

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS Instituto de Física Gleb Wataghin

André Luiz Fahl

Estrutura cristalina e valência do Yb no composto de Férmions Pesados YbFe₂Zn₂₀ com substituição de Zn por Cd.

Campinas-SP 2019

André Luiz Fahl

Estrutura cristalina e valência do Yb no composto de Férmions Pesados YbFe₂Zn₂₀ com substituição de Zn por Cd.

> Dissertação apresentada ao Instituto de Física "Gleb Wataghin" da Unviversidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção de título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Granado Monteiro da Silva Coorientadora: Profa. Dra. Cris Adriano

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO ALUNO ANDRÉ LUIZ FAHL, ORIENTADA PELO PROF. DR. EDUARDO GRANADO MONTEIRO DA SILVA E COORIENTADA PELA PROFA. DRA. CRIS ADRIANO.

Campinas-SP 2019

Ficha catalográfica Universidade Estadual de Campinas Biblioteca do Instituto de Física Gleb Wataghin Lucimeire de Oliveira Silva da Rocha - CRB 8/9174

Fahl, André Luiz, 1986Estrutura cristalina e valência do Yb no composto de férmions pesados YbFe2Zn20 com substituição de Zn por Cd / André Luiz Fahl. – Campinas, SP : [s.n.], 2019.
Orientador: Eduardo Granado Monteiro da Silva. Coorientador: Cris Adriano. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física Gleb Wataghin.
1. Férmions pesados. 2. Raios X - Difração. 3. Absorção de raios X. I. Silva, Eduardo Granado Monteiro da, 1974-. II. Adriano, Cris, 1980-. III. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física Gleb Wataghin. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Crystalline structure and valence of Yb ions in the haevy fermion compound YbFe2Zn20 doped with Cd Palavras-chave em inglês: Heavy fermions X-rays - Diffraction X-rays absorption Área de concentração: Física Titulação: Mestre em Física Banca examinadora:

Eduardo Granado Monteiro da Silva [Orientador] Raimundo Lora Serrano Lisandro Pavie Cardoso **Data de defesa:** 29-03-2019

Programa de Pós-Graduação: Física

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

ORCID do autor: https://orcid.org/0000-0002-3262-6994
 Currículo Lattes do autor: http://lattes.cnpq.br/6636283709810496



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE **ANDRÉ LUIZ FAHL – RA 58972** APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN", DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 29 / 03 / 2019.

COMISSÃO JULGADORA:

- Prof. Dr. Eduardo Granado Monteiro da Silva Orientador DEQ/IFGW/UNICAMP
- Prof. Dr. Raimundo Lora Serrano UFU
- Prof. Dr. Lisandro Pavie Cardoso DFA/IFGW/UNICAMP

OBS.: Informo que as assinaturas dos respectivos professores membros da banca constam na ata de defesa já juntada no processo vida acadêmica do aluno.

CAMPINAS 2019

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Há tantos para agradecer por esta dissertação de mestrado. Agradeço imensamente ao meu pai, minha mãe e minha irmã que conviveram comigo sempre dando apoio e incentivo ao trabalho realizado, também agradeço à toda minha família por todo apoio e atenção dado.

Agradeço ao meu orientador o professor Dr. Eduardo Granado Monteiro da Silva por quem sempre tive uma grande admiração, agradeço por toda compreensão, atenção, ajuda, incentivo e por acreditar em mim. Também agradeço à minha coorientadora a professora Dra. Cris Adriano pela atenção, pelos conselhos dados e por todo incentivo. Além dos professores que estiveram próximos na mesma universidade agradeço também ao professor Dr. Marcos de Abreu Ávila e ao seu aluno que forneceram as amostras utilizadas nos estudos realizados nesta dissertação.

Aos alunos e amigos Rogério Murilo Grossi, Giovanni Benevides Campos, César Vinicius Vicente Magiolino, Carlos André Guedes Siqueira, Paula Simões Casagrande, Maria Lúcia Defendi, Thiago Alves Machado, Ohana Benevides Rodrigues, Vinicius Birsenek de Moraes, Jonatas Chaves da Silva, Rodolfo de Oliveira Coutinho, Rodrigo Cia, Rodrigo Menezes Forti, Anderson Sales Zambeli e a todos os amigos e professores do Grupo de Propriedades Ótica e Magnéticas - GPOMS do Departamento de Eletrônica Quântica - DEQ - do Instituto de Física "*Gleb Wataghin*" da Universidade Estadual de Campinas. Agradeço profundamente a todos que sempre estiveram a meu lado apoiando em todos os momentos sendo os mais felizes e os mais difíceis.

Agradeço a todos professores os quais tive a oportunidade de cursar ótimas disciplinas as quais consolidaram meus conhecimentos em física, que dedicaram seu tempo no preparo das aulas durante todo o curso.

Gostaria também de agradecer aos apoio técnico do Laboratória Nacional de Luz Síncrontron - LNLS e ao apoio técnico do Laboratório de DRX em Monocristais do Instituto de Química da UNICAMP em que as medidas experimentais foram realizadas e tornaram possível a realização deste trabalho de mestrado.

Não é demais reforçar os mais sinceros agradecimentos à todos em que deram a

mim muito apoio, atenção e incentivo desde o começo até a concretização desta dissertação de mestrado. MUITO OBRIGADO!

Dedico esta dissertação de mestrado à memória deixada pelo Prof. Dr. Carlos Manuel Giles Antunez de Mayolo.

Resumo

O material YbFe₂Zn₂₀ foi descrito anteriormente como um composto de férmions pesados em que uma possível instabilidade na valência do Yb pode ser um fator importante em suas propriedades físicas [M.S.Torikachivili et al, PNAS 104, 9960 (2007); M. Cabrera-Baez, R. A. Ribeiro, and M. A. Avila, J. Phys.: Cond. Matt. 28, 375601 (2016)]. Uma substituição parcial de íons de Cd no lugar do Zn tem um impacto significativo nas propriedades eletrônicas macroscópicas deste sistema, reveladas por medidas de calor específico, resistividade elétrica e susceptibilidade magnética, o que foi atribuído a possíveis variações do estado eletrônico do Yb associadas a esta substituição. Tal cenário justificou uma investigação mais detalhada deste sistema por meio de técnicas complementares. Neste trabalho realizamos um estudo da estrutura cristalina e estado de valência dos íons de Yb da série YbFe₂Zn_(20-x)Cd_x(x = 0.0, 1.0, 1.3 e 1.4) por meio de técnicas de difração e absorção de raios X. Encontramos que a substituição de Cd ocorre exclusivamente em um sítio cristalográfico específico do Zn (posição de Wyckoff 16c, grupo espacial $Fd\bar{3}m$ (227)), que abriga apenas 7% destes íons na estrutura, provendo uma explicação natural ao fato de soluções sólidas deste sistema com grande quantidade de Cd não poderem ser sintetizadas. Nenhuma transição de fase estrutural foi observada entre 35 e 300 K. A valência do Yb permanece estável dentro da nossa sensibilidade e próxima de 3+ para todos os compostos investigados. Estes resultados limitam as possíveis explicações para as variações das propriedades eletrônicas deste sistema reportadas anteriormente em função da substituição de Cd.

Abstract

The material YbFe₂Zn₂₀ was previously described as a heavy fermion [M.S.Torikachvili et al, PNAS 104, 9960 (2007); M. Cabrera-Baez, R. A. Ribeiro, and M. A. Avila, J. Phys.: Cond. Matt. 28, 375601 (2016)] in which a possible Yb valence instability may be an important factor that drives their physical properties. Partial substitution of Zn by Cd ions has a significant impact on the macroscopic properties of this system, which was revealed by means of specific heat, electric resistivity and magnetic susceptibility, and attributed to possible variations of the electronic state of Yb related to this chemical substitution. Such scenario justified a detailed investigation on this system by means of complementary techniques. In this work, we performed a study of the crystal structure and valence state of the Yb ions in the series $YbFe_2Zn_{(20-x)}Cd_x(x = 0.0, 1.0, 1.1, 1.3 \in 1.4)$ by means of X-ray diffraction and absorption techniques. The chemical substitution by Cd ions occurs exclusively at one specific Zn site of the structure that is responsible for only 7% of the occupation of these ions in the unit cell, providing a natural explanation to the fact that solid solutions of this system with large quantities of Cd could not be synthesized so far. No structural phase transition was observed between 35 and 300 K. The Yb valence remains stable within our sensitivity and close to 3+ for all the investigated compounds. These results limit the possible explanations of the variations of the electronic properties of this system as function of the Cd substitution level.

Índice

1	1 Introdução					
2	Fundamentos Teóricos					
	2.1	Sistem	as de elétrons fortemente correlacionados	18		
	2.2	Íons te	erras-raras	19		
	2.3	Teoria de Líquido de Fermi		21		
	2.4	Efeito Kondo				
	2.5	Sistema de Férmions Pesados				
	2.6	Diagrama de fases de Doniach				
	2.7	Raios X				
	2.8	Interação dos raios X com a matéria				
	2.9	Espect	roscopia de Absorção de raios X	30		
		2.9.1	Espectroscopia de absorção de raios X próximo à borda - XANES .	33		
	2.10	0 Difração de raios X				
		2.10.1	Espalhamento Elástico	34		
	2.11	Intensi	idade difratada	46		
		2.11.1	Vibrações da rede e fatores de Debye-Waller	46		
3	Metodologia					
	3.1	Metod	ologias experimentais	49		
		3.1.1	Crescimento das amostras	49		
		3.1.2	Medidas de difração de raios X em monocristais em função da con-			
			centração de átomos de C d $\hfill \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	50		
		3.1.3	Medidas de difração de raios X em amostas policristalinas em função			
			da temperatura \hdots	50		
		3.1.4	Medidas de espectroscopia de absorção de raios X $\ .\ .\ .\ .$.	51		
	3.2 Metodologia das análises					
		3.2.1	Refinamento da estrutura cristalina	54		

		3.2.2	Refinamento da estrutura cristalina utilizando dados de difração de	
			raios X em monocristais	57
		3.2.3	Análise dos dados de absorção de raios X	58
4	Res	ultado	s e Discussões	60
	4.1	Difração de raios X em monocristais para os compostos YbFe $_2$ Zn $_{20}$ e YbFe $_2$ Zn $_1$		
	4.2 Refinamento das estruturas cristalinas utilizando amostras monocristalinas			
		dos co	$pmpostos \ YbFe_2Zn_{20} \ e \ YbFe_2Zn_{18.6}Cd_{1.4} \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots $	61
		4.2.1	$Composto \ YbFe_2Zn_{20} \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ $	61
		4.2.2	$Composto \ YbFe_2Zn_{18.6}Cd_{1.4} \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots $	63
	4.3 Refinamento de estruturas cristalinas utilizando dados de difração de raio			
		X em	amostras policristalinas em função da temperatura $\ldots \ldots \ldots \ldots$	65
	4.4	Espec	troscopia de absorção de raios X próxima à borda L_{III} dos íons de Yb	67
		4.4.1	Espectroscopia de absorção de raios X próxima à borda L_{III} do Yb em função da concentração x, de Cd no composto YbFe ₂ Zn _(20-x) Cd _x , (x = 0.0, 1.0, 1.3 e 1.4) a temperatura ambiente	68
		4.4.2	Espectroscopia de absorção de raios X próxima à borda L_{III} do Yb em função da temperatura para os compostos YbFe ₂ Zn ₁₉ Cd e YbFe ₂ Zn _{18.6} Cd _{1.4}	72
5	Conclusão e Perspectivas			80

1

Introdução

A física da matéria condensada tem como um de seus maiores desafios o completo entendimento de fenômenos coletivos envolvendo sistemas de elétrons fortemente correlacionados. Durante anos os sistemas de elétrons fortemente correlacionados têm fascinado os cientistas por manifestarem uma grande variedade de propriedades eletrônicas e magnéticas tais como isolantes de Mott, supercondutores exóticos, ordenamento magnético fraco à baixas temperaturas e os Férmions Pesados [1, 2]. Logo, há uma variedade de classes desses materiais em que suas propriedades físicas são governadas por elétrons que interagem fortemente entre si e que possuem um grande interesse científico e tecnológico, como por exemplo, podemos citar: i) Supercondutores de Alta Temperatura Crítica, orgânicos e à base de grafite; ii) Manganitas com magnetoresistência colossal; iii) Metais do tipo Férmions Pesados [3].

Os compostos do tipo Férmions Pesados representam uma das formas mais fortemente correlacionadas de matéria eletrônica e dão origem a estados em baixas temperaturas que vão desde ordenamento magnético fraco até supercondutividade exótica, e ambos estão frequentemente muito próximos a um ponto crítico quântico [2]. Uma definição para os compostos Férmions Pesados é possuir um elevado coeficiente de Sommerfeld, $\gamma > 400 \text{ mJ.mol}^{-1} \text{ .K}^{-2}$ [4], o que teria consequências na massa efetiva renormalizada do elétron, como por exemplo, o composto CeCr₂Al₂₀ que possuí $\gamma \sim 1100 \text{ mJ.mol}^{-1} \text{ .K}^{-2}$, o que implica em uma massa efetiva renormalizada de $m^* \approx 10^2 m_e$ [5, 6], onde m_e é a massa do elétron livre.

O composto YbFe₂Zn₂₀ pode ser descrito como do tipo Férmion Pesado (coeficiente de Sommerfeld $\gamma = 535 \text{ mJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-2}$) e se cristaliza em uma complexa estrutura cúbica que pertence ao grupo espacial $Fd\bar{3}m$ (227) sendo do mesmo tipo da estrutura cristalina adotada pelo composto CeCr₂Al₂₀ (vide Fig.1.1) [1, 4, 5, 7]. Neste tipo de

estrutura, os átomos de Yb e Fe ocupam sítios cristalográficos bem definidos (posições de Wyckoff 8a e 16d, respectivamente) e os átomos de Zn podem ocupar três sítios cristalográficos distintos (16c, 48f e 96g). Uma importante característica deste tipo de estrutura é a formação de gaiolas. Por exemplo, os átomos de Yb e Fe estão no centro de gaiolas formadas por 16 e 12 átomos de Zn, respectivamente (vide Fig.1.2) [1, 5, 7–10]. As gaiolas formadas pelos átomos de Zn acabam isolando os íons terras-raras uns dos outros na estrutura, e com isso a distância típica entre dois terras-raras, R-R, é da ordem de ≈ 6 Å. Devido aos numerosos átomos de Zn no entorno dos íons de Yb, formando um ambiente aproximadamente esférico, há apenas um fraco efeito nos níveis 4f do Yb devido ao campo elétrico cristalino gerado pelos íons de Zn [1, 5, 6, 11].



Figura 1.1: Célula unitária do composto YbFe₂Zn₂₀ com parâmetro de rede a = 14.105(2) Å, pertencente ao grupo espacial $Fd\bar{3}m$ (227) obtida com o software VESTA [12]. As esferas pretas, cinza e brancas representam os átomos de Zn nos sítios 16c, 48f e 96g, respectivamente.



Figura 1.2: (Figura da esquerda) Átomo de Yb do sítio cristalográfico 8a, representado pela esfera vermelha, e seus 16 primeiros vizinhos que são todos átomos de Zn e formam uma gaiola (poliedro de Frank Kasper) ao redor do Yb. (Figura da direita) Átomo de Fe do sítio cristalográfico 16d, representado por uma esfera laranja, e seus 12 primeiros vizinhos sendo todos também átomos de Zn que formam uma gaiola ao redor do Fe. As esferas pretas, cinza e brancas representam os átomos de Zn nos sítios 16c, 48f e 96g, respectivamente. Figura obtida utilizando o software VESTA [12].

Recentemente, foi realizada com sucesso uma substituição química parcial dos átomos de Zn por Cd no composto de YbFe₂Zn₂₀ gerando a série YbFe₂Zn_(20-x)Cd_x [5, 6]. É interessante notar que neste caso não há alteração do número de portadores de carga no material, pois Zn e Cd pertencem ao mesmo grupo (coluna) 12 da tabela periódica e portanto possuem o mesmo número de elétrons em suas camadas de valência.

Os resultados prévios de difração de raios X em amostras policristalinas reportados à temperatura ambiente (vide Fig. 1.3) confirmam que a série YbFe₂Zn_(20-x)Cd_x possui estrutura cristalina do mesmo tipo que a estrutura do composto CeCr₂Al₂₀ [5, 6]. O parâmetro de rede refinado do composto YbFe₂Zn₂₀ foi a = 14.045(2) Å e do composto YbFe₂Zn_{18.6}Cd_{1.4} foi a = 14.124(2) Å mostrando assim que há uma expansão no parâmetro de rede *a* do composto devido a substituição química por átomos de Cd, como esperado.

Embora a substituição química por átomos de Cd tenha sido realizada com êxito, parece haver um limite para o qual foi possível se introduzir o Cd nos cristais, sendo este limite próximo a 7% da quantidade total de átomos de Zn presentes no composto puro, portanto o composto YbFe₂Zn_{18.6}Cd_{1.4} com x = 1.4 representa a maior quantidade de Cd que pôde ser introduzida no composto. Mesmo apresentando um limite máximo para a introdução dos átomos de Cd, significativas mudanças puderam ser observadas em quase todas as propriedades físicas observadas como resultado da substituição pelo Cd [5, 6].



Figura 1.3: Padrão de difração de raios X em amostras policristalinas para o composto $YbFe_2Zn_{(20-x)}Cd_x$ (x = 0.0, 1.0, 1.3 e 1.4). O quadro inserido à esquerda exibe a evolução do parâmetro de rede mostrando assim uma expansão da célula unitária, o que também fica evidenciado pelo deslocamento no padrão de difração em função da concentração de Cd para ângulos menores como está mostrado no quadro inserido à direita [5, 6].

A Figura 1.4 a) mostra as medidas de calor específico divido pela temperatura (C_p/T) obtidas por *Cabrera-Baez, et al.* [5, 6] como função de T^2 para a série de compostos YbFe₂Zn_(20-x)Cd_x, evidenciando que há uma progressiva redução do coeficiente de Sommerfeld $\gamma = (\frac{C_p}{T^2})|_{T^2 \to 0}$, o qual é cerca de 100 mJ.mol⁻¹.K⁻² menor para x = 1.4 quando comparado ao composto ternário. Desta forma, há um decréscimo da massa efetiva $m^* \approx 764m_e$ (x = 0.0) para $m^* \approx 607m_e$ (x = 1.4) [5, 6]. Extrair o parâmetro β e a temperatura de Debye Θ_D mostrou-se difícil a partir dos métodos convencionais de ajuste $C_p/T = \gamma + \beta T^2$ dos resultados obtidos, devido à não linearidade observada. Com a finalidade de se obter uma estimativa para a contribuição dos fônons ao calor específico, foi graficado $C_p - \gamma T$ como função de T^3 (vide Fig. 1.4 (b)), sendo que os valores do parâmetro β e as temperaturas de Debye, Θ_D correspondentes para a série YbFe₂Zn_(20-x)Cd_x(x = 0.0, 1.0, 1.3 e 1.4) são também mostrados na Fig. 1.4 (b) [5, 6].



Figura 1.4: a)Comportamento para baixas temperaturas de $\frac{C_p}{T}$ como função de T^2 para os compostos YbFe₂Zn_(20-x)Cd_x (x = 0.0, 1.0, 1.3 e 1.4). b) Estimativa da contribuição dos fônons usando um plot de $C_p - \gamma T$ como função de T^3 [5, 6].

