a$ e $24k$ de três formas independentes: através da média das histereses isoladas dos sítios $2a$ e $24k$ (Figura 5.8), pela técnica de XMCD, e no pico de Bragg (200) obtido pela técnica de difração magnética ressonante. As Figuras 5.9 e 5.10 mostram as histereses magnéticas obtidas nas três formas citadas acima.

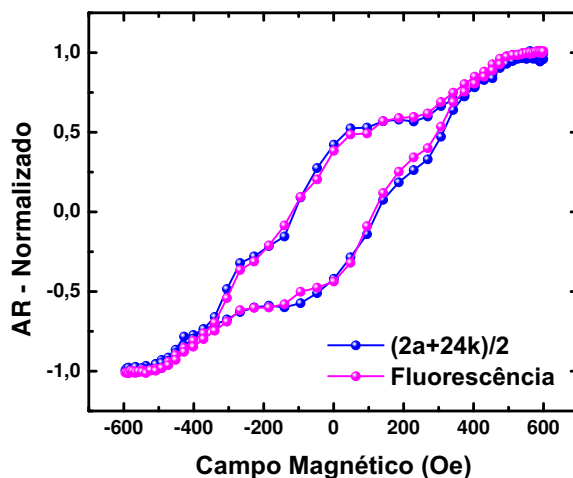


Fig. 5.9: Curvas de histerese magnética correspondentes à média dos sítios cristalográficos $2a$ e $24k$ obtidas através da média das histereses isoladas e da técnica de XMCD (fluorescência) a $T = 8$ K.

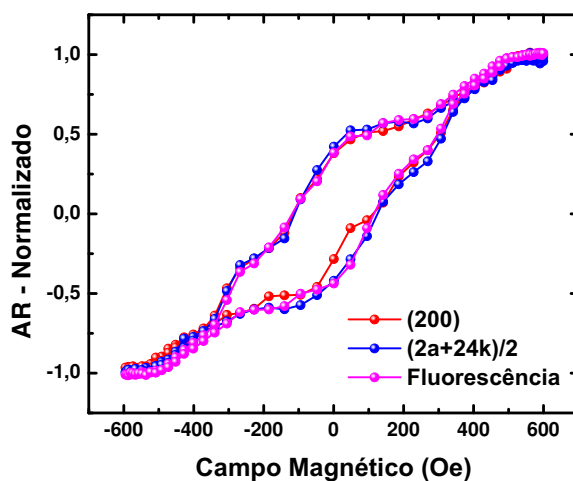


Fig. 5.10: Curvas de histerese magnética correspondentes à média dos sítios cristalográficos $2a$ e $24k$ obtidas através da média das histereses isoladas, da técnica de XMCD (fluorescência) e no pico de Bragg (200) pela técnica de difração ressonante a $T = 8$ K.

5.4 Medidas de Espalhamento Magnético Ressonante com seletividade ao sítio cristalográfico 61

O comportamento magnético do composto $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ foi também investigado para a temperatura de 30 K. A Figura 5.11 apresenta as histereses magnéticas nos picos de Bragg (200), (400) e (401) para esta temperatura. Observa-se que a esta temperatura as histereses magnéticas mantêm a forma "quadrada" ao longo dos picos de Bragg com diferentes contribuições dos sítios cristalográficos $2a$ e $24k$. O valor do campo coercivo é praticamente constante ao longo desses picos, compreendendo o intervalo $H_C = 130 - 134$ Oe.

