



JOSÉ RENATO LINARES MARDEGAN

ESTUDOS DE COMPOSTOS INTERMETÁLICOS COM GAIOLAS
INVESTIGADOS POR ESPECTROSCOPIA E DIFRAÇÃO DE
RAIOS-X

Campinas
2014



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”

JOSÉ RENATO LINARES MARDEGAN

ESTUDOS DE COMPOSTOS INTERMETÁLICOS COM GAIOLAS
INVESTIGADOS POR ESPECTROSCOPIA E DIFRAÇÃO DE
RAIOS-X

Tese apresentada ao Instituto de Física
“Gleb Wataghin” da Universidade Estadual
de Campinas como parte dos requisitos exi-
gidos para a obtenção do título de Doutor em
Ciências.

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

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VER-
SÃO FINAL DA TESE DE DOUTORADO
DEFENDIDA PELO ALUNO JOSÉ RENATO
LINARES MARDEGAN, E ORIENTADA
PELO PROF. DR. CARLOS MANUEL GILES
ANTUNEZ DE MAYOLO.

A handwritten signature in blue ink that reads "Carlos Giles". The signature is written in a cursive style and is positioned above a horizontal line.

Campinas
2014

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

M334e Mardegan, José Renato Linares, 1984-
Estudos de compostos intermetálicos com gaiolas investigados por espectroscopia e difração de raios-X / José Renato Linares Mardegan. – Campinas, SP : [s.n.], 2014.

Orientador: Carlos Manuel Giles Antunez de Mayolo.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física Gleb Wataghin.

1. Raios X - Difração. 2. Absorção de raios X. 3. Compostos intermetálicos. 4. Magnetismo. 5. Neutrons - Difração. I. Antunez de Mayolo, Carlos Manuel Giles, 1964-. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física Gleb Wataghin. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Studies of intermetallic compounds with cages investigated by spectroscopy and X-rays diffraction

Palavras-chave em inglês:

X-rays - Diffraction

X-rays absorption

Intermetallic compounds

Magnetism

Neutrons - Diffraction

Área de concentração: Física

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora:

Carlos Manuel Giles Antunez de Mayolo [Orientador]

Marcos de Abreu Avila

Luis Ghivelder

Iakov Veniaminovitch Kopelevitch

Marcelo Knobel

Data de defesa: 26-03-2014

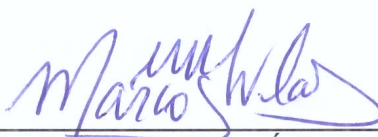
Programa de Pós-Graduação: Física

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **JOSÉ RENATO LINARES MARDEGAN – RA 024143** APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 26 / 03 / 2014.

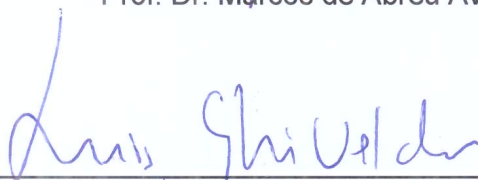
COMISSÃO JULGADORA:



Prof. Dr. Carlos Manuel Giles Antunez de Mayolo
Orientador do Candidato - DFMC/IFGW/UNICAMP



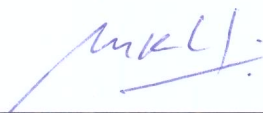
Prof. Dr. Marcos de Abreu Ávila – UFABC/SP



Prof. Dr. Luis Ghivelder – IF/UFRJ



Prof. Dr. Iakov Veniaminovitch Kopelevitch – DFA/IFGW/UNICAMP



Prof. Dr. Marcelo Knobel – DFMC/IFGW/UNICAMP

Resumo

Nesta tese foram investigados as propriedades eletrônicas e magnéticas de diversos compostos que apresentam suas estruturas formadas por gaiolas na qual estas apresentam átomos hóspedes no seu interior. Os compostos estudados foram o clatrato tipo-I $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$, o composto fase cúbica de Remeika $\text{Eu}_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$ e por fim os compostos de $\text{GdT}_2\text{Zn}_{20}$ com $T = \text{Fe}$ e Co . As propriedades destes materiais foram investigadas através do uso de medidas macroscópicas como resistividade elétrica, susceptibilidade magnética e também por medidas microscópicas como técnicas de absorção e espalhamento de raios-X e difração de nêutrons.