Na Figura 1.5 (a) mostra-se os resultados da dependência com a temperatura T da susceptibilidade magnética da série de compostos YbFe₂Zn_(20-x)Cd_x em que um máximo é observado em todas as amostras medidas. Este máximo pode estar relacionado à temperatura de Kondo T_K onde há uma blindagem dos momentos magnéticos localizados pelos elétrons de condução em baixas temperaturas ou até mesmo por um comportamento de valência intermediária [5, 6]. Ainda na Fig.1.5 (a), é mostrada uma inserção com um detalhamento destes resultados no intervalo de temperatura de 0 a 30 K, onde se vê uma redução e um alargamento no máximo da susceptibilidade magnética com o aumento da concentração de Cd nestes compostos. Também pode-se perceber um deslocamento para maiores valores da temperatura de Kondo T_K em função do aumento da concentração de Cd [5, 6].



Figura 1.5: a)Dependência da susceptibilidade magnética, $\chi(T)$, cc (corrente contínua) com a temperatura T para os compostos YbFe₂Zn_(20-x)Cd_x, (x = 0.0, 1.0, 1.3 e 1.4). A ampliação da região de baixa temperatura mostra um deslocamento para altas temperaturas dos máximos com o aumento dos átomos de Cd adicionados no composto. b)Dependência da temperatura da resistividade elétrica (ρ) para YbFe₂Zn_(20-x)Cd_x, (x = 0.0, 1.0, 1.3 e 1.4). A ampliação da região de baixas temperaturas mostra a resistividade como função de T², destacando o comportamento de Líquido de Fermi, $\rho = \rho_0 + AT^2$, a baixíssimas temperaturas (linhas sólidas) [5, 6].

Na Figura 1.5 (b) apresenta-se a dependência dos dados da resistividade elétrica com a temperatura para a série YbFe₂Zn_(20-x)Cd_x (x = 0.0, 1.0, 1.3 e 1.4), evidenciando um comportamento metálico para todas as concentrações x, de Cd nos compostos [5, 6]. Para a amostra pura um claro ombro de coerência é visto em baixas temperaturas, o que está de acordo com estudos prévios [1]. Já para as amostras dopadas, o ombro de coerência sofre um brusco alargamento, assim como toda a resistividade decresce fortemente. A inserção na figura mostra a resistividade elétrica como função de T^2 , indicando um comportamento do tipo Líquido de Fermi, $\rho = \rho_0 + AT^2$, no limite de baixas temperaturas [5, 6].

Com base nos resultados resumidos acima, Cabrera-Baez et al. sugeriram que poderia haver um aumento da hibridização dos elétrons 4f do Yb com os elétrons de

condução devido à substituição de Cd, alterando a valência média deste íon em função de x, o que causaria uma diminuição da massa efetiva eletrônica e demais efeitos de correlação eletrônica, conforme observado [5, 6]. Tais hipóteses precisam ser confirmadas por estudos utilizando técnicas complementares.

O objetivo do presente trabalho é ganhar um entendimento mais detalhado no efeito da substituição de Cd nas estruturas eletrônica e cristalina da série YbFe₂Zn_(20-x)Cd_x. Especificamente, buscamos determinar qual ou quais sítios cristalográficos, ou seja, (16c, 48f ou 96g) são ocupados pela impureza (Cd), utilizando a técnica de difração de raios X em monocristais. Também buscamos estudar, por meio da técnica de espectroscopia de absorção de raios X próxima à borda L_{III} do Yb, o estado de valência dos íons de Yb na série de compostos YbFe₂Zn_(20-x)Cd_x. Além destes estudos, difração de raios X em amostras policristalinas em função da temperatura foi empregada para investigarmos se há alguma transição de fase estrutural em função de temperatura, uma vez que em famílias relacionadas, RT₂Zn₂₀, existem casos como o do LaRu₂Zn₂₀, LaIr₂Zn₂₀ ou o PrRu₂Zn₂₀, que apresentam transições de fase cristalográficas [8, 9].

Esta dissertação está organizada da seguinte forma: no Capítulo 2, apresentaremos uma fundamentação teórica dos conceitos relevantes para a compreensão deste trabalho, tanto relacionados aos materiais estudados quanto às técnicas experimentais empregadas. No Capítulo 3, será descrita a metodologia empregada na coleta de dados experimentais e análise dos resultados. No Capítulo 4, serão apresentados os resultados observados conjuntamente com a análise e discussão dos mesmos. Finalmente, no Capítulo 5, resumiremos nossas conclusões e perspectivas futuras do trabalho.

2

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Este capítulo é dedicado a descrever os aspectos teóricos das principais interações presentes no estado fundamental da série de compostos $YbFe_2Zn_{(20-x)}Cd_x$ (x = 0.0, 1.0, 1.3 e 1.4), estudada nesta dissertação de mestrado. A origem e os detalhes teóricos dos efeitos presentes na mesma não serão aqui detalhadamente tratados, mas sim de uma maneira que o leitor possa ter um bom entendimento sobre os efeitos apresentados.

2.1 Sistemas de elétrons fortemente correlacionados

Na física da matéria condensada o estudo de sistemas fortemente correlacionados é uma área que apresenta um grande crescimento. Em tais sistemas temos que as energias da interação de muitos corpos dominam as energias cinéticas, tornando-se grandes o suficiente para transformar qualitativamente as propriedades macroscópicas do meio [13].

Como exemplo destes tipos de sistemas podemos citar os cupratos supercondutores, os compostos com elétrons pesados, gases atômicos frios, entre outros [13]. Em cada sistema mencionado como exemplo foi realizado um ajuste eletrônico por meio de química eletrônica ou nuclear, por geometria ou por nano fabricação, para se obter um estado quântico com novas propriedades coletivas nas quais as interações entre as partículas são maiores comparadas às suas energias cinéticas individuais. Uma característica comum encontrada em uma grande classe de sistemas fortemente correlacionados é a presença de átomos que possuem os orbitais d ou f não totalmente preenchidos. Os Férmions Pesados são um exemplo, em que um componente no fluido eletrônico, normalmente devido ao orbital 4f, ser altamente localizado dando origem a formação de momentos magnéticos localizados. Assim a física para os elétrons fortemente correlacionados nestes materiais está relacionada à interação entre os momentos magnéticos localizados e o mar de condução [13].

2.2 Ions terras-raras

É pertinente apresentarmos uma breve discussão sobre as principais características que os íons de terras-raras possuem, pois na série de compostos estudados nesta dissertação há átomos de Itérbio (Yb) que estão relacionados aos fenômenos físicos que os compostos apresentam.

Terras-raras, assim são chamados os elementos químicos pertencentes ao grupo formado pelo Lantânio (⁵⁷La), pelos Lantanídeos e pelos elementos químicos Escândio (²¹Sc) e Ítrio (³⁹Y). Todos os terras-raras apresentam as camadas externas $5s^25p^6$, neutras como o Xenônio (⁵⁴Xe) [3, 14], com isso as propriedades químicas que estes elementos apresentam acabam sendo muito semelhantes. Embora tenham semelhantes propriedades químicas o fato de possuírem a camada 4f não completamente preenchida faz com que eles apresentem diferentes e complexas propriedades magnéticas, que variam de acordo com o número de elétrons presentes na camada 4f. A série dos lantanídeos contém 15 elementos químicos diferentes e tem início no Lantânio (⁵⁷La) e se estende até chegar no Lutécio (⁷¹Lu). Nesta série o (⁵⁷La) possui a camada 4f vazia, passando para o Cério, (⁵⁸Ce), em que há um elétron na camada $4f^1$, seguido pelo Praseodímio, (⁵⁹Pr), com $4f^3$ e assim a camada 4f é preenchida até o Itérbio, (⁷⁰Yb) com $4f^{13}$, e finaliza no Lutécio, (⁷¹Lu), com a camada $4f^{14}$ totalmente preenchida. É interessante notar que o raio dos íons trivalentes dos terras raras varia de 1.11 Å para o Ce até 0.94Å para o Yb, esse fenômeno é conhecido como contração dos terras-raras [3].

As diferentes propriedades magnéticas dos terras-raras estão relacionadas ao preenchimento dos níveis 4f, note que $5s^25p^6$ são mais externos, e devido a este fato, o orbital 4f acaba sofrendo uma blindagem pela camada externa $5s^25p^6$. Quando os terras-raras fazem parte de um sólido cristalino os efeitos do campo cristalino devido aos átomos vizinhos não irão afetar tão fortemente os elétrons que estão no nível 4f pois esses elétrons são blindados também pela camada externa $5s^25p^6$. A Fig.2.1 ajuda a ter uma melhor visualização comparando a densidade de cargas em função do raio para os níveis 4f, 5s, 5p e 6s para o íon Gd, em que se observa o fato da camada 4f ser a mais interna [14].



Figura 2.1: Densidade radial de cargas para o íon de Gd [14, 15].

Na determinação do estado fundamental, no caso dos íons 3+ dos terras-raras, é considerado que o acoplamento spin-órbita é a interação mais importante [16, 17]. O momento angular total, se a interação spin-órbita for suficientemente grande, é dado pelo acoplamento do momento angular orbital \vec{L} com o momento angular de spin \vec{S} e pode ser descrito pelo número quântico \vec{J} tal que:

$$\overrightarrow{J} = \overrightarrow{L} + \overrightarrow{S}. \tag{2.1}$$

Sendo assim o estado fundamental é determinado pelas regras de Hund. [17]

Regras de Hund [17]:

- Considerando um determinado número de elétrons, arranjar uma função de onda eletrônica tal que maximize o valor do spin total S. Desta forma a energia de Coulomb é minimizada devido ao princípio de exclusão de Pauli, o qual impede que elétrons com spins paralelos estejam no mesmo lugar, com isso reduz-se a repulsão Coulombiana entre os elétrons.
- 2. O momento angular orbital total L do estado mais baixo deve ter o maior valor, que é consistente com a primeira regra de Hund e com o princípio de exclusão de Pauli. Para se determinar tal valor, devemos notar que será igual a maior magnitude que L_z pode ter. Logo o primeiro elétron na camada irá para um nível no qual $|l_z|$ é igual ao valor máximo de l. O segundo, devido a regra do item anterior, deve ter o

mesmo spin do primeiro e portanto, é proibido pelo princípio de exclusão de Pauli de possuir o mesmo valor de l_z . Então devemos ter $|l_z| = l - 1$, o que implica em um L total de l + (l - 1) = 2l - 1. Prosseguindo desta forma, se a camada estiver com menos que a metade preenchida, teremos L = l + (l - 1) + ... + [l - (n - 1)]. Quando exatamente metade da camada estiver ocupada, l_z deve ter tido todos seus valores assumidos e então teremos L = 0. O preenchimento da segunda metade da camada é feito com os elétrons que possuem spin oposto àqueles da primeira metade, e então o princípio de exclusão nos permite passar novamente pela mesma série de valores para L os quais passamos no preenchimento da primeira metade.

 Após determinar os valores de S e de L assumidos pelos estados de menor energia, J é obtido da seguinte maneira:

$$J = |L - S|, se \ n \ge (2l + 1)$$

$$J = L + S, se \ n \le (2l+1)$$

ou seja, quando a camada está menos que a metade preenchida temos J = |L - S|e quando a camada está preenchida com mais da metade temos então J = L + S.

Obtidos os valores de $L, S \in J$ o estado fundamental está determinado, porém, por motivos históricos é utilizado o símbolo ${}^{(2S+1)}X_J$ para o qual é feita a seguinte correspondência entre os valores de $L \in X$ [17] :

$$L = 0 \ 1 \ 2 \ 3 \ 4 \ 5 \ 6$$

 $X = S \ P \ D \ E \ F \ G \ H$

2.3 Teoria de Líquido de Fermi

Pretendemos nessa seção fazer uma sucinta apresentação, sem nos aprofundarmos nas demonstrações e nos aspectos matemáticos, da teoria de Líquido de Fermi porém, em suas principais características relacionadas aos materiais desta dissertação.

Em sistemas onde há elétrons fortemente correlacionados o modelo do Gás de Fermi não deve ser utilizado para se descrever suas propriedades, pois a interação coulombiana repulsiva entre os elétrons não é levada em conta pelo modelo. Assim, em sistemas onde há elétrons fortemente correlacionados a descrição é feita do ponto de vista da teoria de Líquido de Fermi, formulada por Landau. O comportamento de Líquido de Fermi aparece em vários contextos como por exemplo, nos metais em baixas temperaturas, no interior (core) de estrelas de nêutrons, em ³He líquido e recentemente tem se tornado possível a criação de Líquidos de Fermi com interações ajustáveis de armadilhas de átomos [13]. É de uma forma extraordinária que o modelo do gás de Fermi para um sistema não interagente reproduz muitas características qualitativas do comportamento de um metal como uma superfície de Fermi bem definida, o calor específico linear e a susceptibilidade paramagnética independente da temperatura [13].

A teoria de Líquido de Fermi é um modelo fenomenológico para férmions interagentes em baixas temperaturas o qual é apoiado pelo conceito de quase-partículas [6].

Quando os elétrons interagem não se deve desprezar esta interação repulsiva entre eles, ou seja, *a priori* a hipótese de auto-estados não interagentes usada para descrever o sistema deve ser reconsiderada. Agora é bem aceito que os estados normais de um metal são bem descritos pela teoria de líquido de Landau-Fermi. Nesta teoria tem-se que o efeito dominante devido a interação elétron-elétron em um metal é renormalizar a massa efetiva dos elétrons, tal mudança observada devido à esse efeito é da ordem de (10 a 50)%.

Outro ponto essencial considerado na teoria é que deve haver uma correspondência de um para um entre os estados excitados dos estados normais de um metal com aqueles de um gás de elétrons não interagentes.

As excitações elementares na teoria de Líquido de Fermi são chamadas de quase-partículas que é uma partícula composta e possui um tempo de vida τ . O tempo, τ , provém de colisões com outras quase-partículas. Quando este tempo de vida é infinito, o estado dessa quase-partícula é um auto-estado do sistema. Entretanto, para que o estado da quase-partícula seja um auto-estado do sistema o mínimo vínculo que deve ser satisfeito é $\hbar/\tau \ll \tilde{\epsilon}_{\mathbf{p}}$ no qual $\tilde{\epsilon}_{\mathbf{p}}$ é a energia da quase-partícula. Conforme as energias das quase-partículas se aproximam do nível de Fermi implica que τ tende a infinito. Esta estabilidade das quase-partículas no nível de Fermi é um ponto crucial da teoria de Líquido de Fermi [18].

2.4 Efeito Kondo

Em compostos nos quais os íons magnéticos presentes estão bem diluídos em uma matriz não magnética de tal forma que podem ser considerados como uma impureza magnética, pode-se considerar que os momentos magnéticos desses íons são momentos localizados e independentes, pois a interação RKKY, (Ruderman, Kittel, Kasuya e Yoshida) que resultaria em um ordenamento magnético é tão fraca que pode ser desprezada [19]. Esses momentos magnéticos localizados dos íons se acoplam com os elétrons de condução do material e esta interação influencia a condutividade elétrica [17]. Sendo assim tem-se somente a interação entre os momentos magnéticos localizados das impurezas magnéticas com os spins dos elétrons de condução do material. Em temperaturas mais elevadas os momentos magnéticos localizados comportam-se como momentos paramagnéticos livres, entretanto existe uma temperatura característica, conhecida como temperatura de Kondo T_K , tal que a interação existente entre tais momentos magnéticos localizados das impurezas e os elétrons de condução faz com que as impurezas se tornem não-magnéticas, ou seja, o momento magnético das impurezas seja nulo [19].

Observa-se que a resitividade da maioria dos materiais metálicos decresce ao se resfriar o material. Este fato ocorre porque há uma redução no número de fônons devido à diminuição da temperatura e a resistividade possui grande dependência da quantidade do número de fônons da rede. Então temos que a resistividade é dominada por um termo proporcional a T e em baixas temperaturas por um termo que é proporcional a T^5 [3].



Figura 2.2: Dependência da resistividade com a temperatura de um Férmion pesado típico mostrando a existência de um mínimo. A resistividade elétrica é mostrada como a soma de um termo proporcional a T^5 com um termo dado por J.lnT com (J < 0) [19].

Os momentos magnéticos localizados dos íons de impurezas atuam como centros de espalhamento para os elétrons de condução. Caso eles sejam o tipo predominante de impureza ou imperfeições presentes na rede, então este espalhamento será a fonte primária da resistividade para temperaturas suficientemente baixas. A resistividade devido aos espalhadores não magnéticos que levam a um termo independente da temperatura e decresce monotonicamente com a diminuição da temperatura é conhecido como resistividade residual [17].

Em ligas metálicas, no entanto, sabe-se desde 1930 [17] que, ao invés de decrescer monotonicamente, a resistividade elétrica possui um mínimo superficial o qual é observado em temperaturas baixas, da ordem de ~ 10 K, e pouco depende da concentração das impurezas magnéticas.

Essa situação ocorre pois os elétrons de condução, devido a diminuição da temperatura, começam a formar uma nuvem ao redor dos momentos localizados com uma polarização oposta de spin que resulta em um estado quase ligado. Esse é o Efeito Kondo [19].

J. Kondo em 1962, demonstrou que o mínimo observado na resistividade para baixas temperaturas, surge apenas quando o centro de espalhamento dos elétrons de condução possui um momento magnético [17].

Esse processo de blindagem magnética das impurezas pelos elétrons de condução possui duas profundas consequências que são experimentalmente observadas [19]. A primeira consequência é uma queda dos valores da magnetização abaixo de valores obtidos para os momentos livres, e portanto a susceptibilidade também apresenta valores que estão abaixo do que é esperado a partir da lei de Curie. Além disso, devido à forte interação dos momentos magnéticos das impurezas com os elétrons de condução, há um grande aumento da seção de choque de espalhamento dos elétrons fazendo com que um novo termo proporcional a J.ln(T) na resistividade elétrica deva ser considerado,(vide Fig.2.2), onde J< 0 é o acoplamento de troca entre os momentos locais e os elétrons de condução.

2.5 Sistema de Férmions Pesados

O termo Férmion Pesado foi criado para descrever sistemas de Kondo os quais possuem um elevado valor no coeficiente de Sommerfeld, $\gamma > 400 \text{ mJ.mol}^{-1}\text{.K}^{-2}$ [4]. Vários compostos intermetálicos com íons de terras-raras e também os compostos com actinídeos fazem parte da classe dos Férmions Pesados [4, 20]. Nesses compostos, a massa efetiva dos portadores de carga chega a ser cem vezes maior que a massa dos elétrons em um metal comum, essa renormalização da massa dos portadores de cargas é resultado da forte correlação que existe entre os elétrons dos orbitais 4f com os elétrons de condução [5, 6].

O aumento observado na massa efetiva dos portadores de carga está relacionado ao volume de Fermi que contém tanto os elétrons de condução quanto os momentos magnético locais devido às impurezas no material. Existe uma temperatura abaixo da qual os elétrons de condução são coerentemente espalhados pelos momentos magnéticos locais (T_{coh}) . Esta escala de temperatura define a força de interação entre os elétrons de condução e os momentos localizados. Para temperaturas que estejam abaixo da temperatura de coerência, ou seja, $T < T_{coh}$ a resistividade elétrica mostra um comportamento de dependência quadrática com a temperatura, para $T > T_{coh}$ os elétrons de condução interagem fracamente com o sistema paramagnético dos spins localizados [6]. Em baixas temperaturas, isto é, $T < T_{coh}$ tem-se que o calor específico é linearmente proporcional a temperatura, assim $\gamma = (C_p/T)_{T\to 0} \propto T$ em sistemas de Kondo [6]. Em relação ao comportamento magnético do sistema para temperaturas altas o sistema retorna ao bem definido regime de Curie-Weiss para susceptibilidade magnética [4, 6, 13].