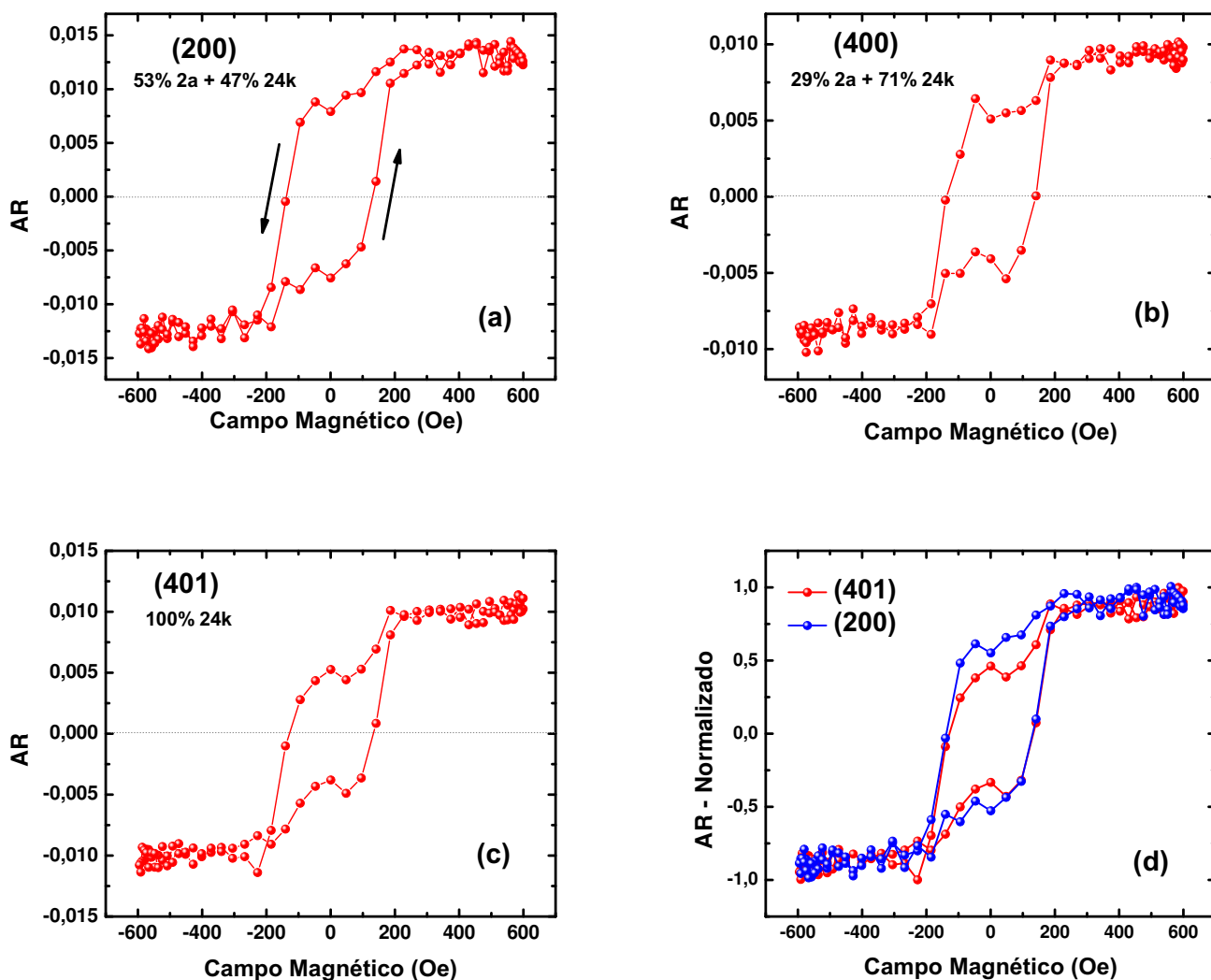


Fig. 5.11: Curvas de histerese em função do campo magnético aplicado nos picos de Bragg (200), (400) e (401) a $T = 30$ K. Cada pico de Bragg sonda diferentes contribuições dos sítios cristalográficos $2a$ e $24k$ ocupados pelos íons Eu^{+2} . Em (d) as histereses magnéticas correspondentes aos picos de Bragg (200) e (401) foram normalizadas e plotadas no mesmo gráfico.

A Figura 5.12 mostra as histereses magnéticas dos sítios cristalográficos $2a$ e $24k$ isoladas para $T = 30$ K. As histereses magnéticas correspondentes a esses sítios cristalográficos foram obtidas pelo mesmo procedimento utilizado para as histereses magnéticas em $T = 8$ K.

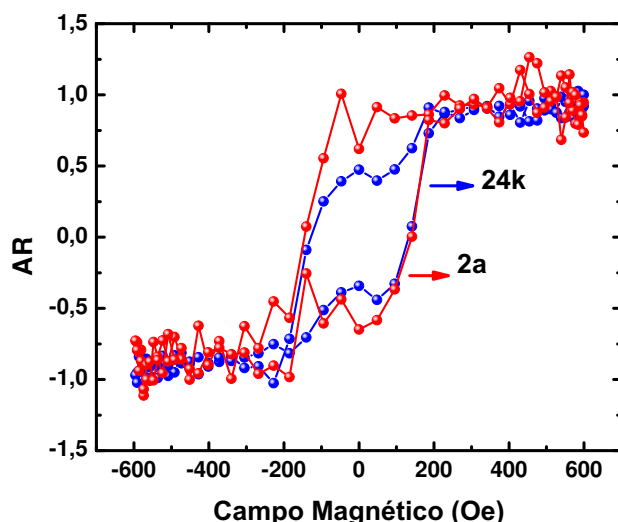


Fig. 5.12: Curvas de histerese magnética dos sítios cristalográficos $2a$ e $24k$ ocupados pelos íons Eu^{+2} em $T = 30$ K. As histereses foram normalizadas pelo valor da saturação.

Da Figura 5.11 observa-se que as histereses magnéticas mantêm a mesma forma ao longo dos picos de Bragg com diferentes contribuições dos sítios cristalográficos $2a$ e $24k$. Isso também é verificado na Figura 5.12 para as histereses magnéticas correspondentes aos sítios $2a$ e $24k$ isolados. O fato das histereses manterem a mesma forma pode estar relacionado à existência de uma estrutura magnética na qual todos os momentos magnéticos estão alinhados ao longo de uma única direção, o eixo de fácil magnetização, na direção $[001]$.

A Figura 5.13 mostra curvas de histerese magnética para a reflexão (400) em função da temperatura. A baixas temperaturas, a curva de histerese tem forma alongada e estruturada, assemelhando-se a um comportamento magnético mole. Esta se mantém até a temperatura de 20 K, quando a curva passa a ter forma quadrada. Para temperaturas de 35 K e 40 K, o sinal AR é nulo já que o composto $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ encontra-se no estado paramagnético. A Figura 5.14 mostra a dependência do campo coercivo em função da temperatura.

5.4 Medidas de Espalhamento Magnético Ressonante com seletividade ao sítio cristalográfico 63

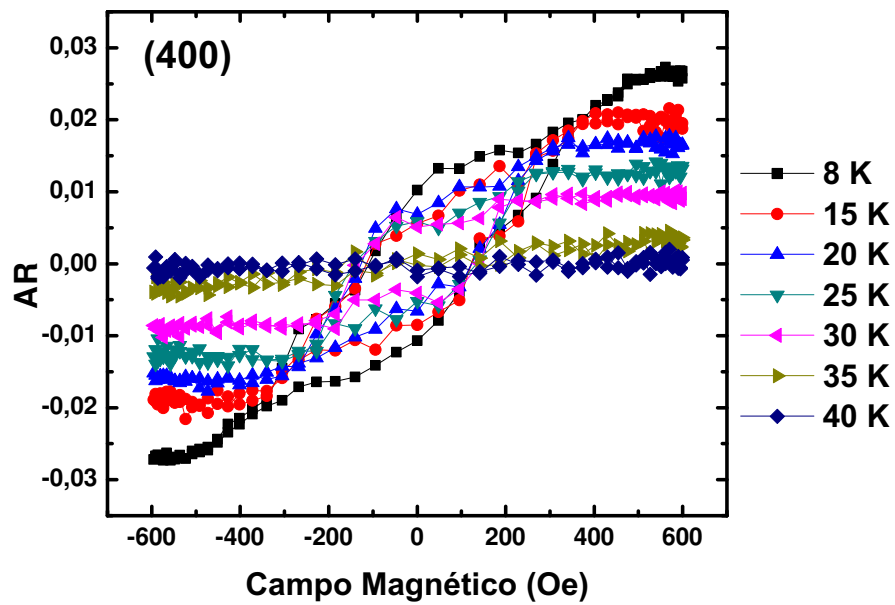


Fig. 5.13: Dependência das histereses magnéticas em função da temperatura para o pico de Bragg (400).