O clatrato $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$, formado por dois tipos de gaiolas (X_{20} - dodecaedra e X_{24} - tetrakaidecaedra), foi principalmente investigado por difração e absorção de raios-X. Essas técnicas foram conciliadas com a aplicação de altas pressões na qual observou-se uma transição de fase irreversível cristalina-amorfa ao redor de $P_a = 18$ GPa. Concomitantemente à mudança estrutural, observou-se também através do dicroísmo circular magnético um colapso do ordenamento ferromagnético (FM) sob pressão. A diminuição do sinal magnético em altas pressões pode ser explicado por um estado paramagnético ou de “spin glass”, já que o íon de Eu permanece com valência 2+. Essa transição de fase estrutural foi vinculada a uma instabilidade mecânica das gaiolas devido à anisotropia criada pelo o íon hóspede de Eu que está deslocado cerca de 0.44 Å do centro da gaiola X_{24} . Além disso, a baixa pressão para que o material se transforme amorfo (~ 18 GPa) em comparação com outros clatratos isoestruturais confirma que o íon hóspede no interior das gaiolas tem um forte papel na instabilidade mecânica das gaiolas.

A estrutura e o magnetismo do composto tipo fase cúbica de Remeika $\text{Eu}_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$ foi investigada através do uso do espalhamento de raios-X e nêutrons. A partir dos dados de espalhamento pudemos determinar que a anomalia ocorrida em $T^* \sim 57.1$ K observada no calor específico e na resistividade elétrica é originária de uma mudança estrutural. Esta distorção causa uma perda de simetria fazendo com que a nova célula unitária seja dobrada em duas direções, na qual pode-se observar picos com um vetor de propagação do tipo $\vec{q} = (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ em medidas com monocristais. A distorção estrutural está relacionada com uma forte hibridização dos íons presentes na gaiola de $\text{Ir}(\text{Sn}2)_6$ o que aumenta a densidade eletrônica mudando a banda próximo do nível de Fermi e é fortemente dependente do metal de transição presente na amostra. A estrutura magnética do composto foi investigada através da difração de nêutrons, na qual abaixo de $T_N = 10.1$ K observaram-se picos magnéticos do tipo $\vec{r} = (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Com o refinamento das reflexões magnéticas encontramos que os momentos magnéticos dos íons de Eu estão apontados ao longo das direções [110] e

[111].

Os compostos cúbicos de GdT_2Zn_{20} com $T = Fe$ e Co também foram investigados a partir de técnicas de difração e absorção de raios-X. Esses materiais tem importantes propriedades e muitas delas são decorrentes das interações que ocorrem entre os elementos terras raras mediadas pelos metais de transição. Tanto os íons de Gd quanto os íons de Co e Fe têm seus primeiros e segundos vizinhos formados por Zn . O composto de $GdCo_2Zn_{20}$ apresentou uma transição de fase de um estado paramagnético (PM) para um estado antiferromagnético (AFM) com uma temperatura de Néel ao redor de $T_N = 5.72$ K. Utilizando a técnica de espalhamento magnético ressonante nós determinamos que os momentos dos íons de Gd estão alinhados perpendicularmente à direção [111], i.e., a representação magnética Γ_5 . Essa direção do momento magnético tem forte influência da simetria do cristal e do fato do Gd ter momento angular nulo. Quando o metal de transição foi substituído por $T = Fe$, o composto de $GdFe_2Zn_{20}$ apresentou um ordenamento FM com uma alta temperatura crítica ao redor de $T_C = 86$ K. As medidas de dicroísmo circular magnético realizadas ao redor das bordas de absorção L 's do elemento terra rara e ao redor da borda K dos metais de transição (Fe e Zn) revelaram que tanto os íons de Gd quanto os íons de Zn apresentam momento magnético, entretanto, nenhum sinal magnético foi observado nos íons de Fe . O sinal magnético na borda do Zn ocorre devido à forte polarização entre as bandas $4sp$ do Zn com as bandas $5spd$ do íon de Gd. Acreditamos que a alta temperatura de ordenamento observada no composto FM está correlacionada com uma alta densidade de estados próximo ao nível de Fermi devido aos íons de Fe , já a indução do momento magnético nos íons de Zn se deve a uma forte interação de troca entre os íons de Gd que polariza o meio.