A renormalização da massa das quase-partículas é obtida através da aplicação da teoria de campo médio ao modelo de rede de Kondo,

$$\frac{m^*}{m} = 1 + \frac{n_f D}{\eta_0 N T_K} \propto \frac{n_f D}{N T_K} \tag{2.2}$$

onde η_0 é a densidade de estados no nível de Fermi dos elétrons de condução, D é a largura da banda, n_f é a densidade de estados dos elétrons do nível f e T_K é a temperatura de Kondo. Sendo assim nota-se que o aumento na massa das quase-partículas ocorrerá quando a largura de banda D for muito grande e também para baixas temperaturas de Kondo [13].

2.6 Diagrama de fases de Doniach

Os sistemas de Férmions Pesados são usualmente descritos pelo modelo de rede de Kondo, segundo o qual os momentos magnéticos localizados formam uma rede e há interação destes momentos com o mar de elétrons de condução através de uma interação antiferromagnética J [13]. Na rede de Kondo, há duas escalas diferentes de energia, uma sendo $T_K = D.exp(\frac{-1}{2J\rho})$ e outra $T_{RKKY} = J^2\rho$ onde J é o acoplamento antiferromagnético e ρ é a densidade de estados dos elétrons de condução por spin e D é a largura da banda. Portanto, há uma competição entre as interações e são os valores de $J, \rho \in D$ que irão determinar qual das duas interações será dominante.



Figura 2.3: Diagrama de Doniach [13] onde são mostrados diferentes regimes associados à competição entre a interação RKKY e o Efeito Kondo ($T_K \in T_{RKKY}$) [6].

Considerando as duas escalas de energia $T_K = D.exp(\frac{-1}{2J\rho})$ e $T_{RKKY} = J^2\rho$ note-se que para valores pequenos de J, ρ , tem-se $T_{RKKY} >> T_K$, o que favorece a formação de um estado fundamental antiferromagnético. No caso de $J \in \rho$ serem grandes tem-se $T_{RKKY} << T_K$ estabilizando assim um estado fundamental no qual todo sítio da rede espalha os elétrons de maneira ressonante[13]. Em valores intermediários existe um máximo em T_N , o que leva ao característico sino no diagrama de Doniach (vide Fig.2.3) [6].

2.7 Raios X

Para se desenvolver esta dissertação, fez-se o uso de diferentes técnicas experimentais em que foram utilizadas diferentes propriedades dos raios X para obter os resultados desejados. Nas próximas seções serão discutidos brevemente os fundamentos teóricos que estão presentes nas técnicas experimentas utilizadas.

É atribuído ao físico alemão Wiliam Conrad Röntgen [21] a descoberta dos raios X no ano de 1895 [22]. Não demorou muito tempo desde sua descoberta, os raios X já estabeleceram a inestimável importância que possuem no estudo das estruturas dos materiais. Os raios X são ondas eletromagnéticas cujo comprimento de onda λ está na região de Å (10⁻¹⁰m) dentro do intervalo que vai de ~ 10²Å (raios X moles) até ~ 10⁻¹Å (raios X duros) [21–23] ver Fig.2.4.



Figura 2.4: Região do espectro eletromagnético mostrando o comprimento de onda na escala superior e a energia correspondente na escala inferior para cada radiação eletromagnética.

Classicamente, considera-se uma onda eletromagnética monocromática, podendose descrever os raios X como uma onda plana se propagando na direção do vetor de onda \vec{k} tal que o campo elétrico \vec{E} e o campo magnético \vec{H} são ambos perpendiculares entre si e também à direção de propagação, como mostrado na Fig. 2.5. Considerando que as interações devidas ao campo magnético \vec{H} com a densidade eletrônica são muito menores quando comparadas com as interações entre a densidade eletrônica e o campo elétrico \vec{E} , podemos então, desprezar os efeitos causados pelas oscilações do campo magnético \vec{H} . Sendo assim, para um dado instante de tempo t, a onda pode ser caracterizada pelo comprimento de onda λ ou pelo número de onda, dado por $k = 2\pi/\lambda$. Considerando que o vetor de onda \vec{k} está na direção do eixo z, pode-se expressar a onda como $\vec{E}_0 sen(\vec{k}.\vec{z})$ ou $\vec{E}_0 e^{i\vec{k}.\vec{z}}$, onde \vec{E}_0 é a amplitude do campo elétrico. Considerando-se agora a variação temporal, a expressão matemática para a onda plana monocromática se propagando na direção do eixo z é dada por $\vec{E}_0 e^{i(k.z-\omega t)}$. Pode-se generalizar a expressão para uma direção de propagação arbitrária no espaço dada por \vec{k}

$$\vec{E}(\vec{r},t) = \hat{\varepsilon}.E_0.\mathrm{e}^{i(\vec{k}.\vec{r}-\omega t)} \tag{2.3}$$

onde $\hat{\varepsilon}$ é a polarização do campo elétrico.



Figura 2.5: Onda eletromagnética se propagando na direção de \vec{k} [22].

Do ponto de vista da mecânica quântica, um feixe monocromático é quantizado em fótons, cada um possuindo uma energia dada por $\hbar\omega$ e momento dado por $\hbar\vec{k}$. Um feixe de raios X terá então uma intensidade dada pelo número de fótons passando através de uma dada área por unidade de tempo.

A partir da quantização da energia e do momento dos fótons de raios X obtémse a relação entre comprimento de onda λ e a energia dos fótons, tal relação pode ser escrita como:

$$\lambda = \frac{hc}{E} \Rightarrow \lambda[\text{Å}] = \frac{12.398}{E \text{ [keV]}}$$
(2.4)

onde h é a constante de Plank, c é a velocidade da luz no vácuo. Ao lado da relação geral é mostrada a relação numérica para se obter λ em Å devendo ser utilizada a energia E em keV [22].

2.8 Interação dos raios X com a matéria

Ao se incidir um feixe de raios X sobre uma amostra de uma material, os fótons de raios X podem ser absorvidos, espalhados ou apenas transmitidos. A Fig. 2.6 mostra uma simplificação das diferentes interações que podem ocorrer.

O processo de absorção fotoelétrica ocorre quando um fóton possui energia suficiente para retirar um elétron de camadas mais internas do átomo criando assim um buraco. Após o elétron ser expelido o buraco deixado será preenchido por um dos elétrons que estão em um dos níveis com maior energia e simultaneamente um fóton com energia igual a diferença entre a energia de ligação do elétron que ocupou a vacância e a energia do elétron expelido será emitido. A radiação emitida por este processo recebe o nome de fluorescência. Devido ao fato de elétrons ligados aos átomos estarem em níveis discretos de energia, a fluorescência é uma radiação característica de cada átomo. Pode ocorrer que da energia liberada pelo elétron ao preencher o buraco seja utilizada para expelir um elétron de uma camada ainda mais externa. Esse processo recebe o nome de emissão Auger em homenagem ao físico francês Pierre Victor Auger. Um exemplo ilustrando os dois tipos de processos que podem ocorrer em um material na absorção de raios X é mostrado na Fig. 2.7.



Figura 2.6: A interação dos raios X com a matéria. Região da superfície (e interface) de um material sólido ou líquido são caracterizadas pelas propriedades físicas e estruturais as quais podem ser significativamente diferentes daquelas da estrutura do volume. Os raios X podem ser elasticamente ou inelasticamente espalhados, ou absorvidos, em cada caso podem ser emitidos elétrons ou fótons com baixa energia. Caso nenhum evento mencionado ocorra, o fóton será transmitido através da amostra [23].



Figura 2.7: Absorção de raios X por um átomo. Fóton incidente com energia suficiente remove um elétron de uma camada interna. A esquerda é mostrado o caso em que o elétron ocupa a vacância criada e a fluorescência é emitida. Na direita é mostrado a emissão Auger na qual a energia liberada faz com que um elétron seja ejetado [23].

O processo de espalhamento dos raios X pode acontecer de duas maneiras

diferentes podendo ser o espalhamento elástico ou espalhamento inelástico. No processo de espalhamento inelástico, também conhecido como espalhamento Compton, o fóton incidente transfere parte da sua energia para o elétron e portanto o fóton espalhado possui energia menor que o fóton incidente. Já no processo de espalhamento elástico o fóton que é espalhado possui a mesma energia que o fóton incidente. Adotando a abordagem clássica, o campo elétrico da onda incidente acelera os elétrons de tal maneira que estes reemitem radiação eletromagnética com a mesma frequência da onda incidente [24].

2.9 Espectroscopia de Absorção de raios X

A técnica de espectroscopia de absorção de raios X (X-ray Absorption Spectroscopy - XAS) tem se consolidado cada vez mais como uma ferramenta de fundamental importância na caracterização de materiais, assim como em diversos outros estudos fundamentais sobre átomos, moléculas, superfícies, líquidos e sólidos. O uso de radiação síncrotron já é uma técnica bem estabelecida e capaz de fornecer informações a respeito de propriedades eletrônicas, estruturais e magnéticas de um material. Um aspecto particular da técnica de espectroscopia de absorção de raios X é a especificidade a um elemento químico e sua capacidade de obter informações detalhadas mesmo em materiais em que não há um ordenamento de longo alcance. Em muitos casos o espectro de absorção de raios X está diretamente relacionado com a densidade de estados desocupados do sistema, portanto podem-se obter detalhes sobre a estrutura eletrônica local do elemento químico estudado no material [25].

Na absorção de raios X, o fóton incidente é absorvido pelo átomo promovendo assim a transição de um elétron de caroço para um estado desocupado acima do nível de Fermi. A seção de choque de absorção depende da energia e do elemento químico que é medido. Para se excitar um elétron de caroço a energia do fóton de raios X deve ser maior ou igual a energia do nível de caroço que o elétron ocupa, assim quando a energia dos fótons atingem o valor igual ao da energia do nível de caroço ocupado pelos elétrons, tem-se um aumento na absorção dos raios X. Sendo assim, a energia da borda de absorção corresponde a energia do nível de caroço a qual é característica para cada elemento químico [25].

Na realização de um experimento em que será utilizada a técnica de espectroscopia de absorção de raios X, o feixe de raios X incidente na amostra de um determinado material deve ser capaz fazer uma varredura em energia, ou seja, deve ser possível fazer com que a energia do feixe incidente possa ser variada [26].

Ao se incidir um feixe de raios X sobre um material, diferentes interações entre os fótons e o material podem ocorrer, porém neste caso tem-se o objetivo de medir o quanto do feixe é absorvido pela amostra enquanto se realiza a varredura em energia. A determinação da absorção dos raios X incidentes é feita medindo-se a intensidade do feixe de radiação antes de atingir a amostra I_0 , e também o intensidade transmitida I. Além dessas medidas que devem ser feitas, deve-se conhecer a espessura z da amostra, desta forma o coeficiente de absorção linear μ é determinado para cada valor diferente de energia do feixe incidente através a lei de Beer-Lambert [26]

$$I = I_0 e^{-\mu z}.$$
 (2.5)

A figura 2.8 mostra a atenuação do feixe de raios X com uma determinada energia ao passar por uma amostra de espessura z.



Figura 2.8: Feixe de raios X com intensidade inicial I_0 passa através de uma amostra de espessura z sendo atenuado pela absorção dos átomos do material segundo a lei de Beer-Lambert, onde I é a intensidade do feixe após passar pela amostra e $\mu(E, \rho)$ é o coeficiente de absorção que depende da energia. [22, 25]

A partir da equação 2.5 pode-se obter o coeficiente de absorção linear μ quando o feixe atravessa uma espessura dz e relacionar com a quantidade de energia absorvida pelos n átomos em dz de tal maneira que

$$\frac{dI}{I} = -\mu dz = \frac{-2\hbar\omega n(w_{i\to f})dz}{\epsilon_0 c\omega^2 A_0^2}$$
(2.6)

onde a intensidade I é dada pela média do vetor de Poynting e a regra de ouro de Fermi para uma pertubação qualquer \hat{W}_{fi} é dada:

$$w_{i \to f} = \frac{\pi}{2\hbar} |\hat{W}_{fi}|^2 \rho(E_f = E_i + \hbar\omega).$$
 (2.7)

A demonstração completa para se obter o coeficiente de absorção linear não será feita nesta dissertação, o leitor interessado pode consultar as referências [22, 23, 27] para um tratamento detalhado. É importante chamar a atenção que aproximações são feitas como, por exemplo, a aproximação dipolar e a aproximação de um elétron independente, as quais são bem discutidas nos textos com as demonstrações completas. O resultado para o coeficiente de absorção é dado por:

$$\mu(\omega) = 4\pi^2 n\alpha \left| \left\langle \Phi_f^{z-1} | \Phi_i^{z-1} \right\rangle |^2 \right| \left\langle \psi_f | \hat{\epsilon}.\vec{r} | \psi_i \right\rangle |^2 \rho(E_f = E_i + \hbar\omega)$$
(2.8)

onde α é a constante de estrutura fina $\alpha = \frac{e}{4\pi\epsilon_0\hbar c}$, n é o número de átomos por unidade de volume que absorvem a radiação. Devido a aproximação do elétron independente o fator $|\langle \Phi_f^{z-1} | \Phi_i^{z-1} \rangle|^2$ que representa os estados dos z-1 elétrons do átomo os quais, nessa aproximação, não interferem no elétron que sofrerá a transição, o maior valor assumido por este fator é 1, como via de regra tipicamente o valor assumido entre 0.8 a 0.9 [27]. O fator $\rho(E_f = E_i + \hbar\omega)$ fornece informações a respeito da estrutura eletrônica tornando-se importante em experimentos de absorção de raios X próximos à borda. Importante para a determinação de características estruturais tem-se o fator $|\langle \psi_f | \hat{\epsilon}.\vec{r} | \psi_i \rangle|^2$ o qual é o único presente que em regiões de energias após a borda de absorção que apresenta variações, ou seja, este é o termo que dá origem as oscilações observadas na região do espectro após a borda de absorção.



Figura 2.9: Exemplo de um espectro de absorção de raios X. O coeficiente linear de absorção é medido em função da energia dos fótons incidentes. Três regiões diferentes são destacadas neste exemplo a região de pré-borda, a região de XANES e a região com as oscilações pós borda de absorção EXAFS [23].

Há diversos tipos experimentos que utilizam as técnicas de espectroscopia de absorção de raios X, como por exemplo, a espectroscopia de absorção de raios X próximo à borda (X-ray Absorption Near-Edge Spectroscopy - XANES), estrutura fina estendida após a borda de absorção (Extended X-ray Absorption Fine Structure - EXAFS) e o dicroísmo circular magnético de raios X (X-ray Magnetic Circular Dichroism - XMCD) através das quais obtém-se as informações contidas em $\mu(E)$. Nota-se que informações sobre diferentes

propriedades do material estão presentes nos diferentes fatores do coeficiente de absorção. Nesta dissertação de mestrado, dentre as diferentes técnicas de absorção de raios X será discutida a técnica de XANES por meio da qual os estados de valência dos íons de Yb na série de compostos foram investigados.

2.9.1 Espectroscopia de absorção de raios X próximo à borda -XANES

Como já mencionado, através de experimentos de espectroscopia de raios X diferentes informações sobre o material estudado podem ser obtidas. Em um espectro de absorção de raios X diferentes informações sobre as propriedades dos materiais estão relacionadas a diferentes regiões de energia do feixe incidente. Como mostrado na Fig. 2.9, costuma-se dividir o espectro em três regiões de energias, sendo estas regiões conhecidas como:

- Região pré-borda e borda - tipicamente limitada a poucos eV ao redor da borda como mostrado na Fig. 2.10 à esquerda.

- Região de XANES - que tipicamente vai até valores de 30eV a 50eV acima da energia da borda de absorção, esta região é mostrada na Fig. 2.10

- Região de EXAFS - que possui energias cujos valores típicos se estendem da região de XANES até 1000 eV, como mostrado na Fig. 2.10 à direita. [27]



Figura 2.10: Estrutura fina das bordas K para o Argônio (figura a esquerda) e para o Germânio (figura a direita) [27].

Por meio da utilização da espectroscopia de absorção de raios X próximo à borda são obtidas informações sobre a estrutura eletrônica do composto, estados de valência, hibridizações, densidade de estados, simetria, entre outras [26]. Porém, a região de XANES apresenta uma grande dificuldade para o seu entendimento. Há ausência de uma teoria bem estabelecida que seja capaz de prever todos os efeitos presentes nesta região [14]. Considerando as baixas energias típicas dos fotoelétrons de XANES implica em considerar que o fotoelétron sofrerá múltiplos espalhamentos, e portanto significa que o modelo teórico para XANES ainda permanece um significante desafio [14, 23, 26].

2.10 Difração de raios X

Em materiais cristalinos, ou seja, aqueles em que os átomos de suas estruturas estão arranjados de maneira periódica, o uso da técnica experimental de difração de raios X é amplamente empregada na investigação de suas estruturas, de propriedades estruturais deste material, dentre outras.

Os principais fundamentos da difração de raios X necessários ao entendimento dos experimentos que foram realizados e dos resultados obtidos para se estudar as propriedades estruturais desejadas nesta dissertação de mestrado, de uma maneira simplificada, aqui apresentados.

Um feixe de raios X difratado pode ser definido como um feixe composto por uma grande quantidade de raios X espalhados os quais se reforçam mutuamente [21]. Assim, a difração de raios X trata do espalhamento do feixe incidente causado pelos elétrons ligados aos átomos que estão presentes no material e a consequente interferência construtiva após os raios X serem espalhados.

Seja um feixe de raios X monocromático que incide sobre um material cristalino, este feixe incidente irá sofrer, ainda no interior do material, vários espalhamentos devido aos elétrons de um grande número de átomos que estão presentes na rede cristalina. Desta forma, a densidade eletrônica dos átomos da rede cristalina é análoga a uma grade de difração [24]. As condições para que ocorra a difração dos raios X são discutidas a seguir, assim como as medidas que devem ser realizadas para se obter informações sobre a estrutura do material.

2.10.1 Espalhamento Elástico

Como ponto de partida considera-se o espalhamento de raios X causado por apenas um elétron. Do ponto de vista da física clássica no evento de espalhamento, o campo elétrico dos raios X incidentes exercem uma força sobre a carga do elétron que então é acelerada, e portanto, irradia a onda espalhada como mostrado na figura (vide Fig. 2.11). Nesta abordagem clássica a frequência da onda espalhada é a mesma que a da onda incidente, ou seja, o espalhamento deve ser elástico. No geral isto não é verdade, em uma descrição feita utilizando mecânica quântica em que um fóton possui energia dada por $\hbar\omega$ e momento dado por $\hbar \vec{k}$. Pode haver transferência de energia para o elétron e então a onda espalhada possuir uma frequência menor em relação a onda incidente, ou seja, o espalhamento neste caso é inelástico e é conhecido como Efeito Compton. Na investigação das estruturas dos materiais o processo de espalhamento elástico é dominante, sendo assim, na maioria dos casos será suficiente abordar a descrição clássica para o fenômeno de espalhamento.