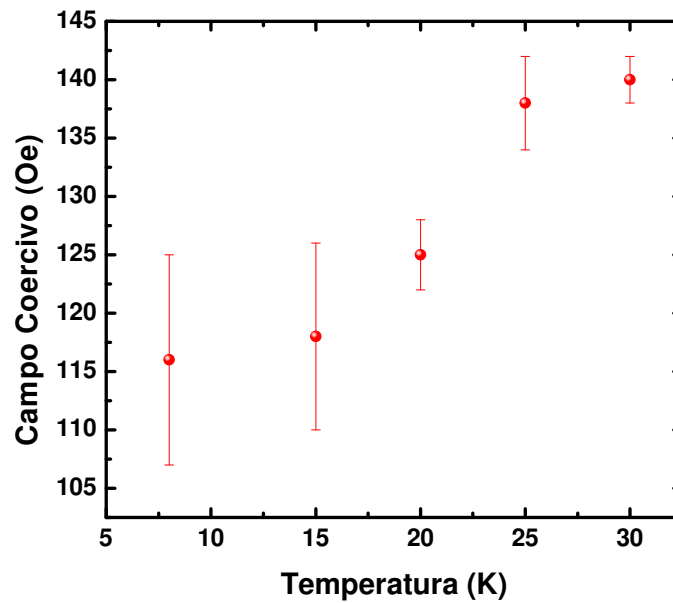


Fig. 5.14: Campo coercivo em função da temperatura para as histereses magnéticas apresentadas na Figura 5.13

5.4.1 Análise das histerese magnéticas dos sítios cristalográficos $2a$ e $24k$

Nesta seção descreveremos as principais análises e discussões realizadas nas histereses magnéticas obtidas na condição de difração presentes na Seção 5.4. Em especial, enfatizaremos as informações obtidas das histereses magnéticas correspondentes aos sítios cristalográficos $2a$ e $24k$ nas temperaturas estudadas ($T = 8\text{ K}$ e 30 K).

Com base nas histereses magnéticas obtidas para os sítios cristalográficos $2a$ e $24k$, duas perguntas rondaram este trabalho de dissertação: Qual a origem das "estruturas" verificadas nas histereses magnéticas dos sítios $2a$ e $24k$ para a temperatura de 8 K , já que foi verificado que estas são diferentes entre si? Porque essas estruturas não são verificadas nas histereses magnéticas dos sítios cristalográficos para $T = 30\text{ K}$?

Além disto cabe lembrar que o composto $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ pertence a uma classe de materiais que apresentam baixos valores da condutividade térmica como consequência do forte espalhamento dos fônons acústicos condutores de calor. Como mencionado na Seção 2.2 acredita-se que este forte espalhamento esteja relacionado às vibrações não harmônicas realizadas pelos íons Eu^{+2} localizados nas posições cristalográficas correspondentes ao sítio $24k$. No entanto, a questão sobre qual a natureza do movimento desses íons, *rattling* ou tunelamento quântico, ainda não foi totalmente elucidado. Poderíamos associar os nossos resultados a algum efeito dinâmico do átomo de Eu como visto em outros trabalhos?

Hermann *et. al* [58] reportou evidências experimentais da presença de tunelamento quântico dos íons de Eu entre as quatro posições em torno do centro das gaiolas tetrakaidecaedrais através de medidas de espectroscopia Mössbauer e absorção de microondas. Os espectros obtidos não se assemelharam aos espectros esperados para um composto ferromagnético em que os núcleos do Eu sentem o campo dos seus elétrons $4f$ (dando origem a um espectro com desdobramento hiperfino) e revelaram que apenas 25% dos núcleos de Eu experimentam um campo hiperfino estático. Já que a escala de tempo característico da espectroscopia Mössbauer ($\sim 10^{-8}\text{ s}$) é da ordem da escala de tempo encontrada para o tunelamento quântico ($\sim 450\text{ MHz}$) estes resultados seriam uma assinatura da interferência do tunelamento nos resultados observados.

No caso das medidas de difração de raios X ressonante realizadas no composto $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$, em que o tempo característico desta técnica é da ordem de $\sim 10^{-15}\text{ s}$, não esperamos observar os efeitos do tunelamento quântico ou *rattling* nos resultados obtidos. Porém a técnica permite ver efeitos de uma nova anisotropia cristalina criada pelas posições em torno do centro das gaiolas maiores que dariam origem a existência de uma complexa estrutura magnética neste composto.

Uma primeira consideração que gostaríamos de abordar trata-se da confiabilidade dos nossos resultados experimentais. Em primeiro lugar devemos considerar se efeitos de anisotropia de forma poderiam modificar os resultados coletados e ocultar informações reais que eles poderiam fornecer.

5.4 Medidas de Espalhamento Magnético Ressonante com seletividade ao sítio cristalográfico

65

A anisotropia de forma está presente em amostras que possuem formatos não esféricos, de forma que uma ou mais direções poderiam representar eixos de fácil magnetização relacionados ao formato da amostra. No caso da amostra $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ estudada, cuja dimensão foi de $4 \times 4 \times 0,5 \text{ mm}^3$, descartamos os efeitos deste tipo de anisotropia devido ao formato praticamente quadrado da mesma. Para verificar se as histereses magnéticas na condição de difração ressonante eram oriundas do "bulk" como um todo, encontramos que a penetração dos raios X na amostra foi de $\sim 13 \mu\text{m}$, valor compatível para se descartar qualquer efeito de assimetrias de fronteiras ou superfícies.