Abstract

In this thesis we have investigated the electronic and magnetic properties of several compounds in which they have the structure composed by cages. The compounds studied in this work were the clathrate type-I $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$, the Remeika cubic phase $\text{Eu}_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$ and the compounds $\text{Gd}T_2\text{Zn}_{20}$ with $T = \text{Fe}$ and Co . The electronic and magnetic properties of these materials were investigated using macroscopic measurements such as electrical resistivity and magnetic susceptibility measurements as well as microscopic techniques, such as X-ray absorption and scattering, and also neutron diffraction.

The clathrate compound $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ formed by two types of cages (X_{20} - dodecahedral X_{24} - tetrakaidecahedral) was mainly investigated by diffraction and X-rays absorption measurements. To better understand the electronic and magnetic properties, the compound was investigated under high pressure in which we observed an irreversible crystalline-amorphous phase transition around $P_a = 18$ GPa. Simultaneously with structural change, it was observed by magnetic circular dichroism a collapse of the ferromagnetic (FM) ordering. This phase transition was associated with a mechanical instability in the cages due to an anisotropy created by the Eu ions rattling and displaced off center. Furthermore, this low pressure amorphization for the $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ compared with other isostructural clathrate compound confirms that the guest ion inside the cages has a strong role in the electronic and magnetic properties.

The structure and magnetism of the Remeika cubic phase $\text{Eu}_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$ was investigated by X-rays and neutrons scattering measurements. From these measurements we figured out that the anomaly at $T^* \sim 57.1$ K observed in the specific heat and electrical resistivity measurements is related to a structural distortion. This distortion causes a loss of symmetry, in which one can observe new structural reflections with a propagation vector type $\vec{q} = (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. The structural distortion is related to a strong hybridization between the Ir and Sn2 ions in the $\text{Ir}(\text{Sn}2)_6$ cages. This hybridization increases the electronic density of states near the Fermi level and it is strongly dependent on the transition metal. The magnetic structure was investigated by neutron diffraction, in which we observed magnetic Bragg peaks with a propagation vector type $\vec{\tau} = (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ below $T_N = 10.1$ K. Using several magnetic reflections we can determine the magnetic structure. From the refinement we found that the magnetic moments of Eu ions are pointing out along the [110] and [111] directions.

The $\text{Gd}T_2\text{Zn}_{20}$ cubic compound with $T = \text{Fe}$ and Co were also investigated with diffraction and X-rays absorption measurements. These two compounds have interesting properties and many of them are due to the rare earth and transition

metals elements are immersed in a sea of Zn ions. Both rare earth as well as the transition metals (Co and Fe) have the first and second neighbors formed by Zn ions. The $\text{GdCo}_2\text{Zn}_{20}$ compound showed a phase transition from a paramagnetic state (PM) to an antiferromagnetic state (AFM) with a Néel temperature around $T_N \sim 5.72 = \text{K}$. Using x-ray resonant magnetic scattering technique we solved the magnetic structure and we found the magnetic moments of the Gd ions aligned perpendicular to the [111] direction, i.e., IR Γ_5 . When the transition metal was replaced by $T = \text{Fe}$, the $\text{GdFe}_2\text{Zn}_{20}$ compound has a FM ordering with a remarkably high-temperature ferromagnetic ($T_C = 86 \text{ K}$) state. The X-ray magnetic circular dichroism measurements performed at the $L_{2,3}$ absorption edges of the rare earth element and at the Fe and Zn K edges showed that only the Gd and Zn carry magnetic moment in this compound. The magnetic signal at the Zn K edge is due to the strong hybridization between the Zn $4sp$ states with the Gd $5d$ states. We believe that the high ordering temperature is related to a high density of states near the Fermi level and the magnetic moment induced at the Zn ions is due to the strong interaction among the Gd ions.