Figura 2.11: Radiação de dipolo causada pelo espalhamento Thomson da radiação eletromagnética por uma partida carregada [23]

Espalhamento por um elétron

Como ponto de partida será considerado o espalhamento de raios X por um elétron livre. O feixe incidente de raios X interage com o elétron e é espalhado. Uma quantidade fundamental em experimentos de espalhamento de raios X (veja Fig. 2.12) é a *seção de choque diferencial de espalhamento* a qual é definida da seguinte forma [22] :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) = \frac{I_{ES}}{\Phi_0 \Delta \Omega} \tag{2.9}$$

onde Φ_0 é o fluxo do feixe incidente, ou seja, é o número de fótons passando por unidade de área por segundo. I_{ES} , a intensidade espalhada, é o número de fótons detectados por segundo em um detector posicionado a uma distância R do elétron espalhador e que cobre um ângulo sólido $\Delta\Omega$. Sendo assim a seção de choque diferencial é então uma medida da eficiência do processo de espalhamento onde os detalhes do experimento, especificamente o fluxo do feixe incidente e o tamanho do detector, já foram normalizados. [22]



Figura 2.12: Simplificação para determinar-se experimentalmente a seção de choque diferencial de espalhamento $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)$ considerando um fluxo incidente Φ_0 para um ângulo sólido $\Delta\Omega$ a uma distância R do centro espalhador [24].

Considerando o caso particular, como o mostrado na Fig. 2.12, em que a onda incidente seja uma onda eletromagnética polarizada. Neste caso o fluxo Φ_0 é proporcional a $|\vec{E}_{in}|^2$, ou seja, ao módulo ao quadrado do campo elétrico incidente multiplicado pela velocidade da luz, c, a intensidade espalhada, I_{ES} , é proporcional ao módulo ao quadrado do campo irradiado multiplicado pela área do detector e também pela velocidade da luz, ou seja, $|\vec{E}_{rad}|^2 (R^2 \Delta \Omega)c$. Portanto, a seção de choque diferencial pode ser reescrita como:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) = \frac{|\vec{E}_{rad}|^2 R^2}{|\vec{E}_{in}|^2}.$$
(2.10)

Na abordagem clássica para descrever um evento de espalhamento, o elétron é forçado a oscilar devido a força exercida pelo campo elétrico incidente $\vec{E}_{in} = \vec{E}_0 e^{-i\omega(t-\frac{R}{C})}$ e então irradia ondas eletromagnéticas. Para um observador no ponto P, situado a uma distância R do objeto espalhador no plano formado pelo vetor de polarização, $\hat{\varepsilon}'$, da onda incidente e pela direção da onda espalhada, como mostrado na Fig. 2.13. Então, o campo elétrico irradiado pelo elétron é proporcional à carga -e do elétron e à componente da aceleração a(t') paralela a \vec{E}_{rad} , onde $t' = t - \frac{R}{c} \in \Psi$ é o ângulo entre o vetor de polarização, $\hat{\varepsilon}'$, da


Figura 2.13: Espalhamento clássico de uma onda eletromagnética cujo vetor de polarização $\hat{\varepsilon}$ está na direção do eixo x e possui direção de propagação ao longo do eixo z. P é o ponto de observação o qual está situado a uma distância R da origem e a direção de P faz um ângulo Ψ com o vetor $\hat{\varepsilon}$ da onda incidente [24].

$$E_{rad}(R,t) = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right) \frac{e}{R} a(t') sen(\psi).$$
(2.11)

Pela segunda lei de Newton obtemos então a aceleração

$$a(t') = -\frac{e\mathbf{E}_0 e^{-i\omega t'}}{m_e} = -\frac{e}{m_e} \mathbf{E}_{in} e^{i\omega \frac{R}{c}} = -\frac{e}{m_e} \mathbf{E}_{in} e^{ikR}$$

onde m_e é a massa do elétron , $\frac{\omega}{c} = k$ e $E_{in} = E_0 e^{-i\omega t}$. Utilizando o resultado obtido para a aceleração na equação 2.11 e rearranjando os termos obtém-se

$$\frac{\mathcal{E}_{rad}(R,t)}{\mathcal{E}_{in}} = -\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e c^2}\right) \frac{e^{ikR}}{R} \cos(\psi).$$
(2.12)

Na equação 2.12 , $r_0 = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e c^2}\right)$ é o comprimento de espalhamento Thomson e r_0 também é conhecido como raio clássico do elétron. $Cos(\psi)$ é a origem do fator de polarização o qual depende da polarização da onda incidente e do plano de espalhamento. A polarização do feixe de raios X depende da fonte e pode-se então definir o fator de polarização P.

A seção diferencial de choque pode então ser reescrita como:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) = r_0^2 P \tag{2.13}$$

que é a seção de choque diferencial para o Espalhamento Thomson e descreve uma onda elasticamente espalhada por um elétron livre.[22, 24]

O fator de polarização depende da fonte de raios X e é dado por:

$$P = \begin{cases} 1 & \text{Sincrotron: plano de espalhamento vertical} \\ \cos^2 \psi & \text{Sincrotron: plano de espalhamento horizontal} \\ \frac{1}{2} (1 + \cos^2 \psi) & \text{Fonte não polarizada.} \end{cases}$$
(2.14)

Espalhamento por um átomo

Considera-se agora o espalhamento de raios X por um átomo contendo Z elétrons. Neste caso, o átomo possui uma distribuição eletrônica dada pela densidade de elétrons $\rho(\vec{r})$. Cada elemento de volume da distribuição de carga irá espalhar a onda de raios X incidente e portanto a radiação total espalhada será composta pela soma das ondas espalhadas por cada diferente elemento de volume da distribuição de cargas. Assim sendo, para se obter o espalhamento total por um átomo é necessário levar em conta a diferença de fase entre as ondas espalhadas por um elemento de volume na origem e em diferentes posições ocupadas pelos elétrons no átomo como mostrado na Fig. 2.14.



Figura 2.14: Espalhamento de raios X por um átomo.

Considerando um elemento de volume na origem e outro na posição \vec{r} , a diferença de fase da onda incidente que interage com os elétrons nessas posições, vide Fig.2.14, é 2π multiplicado por λ , que é o comprimento de onda incidente e a projeção do vetor \vec{r} na mesmo direção da onda incidente, ou seja, a diferença de fase será [22, 24]

$$\Delta \phi(\vec{r}) = (\vec{k} - \vec{k'}).\vec{r} = \vec{Q}.\vec{r}$$
(2.15)

onde

$$\vec{Q} = \vec{k} - \vec{k'} \tag{2.16}$$

é definido como o vetor de espalhamento. Para o caso considerado em que o espalhamento é elástico temos que $|\vec{k}| = |\vec{k'}|$, obtém-se então, $|\vec{Q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \text{sen}\theta$, como pode ser observado na Fig. 2.15. O vetor \vec{Q} tem unidade de Å⁻¹.



Figura 2.15: Vetor espalhamento Q definido como a diferença entre o vetor de onda espalhado $\vec{k'}$ e o vetor de onda incidente \vec{k} considerando o caso de espalhamento elástico em que $|\vec{k}| = |\vec{k'}|$.

Da equação 2.15 cada elemento de volume $d\vec{r}$ que esteja na posição \vec{r} espalhará a onda incidente de raios X com um fator de fase $e^{i\vec{Q}\vec{r}}$ e contribuirá com $-r_0\rho(\vec{r})d\vec{r}$, assim o comprimento total de espalhamento de um átomo será obtido através da seguinte equação:

$$r_0 f^0(\vec{Q}) = r_0 \int \rho(\vec{r}) e^{i\vec{Q}.\vec{r}} d\vec{r}.$$
 (2.17)

O fator $f^0(\vec{Q})$ é conhecido como fator de forma atômico e depende do número Z de elétrons dos átomos. Tomando-se o limite de $\vec{Q} \to 0$ todos os diferentes elementos de volume do átomo irão espalhar a radiação incidente em fase e o fator de forma atômico para \vec{Q} será igual ao número de elétrons, ou seja, $f^0(\vec{Q}=0) = \mathbb{Z}$. Nota-se que quando o valor do módulo do vetor de espalhamento aumenta as ondas espalhadas sairão de fase devido a esse aumento, assim tomando o limite de $\vec{Q} \to \infty$ em que todas ondas espalhadas pelo átomo estarão fora de fase, o fator de forma atômico será $f^0(\vec{Q} \to \infty) = 0$ [22].

Os elétrons em um átomo estão em um estado ligado e ocupam níveis discretos de energia. Quanto mais próximo do núcleo o elétron está maior é sua energia de ligação, ou seja, em um átomo os elétrons que estão mais fortemente ligados são aqueles da camada K, os quais possuem energia de ligação comparável as energias típicas dos fótons de raios X. Pode acontecer dos fótons de raios X possuírem energia muito menor que a energia de ligação de um elétron na camada K, a resposta dos elétrons a esse campo externo que os acelerarão será reduzida devido ao fato dos elétrons estarem ligados. Porém, os elétrons das camadas mais externas como a L, M ou N por estarem mais fracamente ligados podem apresentar uma resposta maior ao campo externo. Todavia, o comprimento de espalhamento total de um átomo pode ser reduzido por uma determinada quantidade a qual é denotada por $f'(\hbar\omega)$ por convenção. $f'(\hbar\omega) = 0$ quando a energia dos fótons de raios X é muito maior que as energias de ligação dos elétrons, ou seja, neste caso os elétrons são considerados livres e não haverá redução no comprimento de espalhamento[22]. Para o caso da energia dos fótons de raios X estar entre esses limites, o que corresponde a energias próximas às energias de ligação dos elétrons, cujos valores correspondem às bordas de absorção, ocorrerá absorção dos fótons e logo em seguida uma reemissão que irá interferir elasticamente com a radiação espalhada causando alteração tanto na amplitude quanto na fase. Esta interferência causada pela reemissão deve ser corrigida por um segundo fator o qual é denotado por $if''(\hbar\omega)$, representando a dissipação do sistema [24]. Considerando as correções discutidas o fator de forma atômico pode ser reescrito como:

$$f(\vec{Q},\hbar\omega) = f^0(\vec{Q}) + f'(\hbar\omega) + if''(\hbar\omega).$$
(2.18)

Os termos de correção de dispersão f' e f'' são escritos em função da energia dos raios X $\hbar \omega$ pois seu comportamento é dominado pelos elétrons fortemente ligados das camadas mais internas dos átomos e portanto como consequência não deve haver nenhuma dependência apreciável devido a \vec{Q} [22, 24]. Os valores do fator de forma atômico encontram-se na Tabela Internacional de Cristalografia [28].

Espalhamento por uma molécula

Tomando, o espalhamento de raios X por uma molécula, em que este caso apresenta uma maior dificuldade em relação aos anteriormente discutidos. Nesta situação pode-se escrever que:

$$F^{mol}(\vec{Q}) = \sum_{j} f_{j}(\vec{Q}) e^{\vec{Q}.\vec{r}_{j}}$$
(2.19)

onde f_j é o fator de forma atômico do j-ésimo átomo na molécula. Assim, pode-se definir a intensidade que é determinada experimentalmente como $|F^{mol}(\vec{Q})|^2$ para uma quantidade suficientemente grande de \vec{Q} e desta forma, por tentativa e erro, é possível determinar a posição \vec{r}_j de cada átomo que faz parte da molécula. Todavia, uma única molécula não é capaz de produzir um sinal mensurável mesmo que utilizando-se fontes de radiação síncrotron as quais produzem um feixe de raios X com altas intensidades. Logo, amostras volumétricas que contenham uma grande quantidade de moléculas reunidas, tanto na forma cristalina ou não, é então um requisito para se obter medidas da intensidade da radiação espalhada [22, 24].

Espalhamento por um cristal

Até o presente momento foi mostrado que o espalhamento de raios X nos materiais ocorre devido a sua interação com a densidade eletrônica dos átomos. O fator de forma $f^0(\vec{Q})$ que depende do número Z de elétrons do átomo torna possível saber qual elemento químico que causa o espalhamento, e como mostrado no espalhamento por uma molécula o espalhamento de raios X mostra-se sensível a posição atômica $\vec{r_i}$.

Introduz-se então o espalhamento de raios X para materiais nos quais os átomos ou moléculas estão em posições fixas e periódicas. A propriedade que define um material cristalino é a existência de uma periodicidade no espaço, ou seja, estes materiais formam estruturas periódicas com simetria translacional.

Um cristal, no caso ideal, é formado pela repetição periódica de uma unidade básica nas três direções do espaço, tal unidade estrutural básica recebe o nome de *célula unitária*. Para se representar a estrutura translacional da rede do cristal associa-se a origem de cada célula unitária a um ponto da rede, portanto, este arranjo periódico são os pontos da rede, ou seja, a rede cristalina que pode existir em uma, duas ou três dimensões [29]. Um cristal é então construído primeiramente especificando-se a rede cristalina e associando a tais pontos da rede uma base, ou seja, um conjunto de átomos ou moléculas os quais estão no interior da célula unitária associada ao ponto da rede[22]. A Fig.2.16 mostra esquematicamente uma rede em duas dimensões à qual se adiciona uma base contendo dois átomos a cada ponto da rede obtendo-se o cristal formado pela rede mais a base.



Figura 2.16: A esquerda é mostrado como se forma a estrutura cristalina. Primeiramente tem-se os pontos da rede cristalina os quais são somados a uma base composta por dois átomos formando então a estrutura cristalina [22]. À direita, é mostrada a estrutura do cloreto de sódio a qual foi obtida utilizando o software VESTA [12], em que a cada ponto de uma rede tem-se a base com dois átomos formados por Na^+Cl^- .

Os pontos da rede cristalina podem ser descritos pelo vetor posição \vec{R}_n tal que:

$$\dot{R}_n = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \tag{2.20}$$

onde os índices (n_1, n_2, n_3) são inteiros e os vetores $(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$ são os vetores que expandem a rede do cristal [17, 22, 24]. Os vetores de base definem uma célula unitária cujo volume é dado por $V_c = \vec{a}_1.(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)$. A posição do j-ésimo átomo da base em relação a origem da célula unitária é dada pelo vetor posição $\vec{r}_j = x_j \vec{a}_1 + y_j \vec{a}_2 + z_j \vec{a}_3 \text{ com } 0 \leq x_j, y_j, z_j \leq 1$. Assim pode-se escrever a posição de um átomo no cristal como sendo: $\vec{R}_n + \vec{r}_j$. Os detalhes referentes a geometria dos cristais não serão tratados neste trabalho, para o leitor que se interesse nesta discussão é sugerido consultar [30].

O conjunto de pontos que formam a rede possuem elementos de simetria de translação, rotação, reflexão e inversão (e combinações entre elas), e todos os pontos de determinada rede são equivalentes (idênticos). Em três dimensões há um número limitado de arranjos formados pelos pontos da rede que satisfaçam tais condições. São possíveis catorze redes cristalinas em três dimensões, essas redes são conhecidas como redes de Bravais [24].

Sendo definidos os pontos no espaço da rede cristalina pelo vetor \vec{R}_n , os quais refletem a simetria do cristal e tendo-se associado a cada ponto desta rede a posição de um átomo especificada por \vec{r}_j pode-se então escrever a amplitude de espalhamento de raios X devido ao cristal como:

$$F^{cristal}(\vec{Q}) = \sum_{j} \sum_{n} f_j(\vec{Q}) e^{i\vec{Q}(\vec{R}_n + \vec{r}_j)}$$

e esta soma pode ser decomposta tal que :

$$F^{cristal}(\vec{Q}) = \sum_{j} f_j(\vec{Q}) e^{i\vec{Q}.\vec{r}_j} \sum_{n} e^{i\vec{Q}.\vec{R}_n}$$
(2.21)

onde nota-se que a somatório sobre o índice j é referente ao Fator de Estrutura da célula unitária e o somatório sobre o índice n é a soma de todos os pontos da rede cristalina [22]

Planos cristalinos e rede recíproca

Como a difração de raios X por um material cristalino esta relacionada ao espalhamento pelos átomos os quais podem ser considerados pertencentes a famílias de planos, é conveniente definir uma maneira de se especificar os planos formados por tais átomos [22]. Para se especificar um conjunto ou uma família de planos são usados os índices de Miller (*hkl*). Para uma dado conjunto de planos os índices de Miller (*hkl*) são definidos tais que o plano mais próximo à origem (porém não se inclui a origem) intercepta os eixos cristalográficos ($\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$) em ($\frac{a_1}{h}, \frac{a_2}{k}, \frac{a_3}{l}$). [22] Sendo assim os índices de Miller representam um conjunto de planos paralelos e equidistantes. Dada uma família de planos defini-se o espaçamento interplanar d_{hkl} como a distância entre dois planos consecutivos.



Figura 2.17: Índices de Miller e vetor da rede recíproca à esquerda da figura [22]. Índices de Miller de planos cristalinos em uma rede cúbica à direita na figura [23].

Um outro conceito importante ao se tratar a difração de raios X por um cristal é o da rede recíproca que é definida em correspondência a rede real, porém as propriedades apresentadas são recíprocas à rede real e em difração possuem grande utilidade. Os vetores que expandem a rede recíproca, $\vec{a}_1^*, \vec{a}_2^* \in \vec{a}_3^*$, são tais que:

$$\vec{a}_1^* = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 . (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \tag{2.22}$$

$$\vec{a}_2^* = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \tag{2.23}$$

$$\vec{a}_3^* = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 . (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}.$$
(2.24)

Seja \vec{G}_{hkl} um vetor da rede recíproca que parte da origem até um ponto da rede recíproca com coordenadas (hkl) e é perpendicular ao plano da rede real cujos índices de Miller são (hkl), ver Fig. 2.17, então este vetor da rede recíproca pode ser escrito como

$$\vec{G}_{hkl} = h\vec{a}_1^* + k\vec{a}_2^* + l\vec{a}_3^*. \tag{2.25}$$

Não será aqui demonstrado, porém o módulo do vetor \vec{G}_{hkl} satisfaz a seguinte relação

$$\left|\vec{G}_{hkl}\right| = \frac{2\pi}{d_{hkl}}.$$
(2.26)

Nota-se que os vetores da rede real são ortonormais aos vetores da rede recíproca. Essas condições podem ser escritas como $\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j^* = 2\pi \delta_{ij}$. Onde δ_{ij} é a função delta de Kronecker. [24]

Lei de Bragg e condição de Laue

Os raios X, ao incidirem sobre um material cristalino, são espalhados por uma grande quantidade de átomos que compõem o material (vide Fig.2.18). Devido a periodicidade dos átomos no material os feixes que são espalhados possuem relações bem definidas de fase entre si, podendo ocorrer (como na maioria das direções) interferência destrutiva ou interferência construtiva (para determinados comprimentos de onda e determinadas direções).

Os picos observados em um padrão de difração de raios X foram explicados pelos físicos W. H. Bragg e W.L.Bragg em 1913 [23] através da equação 2.27 a qual é conhecida como Lei de Bragg.

$$m\lambda = 2d_{hkl}sen(\theta) \tag{2.27}$$

onde λ é o comprimento de onda do feixe de raios X, d_{hkl} é a distância entre planos (hkl), θ é o ângulo entre o feixe incidente e os planos cristalinos e m inteiro é chamado de ordem da difração.



Figura 2.18: Lei de Bragg para dado conjunto de planos cuja distância de separação é d_{hkl} e a diferença entre as distâncias percorridas pelos feixes na direção de $\vec{k} e \vec{k'}$ é $2dsen\theta$.

Portanto, uma condição essencial para que haja a difração é determinada pela Lei de Bragg.

Uma outra forma de se interpretar a condição de difração é através do produto escalar entre $\vec{R}_n.\vec{Q} = \vec{R}_n.(\vec{k'} - \vec{k})$ deve ser $2\pi \times inteiro$ para qualquer \vec{R}_n da rede [22]. A partir da definição da rede recíproca, a condição de difração para o produto escalar é satisfeita se

$$\vec{Q} = \vec{G}_{hkl},\tag{2.28}$$

onde

$$\vec{G}_{hkl}.\vec{R}_n = 2\pi(hn_1 + kn_2 + ln_3) = 2\pi \times inteiro$$

A condição de difração dada pela 2.28 é a chamada condição de Laue e determina que o vetor de espalhamento \vec{Q} deve coincidir com um vetor da rede recíproca.