Desconsiderando qualquer efeito de anisotropia de forma nas histereses obtidas na condição de difração, uma análise preliminar das histereses dos sítios cristalográficos a $T = 8 \text{ K}$ foi realizada em termos dos arranjos dos momentos magnéticos dos íons Eu^{+2} na célula unitária. Foi observado que a histerese magnética do sítio $24k$ é formada por várias contribuições de estruturas magnéticas indicando um possível arranjo complexo dos momentos magnéticos dos átomos neste sítio. A primeira estrutura que identificamos corresponde a um comportamento ferromagnético proveniente da orientação dos momentos magnéticos dos íons Eu^{+2} (localizados em uma das faces da célula unitária cúbica) na mesma direção do campo magnético aplicado. A segunda contribuição, mais fechada e inclinada, seria proveniente dos arranjos dos momentos magnéticos presentes nas duas outras faces, cujas direções seriam perpendiculares à direção do campo magnético aplicado. A Figura 5.15 mostra a histerese magnética correspondente ao sítio $24k$ e as contribuições de duas estruturas magnéticas presentes nesta.

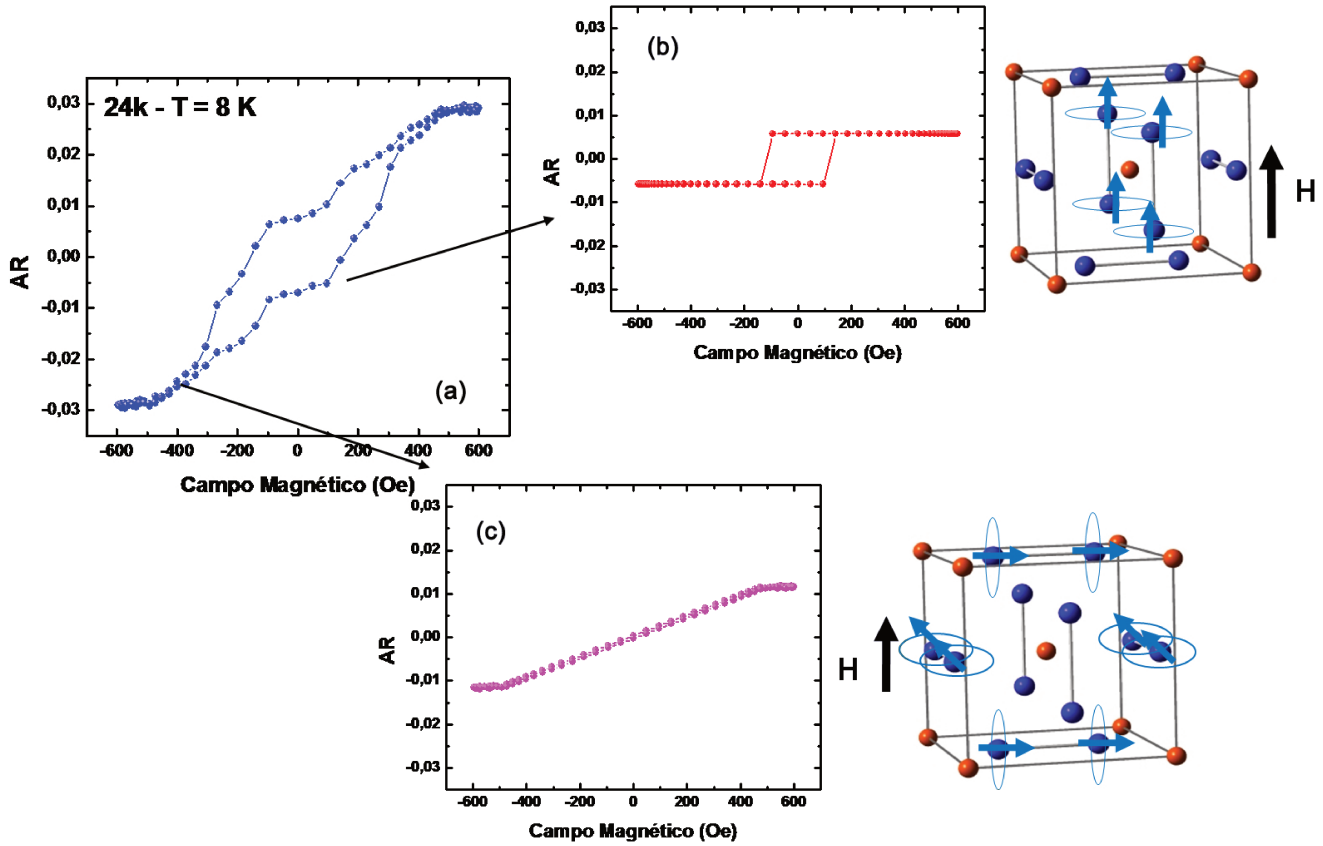


Fig. 5.15: (a) Histerese magnética do sítio cristalográfico $24k$ a 8 K e as diferentes contribuições dos arranjos dos momentos magnéticos presentes na estrutura do composto $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$. A histerese magnética em (b) seria proveniente de um arranjo no qual os momentos magnéticos dos íons Eu^{+2} estariam orientados na mesma direção do campo magnético aplicado ($\hat{H} \parallel \hat{z}$). Já a histerese em (c) corresponderia a uma configuração n qual os momentos magnéticos estariam orientados perpendicularmente em relação à direção do campo aplicado ($\hat{H} \perp \hat{z}$).

As histereses correspondentes às estruturas magnéticas encontradas na Figura 5.15 foram somadas levando-se em consideração diferentes contribuições para cada uma delas: foi considerado que $1/3$ dos íons Eu^{+2} contribuiriam para a obtenção da histerese da região central e que $2/3$ dos íons restantes corresponderiam à região de saturação. Desta forma, obtivemos a estrutura encontrada na Figura 5.16. Colocando no mesmo gráfico a curva de histerese obtida na Figura 5.16 e a histerese magnética na condição de difração correspondente ao sítio cristalográfico $24k$ (Figura 5.17), observamos que a soma das duas contribuições magnéticas encontradas não explica totalmente o comportamento dos íons Eu^{+2} presentes no sítio cristalográfico $24k$. É plausível pensar em um arranjo dos momentos magnéticos diferente (com orientação relativa ao campo magnético aplicado ao longo da direção $[001]$) para cada um dos átomos das faces da célula unitária dando origem a três componentes

5.4 Medidas de Espalhamento Magnético Ressonante com seletividade ao sítio cristalográfico 67

nas curvas de histerese observadas.