Sumário

Sumário	xi
Lista de Figuras	xvii
Lista de Tabelas	xxiii
1 Introdução	1
2 Teoria	5
2.1 Magnetismo em sólidos: Uma breve descrição	5
2.1.1 Paramagnetismo - PM	6
2.1.2 Antiferromagnetismo - AFM e Ferromagnetismo - FM	6
2.1.3 Os íons de Terras Raras	8
3 Métodos e detalhes experimentais	13
3.1 Caracterização das amostras	13
3.1.1 Difração de pó	13
3.1.2 Resistividade elétrica	14
3.1.3 Susceptibilidade magnética	14
3.2 Espalhamento de Raios-X	14
3.3 Espalhamento Magnético de Raios-X	16
3.3.1 Espalhamento Magnético Resonante de Raios-X - XRMS	17
3.3.2 Espalhamento Magnético Não Ressonante de Raios-X - NRXMS	24
3.4 Espalhamento por Nêutrons	26
3.4.1 Espalhamento Magnético por Nêutrons	26
3.5 Absorção de Raios-X	29
3.5.1 Espectroscopia de absorção de raios-X próximo a borda - XANES	30
3.5.2 Dicroísmo circular magnético de raios-X - XMCD	32
3.6 Altas pressões	36
3.6.1 Célula Simétrica - “Symmetric Cell”	37
3.6.2 Célula de Cu:Be	38
3.6.3 Difração de pó de raios-X sob altas pressões	38
3.6.4 Absorção de raios-X sob altas pressões	41
4 $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$	45
4.1 Composto clatrato tipo-I $\beta\text{-Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$	45
4.1.1 Medidas macroscópicas	47

4.1.2	Medidas de difração magnética ressonante de raios-X com seletividade ao sítio cristalográfico	49
4.1.3	Investigação do composto $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ sob altas pressões	53
4.1.4	Difração e Absorção de raios-X sob altas pressões no composto de $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$	55
4.1.5	Difração de raios-X sob altas pressões	55
4.1.6	Absorção de raios-X sob altas pressões	58
4.1.7	Discussões	61
4.1.8	Conclusão	65
5	$\text{Eu}_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$	67
5.1	Composto de $\text{Eu}_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$	67
5.1.1	Medidas macroscópicas realizadas no composto de $\text{Eu}_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$	69
5.2	Medidas de difração de raios-X e nêutrons no composto de $\text{Eu}_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$	71
5.2.1	Difração de pó em função da temperatura	71
5.2.2	Difração magnética com raios-X e nêutrons	73
5.2.3	Distorção estrutural	73
5.2.4	Estrutura Magnética	74
5.2.5	Discussões	77
5.2.6	Conclusões	79
6	$\text{GdT}_2\text{Zn}_{20}$	81
6.1	Introdução aos compostos de $\text{GdT}_2\text{Zn}_{20}$ com $T = \text{Fe}$ e Co	81
6.2	Caracterização e crescimento das amostras	82
6.3	Espalhamento e espectroscopia de raios-X na série de $\text{GdT}_2\text{Zn}_{20}$	85
6.3.1	Espalhamento magnético ressonante de raios-X no composto $\text{GdCo}_2\text{Zn}_{20}$	85
6.3.2	Estrutura magnética do $\text{GdCo}_2\text{Zn}_{20}$	89
6.3.3	Espectroscopia de raios-X no composto de $\text{GdFe}_2\text{Zn}_{20}$	92
6.3.4	Discussões	96
6.3.5	Conclusões	100
7	Conclusões e Perspectivas	102
	Referências Bibliográficas	106

AOS MEUS PAIS, MARIA E CAMILO,
À MINHA IRMÃ CAMILA, E
À MINHA NAMORADA IMARA

No que diz respeito ao desempenho, ao compromisso, ao esforço, à dedicação, não existe meio termo. Ou você faz uma coisa bem-feita ou não faz.

Ayrton Senna

Agradecimentos

Agradeço,

ao Prof. Dr. Carlos Giles pelos vários anos de aprendizagem e orientação desde os meus primeiros anos de faculdade. Um muito obrigado;

aos meus amigos do laboratório: Kelin, Damaris, Fernando, Rafael, Carlos e José Luis pelos anos de convivência, aprendizado e risadas;

aos demais amigos da Universidade: Larissa, Ricardo, Gilberto, Luis, Carlos, Guilherme, Juliano a quem eu vos devo um grande agradecimento sobre discussões desde a física básica até a física imaginária passando por diversos temas. Além das suas ajudas em preparação de amostras, medidas e análises de dados que foram de grande valia para a realização desta tese;

aos pesquisadores e profs.: Dra. Cris Adriano, Dr. Pascoal Pagliuso, Dr. Ricardo Urbano, Dr. Flávio Gandra, Dr. Eduardo Granado, Dr. Kleber Pirota, Dr. Alex Antonelli, Dr. Narcizo Sousa-Neto e Dr. Nadir Aliouane pelas suas ajudas nas discussões frutíferas, análises de dados, preparação de amostras e na realização dos experimentos;

ao pesquisador: Dr. Daniel Haskel pela orientação e a oportunidade de realizar parte do meu doutorado no exterior;

aos profs. membros da banca examinadora: Dr. M. A. Avila, Dr. L. Ghivelder, Dr. I. V. Kopelevitch e Dr. M. Knobel pelos comentários, sugestões e contribuições, que tornaram esse trabalho melhor;