A condição de Laue para a difração de raios X pode ser visualizada no espaço recíproco graficamente pela chamada Esfera de Ewald. O feixe incidente cujo vetor de onda é dado por \vec{k} que se inicia no ponto A e termina na origem O como mostrado na Fig. 2.19. Desenha-se então uma esfera centrada no ponto A e com raio de comprimento k, portanto a esfera intercepta a origem O. Dessa maneira qualquer ponto pertencente a rede recíproca que está sobre a superfície da esfera irá satisfazer a condição de Laue, logo um pico de difração será observado ajustando a posição do detector na mesma direção do vetor de onda $\vec{k'}$.



Figura 2.19: Esfera de Ewald

Fator de estrutura da célula unitária

Considerando um dado plano (hkl) tal que a condição de Laue dada pela equação 2.28 seja satisfeita o fator de estrutura da célula unitária definido na equação 2.21 pode ser reescrito como:

$$F_{hkl} = \sum_{j} f_{j} e^{i.(h\vec{a}_{1}^{*} + k\vec{a}_{2}^{*} + l\vec{a}_{3}^{*}).(x_{j}\vec{a}_{1} + y_{j}\vec{a}_{2} + z_{j}\vec{a}_{3})}$$

$$= \sum_{j} f_{j} e^{i.2\pi(hx_{j} + ky_{j} + lz_{j})}$$
(2.29)

onde f_j é o fator de forma atômico do j-ésimo átomo da célula unitária e x_j, y_j, z_j são as coordenadas do j-ésimo átomo em relação à célula unitária.

O fator de estrutura da célula unitária F_{hkl} é um número complexo no qual contém informações da amplitude de espalhamento e também informações da fase da onda resultante espalhada. A amplitude de espalhamento em termos das ondas espalhadas pelos elétrons é obtida através do valor absoluto $|F_{hkl}|$ e a intensidade do feixe difratado pelos átomos da célula unitária é proporcional a $|F_{hkl}|^2$, ou seja, o módulo ao quadrado do fator de estrutura da célula unitária. [24]

2.11 Intensidade difratada

A obtenção de informações estruturais de um material cristalino aplicando-se a técnica de difração de raios X decorre de medir as intensidades dos feixes difratados em função do ângulo θ . A intensidade do feixe difratado está relacionada ao quadrado do módulo do fator de estrutura de uma reflexão para um dado conjunto de planos determinados pelos índices de Miller (hkl), dessa forma a intensidade difratada pode ser escrita de maneira simples como:

$$I \propto |F_{hkl}|^2 \tag{2.30}$$

entretanto, esta expressão é válida apenas para cristais ideais. As medidas da intensidade difratada por cristais reais são afetadas por diversos fatores os quais devem ser levados em consideração e correções aos dados obtidos precisam ser feitas, e então, poder fazer a comparação entre medidas e o resultado calculado através do modelo teórico[22, 30–32].

2.11.1 Vibrações da rede e fatores de Debye-Waller

Até este ponto o desenvolvimento aqui apresentado leva em consideração os átomos que estão na rede cristalina estão ligados uns aos outros de uma maneira rígida, ou seja, não foram considerados que os átomos em um cristal executam movimentos de vibrações muito próximos a uma posição de equilíbrio. Os efeitos de vibração que os átomos presentes em uma rede cristalina executam possuem origens diferentes sendo uma de natureza quântica e está relacionada ao princípio de incerteza e assim sendo não dependem da temperatura e ocorrem a temperatura de zero absoluto e por essa razão são conhecidas como flutuações de ponto zero.[22].

Por outro lado, em temperaturas finitas há ondas elásticas, ou seja, os fônons que podem ser termicamente excitados e assim,haverá um aumento em suas amplitudes de vibrações. Por simplicidade primeiramente será considerado um cristal o qual possui apenas um tipo de átomo o qual está associado a um ponto da rede cristalina, pode-se então escrever que :

$$F^{crist} = \sum_{n} f(\vec{Q}) e^{i\vec{Q}.\vec{R}_n}.$$
(2.31)

Os efeitos das vibrações são permitidos ao escrever a posição instantânea de um átomo como $\vec{R_n} + \vec{u_n}$ em que $\vec{R_n}$ é a média temporal da posição média e $\vec{u_n}$ é o deslocamento. E por definição $\langle \vec{u_n} \rangle = 0$ e os símbolos $\langle ... \rangle$ significam média temporal de determinada grandeza. Desta maneira, a intensidade espalhada é calculada fazendo-se o produto da amplitude de espalhamento com o seu complexo conjugado e em seguida calcula-se a média temporal [22]

$$I = \left\langle \sum_{n} f(\vec{Q}) e^{i\vec{Q}.(\vec{R}_{n} + \vec{u}_{n})} \sum_{m} f^{*}(\vec{Q}) e^{-i\vec{Q}(\vec{R}_{m} + \vec{u}_{m})} \right\rangle$$

$$= \sum_{m} \sum_{n} f(\vec{Q}) f^{*}(\vec{Q}) e^{i.\vec{Q}.(\vec{R}_{m} - \vec{R}_{n})} \left\langle e^{i.\vec{Q}.(\vec{u}_{m} - \vec{u}_{n})} \right\rangle$$
(2.32)

por uma questão de conveniência, o último termo, o qual contém a média temporal na equação 2.32 será escrito como $\langle e^{i.\vec{Q}.(\vec{u}_m - \vec{u}_n)} \rangle = \langle e^{i.Q.(u_{Qm} - u_{Qn})} \rangle$, em que desta forma u_{Qn} é a componente do deslocamento paralela ao vetor transferência de momento \vec{Q} para o n-ésimo átomo.

A expressão obtida pode ser ainda mais simplificada fazendo-se o uso do teorema e Baker-Hausdorff o qual não será aqui demonstrado, porém ao leitor interessado uma prova deste teorema pode ser encontrada no apêndice D da referência [22]. Este teorema diz que se x é descrito por uma distribuição Gaussiana então,

$$\langle e^{ix} \rangle = e^{-\frac{1}{2}\langle x^2 \rangle} \tag{2.33}$$

utilizando o resultado acima fornecido pelo teorema de Baker-Hausdorff, o termo que possui a média temporal na equação 2.32 pode ser escrito como

$$\left\langle e^{i.Q.(u_{Q_m}-u_{Q_n})} \right\rangle = e^{-\frac{1}{2}Q^2 \langle u_{Q_m}^2 \rangle} e^{-\frac{1}{2}Q^2 \langle u_{Q_n}^2 \rangle} e^{Q^2 \langle u_{Q_m}^2 u_{Q_n}^2 \rangle}$$
(2.34)

considerando a simetria de translação, tem-se $\langle u_{Qm}^2 \rangle = \langle u_{Qn}^2 \rangle$ que será denotado por $\langle u_Q^2 \rangle$. Desta forma, as exponenciais cujos expoentes são negativos são reescritas tais que $e^{-\frac{1}{2}Q^2 \langle u_Q^2 \rangle} = e^{-M}$.

A intensidade espalhada, pode ser escrita sem dificuldade em dois termos e esta intensidade espalhada será:

$$I = \sum_{m,n} f(\vec{Q}) e^{-M} e^{i\vec{Q}.\vec{R}_m} f^*(\vec{Q}) e^{-M} e^{-i\vec{Q}.\vec{R}_n} + \sum_{m,n} f(\vec{Q}) e^{-M} e^{i\vec{Q}.\vec{R}_m} f^*(\vec{Q}) e^{-M} e^{-i\vec{Q}.\vec{R}_n} \{ e^{Q^2 \langle u_{Q_m} u_{Q_n} \rangle} - 1 \}.$$
(2.35)

O primeiro termo obtido na equação 2.35 reconhecemos como o espalhamento elástico pela rede exceto que o fator de forma atômico é substituído por

$$f^{atom} = f(\vec{Q})e^{-\frac{1}{2}Q^2 \langle u_Q^2 \rangle} = f(\vec{Q})e^{-M}$$
(2.36)

onde a exponencial que aparece no fator de forma é conhecida como fator de Debye-Waller [22].

3

Metodologia

Neste capítulo é apresentada e discutia a metodologia seguida durante os experimentos realizados neste trabalho assim como as metodologias seguidas parar se analisar os dados e chegar a um resultado confiável. Portanto este capítulo está divido em duas partes que tratam separadamente os aspectos das metodologias experimentais e a segunda parte trata de descrever as metodologias seguidas as quais tornaram possíveis chegar aos resultados com uma excelente qualidade. Os resultados finais são apresentados e discutidos no próximo capítulo.

3.1 Metodologias experimentais

Esta primeira seção, será dedicada a descrever os procedimentos relacionados aos experimentos realizados para se obter os dados, os cuidados observados para que os estes sejam de qualidade. Assim, seguindo sempre o mesmo procedimento para aquisição de dados garante que não haja discrepância entre qualidade das medidas.

3.1.1 Crescimento das amostras

As amostras dos compostos estudados $YbFe_2Zn_{(20-x)}Cd_x$ (x = 0.0, 1.0, 1.3, 1.4) utilizadas nos experimentos deste projeto foram crescidas pelo Grupo de Materiais Quânticos da Universidade Federal do ABC - UFABC, coordenados pelo Prof. Dr. Marcos A. Ávila. Uma breve descrição do método usado para crescimento das amostras é dada seguir.

Amostras monocristalinas de $YbFe_2Zn_{(20-x)}Cd_x$ foram crescidas a partir do excesso de Zn pelo método padrão de auto-fluxo. Os materiais constituintes utilizados

foram 99.99% Yb (Ames), 99.9% Co, 99.% Fe, 99.9999% Zn e 99.9999% Cd (Alfa-Aesar) [5].

As proporções iniciais dos elementos foram 1:2:47-y:y (y=0-6) para o sistema pseudo quaternário Yb:Fe:Zn:Cd. Selou-se em uma ampola de quartzo evacuado a mistura dos elementos a qual foi aquecida em um "forno caixa". Os cristais foram crescendo devido ao lento resfriamento entre as temperaturas de 1000 °C a 600 °C por um período de 100h. Na temperatura de 600 °C a ampola foi removida do forno, invertida e colocada na centrífuga com a finalidade de se retirar o excesso do fluxo de Zn. Foi estimada a concentração efetiva x do Cd presente nas amostras através das medidas de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy* - EDS) em um JEOL modelo JSVM-6010LA [5].

3.1.2 Medidas de difração de raios X em monocristais em função da concentração de átomos de Cd

As medidas de difração de raios X em monocristais foram realizadas nas amostras dos compostos $YbFe_2Zn_{20}$ e $YbFe_2Zn_{18.6}Cd_{1.4}$, ou seja, utilizou-se o composto puro e o composto com a maior concentração do dopante Cd. A obtenção das medidas das intensidades difratadas para ambas amostras foram realizadas pela funcionária técnica responsável no Laboratório de Difração de Raios X de Monocristal do Instituto de Química (IQ) da UNICAMP, o experimento ser conduzido desta forma é uma norma a qual o laboratório segue. O difratômetro utilizado é do modelo Kappa Apex II Duo da fabricante Bruker [33].

Para as duas amostras medidas, a radiação utilizada foi K_{α} do Mo cujo comprimento de onda é $\lambda = 0.71073$ Å e durante a coleta dos dados foi mantida a temperatura de 150K na amostra.

Os dados provenientes das medidas de difração de raios X em monocristais serão refinados, utilizando para tanto o software GSAS-II [34], assim, através do refinamento da estrutura cristalina dos compostos é que se fará a determinação de qual ou quais são os sítios cristalográficos ocupados pelos átomos de Cd que substituem os Zn ao serem introduzidos no composto.

3.1.3 Medidas de difração de raios X em amostas policristalinas em função da temperatura

Os experimentos de difração de raios X em amostras policristalinas dos compostos YbFe₂Zn_(20-x)Cd_x em função da temperatura para se investigar a possibilidade de haver uma transição de fase estrutural foram realizados no Laboratório de Cristalografia Aplicada e Raios X (LCARX) do Instituto de Física "Gleb Wataghin" (IFGW) da UNICAMP. As mostras monocristalinas foram cuidadosamente transformadas em pó, misturadas ao nitreto de boro e peneiradas muitas vezes com o objetivo de conseguir pequenos cristalitos e com tamanhos semelhantes, portanto, devido a adição do nitreto de boro devemos levar em consideração no refinamento que há duas fases presentes na amostra.

As medidas foram realizadas em um difratômetro da fabricante Rigaku do modelo RINT2000. Durante os experimentos foi utilizada a geometria Bragg-Brentano e como radiação incidente na amostra foi utilizada a energia característica do K_{α} do Cu que possuiu comprimento de onda $\lambda = 1.54059$ Å. Na realização das medidas em diferentes temperaturas acoplou-se ao difratômetro o criostato CryoMini Coldhead que utiliza circulação fechada de He líquido o qual, torna possível atingir temperaturas por volta dos 20K (segundo o manual do fabricante) no ambiente em que está a amostra. O controle da temperatura que se desejava obter as medidas de difração foi feito por um LakeShore 340.

Para os compostos YbFe₂Zn_(20-x)Cd_x, o intervalo angular em 2 θ foi sempre escolhido entre [34° - 47°] com passos de 0.01° onde o detector fazia a aquisição dos dados de difração de raios X durante um tempo de 10s por ponto. Desda forma a obtenção dos padrões de difração completos, para o intervalo de 2 θ , demorou-se aproximadamente 4h para cada temperatura pré-estabelecida.

Para cada composto com diferentes concentrações de Cd mediu-se 3 diferentes temperaturas: 35K, 150K e 300K. Caso houvesse uma transição de fase cristalográfica, baseados nos compostos que apresentam estas transições, poderia ser observado nos dados obtidos das medidas de difração de raios X em policristais.

3.1.4 Medidas de espectroscopia de absorção de raios X

Os experimentos de absorção de raios X foram feitos no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) utilizando a linha de luz denominada "Espectroscopia por absorção e fluorescência de raios X"(XAFS2) a qual possui uma instrumentação versátil para atender experimentos de absorção de raios X.

A energia do feixe de raios X disponível para a utilização em experimentos na linha XAFS2 vai de (3.5 a 17.0)keV. Inicialmente o feixe branco de raios X passa por um monocromador que é composto por dois monocristais de Si(111) onde é possível selecionar a energia desejada do feixe monocromático que irá incidir na amostra. Com a instrumentação disponível para a realização dos experimentos de espectroscopia de raios X contamos com uma resolução em energia $(\frac{\Delta E}{E})$ de 1.7×10^{-4} . Além da ótima resolução em energia disponível, outra característica importante a ser mencionada é a densidade de fluxo na amostra ~ $2.8 \times 10^9 f \delta tons/s/mm^2$ que atinge uma região da amostra de $450 \mu m$ x $250 \mu m$ (tamanho do feixe de raios X na posição da amostra), assim, o alto fluxo de raios X que incidem na amostra implica em uma grande redução no tempo gasto para se obter uma quantidade significativamente alta de dados coletados.



Figura 3.1: Layout simplificado da montagem experimental utilizada nos experimentos de absorção de raios X por transmissão. O feixe branco de raios X passa por um conjunto de fendas refrigeradas e incide no monocromador. Então o feixe de raios X, agora, monocromático passa por outro conjunto de fendas e em seguida pelo primeiro detector, que é uma câmara de ionização, em que se mede I_0 , até então incidir na amostra. O feixe transmitido pela amostra passa então pela segunda câmara de ionização, onde I_1 é medido e por fim o feixe passa pela amostra de referência e pela última câmara de ionização na qual é feita a medida de I_2 .

Para se fazer as medidas do coeficiente de absorção de raio X, $\mu(E)$, da amostra foi utilizado a montagem experimental para transmissão de raios X como exemplificado na Fig.3.1. Antes da amostra o feixe monocromático passa por uma câmara de ionização que mede a intensidade I_0 do feixe incidente e segue até a amostra. Após passar pela pastilha contendo a amostra o feixe passa pela segunda câmara de ionização onde é medido então a intensidade do feixe transmitido I_1 . Foi utilizado após a segunda câmara de ionização uma amostra de referência, neste caso uma folha de Cu e uma terceira câmara de ionização na qual foi medida a intensidade do feixe transmitido pela referência I_2 (vide Fig. 3.1).

Experimentos de transmissão requerem amostras com pequenas espessuras e homogêneas, portanto para a realização do experimento transformaram-se os monocristais, através de moagem das amostras em policristais. Em seguida foi adicionado nitreto de boro como substrato para que as amostras fossem prensadas e ficassem em forma de pastilhas. Para todas amostras misturou-se muito bem o pó contendo a mistura do composto e nitreto de boro até homogeneizar completamente. Em seguida, compactou-se a mistura utilizando para tanto uma prensa manual e fixou-se as pastilhas no suporte utilizando kapton.

Uma varredura na posição x,y da amostra mantendo-se a energia do feixe fixa foi feita antes de iniciar cada medida. Com este procedimento buscou-se evitar possíveis problemas de inomogeneidade da pastilha contendo a mistura do composto e nitreto de boro. Além disso, como uma forma a mais de garantir que não haja problemas devido a inomogeneidade, as medidas para a mesma amostra foram tomadas em pontos diferentes da mesma pastilha.



Figura 3.2: Espectro de absorção de raios X próximo à borda L_{III} dos íons de Yb se estendendo desde a região de pré-borda até energias de EXAFS para o composto YbFe₂Zn₂₀ representado pela curva azul. A curva vermelha mostra o espectro de absorção de raios X com energias próximas à borda K do Cu (8979eV)[35], usada como amostra de referência durante o experimento.

Por fim, após as pastilhas com amostras terem sido devidamente fixadas nos suportes foram feitas as medidas de espectroscopia de absorção de raios X (a Fig.3.2 mostra um exemplo de medida de espectroscopia de absorção de raios X). O intervalo de energia utilizado em todas as medidas realizadas foi de 8850eV a 9600eV pois este intervalo escolhido para as medidas contém a energia da borda de absorção L_{III} dos átomos de Yb (8944eV)[35].

3.2 Metodologia das análises

Será descrito nesta seção os principais aspectos das metodologias que foram seguidas no tratamento e análise dos dados experimentais obtidos. Seguir uma metodologia durante os experimentos e análises dos dados é fundamental para que os resultados possam ser comparados.

3.2.1 Refinamento da estrutura cristalina

Um problema muito comum que é encontrado na ciência física é descrito a seguir: dado um conjunto de observações experimentais $\{f_i\}$ que dependa linearmente de certos parâmetros de um modelo teórico com o qual, a partir de valores tentativos de alguns parâmetros, geram um conjunto calculado de valores $\{f_c\}$, encontrar os valores calculados tais que resultem no melhor ajuste aos dados, estimar sua acurácia, e comentar sobre a adequação do modelo. Há várias abordagens no tratamento deste problema. Por causa do seu amplo uso em cristalografia será praticamente usado o método de mínimos quadrados [30].

Nos estágios finais da determinação de uma estrutura cristalina utilizam-se métodos que tentam localizar os átomos mais leves que ainda não estão considerados na estrutura. Não serão discutidos os métodos para a tentativa da localização dos últimos átomos da estrutura. Após localizados todos os átomos pertencentes a unidade assimétrica o passo seguinte, então, é refinar as posição atômicas de todos os possíveis átomos procurando produzir um valor do fator de qualidade que seja compatível com a acurácia das medidas dos dados de intensidade [31].