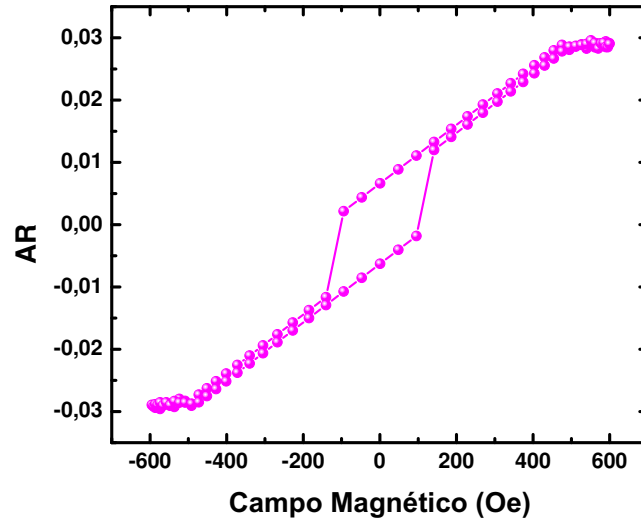


Fig. 5.16: Soma ponderada das histereses magnéticas provenientes das estruturas presentes na histerese magnética do sítio cristalográfico 24k.

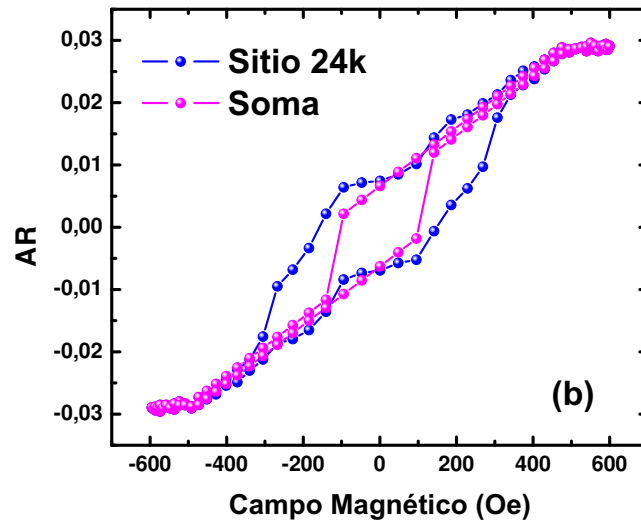


Fig. 5.17: Curvas de histerese magnética correspondentes à soma das duas contribuições magnéticas da Figura 5.15 e ao sítio cristalográfico 24k plotados na mesma escala.

Considerando a histerese magnética correspondente ao sítio cristalográfico 2a a $T = 8$ K (Figura 5.8), no intervalo de 600 Oe a -600 Oe, verificamos que o sinal de AR tem um comportamento decrescente

até o valor do campo magnético de 268 Oe e volta a aumentar atingindo o valor de AR na saturação, para campos abaixo de 228 Oe. Uma curva de histerese com este comportamento é observada em sistemas ferromagnéticos com anisotropia magnetocristalina uniaxial. Este resultado pode indicar que o momento magnético do sítio $2a$ não está orientado ao longo da direção [001].

Por fim, como mencionado na Seção 5.4, as histereses magnéticas dos sítios cristalográficos $2a$ e $24k$ para $T = 30$ K apresentam estruturas quadradas e nenhuma diferença significativa foi verificada entre as histereses dos dois sítios. Isso pode estar relacionado à existência de uma estrutura magnética na qual os momentos magnéticos dos íons Eu^{+2} localizados nos dois sítios estariam alinhados ao longo de uma única direção (eixo de fácil magnetização na direção [001]).

Para analisarmos a dependência em temperatura dos nossos resultados é interessante analisar primeiramente o comportamento do calor específico, susceptibilidade magnética e resistividade elétrica em função da temperatura. Medidas de calor específico [57] revelaram uma única temperatura de transição ferromagnética em 36 K (que corresponde à transição na medida da susceptibilidade magnética e da resistividade elétrica) e nenhuma anomalia em T^* indicando que esta temperatura não corresponde a uma transição de fase. Um fato interessante foi que o valor encontrado para o *kink* ΔC foi de apenas 7,3 J/K mol-Eu que corresponde a um terço do valor esperado para o salto correspondente ao calculado pelo modelo de campo médio para um material ferromagnético uniforme com spin $S = \frac{7}{2}$. A Figura 5.18 mostra o comportamento da curva de calor específico em função da temperatura para o composto $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$.

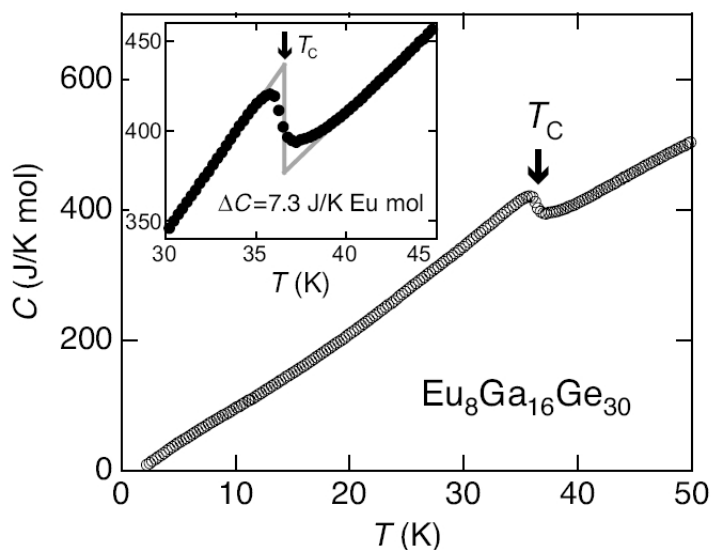


Fig. 5.18: Curva do calor específico em função da temperatura para o composto $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$. Figura retirada da referência [57].