à agência FAPESP, ao CNPq e à CAPES pelo apoio financeiro;

aos funcionários da Secretaria do Departamento de Física da Matéria Condensada e da Pós-Graduação do IFGW;

ao IFGW/UNICAMP pelo apoio e estrutura fornecido para o desenvolvimento desta tese;

ao Google pelas suas inúmeras contribuições à minha pesquisa;

a todos que de alguma forma contribuíram com o desenvolvimento desta tese;

e em especial a minha namorada/esposa Imara pela ajuda e força para que eu pudesse realizar este trabalho e continuar meu caminho. Além de cuidar do nosso pequeno Cheetos!

Lista de Figuras

2.1	Sistemas de ordenamento (a) FM e (b) AFM.	7
2.2	Comparação entre o inverso da susceptibilidade para os três tipos de estados citados acima.	8
2.3	Densidade de carga radial para o metal de transição Co e a terra rara Gd. Adaptado da Ref. 12.	9
2.4	$F(\xi)$ em função de ξ . Adaptado da Ref. 12.	11
3.1	Esquema semi-clássico dos mecanismos de interação entre a radiação incidente e um elétron livre. À esquerda da figura está representado o tipo de força ou torque sofrido pelo elétron e seu spin e à direita é mostrado o tipo de radiação reemitida pelo elétron. Em (a) é caracterizado o espalhamento Thomson, onde o campo elétrico da radiação incidente acelera o elétron com um força de Lorentz ($\vec{F} = -e\vec{E}$) emitindo uma radiação dipolar. Já em (b) é mostrado que como o campo elétrico do fóton incidente gera uma força de Lorentz no elétron, devido a este possuir momento magnético (μ), haverá também a emissão de uma radiação quadrupolar. Em (c) é mostrado que o campo magnético da radiação incidente também pode interferir no μ sendo que a radiação emitida é dipolar elétrica. Finalmente em (d) fica evidenciado que o campo magnético da radiação incidente gera um torque no μ o que gera irradiação dipolar magnética. Adaptado da Ref. 15.	15
3.2	Reflexão magnética ($\frac{3}{2}, \frac{3}{2}, \frac{3}{2}$) do NiO. Em (a) é o trabalho realizado por de Bergevin com um tubo convencional e em (b) o mesmo pico magnético observado com radiação síncrotron. Adaptado das Refs. 16 e 17.	16
3.3	Diagrama simplificado do processo de espalhamento magnético ressonante para íon de terra rara Eu. O espalhamento magnético está ocorrendo na borda de absorção L_3 , i.e., transição dipolar elétrica $2p_{3/2} \rightarrow 5d$	18
3.4	Sistema de coordenadas usado para calcular os termos de polarização. Adaptado da Ref. 20	20
3.5	Esboço da estação experimental utilizada nas medidas de XRMS. No detalhe tem-se mostrado os canais de polarização σ' ($\varepsilon_{\sigma'}$) e π' ($\varepsilon_{\pi'}$) para o feixe difratado.	22
3.6	Arranjo experimental para mudança de polarização incidente na amostra. Em (a) tem-se feixe com polarização σ incidente ($\sigma - \pi'$) e em (b) feixe com polarização π incidente ($\pi - \sigma'$).	26
3.7	Esboço do processo de absorção e emissão de um fóton para obtenção do espectro de XANES.	31