Na determinação da estrutura cristalina de um material, é somente após a conclusão da última etapa, ou seja, após o refinamento da estrutura cristalina que então pode-se dizer que foi determinada a estrutura cristalina do material. As principais ideias sobre o refinamento de estruturas cristalinas e sobre o método, (mais utilizado em cristalografia) de mínimos quadrados [30–32] serão brevemente discutidas aqui.

Sejam as funções Δ_1 e Δ_2 definidas a seguir nas equações 3.1 e 3.2 respectivamente, ou seja, Δ_1 é definida como o valor absoluto da diferença entre o módulo do fator de estrutura observado para uma dada reflexão hkl e o módulo do fator de estrutura calculado para a mesma reflexão, já a função Δ_2 é definida como sendo o valor absoluto da diferença entre a intensidade observada e a intensidade calculada para uma dada reflexão hkl [32].

$$\Delta_1 = ||F_o(hkl)| - |F_c(hkl)|| \tag{3.1}$$

$$\Delta_2 = |F_o^2(hkl) - F_c^2(hkl)|.$$
(3.2)

Ao realizar o refinamento da estrutura cristalina utilizando o método de mínimos quadrados procuramos um conjunto de parâmetros estruturais de cada átomo, p_i , que forneça os valores calculados à partir do modelo que se aproximem o máximo do conjunto dos dados experimentais. Utilizando o método de mínimos quadrados tais parâmetros são aqueles que minimizam $(\Delta_1)^2$ ou $(\Delta_2)^2$, ou seja, devemos ter:

$$\sum_{hkl} w(\Delta_1)^2 = \sum_{hkl} w(|F_o(hkl)| - |F_c(hkl)|)^2 = min$$
(3.3)

$$\sum_{hkl} w'(\Delta_2)^2 = \sum_{hkl} w'(|F_o^2(hkl) - F_c^2(hkl)|)^2 = min.$$
(3.4)

No caso do refinamento ser feito utilizando o fator de estrutura, é dito que o refinamento é "baseado em F_o ", e se for utilizado os valores das intensidades, é dito que o refinamento é "baseado em F_o^{2n} [32]. Nas equações 3.3 e 3.4, os fatores w e w'que aparecem respectivamente, são os pesos atribuídos a cada reflexão dado que as várias reflexões medidas para se obter um conjunto de dados não foram todas obtidas com a mesma acurácia assim, erros em medidas mais acuradas "contribuem" mais que os de outras medidas [32].

Para a comparação direta entre os valores das medidas experimentais e os valores que foram calculados utilizando um modelo, é necessário definir um fator de escala de modo que as amplitudes sejam diretamente comparáveis.

$$k_1 = \frac{\sum_{hkl} |F_o|}{\sum_{hkl} |F_c|} \tag{3.5}$$

$$k_2 = \frac{\sum_{hkl} F_o^2}{\sum_{hkl} F_c^2} \tag{3.6}$$

nas equações que se seguem, os fatores de escala k_1 e k_2 não serão explicitamente mencionados.

Com o objetivo de minimizar a soma dos quadrados das diferenças como nas equações 3.3 e 3.4, considerando a equação para o fator de estrutura F(hkl), será necessário fazer o cálculo da derivada parcial de cada fator de estrutura com relação a cada parâmetro estrutural, $p_i = x_i, y_i, z_i, U_{11(i)}, U_{22(i)}, U_{33(i)}, U_{23(i)}, U_{13(i)} e U_{12(i)}$ [32], ou seja, as posições e os fatores de Debye-Waller do i-ésimo átomo na célula unitária. Dessa maneira temos que calcular a seguinte derivada parcial em relação a cada parâmetro estrutural [32]:

$$\sum_{hkl} w(|F_o| - |F_c|) \frac{\partial F_c}{\partial p_i} = 0.$$
(3.7)

Porém, nem os fatores de estrutura, nem as intensidades medidas possuem uma relação linear com os parâmetros estruturais e portanto é necessário ter um ponto de partida para o refinamento, ou seja, um valor tentativo para $F_{c(0)}$ que é dado pelo modelo aproximado da estrutura e trabalhar em termos de pequenas variações nos parâmetros, Δp_i , ao invés dos parâmetros em si [32]. Assim, temos:

$$\Delta F_c = \frac{\partial F_c}{\partial p_i} \Delta p_i, \tag{3.8}$$

então, podemos reescrever a equação 3.8 em termos de todos os parâmetros

$$F_c = F_{c(0)} + \frac{\partial F_c}{\partial p_1} \Delta p_1 + \frac{\partial F_c}{\partial p_2} \Delta p_2 + \dots + \frac{\partial F_c}{\partial p_n} \Delta p_n.$$
(3.9)

No caso do modelo inicial da estrutura estar bem próximo da estrutura correta, as variações nos parâmetros em relação ao seu valor inicial deve ser muito pequena então, F_c pode ser representado por uma série de Taylor, e mantendo-se até o segundo termo da série, o cálculo da derivada parcial de F_c em relação a cada parâmetro se torna simples. Os detalhes da expansão em série de Taylor são encontrados em ótimas referências [30–32] e não serão demonstrados aqui por fugir do escopo do trabalho.

Substituindo a equação 3.9 na equação 3.7 temos:

$$\sum_{hkl} w \left\{ F_o - F_{c(0)} - \frac{\partial F_c}{\partial p_1} \Delta p_1 - \frac{\partial F_c}{\partial p_2} \Delta p_2 - \dots - \frac{\partial F_c}{\partial p_n} \Delta p_n \right\} \frac{\partial F_c}{\partial p_i} = 0.$$
(3.10)

As equações 3.10 são chamadas de equações normais e a partir deste conjunto conseguimos determinar as variações necessárias nos parâmetros estruturais que levem à melhoras no modelo. Devido à linearização utilizando a série de Taylor que é feita na equação 3.9 os resultados que são obtidos não representam uma solução matemática exata. Desta forma, normalmente o processo deve ser repetido por vários ciclos até que a mudança no parâmetro estrutural, Δp_i , seja muito pequena (normalmente menor que 1%) em relação à seus desvios padrão, desta forma é dito que o refinamento convergiu [32].

Com a finalidade de se indicar o quão bem um modelo estrutural obtido após o refinamento está de acordo com a estrutura cristalina do material, avaliamos os chamados "resíduos" ou "fator-R". Em cristalografia este R -"convencional" é dado por:

$$R = \frac{\sum_{hkl} ||F_o| - |F_c||}{\sum_{hkl} |F_o|}$$
(3.11)

que multiplicado por 100% nos dá o desvio médio relativo entre os fatores de estrutura observados e calculados como uma porcentagem [32].

Na literatura, diferentes autores definem o "fator-R" de diferentes formas, considerando como são atribuídos os pesos para as diferentes reflexões e também de o refinamento realizado é baseado no fator de estrutura ou nas intensidades, segundo as equações 3.3 e 3.4. [27, 30–32]. Entretanto, é através da análise dos valores obtidos para este fator em cada etapa do método de refinamento, que podemos avaliar se as variações calculadas fazem com que o modelo teórico da estrutura se aproxime ou se afaste da estrutura cristalina de fato do material.

3.2.2 Refinamento da estrutura cristalina utilizando dados de difração de raios X em monocristais

Utilizou-se, para se fazer os refinamentos das estruturas cristalinas dos compostos YbFe₂Zn₂₀ e YbFe₂Zn_{18.6}Cd_{1.4}, o software GSAS-II [34] que é um software livre dedicado a resolver vários tipos de problemas na área de cristalografia.

Primeiramente importou-se os dados do experimento de difração de raios X em monocristais, em seguida foram inseridas as informações da estrutura cristalina inicial, a partir da qual os parâmetros estruturais serão refinados para se obter a estrutura cristalina dos compostos. Como a família dos compostos intermetálicos RT_2Zn_{20} , (R = terra-rara, T = metal de transição), adotam o mesmo tipo de estrutura que composto $CeCr_2Al_{20}$ [1, 5] que é cúbica e pertence ao grupo espacial $Fd\bar{3}m$ (227), foi então utilizado os parâmetros referentes a esta estrutura [10], como informações iniciais para o refinamento.

O átomo de Ce foi substituído pelo Yb, o Cr pelo Fe e por fim os átomos de Al pelos átomos de Zn sendo assim obtêm-se as posições inciais de cada átomo dentro da célula unitária a partir das quais será feito o refinamento obtendo-se no final, a estrutura cristalina do composto estudado. A tabela 3.1 mostra as posições atômicas e o fator de ocupação atômico, f_{occ} , de cada sítio cristalográfico referente a cada elemento químico presente na estrutura do composto CeCr₂Al₂₀.

Átomos	Wyckoff	Х	У	Ζ	f_{occ}
Yb	8a	0.1250	0.1250	0.1250	1.00
Fe	16d	0.5000	0.5000	0.5000	1.00
Zn1	16c	0.0000	0.0000	0.0000	1.00
Zn2	48f	0.4843	0.6250	0.6250	1.00
Zn3	96g	0.0584	0.0584	0.3252	1.00

Tabela 3.1: Estrutura do CeCr₂Al₂₀ utilizada como ponto de partida para o refinamento. Grupo espacial $Fd\bar{3}m$ parâmetro de rede a = 14.44Å [10]

Após inserirmos as informações da estrutura inicial e os dados experimentais, são escolhidos quais parâmetros serão refinados. O procedimento para cada parâmetro escolhido é realizado mais de uma vez pois o método é iterativo e verifica-se se a solução está convergindo. A determinação de qual sítio cristalográfico é ocupado pelos átomos de Cd que são introduzidos no composto $YbFe_2Zn_{18.6}Cd_{1.4}$ foi feita da seguinte maneira. Supusemos que todo o Cd introduzido ocupe apenas um dos três possíveis sítios cristalográficos (16c, 48f ou 96g), e em seguida foi suposto que os átomos de Cd pudessem ocupar os três sítios cristalográficos em proporções diferentes. Após realizar o refinamento dos dados para cada hipótese inicial a obtenção de um resultado para a estrutura cristalina foi obtido através da comparação dos resíduos obtidos e a análise de qual solução obtida possuía um ajuste mais próximo aos dados experimentais.

3.2.3 Análise dos dados de absorção de raios X

Para analisar os dados das medidas de espectroscopia de absorção de raios X utilizando radiação síncrotron, obtidas do LNLS, foram necessárias algumas etapas preliminares para garantir que todos os dados que foram obtidos nas medidas estivessem com a mesma calibração dos instrumentos e se necessários, no caso da haver um desvio na escala de energia pode-se aplicar as correções e desta forma colocar todas as medidas obtidas na mesma escala de energia. Atualmente encontra-se diversos softwares nos quais a análise dos dados de experimentos de absorção de raios X podem ser feita. Para esta etapa de análise dos dados de absorção de raios X foi utilizado um conjunto de softwares dedicados às análises de dados de espectroscopia de absorção de raios X, inclusos neste pacote estão os softwares ATHENA, ARTEMIS e HEPHAESTUS [35].

naestus Pl	lot Hel	p																
	Abso	rpti	on: j	perie	odic	tab	le of	fedg	je a	nd li	ne	enei	gies	5				
orption	н												-					He
3	11	Be											B	C	N	0	F	Ne
ulac																		
1105	Na	Mg											AI	Si	Р	S	CI	Ar
	к	Са	Sc	Ti	v	Cr	Mn	Fe	Со	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	K
mbers	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Мо	Тс	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Те	I	Xe
	Cs	Ва	La	Hf	Та	w	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	TI	Pb	Bi	Ро	At	R
	Fr	Ra	Ac	Rf	На	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	FI	Мс	Lv	Ts	0
	_	Lantha	nides	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Fu	Gd	Tb	Dv	Но	Fr	Tm	Yb	In	
ions		Acti	nidaa															
)		Acti	liues	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	
nder	Elemen	t data				Absorp	tion edd	ies				Fluoresc	ence lin	es				
	Proper	ty Va	alue		ם ר	Edge	-	Energy	ví	-h) ^		Line	Transi	tion	Ene	rov .	Strength	h
er	Name	.,	and c			K		chergy	r.	,		Ka1	K-13	lion	Line	.9)	Sacinga	
	Numb	er				L1						Ka2	K-L2					
	Weigh	t				L2						Ka3	K-L1					
	Densit	y				L3						Kb1	K-M3					
						M1						Kb2	K-N2,	3				
						M2						Kb3	K-M2					
		Filter				M3						Kb4	K-N4,	5				
2					_	M4						Kb5	K-M4,	5				
	Plot filter			N45						1.2 1.46								

Figura 3.3: Uma visão do software HEPHAESTUS o qual contém vários dados referentes as bordas de absorção de raios X para cada elemento químico tabelado dentre outros dados úteis em um experimentos de medidas de absorção de raios X

O software HEPHAESTUS (vide 3.3) contém uma tabela periódica com infor-

mações adicionais para cada elemento químico como por exemplo a energia das diferentes bordas de absorção de raios X sendo uma excelente fonte de consulta tanto no momento em que se está realizando a coleta dos dados quanto na hora de analisar os dados experimentais. Dentre os outros dois softwares, o ATHENA é utilizado para se fazer os tratamentos preliminares, como a calibração da escala de energia, a verificação do alinhamento dos dados, a normalização e a média dos conjuntos de dados referentes ao mesmo tipo de medida. Além dessas funções citadas o software ATHENA é capaz de fazer o ajuste aos dados de absorção na região de XANES. Após a calibração, alinhamento e normalização dos dados feitos no ATHENA o software ARTEMIS é utilizado para analisar os dados de absorção de raios X na região das oscilações de EXAFS. É possível obter ajustes aos dados experimentais utilizando uma estrutura inicial e com isso obter os parâmetros que fornecem um melhor ajuste aos dados.

A primeira etapa realizada com o software ATHENA [35] foi conferir se a amostra de referência, neste caso folhas de Cu, não possuíam deslocamentos da sua borda de absorção com a energia que se estava variando. Caso houvesse algum deslocamento na escala de energia poder-se-ia então calibrar os dados de todas as medidas, e desta forma, todos estariam com a mesma escala de energia em todas as medidas. Após este procedimento todos os dados foram alinhados assim, os dados estão prontos para se proceder com as análises necessárias.

4

Resultados e Discussões

No capítulo anterior foram descritas as metodologias experimentais e analíticas seguidas para que todos os resultados tenham sido obtidos segundo o mesmo procedimento. Neste capítulo então, apresentam-se os resultados obtidos e uma breve discussão sobre os significados físicos relacionados aos resultados.

4.1 Difração de raios X em monocristais para os compostos YbFe₂Zn₂₀ e YbFe₂Zn_{18.6}Cd_{1.4}

Os parâmetros da célula unitária foram determinados a partir da medida das intensidades e indexação de 120 reflexões independentes para o composto YbFe₂Zn₂₀. Através da indexação foi determinado que a célula unitária é cúbica e pertence ao grupo espacial $Fd\bar{3}m$ (227), o parâmetro de rede obtido foi a = 14.005(2)Å para a temperatura T=150K. Analogamente, para o composto YbFe₂Zn_{18.6}Cd_{1.4} foram medidas as intensidades e indexadas 113 reflexões independentes para se determinar os parâmetros da célula unitária. O grupo espacial determinado também foi o $Fd\bar{3}m$ (227) e o parâmetro de rede, na mesma temperatura T=150K, obtido foi a = 14.109(2)Å.

Os resultados obtidos referentes ao tipo de célula unitária adotada pela série de os compostos YbFe₂Zn_(20-x)Cd_x adotam ao se cristalizarem é comum a todos os compostos ternários da família YbT₂Zn₂₀ (T = Fe, Co, Ru, Rh, Os, Ir) [1]. Em todos a célula unitária é cúbica pertencente ao grupo espacial $Fd\bar{3}m$ (227). No composto YbFe₂Zn_(20-x)Cd_x ao se fazer a substituição química com a introdução dos átomos de Cd no lugar dos átomos de Zn, embora seja uma substituição isoeletrônica, é esperado que os átomos de Cd que são maiores, por possuírem mais elétrons que os átomos de Zn causem uma "pressão

química"negativa na rede cristalina este fato é observado no aumento do parâmetro de rede do composto.

Além das informações acerca da célula unitária adotada pelo composto como sistema cristalográfico, grupo espacial ao qual pertence, valor do parâmetro de rede, foi possível através do refinamento dos dados obtidos nas medidas experimentais da difração de raios X em monocristais determinar a estrutura cristalina completamente, ou seja, a posição ocupada por cada átomo na célula unitária. Os resultados mencionados são mostrados na seção que se segue.

4.2 Refinamento das estruturas cristalinas utilizando amostras monocristalinas dos compostos YbFe₂Zn₂₀ e YbFe₂Zn_{18.6}Cd_{1.4}

Como existe a possibilidade de um mesmo sítio cristalográfico estar ocupado por dois ou mais átomos de elementos químicos diferentes, o resultado do fator de ocupação atômico, f_{occ} , para cada sítio cristalográfico da estrutura também é um resultado que se obtém no refinamento da estrutura cristalina.

Mostra-se primeiramente, os resultados do refinamento da estrutura cristalina para o composto $YbFe_2Zn_{20}$ e logo após os resultados do refinamento da estrutura cristalina para o composto $YbFe_2Zn_{18.6}Cd_{1.4}$. A descrição da metodologia utilizada no procedimento de refinamento da estrutura cristalina utilizando dados de difração de raios X em monocristais com o software GSAS-II [34] foi feita na seção 3.2.3.

4.2.1 Composto YbFe₂Zn₂₀

Vale a pena fazer um destaque sobre a qualidade do refinamento, pois durante o procedimento há três resíduos os quais, no geral, de uma iteração do método para a próxima pode ocorrer uma diminuição em seu valor. Mas, por outro lado ao invés da curva calculada, a qual procura-se aproximar o máximo possível dos dados experimentais, pode ocorrer o contrário e a curva não se aproximar dos dados embora os resíduos estejam indicando uma melhora. Portanto ao realizar o refinamento da estrutura cristalina devese olhar os indicadores numéricos e também ser criterioso olhando com cautela os efeitos gráficos gerados pela nova iteração do método.

A célula unitária do composto $YbFe_2Zn_{20}$, é uma célula unitária cúbica complexa na qual possui 184 átomos. Destes, 8 são átomos de Yb, 16 são átomos de Fe e 160 átomos são do elemento químico Zn. Nesta estrutura cristalográfica há uma estrutura de gaiolas para os átomos que são formadas pelos átomos que são primeiros vizinhos, veja as Figs. 1.1, 1.2 e 4.1 [5]. Os resultados do refinamento da estrutura cristalina estão de acordo com a literatura [1, 5].

A determinação da estrutura do composto puro $YbFe_2Zn_{(20-x)}Cd_x$, x = 0.0, ou seja, em que nenhuma mudança no sistema tenha sido introduzida foi realizada para servir de referência, possibilitando assim a comparação entre os resultados obtidos através do refinamento da estrutura cristalina do composto em que os átomos de Cd estejam presentes observando-se semelhanças e diferenças entre ambos os resultados.

Os resultados obtidos com o refinamentos da estrutura cristalina para o composto YbFe₂Zn₂₀ mostrando as posições atômicas, o fator de ocupação atômico de cada sítio cristalográfico (f_{occ}) bem como os fatores de Debye-Waller que foram obtidos após o refinamento são mostrados nas tabelas 4.1 e 4.2, respectivamente.