Estes resultados sugerem um modelo para o comportamento dos momentos magnéticos de Eu

5.4 Medidas de Espalhamento Magnético Ressonante com seletividade ao sítio cristalográfico

nos dois sítios em função da temperatura. Na temperatura de Curie os íons de Eu do sítio cristalográfico $2a$ e um terço dos íons de Eu no sítio $24k$ se ordenam ao longo da direção $[001]$. Esta conclusão é compatível com as curvas de histerese medidas em 30 K e também com o valor de ΔC medido pelo calor específico. No entanto, ainda não é claro o que ocorre com os dois terços dos íons de Eu do sítio $24k$ entre as temperaturas T_C e T^* .

Abaixo de T^* os momentos magnéticos dos íons do sítio $24k$ assumem um ordenamento complexo (alinhados ao longo da normal aos planos que contém as quatro posições fora do centro). Este novo ordenamento deve ser a origem da reorientação do momento magnético dos íons situados nos sítios $2a$ (que dá origem à curva de histerese obtida na Figura 5.8). Este possível re-arranjo dos spins nesta estrutura é compatível com a ausência de efeitos de campo cristalino devido ao momento angular nulo do íon Eu^{+2} que deixa os spins livres para se reorientar sob ação de efeitos da interação dipolar ou de efeitos de campo cristalino de segunda ordem. Todos estes resultados devem ainda ser comprovados por uma medida direta da orientação dos spins em medidas microscópicas de difração de nêutrons ou difração de raios X sem campo magnético aplicado.

Capítulo 6

Conclusões e Perspectivas

Este trabalho de dissertação consistiu na investigação do comportamento magnético local do composto $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$, o único clatrato existente atualmente no qual as posições hóspedes são completamente preenchidas por um elemento terra-rara. Várias interpretações sobre a natureza do comportamento verificado se encontram em aberto, no entanto, este trabalho teve como principal fruto o pioneirismo de se estudar o magnetismo dos sítios cristalográficos ocupados pelos íons Eu^{+2} através de uma técnica de luz síncrotron avançada, a técnica de difração magnética ressonante com seletividade aos sítios cristalográficos. Através desta técnica, obtivemos histereses magnéticas análogas às obtidas em medidas de magnetização macroscópicas, mas com a diferença de ser específica ao elemento químico e seletiva às posições dos íons de Eu na célula unitária.

Nesta dissertação foram apresentadas a síntese do monocristal de $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ pelo método do fluxo metálico e sua caracterização estrutural através da difração de raios X de alta resolução e difração de pó. Amostras com alta qualidade cristalina e dimensões de $4 \times 4 \times 0,5 \text{ mm}^3$ foram obtidas. Refinamentos de padrões de difração de pó pelo método de Rietveld a temperatura ambiente e a baixa temperatura (9 K) não revelaram mudanças na estrutura do composto. A fase cúbica e o grupo espacial do composto foram confirmados e seu parâmetro de rede, a temperatura ambiente, foi de $10,725(2) \text{ \AA}$. Foi visto que o parâmetro de deslocamento isotrópico (U_{eq}) para os átomos de Eu localizados no sítio cristalográfico $24k$ (Eu(2)) é maior que os U_{eq} 's observados para os outros sítios presentes no composto para as duas temperaturas estudadas, indicando a existência de uma grande desordem posicional neste sítio. O valor deste parâmetro para o sítio Eu(2) a $T = 300 \text{ K}$ é ligeiramente maior que o valor verificado para $T = 9 \text{ K}$.

A medida de resistividade elétrica em função da temperatura para campo magnético nulo revelou a presença de saltos relacionados ao aumento da resistividade na temperatura de transição magnética ($T_C = 36 \text{ K}$) e em $T^* = 24 \text{ K}$. O aumento na resistividade verificado em T_C é típico de sistemas magnéticos e sua origem pode estar relacionado à existência de desordem magnética ou à presença

de polarons que facilitam o espalhamento dos elétrons de condução. Já o comportamento verificado em T^* foi também encontrado em medidas de resistividade presentes na literatura. Baseamos nossos resultados no trabalho de Onimaru et. al. [57], que verificou que esta anomalia poderia ter origem magnética já que há um deslocamento deste pico com o aumento do campo magnético aplicado (40 K para campo magnético de 5 T) e o desaparecimento do mesmo para campos maiores que 5 T. Esta conclusão também é suportada pelas medidas de $\frac{dM}{dT}$ em função da temperatura T para diferentes valores do campo magnético e medidas de calor específico. Nenhuma mudança na curva do calor específico para temperaturas abaixo da transição ferromagnética T_C foi observado, descartando a possibilidade da anomalia em T^* ter origem estrutural.

Foi visto que para as curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado ao longo das direções [100] e [110], o valor da magnetização de saturação em $T = 8$ K é próxima a $7\mu_B$, valor esperado para o íon Eu^{+2} . Este resultado indica que os momentos localizados dos íons Eu^{+2} é inteiramente responsável pela fase ferromagnética do composto. Através da comparação entre as histereses com diferentes orientações para a mesma temperatura, verificou-se a ausência de diferenças significativas entre estas curvas, indicando a ausência da anisotropia magnetocristalina ou de forma.

O comportamento magnético local do composto $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ foi estudado através das informações obtidas pelas histereses magnéticas na condição de difração para as reflexões (200), (400) e (401). Através do cálculo do fator de estrutura nestes picos de Bragg, encontraram-se diferentes contribuições dos sítios cristalográficos $2a$ e $24k$ para a intensidade difratada. A partir de cálculos simples, as histereses magnéticas correspondentes aos sítios cristalográficos $2a$ e $24k$ foram determinadas.