3.8	Sinal de XANES normalizado para o salto igual a 1 obtido na borda de absorção L_3 do íon de Eu ($E_0 = 6977$ eV) para o composto de $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$	31
3.9	Esboço de um experimento de XMCD com polarização circular a esquerda (azul) e a direita (vermelho) juntamente com um campo magnético externo \mathbf{H}	33
3.10	Esboço de um transição eletrônica para o caso da técnica de XMCD na borda de absorção L_3 do Eu. As bandas $5d$ estão deslocadas devido à interação de troca entre os estados $4f - 5d$	34
3.11	Células do tipo DAC utilizadas neste tese. Em (a) tem-se a célula do tipo simétrica utilizada nos experimentos de difração de pó (XRD) e em (b) a célula de Cu:Be utilizada nos experimentos de absorção de raios-X (XANES e XMCD).	36
3.12	Célula do tipo “Diamond Anvil Cell” (DAC) mostrando em detalhes os diamantes e o “gasket” onde é colocado a amostra, o meio de pressão e os calibradores da pressão.	37
3.13	Esboço de uma célula simétrica mostrando em detalhes a região interna.	38
3.14	Esboço de um experimento de difração de pó. \vec{k}_i e \vec{k}_f são os vetores de onda do feixe incidente e espalhado, respectivamente.	39
3.15	Esboço da linha luz 16-BM-D do APS utilizada para as medidas de difração de pó em função da pressão.	40
3.16	Padrões de difração. Em (a) pode ser visualizado os padrões de difração mostrados no detector bidimensional e em (b) após a integração com o programa FIT2D.	41
3.17	Esboço da linha de luz 4-ID-D do APS utilizada para as medidas de absorção de raios-X em função da pressão.	42
4.1	Célula unitária do composto $\beta\text{-Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ e as respectivas gaiolas dodecaedrais (mostradas em vermelho) e tetrakaidecaedrais (mostradas em azul) formadas por ligações covalentes de Ga/Ge. Os átomos de Eu estão nas cores vermelha e vinho, os átomos de Ga em verde e os átomos de Ge em azul.	46
4.2	Representação das gaiolas dodecaedral e tetrakaidecaedral no composto de $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$. No Painel (a) mostra o que seria a possível posição do íon de Eu no centro da gaiola X_{24} ocupando a posição cristalina $6d$. No painel (b) mostra a real posição do íon de Eu na gaiola X_{24} , i.e., deslocado-se do centro de aproximadamente de 0.44 \AA ocupando o sítio $24k$	47
4.3	Resistividade em função da temperatura. Observa-se no detalhe a transição de fase em 35 K (T_c) e a anomalia em 23 K (T^*).	47
4.4	Susceptibilidade magnética em função da temperatura (símbolos fechados) e o seu inverso (símbolos abertos) realizado em um mono-cristal de $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$. O campo magnético externo de 0.5 T foi aplicado na direção $[100]$. A linha em vermelho na curva do inverso da susceptibilidade é um ajuste linear realizado para obter o momento magnético efetivo (μ_{eff}) e a constante de temperatura Curie-Weiss (θ_{CW}) que estão mostradas em detalhe no gráfico.	48
4.5	Dependência da magnetização em função do campo magnético (H) aplicado ao longo da direção cristalográfica $[100]$	49

4.6	Curvas de histerese obtidas em $T = 8$ K com um campo magnético externo aplicado ao longo da direção [001] obtidos para os picos de Bragg (a) (200), (b) (301), (c) (401) e (d) (601).	51
4.7	Curvas de histerese obtidas em $T = 30$ K com um campo magnético externo aplicado ao longo da direção [001] obtidos para os picos de Bragg (a) (200) e (b) (401).	51
4.8	Forma da energia potencial para o íon dentro da gaiola. Em (a) a energia potencial para o íon permanecer fora do centro e em (b) a energia potencial para que o íon desloque-se para o centro da gaiola. Adaptado da Ref. 73.	52
4.9	Dependência da resistividade em função da pressão. No detalhe é mostrado uma magnificação da região das duas transições com outros pontos de pressão. Adaptado da Ref. 80.	54
4.10	Evolução da temperatura de Curie e da anomalia em função da pressão. Os dados em círculos fechados em vermelho mostram dados obtidos por medidas de resistividade elétrica e os dados em círculos azuis preenchidos em branco mostram os dados obtidos por efeito Hall. Adaptado da Ref. 80.	54
4.11	Constante de troca em função da distância Eu-Eu para o composto de $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$. No detalhe é mostrado a distância Eu-Eu em pressão ambiente e também em 11 GPa. Adaptado da Ref. 48.	55
4.12	Padrão de difração simulados com o íon de Eu no sítio $24k$ (vermelho) e no sítio $6d$ (preto).	56
4.13	Padrões de difração do composto de $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ em 10 K e 30 K. Painéis de (a)-(h) mostram os padrões de difração em função do aumento da pressão aplicada. Painel (i) mostra o espectro quando a pressão na célula é liberada após a amostra atingir a transição cristalina-amorfa. Os picos marcados com * correspondem aos picos provenientes do Au em pó.	57
4.14	Evolução do volume relativo da célula unitária obtido em função da pressão para duas temperaturas (10 e 30 K). As curvas tracejadas são ajustes realizados através da equação de estado de Murnaghan para se obter os valores do módulo volumétrico de compressão (“Bulk Modulus”, B_0) do material.	58
4.15	Espectros de XANES e XMCD realizados em pressão ambiente e em baixa temperatura ($T = 10$ K) em torno da borda de absorção do Eu-L_2 (7617 eV) e Eu-L_3 (6977 eV). As medidas de XMCD foram realizadas aplicando um campo magnético externo de $H = 0.5$ T.	59
4.16	Espectros de (a) XANES e (b) XMCD realizados na borda de absorção Eu-L_2 (7617 eV) em função da pressão. Os espectros de XMCD foram obtidos aplicando um campo magnético externo de $H = 0.5$ T.	59
4.17	Espectros de (a) XANES e (b) XMCD simulados na borda de absorção Eu-L_2 (7617 eV) em função da pressão com o programa FDMNES.	60
4.18	Evolução da intensidade integrada obtida pelos espectros de XMCD em função da pressão. As medidas foram obtidas em três experimentos diferentes utilizando diamantes com 3 tamanhos diferentes de “culet” (300, 450 e 600 μm).	61