Tabela 4.1: Posições de Wyckoff e coordenadas de cada átomo do composto YbFe₂Zn₂₀ resultado dos refinamentos realizados. Grupo espacial $Fd\bar{3}m$ (227) com parâmetro de rede a = 14.005(2) Å. Os resíduos obtidos ao final do refinamento estão mostrados na última linha desta tabela.

Átomo	Wyckoff	Х	У	Z	f_{occ}
Yb	8a	0.12500	0.12500	0.12500	1.00
Fe	16d	0.50000	0.50000	0.50000	1.00
Zn1	16c	0.00000	0.00000	0.00000	1.00
Zn2	48f	0.48904(3)	0.12500	0.12500	1.00
Zn3	96g	0.05913(2)	0.05913(2)	0.32550(3)	1.00
	$R_{wp} = 1.28\%,$	RF = 1.20%,	$RF^2 = 1.70\%,$	GoF = 1.72	

Tabela 4.2: Fatores de Debye-Waller para YbFe₂Zn₂₀.

Átomo	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Yb	0.0025(1)	0.0025(1)	0.0025(1)	0.0000	0.0000	0.0000
Fe	0.0021(2)	0.0021(2)	0.0021(2)	-0.0001(2)	-0.0001(2)	-0.0001(2)
Zn1	0.0082(2)	0.0082(2)	0.0082(2)	-0.0018(2)	-0.0018(2)	-0.0018(2)
Zn2	0.0038(2)	0.0039(2)	0.0039(2)	0.0000	0.0000	-0.0013(2)
Zn3	0.0065(1)	0.0065(1)	0.0044(2)	-0.0021(1)	-0.0003(1)	-0.0003(1)



Figura 4.1: Célula unitária do composto YbFe₂Zn₂₀ com parâmetro de rede a = 14.105(2) Å, pertencente ao grupo espacial $Fd\bar{3}m$ (227) obtida com o software VESTA [12]. As esferas pretas, cinza e brancas representam os átomos de Zn nos sítios 16c, 48f e 96g, respectivamente.

A princípio os átomos de Cd que substituem os átomos de Zn poderiam ocupar qualquer um dos três possíveis sítios cristalográficos que são ocupados pelos Zn, ou seja, os sítios 16c, 48f ou 96g e assim ter uma ocupação desordenada na estrutura cristalina do composto.

Entretanto é mostrado para o composto $LaRu_2Zn_{20}$ que os átomos de Zn que ocupam o sítio cristalográfico 16c exibem modos de vibrações e baixa energia (*Rattling*)[8, 9], indicando assim que esses íons de Zn estariam interagindo mais fracamente que os demais átomos, o que é atribuído a um maior espaço entre os demais átomos [5]. Os resultados obtidos no refinamento da estrutura cristalográfica mostram que os átomos de Zn são os que possuem o valor mais elevado do fator de Debye-Waller indicando assim que a amplitude de vibração destes átomos na rede cristalina são as maiores quando comparadas com os demais. Esse resultado mostra que os átomos de Zn que ocupam o sítio cristalográfico 16c, como concluído nos resultados já anteriormente mencionados, possuem mais espaço o que favorece a ocupação desde sítio específico pelos átomos de Cd, os quais são maiores que os átomos de Zn.

4.2.2 Composto YbFe₂Zn_{18.6}Cd_{1.4}

A estrutura cristalina do composto $YbFe_2Zn_{18.6}Cd_{1.4}$, a qual possui a maior quantidade de átomos de Cd introduzidos que foi possível de se obter, também pode ser determinada fazendo-se o refinamento da estrutura cristalina utilizando dados de difração de raios X em monocristais. Determinar a existência de um sítio cristalográfico preferencial que é ocupado pelos átomos de Cd que são introduzidos no composto, foi possível estudando os resultados dos refinamentos das estruturas cristalinas.

Os resultados do refinamento da estrutura cristalina realizados para o composto YbFe₂Zn_{18.6}Cd_{1.4}, como as posições atômicas dentro da célula unitária, o fator de ocupação atômico, f_{occ} , de cada sítio cristalográfico e os fatores de Debye-Waller são mostrados nas tabelas 4.3 e 4.4 respectivamente.

Observando os resultados aqui apresentados, nota-se que o sítio cristalográfico 16c tem 79 ± 8 % de suas posições ocupadas pelos átomos de Cd e 21 ± 8 % são ocupadas pelos átomos de Zn. Esses resultados mostram que há de fato um sítio cristalográfico (16c) que é preferencialmente ocupado pelos átomos de Cd que são introduzidos no composto.

 $YbFe_2Zn_{18.6}Cd_{1.4}$ é o composto cuja dopagem apresentou um limite máximo na quantidade de átomos de Cd que substituem os átomos de Zn no material [5, 6]. A confirmação da existência de um sítio cristalográfico preferencialmente ocupado pelo Cd reforça que o limite obtido na dopagem feita está relacionado à posição ocupada na estrutura do material (vide Fig.4.2).

Tabela 4.3: Posições de Wyckoff e coordenadas de cada átomo do composto YbFe₂Zn_{18.6}Cd_{1.4} resultantes do refinamento realizado. Grupo espacial $Fd\bar{3}m$ (227) com parâmetro e rede a = 14.109(2) Å. Os resíduos obtidos ao final do refinamento estão mostrados na última linha desta tabela.

Átomo	Wyckoff	Х	У	Z	f_{occ}
Yb	8a	0.12500	0.12500	0.12500	1.00
Fe	16d	0.50000	0.50000	0.50000	1.00
Zn1	16c	0.00000	0.00000	0.00000	0.21(8)
Cd	16c	0.00000	0.00000	0.00000	0.79(8)
Zn2	48f	0.48935(5)	0.12500	0.12500	1.00
Zn3	96g	0.05841(2)	0.05841(2)	0.32641(4)	1.00
	$R_{wp} = 2.23\%,$	RF = 2.05%,	$RF^2 = 3.24\%,$	GoF = 1.77	

Tabela 4.4: Fatores de Debye-Waller para YbFe₂Zn_{18.6}Cd_{1.4}.

Átomo	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Yb	0.0025(2)	0.0025(2)	0.0025(2)	0.00000	0.00000	0.0000
Fe	0.0032(3)	0.0032(3)	0.0032(3)	-0.0002(3)	-0.0002(3)	-0.0002(3)
Zn1	0.0075(3)	0.0075(3)	0.0075(3)	-0.0012(2)	-0.0012(2)	-0.0012(2)
Cd	0.0075(3)	0.0075(3)	0.0075(3)	-0.0012(2)	-0.0012(2)	-0.0012(2)
Zn2	0.0045(3)	0.0051(2)	0.0051(2)	0.0000	0.0000	-0.0013(3)
Zn3	0.0070(2)	0.0070(2)	0.0053(3)	-0.0001(2)	-0.0002(1)	-0.0002(2)



Figura 4.2: Visualização da estrutura do composto YbFe₂Zn_{18.6}Cd_{1.4} com os átomos de Cd. As esferas, parcialmente pretas e verdes, as cinza e as brancas representam os átomos de Zn e Cd no sítio 16c, a apenas os átomos de Zn nos sítios 48f e 96g, respectivamente [12].

4.3 Refinamento de estruturas cristalinas utilizando dados de difração de raios X em amostras policristalinas em função da temperatura

A difração de raios X em amostras policristalinas e o refinamento Rietveld da estrutura cristalina a partir destes dados, utilizando o software GSAS-II [34], possibilitou investigar se há alteração no tipo de estrutura do material em função da temperatura para as diferentes concentrações atômicas de Cd nos compostos. Vale a pena chamar a atenção nesta seção é que não se pretende determinar completamente a estrutura cristalina, o que se deseja investigar é se ocorre mudança no tipo de célula unitária do composto.

Em trabalhos recentes sobre materiais pertencentes à mesma família RT_2Zn_{20} (R = terra-rara e T = Metal de Transição) [8, 9] os resultados já publicados mostraram, que dentre os materiais estudados, os quais todos também adotam a estrutura cúbica do tipo-CeCr₂Al₂₀ que pertencem ao grupo espacial $Fd\bar{3}m$ (227), entretanto, em certos tipos de composições químicas uma transição de fase cristalográfica é observada, ou seja, em determinada temperatura existe uma mudança no tipo da célula unitária. Nos compostos LaRu₂Zn₂₀, LaIr₂Zn₂₀ e PrRu₂Zn₂₀ é observado uma transição de fase cristalográfica em 150, 200 e 138K respectivamente e, por outro lado para o composto PrIr₂Zn₂₀ não se observa uma transição da fase como nos demais compostos [8, 9]. Como em alguns materiais observa-se que há uma mudança de fase cristalográfica e para outros, que pertencem a mesma família, essa transição de fase cristalográfica não se apresenta esse foi o motivo que inspirou a realização das medidas de raios X em amostras policristalinas em função da temperatura. Com isso, os resultados possibilitam investigar se há alterações na fase estrutural na série dos compostos YbFe₂Zn_(20-x)Cd_x (x = 0.0, 1.0, 1.3 e 1.4) em função da temperatura(vide Fig.4.3).

Através dos padrões de difração de raios X em amostras policristalinas dos compostos YbFe₂Zn_(20-x)Cd_x (x = 0.0, 1.0, 1.3 e 1.4) pode-se observar que não há transição de fase cristalográfica dentro do intervalo de temperatura que foi considerado, de 35K a 300K, para se fazer as medidas de difração de raios X nas amostras. Em todas as medidas realizadas os índices de Miller (hkl) dos picos de difração que estão presentes não se alteram e correspondem as reflexões permitidas para o grupo espacial $Fd\bar{3}m$ (227) , ou seja, mesmo com a mudança de temperatura o tipo de célula unitária não se altera e continua sendo cúbica do tipo - CeCr₂Al₂₀. O parâmetro de rede para três diferentes temperaturas medidas nas quatro amostras dos compostos YbFe₂Zn₂₀, YbFe₂Zn₁₉Cd, YbFe₂Zn_{18.7}Cd_{1.3} e YbFe₂Zn_{18.6}Cd_{1.4}. Um exemplo do refinamento Rietveld realizado para se determinar os parâmetros de rede é mostrado na Fig. 4.4.



Figura 4.3: Comparação entre os padrões de difração de raios X para amostras policristalinas do composto $YbFe_2Zn_{19}Cd$ em função da temperatura mostrando que não há evidências de transição de fase estrutural. Os índices hkl de cada pico são mostrados sobre os mesmos onde os representados na cor azul são referentes ao composto $YbFe_2Zn_{19}Cd$ e o representado na cor rosa refere-se ao nitreto de boro.



Figura 4.4: Resultado do refinamento Rietveld realizado para o composto $YbFe_2Zn_{19}Cd$ em temperatura ambiente. Os dados experimentais são representados pelo ponto pretos e o ajuste aos dados é representado pela curva vermelha mostrada após o refinamento.

Os resultados dos parâmetros de rede obtidos fazendo-se as medidas de difração de raios X em três temperaturas diferentes para as quatro amostras com diferentes concentrações de Cd evidenciam que, devido ao Cd ser um átomo maior que os átomos de Zn, para uma mesma temperatura os compostos que possuem maior quantidade de Cd também possuem um maior parâmetro de rede como pode ser observado na tabela 4.5.

Tabela 4.5: Valores dos parâmetros de rede *a* da célula unitária pertencente ao grupo espacial $Fd\bar{3}m$ (227) para os compostos YbFe₂Zn_(20-x)Cd_x (x = 0.0, 1.0, 1.3 e 1.4) em função da temperatura.

Temperatura	$\mathbf{x} = 0.0$	x = 1.0	x = 1.3	x = 1.4
300K 150K 35K	14.039(2) Å 14.005(2) Å 13.995(2) Å	14.115(2) Å 14.094(1) Å 14.073(2) Å	14.118(2) Å 14.106(2) Å 14.081(2) Å	14.124(2) Å 14.019(2) Å 14.083(2) Å
	· · · ·		()	

4.4 Espectroscopia de absorção de raios X próxima à borda L_{III} dos íons de Yb

Os resultados das medidas de espectroscopia de absorção de raios X próxima à borda L_{III} do Yb são apresentados e discutidos nesta seção. Tais resultados possibilitam

determinar o estado de valência, a temperatura ambiente, dos íons de Yb nos série de compostos $YbFe_2Zn_{(20-x)}Cd_x$ em função da concentração x, de Cd (x = 0.0, 1.0, 1.3 e 1.4). Analogamente, a determinação dos estados de valência dos íons de Yb também pôde ser realizada a partir de medidas de XANES nos compostos $YbFe_2Zn_{20}$ e $YbFe_2Zn_{18.6}Cd_{1.4}$ em função da temperatura.

4.4.1 Espectroscopia de absorção de raios X próxima à borda L_{III} do Yb em função da concentração x, de Cd no composto $YbFe_2Zn_{(20-x)}Cd_x$, (x = 0.0, 1.0, 1.3 e 1.4) a temperatura ambiente

As medidas de XANES próxima a borda L_{III} dos íons de Yb em função da concentração x, de Cd (x = 0.0, 1.0, 1.3 e 1.4) na série de compostos YbFe₂Zn_(20-x)Cd_x são mostradas na Fig. 4.5. Para que seja possível se comparar as diferentes medidas de XANES nos compostos, os coeficientes de absorção de raios X, $\mu(E)$ foram normalizados.



Figura 4.5: Comparação entre as medidas de XANES na borda L_{III} do Yb para a série de compostos YbFe₂Zn_(20-x)Cd_x em função da concentração x,(x = 0.0, 1.0, 1.3 e 1.4), de Cd.

A borda de absorção de raios X próxima à borda L_{III} dos átomos de Yb possui uma energia bem definida, sendo esta energia $E_0 = 8944 \text{eV}$ [36]. Assim, como os átomos de Yb no estado neutro para os íons com valência Yb²⁺ e Yb³⁺ também possuem energias de absorção definidas, na região de 8940 e na região de 8946 eV, respectivamente, sendo possível fazer distinção entre os diferentes estados eletrônicos pela presença ou ausência de picos de absorção de raios X nas respectivas energias. As curvas dos coeficientes de absorção de raios X, $\mu(E)$, normalizados para as quatros amostras, em função da energia dos fótons de raios X incidentes em (eV), mostram um evidente pico para os coeficientes de absorção em uma região com energia um pouco acima de 8946eV, esse pico de absorção está presente em todas as quatro amostras medidas (vide Fig.4.5). A presença deste pico indica que os íons de Yb nos compostos YbFe₂Zn_(20-x)Cd_x, (x = 0.0, 1.0, 1.3 e 1.4) estão no estado de valência próximos à Yb³⁺. Porém, uma boa observação das curvas percebe-se que há um achatamento bem sutil na região de energia pouco abaixo de 8940eV, mas nada pode-se afirmar sobre a presença de íons de Yb que estejam no estado de valência Yb²⁺ até realizar o ajuste aos dados de XANES e verificar o resultado da curva que melhor represente os dados obtidos.

Então, utilizando o software ATHENA [35], foi realizado o ajuste aos dados das medidas de espectroscopia de absorção de raios X, vide Figs. 4.6 e 4.7, em que são mostrados os ajustes referentes a cada diferente concentração x de Cd. Esse mesmos resultados são mostrados na Fig.4.8 simultaneamente, onde pode-se observar que não há mudança nas energias relacionadas aos picos de absorção. A curva vermelha é a curva obtida que melhor se ajustou ao conjunto de dados experimentais, os quais estão representados pelos círculos pretos abertos. A curva vermelha é o resultado da soma de uma gaussiana com centro em 8942eV, com duas pseudo-voigt com centros em 8946eV e 8951eV, respectivamente e uma função arctan que representa o salto da borda de absorção. A curva gaussiana centrada na energia 8942eV representa os íons de Yb²⁺, a pseudo-voigt cujo centro está na energia de 8946eV representa os íons Yb³⁺ e a pseudo-voigt com centro na energia 8951eV é atribuído a efeitos do campo elétrico cristalino [11].

Utilizando os resultados obtidos através do ajuste ao conjunto de dados experimentais, foi possível calcular a valência efetiva (v_{eff}) dos íons de Yb para as diferentes concentrações dos átomos de Cd nos composto YbFe₂Zn_(20-x)Cd_x. O cálculo da valência efetiva dos íons de Yb foi feito utilizando a equação que se segue [37].

$$v_{eff} = 2 + \frac{I_{+3}}{(I_{+2} + I_{+3})} \tag{4.1}$$

onde I_{3+} e I_{2+} são as alturas dos picos com centros nas energias de absorção correspondentes aos íons de Yb³⁺ e Yb²⁺, respectivamente. Os correspondentes valores de I_{3+}, I_{2+} e dos resultados obtidos para as v_{eff} são mostrados na tabela 4.6.



Figura 4.6: Detalhes do ajuste aos dados de absorção de raios X próximo à borda L_{III} do Yb no composto YbFe₂Zn₂₀ em na figura (a) e para o composto YbFe₂Zn₁₉Cd na figura (b). Em ambas as figuras os círculos pretos representam as medidas de absorção obtidas, a curva vermelha representa o resultado do ajuste. Em verde temos uma função gaussiana centrada em 8942eV, em amarelo uma função pseudo-voigt com centro em 8946eV e em azul uma pseudo-voigt centrada em 8951eV, essas energias estão relacionadas aos picos de absorção de raios X dos íons Yb²⁺, Yb³⁺ e a efeitos referentes ao campo elétrico cristalino (CEF), respectivamente. O salto devido a borda de absorção é representado por uma função arctan mostrada em rosa na figura.



Figura 4.7: Detalhes do ajuste aos dados de absorção de raios X próximo à borda L_{III} do Yb no composto YbFe₂Zn_{18.7}Cd_{1.3} em na figura (a) e para o composto YbFe₂Zn_{18.6}Cd_{1.4} na figura (b). Em ambas as figuras os círculos pretos representam as medidas de absorção obtidas, a curva vermelha representa o resultado do ajuste. Em verde temos uma função gaussiana centrada em 8942eV, em amarelo uma função pseudo-voigt com centro em 8946eV e em azul uma pseudo-voigt centrada em 8951eV, essas energias estão relacionadas aos picos de absorção de raios X dos íons Yb²⁺, Yb³⁺ e a efeitos referentes ao campo elétrico cristalino (CEF), respectivamente. O salto devido a borda de absorção é representado por uma função arctan mostrada em rosa na figura.



Figura 4.8: Espectro de absorção de raios X próximo à borda L_{III} do Yb para o composto YbFe₂Zn_(20-x)Cd_x (x = 0.0, 1.0, 1.3, 1.4), em função da concentração x de Cd medidos em temperatura ambiente. Os dados experimentais são representados pelos círculos pretos, a curva vermelha representa o resultado do ajuste aos dados experimentais e as curvas amarela, verde e azul representam os picos de absorção do Yb³⁺, Yb²⁺ e efeitos do campo cristalino, respectivamente.

Tabela 4.6: Tabela com o resultado das valências efetivas (v_{eff}) calculadas para cada diferente concentração de Cd no composto YbFe₂Zn_(20-x)Cd_x, (x = 0.0, 1.0, 1.3 e 1.4).

	x = 0.0	x = 1.0	x = 1.3	x = 1.4
I_{+3} I_{+2}	11.99 ± 0.06	13.90 ± 0.04	13.27 ± 0.04	12.42 ± 0.04
	2.40 ±0.02	2.55 ± 0.03	2.53 ± 0.04	2.71 ± 0.03
	2.83± 0.04	2.85 ± 0.03	2.84 ± 0.04	2.82 ± 0.04

Baseados nos resultados mostrados na tabela 4.6 pode-se notar que, dentro dos limites experimentais que foram utilizados para obter-se as medidas, não se pode afirmar que há mudança no estado de valência para os íons de Yb em função da concentração dos átomos de Cd, e que o Yb possui uma valência mista, ou seja, Yb^{+2.83}.