As histereses magnéticas correspondentes aos sítios $2a$ e $24k$ são diferentes entre si para a temperatura de 8 K. Desconsiderando que qualquer efeito de anisotropia de forma esteja presente nas histereses magnéticas coletadas, uma análise preliminar revelou que a histerese correspondente ao sítio cristalográfico $24k$ é formada por várias contribuições de estruturas magnéticas, dentre as quais conseguimos identificar duas delas: uma primeira estrutura, com forma quadrada, proveniente da orientação dos momentos magnéticos dos íons Eu^{+2} (localizados em duas das faces da célula unitária cúbica) na mesma direção do campo magnético aplicado; e uma segunda contribuição, com curva de histerese mais fechada e inclinada, proveniente dos arranjos dos momentos magnéticos presentes nas quatro outras faces, cuja direção seria perpendicular à direção do campo magnético aplicado. A soma ponderada destas duas estruturas (considerando que a primeira estrutura seria proveniente de $1/3$ dos íons Eu^{+2} , enquanto que a segunda parte corresponderia aos $2/3$ dos íons restantes) não explicou totalmente o comportamento dos íons Eu^{+2} presentes no sítio cristalográfico $24k$. Estes resultados sugerem a presença de um arranjo magnético diferente para cada um dos átomos das faces da célula unitária cúbica dando origem a mais de duas componentes nas curvas de histerese observadas para

este sítio.

Para $T = 30$ K nenhuma diferença significativa foi verificada entre as histereses magnéticas correspondentes aos sítios cristalográficos $2a$ e $24k$. Acreditamos que este resultado pode estar relacionado à existência de uma estrutura magnética na qual os momentos magnéticos dos íons Eu^{+2} localizados nos dois sítios estariam alinhados ao longo de uma única direção (eixo de fácil magnetização na direção $[001]$).

Acreditamos que os diferentes comportamentos verificados nas histereses na condição de difração em $T = 8$ K e 30 K podem estar relacionados à existência de um arranjo magnético em que, na temperatura de Curie ($T_C = 36$ K), os momentos magnéticos dos íons de Eu no sítio cristalográfico $2a$ e um terço dos íons de Eu no sítio $24k$ se ordenam na direção do campo magnético aplicado (direção $[001]$). Este resultado seria compatível com o valor de ΔC medido pelo calor específico [57]. Porém, ainda não é claro o que ocorre com os dois terços dos íons restantes no sítio $24k$ para o intervalo de temperatura compreendendo T_C e T^* . Abaixo de T^* os momentos magnéticos dos íons presentes no sítio $24k$ se ordenam ao longo da normal aos planos que contém as quatro posições fora do centro das gaiolas maiores e este comportamento daria origem à reorientação dos momentos magnéticos presentes no sítio cristalográfico $2a$. Este re-arranjo dos spins na estrutura seria compatível com a ausência de efeitos de campo cristalino devido ao momento angular nulo do íon Eu^{+2} que faz com que os spins fiquem livres para se orientar sob ação de efeitos da interação dipolar ou de efeitos de campo cristalino de segunda ordem.

Como perspectivas futuras deste trabalho, pretendemos estudar e encontrar um modelo que descreva o comportamento magnético verificado nos dois sítios cristalográficos e, como consequência, determinar a origem dos arranjos magnéticos presentes no composto $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ em diferentes temperaturas. O modelo simples de Stoner-Wohlfarth será utilizado como um ponto de partida para o entendimento das histereses magnéticas e para a busca de modelos mais complexos que se ajustem aos dados coletados. Para o total entendimento do comportamento magnético do composto, o arranjo dos momentos magnéticos do mesmo deverá ser investigado a temperatura ambiente. Para tal, iremos propor a realização de experimentos complementares utilizando a técnica de difração magnética ressonante a campo magnético nulo. O cumprimento destas etapas representaria não somente a completa determinação do comportamento magnético dos sítios cristalográficos ocupados pelos íons Eu^{+2} , mas também o total entendimento da origem do magnetismo do sistema $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$.

Referências Bibliográficas

- [1] G. Jeffrey Snyder and Eric S. Toberer. Complex thermoelectric materials. *Nature Materials*, 7:105–114, 2008.
- [2] G. A. Slack. *CRC Handbook of Thermoelectrics*. Edited by D. M. Rowe, CRC Press, Boca Raton, 1995.
- [3] J. L. Cohn et. al. *Phys. Rev. Lett*, 82:779, 1999.
- [4] P. S. Riseborough. *Advances in Physics*, 49(3):257, 2000.
- [5] S. Paschen et. al. *Physical Review-Section B-Condensed Matter*, 64(21):214404, 2001.
- [6] B. C. Sales et. al. *Phys. Rev. B.*, 63:245113, 2001.
- [7] G. Aeppli and Z. Fisk. *Comments Condens. Matter Phys.*, 16:155, 1992.
- [8] W. Claussen. *J. Chem. Phys.*, 19:259, 1951.
- [9] S. Nolas, J. L. Cohn, G. A. Slack and S. B. Schjuman. *Appl. Phys. Lett.*, 73:178, 1998.
- [10] J. L. Atwood, J. E. D. Davies and P. D. MacNicol (Eds). *Inclusion Compounds*, volume 1 e 2. Edited by D. M. Rowe, Academic Press, London, 1984.
- [11] J. S. Kasper, P. Hagenmuller, M. Pouchard and C. Cros. *Science*, 150:1713, 1965.
- [12] J. Gallmeier, H. Schafer and A. Weiss. *Z. Naturforsch. B*, 24:665, 1969.
- [13] B. Eisenmann, H. Schafer and R. Zagler. *J. Less-Common Met.*, 118:43, 1986.
- [14] M. A. Avila et. al. *Appl. Phys. Lett.*, 92:041901, 2008.
- [15] A. Bentien, E. Nishibori, S. Paschen and B. B. Iversen. *Phys. Rev. B*, 71:144107, 2005.
- [16] M. Christensen, N. Lock, J. Overgaard and Bo B. Iversen. *J. Am. Chem. Soc.*, 128:15657, 2006.