4.4.2 Espectroscopia de absorção de raios X próxima à borda L_{III} do Yb em função da temperatura para os compostos $YbFe_2Zn_{19}Cd$ e $YbFe_2Zn_{18.6}Cd_{1.4}$

Outro parâmetro que poderia causar uma mudança no estado de valência dos íons de Yb presentes nos compostos é a temperatura. Para investigar a possibilidade de haver mudança nos estados de valência devido a temperatura, medidas de absorção de raios X próxima à borda L_{III} do Yb foram feitas em diferentes temperaturas para os compostos que não possuem átomos de Cd em sua composição e com a maior quantidade de átomos de Cd que se obteve, ou seja, nos compostos YbFe₂Zn₂₀ e YbFe₂Zn_{18.6}Cd_{1.4}. A menor temperatura a qual se pode atingir para se fazer as medidas foi de 6K.

Analogamente aos resultados obtidos nas medidas de absorção de raios X para as diversas concentrações de Cd no composto em temperatura ambiente, os resultados das medidas de absorção de raios X em que a temperatura foi o parâmetro variado mostram que, dentro dos limites experimentais, não há mudanças no estado de valência do íons de Yb. As Fig. 4.9 e 4.13 uma comparação mostram os dados obtidos nas diferentes temperaturas em que as medidas foram obtidas para os compostos YbFe₂Zn₂₀ e YbFe₂Zn_{18.6}Cd_{1.4} e os resultados dos ajustes respectivamente.


Figura 4.9: Comparação entre as medidas de XANES na borda L_{III} do Yb para o composto YbFe₂Zn₂₀ em função da temperatura.



Figura 4.10: Detalhes do ajuste aos dados de absorção de raios X próximo à borda L_{III} do Yb no composto YbFe₂Zn₂₀ em diferentes temperaturas, sendo T = 6K em (a) e T = 75K em (b). Em ambas as figuras os círculos pretos representam as medidas de absorção obtidas, a curva vermelha representa o resultado do ajuste. Em verde temos uma função gaussiana centrada em 8942eV, em amarelo uma função pseudo-voigt com centro em 8946eV e em azul uma pseudo-voigt centrada em 8951eV, essas energias estão relacionadas aos picos de absorção de raios X dos íons Yb²⁺, Yb³⁺ e a efeitos referentes ao campo elétrico cristalino (CEF), respectivamente. O salto devido a borda de absorção é representado por uma função arctan mostrada em rosa na figura.



Figura 4.11: Detalhes do ajuste aos dados de absorção de raios X próximo à borda L_{III} do Yb no composto YbFe₂Zn₂₀ em diferentes temperaturas, sendo T = 150K em (a) e T = 225K em (b). Em ambas as figuras os círculos pretos representam as medidas de absorção obtidas, a curva vermelha representa o resultado do ajuste. Em verde temos uma função gaussiana centrada em 8942eV, em amarelo uma função pseudo-voigt com centro em 8946eV e em azul uma pseudo-voigt centrada em 8951eV, essas energias estão relacionadas aos picos de absorção de raios X dos íons Yb²⁺, Yb³⁺ e a efeitos referentes ao campo elétrico cristalino (CEF), respectivamente. O salto devido a borda de absorção é representado por uma função arctan mostrada em rosa na figura.

Os resultados obtidos no ajuste da curva teórica aos dados de XANES obtidos para as medidas realizadas no composto $YbFe_2Zn_{20}$ de cada temperatura separadamente são mostrados nas Figs.4.10 e 4.11 através das medidas experimentais de absorção de raios X, uma comparação entre todos os ajustes feitos é mostrada na Fig. 4.12, mostra que, a curva teórica que melhor se ajusta ao dados experimentais é composta por uma gaussiana com centro na energia de 8942eV o que corresponde a energia de absorção de íons de Yb^{2+} , por duas pseudo-voigt centradas em 8946eV sendo correspondente a energia de absorção dos íons de Yb^{3+} e uma centrada em 8951eV a qual se é atribuída a efeitos devidos ao campo elétrico cristalino (CEF) [11].

As valências efetivas das medidas feitas para as diferentes temperaturas e em ambos compostos foram calculadas analogamente a valência efetiva devido a quantidade da átomos de Cd introduzidos nos compostos. Os cálculos realizados utilizaram a eq. 4.1 e os resultados obtidos estão dispostos nas tabelas 4.7 e 4.8 respectivamente.



Figura 4.12: Espectro de absorção de raios X próximo à borda L_{III} do Yb para o composto YbFe₂Zn₂₀ em função da temperatura. Os dados experimentais são representados pelos círculos pretos, a curva vermelha representa o resultado do fit aos dados experimentais e as curvas amarela, verde e azul representam os picos de absorção do Yb³⁺, Yb²⁺ e efeitos do campo cristalino, respectivamente.



Figura 4.13: Comparação entre as medidas de XANES na borda L_{III} do Yb para o composto YbFe₂Zn_{18.6}Cd_{1.4} em função da temperatura.



Figura 4.14: Detalhes do ajuste aos dados de absorção de raios X próximo à borda L_{III} do Yb no composto YbFe₂Zn_{18.6}Cd_{1.4} em diferentes temperaturas, sendo T = 6K em (a) e T = 75K em (b). Em ambas as figuras os círculos pretos representam as medidas de absorção obtidas, a curva vermelha representa o resultado do ajuste. Em verde temos uma função gaussiana centrada em 8942eV, em amarelo uma função pseudo-voigt com centro em 8946eV e em azul uma pseudo-voigt centrada em 8951eV, essas energias estão relacionadas aos picos de absorção de raios X dos íons Yb²⁺, Yb³⁺ e a efeitos referentes ao campo elétrico cristalino (CEF), respectivamente. O salto devido a borda de absorção é representado por uma função arctan mostrada em rosa na figura.



Figura 4.15: Detalhes do ajuste aos dados de absorção de raios X próximo à borda L_{III} do Yb no composto YbFe₂Zn_{18.6}Cd_{1.4} em diferentes temperaturas, sendo T = 150K em (a) e T = 225K em (b). Em ambas as figuras os círculos pretos representam as medidas de absorção obtidas, a curva vermelha representa o resultado do ajuste. Em verde temos uma função gaussiana centrada em 8942eV, em amarelo uma função pseudo-voigt com centro em 8946eV e em azul uma pseudo-voigt centrada em 8951eV, essas energias estão relacionadas aos picos de absorção de raios X dos íons Yb²⁺, Yb³⁺ e a efeitos referentes ao campo elétrico cristalino (CEF), respectivamente. O salto devido a borda de absorção é representado por uma função arctan mostrada em rosa na figura.

Os resultados obtidos no ajuste da curva teórica aos dados de XANES obtidos para as medidas realizadas no composto YbFe₂Zn_{18.6}Cd_{1.4} de cada temperatura separadamente são mostrados nas Figs.4.14 e 4.15 através das medidas experimentais de absorção de raios X, uma comparação entre todos os ajustes feitos é mostrada na Fig. 4.16, mostra que, a curva teórica que melhor se ajusta ao dados experimentais é composta por uma gaussiana com centro na energia de 8942eV o que corresponde a energia de absorção de íons de Yb²⁺, por duas pseudo-voigt centradas em 8946eV sendo correspondente a energia de absorção dos íons de Yb³⁺ e uma centrada em 8951eV a qual se é atribuída a efeitos devidos ao campo elétrico cristalino (CEF) [11].



Figura 4.16: Espectro de absorção de raios X próximo à borda L_{III} do Yb para o composto YbFe₂Zn_{18.6}Cd_{1.4} em função da temperatura. Os dados experimentais são representados pelos círculos pretos, a curva vermelha representa o resultado do fit aos dados experimentais e as curvas amarela, verde e azul representam os picos de absorção do Yb³⁺, Yb²⁺ e efeitos do campo cristalino, respectivamente.

Tabela 4.7: Tabela com o resultado das valências efe
tivas (v_{eff}) calculadas para cada diferente temperatura medida no compos
to YbFe₂Zn₂₀.

	T = 293K	T = 225K	T = 150K	T = 75K	T = 6K
I_{+3} I_{+2}	11.99 ± 0.06	13.52 ± 0.04	13.09 ± 0.05	13.80 ± 0.05	13.05 ± 0.06
	2.40 ± 0.02	2.14 ± 0.03	2.34 ± 0.04	2.20 ± 0.05	2.59 ± 0.04
	2.83 ± 0.04	2.86 ± 0.04	2.85 ± 0.04	2.86 ± 0.05	2.83 ± 0.04

Os resultados mostram que dentro das limitações experimentais utilizadas para se obter as medidas, não há mudança no estado de valência em função da temperatura para os compostos $YbFe_2Zn_{20} e YbFe_2Zn_{18.6}Cd_{1.4} e em ambos os resultados a valência efetiva é <math>Yb^{2.85+}$ permanecendo muito próximo as estado de valência Yb^{3+} .

Tabela 4.8: Tabela com o resultado das valências efe
tivas (v_{eff}) calculadas para cada diferente temperatura medida no compos
to YbFe_2Zn_{18.6}Cd_{1.4}.

	T = 293K	T = 225K	T = 150K	T = 75K	T = 6K
I_{+3} I_{+2}	12.45 ± 0.04 2.71 ± 0.03	12.97 ± 0.05 2.37 ± 0.05	12.93 ± 0.04 2.35 ± 0.05	12.52 ± 0.05 2.62 ± 0.05	12.55 ± 0.03 2.95 ± 0.04
v_{eff}	2.82 ± 0.05	2.85 ± 0.04	2.85 ± 0.04	2.83 ± 0.05	2.81 ± 0.04

5

Conclusão e Perspectivas

Os resultados dos refinamentos das estruturas cristalinas utilizando dados de difração de raios X em monocristais mostram que os átomos de Cd, quando são introduzidos nos compostos até atingirem o limite da dopagem máxima obtida, ocupam unicamente o sítio cristalográfico 16*c*. Conclui-se que, devido a esta ocupação sistemática de apenas um sítio cristalográfico originalmente ocupado pelo Zn, a máxima concentração de Cd tem como um fator limitante o número de átomos de Zn por célula unitária neste sítio específico no composto puro, que corresponde a 10 % do total de íons de Zn.

Neste trabalho também foram investigadas, através de difração de raios X em amostras policristalinas da série $YbFe_2Zn_{(20-x)}Cd_x$ possíveis transições de fases cristalográficas em função da temperatura. A análise dos resultados obtidos permite concluir que para esses compostos não há transição de fase cristalográfica dentro do intervalo de temperatura sondado (35 - 300 K).

Os experimentos de espectroscopia de absorção de raios X próximos à borda de absorção L_{III} , realizados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, permitem concluir que para todas as concentrações de Cd que foram medidas não houve mudanças nos estados de valência dos íons de Yb presentes no composto dentro do erro experimental, que se manteve próxima a 3+. Desta forma, a pressão química negativa, representada pela adição de um átomo maior (Cd) no sítio de Zn, não foi suficiente para deslocar a valência do Yb para um estado próximo ao Yb⁺². Concluímos então, considerando as nossas limitações experimentais, que não há mudança significativa no estado de valência para os íons de Yb em função da concentração de Cd ou em função da temperatura.

Como perspectiva futura para este estudo, pode-se investigar a mudança na estrutura eletrônica do composto $YbFe_2Zn_{20}$ quando o sítio 16c do Zn é substituído por íons de Cd, através de cálculos de teoria do funcional de densidade (DFT), utilizando

como dado de entrada a estrutura cristalina resolvida nessa dissertação. Desta forma, poderá se ganhar ainda mais informações sobre a influência da substituição de Cd na estrutura eletrônica destes materiais. Também poderá se verificar se a mudança calculada na valência do Yb com a substituição de Cd estaria dentro da barra de erro de nosso estudo de absorção de raios X, que apontou uma valência média do Yb relativamente estável entre $+2.82 \pm 0.04$ para x=1.4 e $+2.85 \pm 0.03$ para x=1.0. Também como perspectiva futura, pode-se investigar experimentalmente e teoricamente os efeitos de uma pressão física positiva na valência do Yb no composto puro YbFe₂Zn₂₀.

BIBLIOGRAFIA

- Torikachvili, M. S. *et al.* Six closely YbT₂Zn₂₀ (T = Fe, Co, Ru, Rh, Os, Ir) heavy fermion compounds with large local moment degenaracy. *PNAS* **104**, 24, 9960–9963 (2007).
- 2. Kim, S., Torikachvili, M., Bud'ko, S. & Canfield, P. Search for pressure-induced quantum criticality in YbFe₂Zn₂₀. *Phys. Rev. B* 88, 045116 (2013).
- 3. Adriano, C. Efeitos da substituição química nos diagramas e fases os férmions pesados $\text{Ce}_2\text{MIn}_8(M = Rh \ e \ Ir)$ Tese de Doutorado (Instituto de Física "Gleb Wataghin-Universidade Estadual de Campinas, 2009).
- 4. Stewart, G. Heavy-fermions systems. Rev. Mod. Phys. 56 (1984).
- Cabrera-Baez, M., Ribeiro, R. A. & Avila, M. A. Tuning the electronic hybridization in the heavy fermion cage compound YbFe₂Zn₁₉Cdwith Cd-doping. J. Phys.: Cond. Matt. 28, 375601 (2016).
- Cabrera-Baez, M. Fundamental Electronic and Magnetic in cage compounds RT₂Zn₂₀. Tese de Doutorado (Universidade Federal do ABC, 2017).
- Nasch, T., Jeitschko, W. & Rodewald, U. C. Ternary Rare Earth Transition Metal Zinc Compounds RT₂Zn₂₀ with T = Fe, Ru, Co, Rh, and Ni. Z. Naturforsch 52 b, 1023–1030 (1997).
- 8. Wakiya, K. *et al.* Low-Energy Optical Phonon Modes in the Caged Compounds LaRu₂Zn₂₀. *arXiv:1410.7916 [cond-mat.str-el]* (2014).
- Wakiya, K. et al. Interplay between low-energy optical phonon modes and structural transition in PrT₂Zn₂₀ (T = Ru and Ir). J. Phys.: Conf. Series. 592 doi:10.1088/ 1742-6596/592/1/012024 (2015).

- Krypyakevich, P. I. & Zarechnyuk, O. S. Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR, Ser. A, 364–367 (1968).
- 11. Felner, I. *et al.* Ytterbium valence phase transition in $Yb_xIn_{1-x}Cu_2$. *Phys. Rev. B* **35**, 13 (1987).
- 12. Momma, K. & Izumi, F. VESTA 3 for trhee-dimensional visuzlization crystal, volumetrin and morphology data. *I, Apll. Crystallogr.* 1272–1276 (2011).
- Coleman, P. Introduction to Many Body Physics (University Press, Cambridge, 2015).
- Reis, R. D. Efeito da hibridização (4f,5f)/(5d,6d) no magnetismo de compostos itermetálicos Tese de Doutorado (Instituto de Física "Gleb Wataghin- Universidade Estadual de Campinas, 2015).
- Freeman, A. J. & Watson, R. E. Theoritical Investigation of Some Magnetic and Spectroscopic Properties of Rare-Earth Ions. *Phys. Rev.* 127, 6, 2060 (1962).
- Kittel, C. Introduction to Solid State Physics 8^a (John Wiley e Sons Inc., New Yor, 2004).
- 17. Ashcroft, N. W & Mermin, N. D. *Solid State Phycis* (Thomson Learning Inc., United States of American, 1976).
- Phillips, P. Advanced Solid State Physics ISBN: 0-8133-4015-2 (HC) 0-8133-1014-4(Pbk. (Westiew Press, United States of America, 2003).
- Blundell, S. Magnetism in Condensed Matter 33–34. ISBN: 9780198505921 (Oxford University Press, New York, 2001).
- 20. Hewson, A. *The Kondo Problem to Heavy Fermions* (Cambridge University Press, United Kingdom, 1993).
- Cullity, B. & Stock, S. *Elements of X-Ray diffraction 3rded*. ISBN: 978-1+292-04054-7 (PearsonHall, New York, 2013).
- Als-Nielsen, J. & McMorrow, D. *Elements of Modern X-ray Physics* 2nd. ed. ISBN: 978–1-119-99731-3 (John Wiley e Sons, Ldt, United Kingdom, 2011).
- Willmott, P. An Introduction to Shyncrotron Radiation; Techniques and Applications edition. ISBN: ePDF: 978-0-470-74579-3. doi:10.1002/9781119970958 (Jhon Wiley e Sons, Ltd, United Kingdon, 2011).
- 24. Tasca, K. L. Estudo da dinâmica de sistemas da matéria condensada por difração de raios-x resolvida no tempo Tese de Doutoramento (Universidade Estadual de Campinas, 2017).
- Hippert, F., Geissler E. ad Hodeau, J. L., Lelièvre-Berna, E. & Regnard, J. R. Neutron and X-ray Spectroscopy ISBN: 1-4020-337 (Springer, 2006).

- 26. Mardegan, J. R. L. Estudos dos compostos intermetálicos com gaiolas investigados por espectroscopia e difração de raios-x Tese de Doutorado (Instituto de Física "Gleb Wataghin- Universidade Estadual de Campinas, 2014).
- Synchrotron Radiation. Basics. Methods and Applications ed. por Mobilio, S. Ed. por Boscherini, F. Ed. por Meneghini, C. ISBN: 978-3-642-55315-8. doi:10.1007/978-3-642-55315-8 (Springer Heidelberg, New York, 2015).
- International Tables for Crystallography (ed. 1st. online ed.) ISBN: 978-1-4020-4969 9. doi:10.1107/97809553602060000001 (Chester:International Union of Crystallography, 2006).
- Ibach, H. & Lüth, H. Solid-State Physics. An Introduction to Principles of Material Science 2nd edition. ISBN: 978-3-642-88199-2. doi:10.1007/978-3-642-88199-2 (Springer, 1996).
- Giacovazzo, C. t. Fundamentals of Crystallography (ed. Giacovazzo, C.) ISBN: 0 19 855578 4 (Oxford University Press Inc., New York, 1992).
- Ladd, M. & Palme, R. Structure Determination by X-ray Crystallography 4th ed. ISBN: 978-0-306-47454-5. doi:10.1007/978-1-4615-0101-5 (2003).
- Massa, W. Crystal Structure Determination 2nd. Trad. por Gould, R. O. ISBN: 987-3-642-05841-7. doi:10.1007/978-3-662-06431-3 (Springer, 2004).
- BRUKER. APEX2, SAINT and SADABS Madison, Wisconsin, USA: Bruker AXS Inc., 2010.
- 34. Toby, B. H. & Von Dreele, R. B. GSAS-II: the genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package. *J. of App. Cryst.* **46**, 544–549 (2013).
- Ravel, B. & Newville, M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. J. of Sych. Rad. 12, 537–541 (2005).
- Kirz, J. e. X-ray data booklet Second Edition (ed. Vaughan, D.) (Lawrence Berkeley Laboratory, University of California, Baerkeley, California 94720). April 1986.
- 37. Sato, H. *et al.* Pressure-induced valence change of YbNiGe₃ investigated by resonant x-ray emission spectroscopy at the Yb L_{III} edge. *Phys. Rev. B* **89**, 045112 (2014).