- [17] M. Christensen and B. B. Iversen. *Chem. Mater*, 19:4896, 2007.
- [18] N. P. Blake et. al. *J. Chem. Phys.*, 114:10063, 2001.
- [19] E. N. Nenghabi and C. W. Myles. *Phys. Rev. B*, 77:205203, 2008.
- [20] W. Carrillo-Cabrera, R. Cardoso Gil, V. -H. Tran and Yu. Grin. *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct.*, 217:181, 2002.
- [21] M. A. Avila. *Exotic Phonon Dynamics in Thermoelectric Clathrates with Off-Center Rattling Ions*. SCES, 2008.
- [22] B. C. Chakoumakos and B. C. Sales and D. G. Mandrus and G. S. Nolas. *Journal of Alloys and Compounds*, 296:80, 2000.
- [23] H. Schafer. *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 15:1, 1985.
- [24] A. Bentien. *Transport and magnetic properties of rare-earth containing clathrates and clathrate-like compounds*. PhD thesis, Max-Planck Institut für Chemische Physik Fester Stoffe, Desden, 2004.
- [25] U. Kohler. *Thermoelectric transport in rare-earth compounds*. PhD thesis, Max-Planck Institut für Chemische Physik Fester Stoffe, Desden, 2007.
- [26] K. Suekuni and M. A. Avila and K. Umeo and H. Fukuoka and S. Yamanaka and T. Nakagawa and T. Takabatake. *Physical Review-Section B-Condensed Matter*, 77(23):235119, 2008.
- [27] M. A. Avila, K. Suekuni, K. Umeo and T. Takabatake. *Physica B*, 383:124, 2006.
- [28] R. P. Hermann, F. Grandjean and G. J. Long. *Am. J. Phys.*, 73(2):110, 2005.
- [29] Y. Kono, N. Ohya, T. Taguchi, K. Suekuni, T. Takabatake, S. Yamamoto, and K. Akai. *J. Appl. Phys.*, 107:123720, 2010.
- [30] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley and Sons Inc, New York, 1996.
- [31] M. Getzlaff. *Fundamentals of Magnetism*. Springer - Verlag, Berlin, 2008.
- [32] S. Blundel. *Magnetism in Condensed Matter*. Oxford University Press Inc, New York, 2001.
- [33] E. Bittar. Estudos das propriedades magnéticas de novos compostos intermetálicos de terras raras. Master's thesis, Unicamp, 2006.

- [34] F. de Bergevin and M. Brunel. *Phys. Lett.*, 39A:141, 1972.
- [35] F. de Bergevin and M. Brunel. *Acta Crystallographica Section A*, 37:314, 1981.
- [36] F. de Bergevin and M. Brunel. *Acta Crystallographica Section A*, 37:324, 1981.
- [37] M. Blume. *J. Appl. Phys.*, 57:3615, 1985.
- [38] R. Lora-Serrano. *Determinação de estruturas magnéticas de novos compostos intermetálicos*. PhD thesis, Unicamp, 2006.
- [39] M. Blume and D. Gibbs. *Phys. Rev. B*, 37:1779, 1988.
- [40] G. T. Trammell. *Phys. Rev.*, 92:1387–1393, 1953.
- [41] E. Beaurepaire, B. Carrière, J. -P. Kappler. *Magnetism and Synchrotron Radiation*. Les Éditions de Physique, Les Ulis, 1996.
- [42] E. Beaurepaire, H. Bulou, F. Scheurer and J. -P. Kappler. *Magnetism: A Synchrotron Radiation Approach*. Springer - Verlag, Berlin, 2006.
- [43] J. P. Hill and D. F. McMorrow. *Acta Crystallographica Section A*, 52:236, 1996.
- [44] J. P. Hannon and G. T. Trammell and M. Blume and D. Gibbs. *Physical review letters*, 61:1245, 1988.
- [45] S. W. Lovesey and S. P. Collins. *X-ray scattering and absorption by magnetic materials*. Oxford University Press, USA, 1996.
- [46] D. Haskel, J. C. Lang, Z. Islam, A. Cady, G. Srajer, M. Van Veenendaal e PC Canfield. *Physical Review Letters*, 95:217207, 2005.
- [47] U. Fano. *Rev. Mod. Phys.*, 29:74, 1957.
- [48] Z. Fisk e J. P. Remeika. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, volume 12. Elsevier Science Publishers, Amsterdam, editores: k.a. gschneider jr. e l. eying edition, 1989.
- [49] P. C. Canfield e Z. Fisk. *Philos. Mag. B*, 65:1117, 1992.
- [50] H. M. Rietveld. *J. Appl. Cryst.*, 2:65, 1969.
- [51] Allen C. Larson e Robert B. von Dreele. Gsas - generalized structure analysis system. Lamsce, ms-h805, Los Alamos National Laboratory Los Alamos, USA.

- [52] C. Adriano. *Efeitos da substituição química nos diagramas de fases dos férmions pesados Ce_2MIn_8 ($M=Rh$ e Ir)).* PhD thesis, Unicamp, 2009.
- [53] J. W. Freeland, J. C. Lang, G. Srajer, R. Winarski, and D. Shu e D. M. Mills. *Rev. Sci. Instrum.*, 73(3):1408, 2001.
- [54] C. Giles, C. Malgrange, J. Goulon, F. de Bergevin, C Vettier, E. Dartyge, A. Fontaine, and C. Giorgetti e S. Pizzini. *J. Appl. Cryst.*, 27:232, 1994.
- [55] J. C. Lang e George Srajer. *Rev. Sci. Instrum.*, 66(2):1540, 1995.
- [56] Th. Hahn. *International Table of Crystallography*, volume A of *Space-group symmetry*. 2006.
- [57] T. Onimaru, S. Yamamoto, M.A. Avila, and K. Suekuni e T. Takabatake. In *Journal of Physics: Conference Series*, volume 200, page 022044. IOP Publishing, 2010.
- [58] R. P. Hermann et. al. *Phys. Rev. Lett.*, 97:017401, 2006.