5.1	Estrutura da série de $R_3M_4Sn_{13}$. Os íons de terra raras mostrados em vermelho estão posicionados no sítio cristalográfico $6d$, os íons de metal de transição em amarelo estão posicionados no sítio $8e$, e os íons de Sn mostrados como Sn1 e Sn2 nas cores azul ocupam as posições de Wyckoff $2a$ e $24k$, respectivamente. Em verde no centro da estrutura é mostrado o poliedro $Sn1(Sn2)_{12}$, em azul o poliedro $R(Sn2)_{12}$ e em vermelho o poliedro $M(Sn2)_6$	68
5.2	Susceptibilidade magnética (χ , símbolos abertos) e seu inverso ($1/\chi$, símbolos fechados) em função da temperatura com um campo magnético externo aplicado de $H = 0.1$ T na direção $[100]$. Figura modificada da Ref. 101.	69
5.3	Medidas de calor específico são mostradas em (a) e de resistividade elétrica em (b) realizadas em função da temperatura para o composto de $Eu_3Ir_4Sn_{13}$. No detalhe é observado o ordenamento AFM em $T_N \sim 10$ K e a anomalia em $T^* \sim 57$ K. Figura modificada da Ref. 101.	70
5.4	Espectros de XANES obtido para o composto de $Eu_3Ir_4Sn_{13}$ em diversas temperaturas na borda de absorção $Eu L_3$ (6977 eV). Nota-se que as medidas realizadas abaixo e acima da anomalia ($T^* \sim 57$ K) não mostraram nenhuma contribuição de Eu^{3+} que deveria surgir ao redor da região em vermelho (~ 6985 eV).	70
5.5	Cristal de $Eu_3Ir_4Sn_{13}$ crescido por meio de fluxo metálico de Sn no laboratório GPOMS/UNICAMP. Figura adaptada da Ref. 107.	71
5.6	Difratograma de pó obtido em diversas temperaturas para investigar a mudança de estrutura do composto de $Eu_3Ir_4Sn_{13}$. No detalhe estão mostrados os picos de Bragg identificados.	72
5.7	Difratograma de pó refinado para duas temperaturas. Em (a) para 20 K e em (b) para 293 K. No detalhe estão mostrados o parâmetro de rede, e o coeficiente R_{WP} do refinamento. A linha em preto indica os espectros observados experimentalmente ($Int_{obs.}$), a linha em vermelho os dados calculados ($Int_{calc.}$) e em azul a diferença entre eles ($Int_{obs.} - Int_{calc.}$).	72
5.8	Intensidade do pico de super-estrutura ($3, \frac{3}{2}, \frac{1}{2}$) em função da temperatura para o composto de $Eu_3Ir_4Sn_{13}$ obtido no canal de polarização $\sigma - \sigma'$. A linha sólida em vermelho representa o ajuste pela lei de potência, $(1 - T/T^*)^{2\beta_S}$ onde pode-se obter $T^* = 57.1 \pm 0.2$ K e o expoente crítico $\beta_S = 0.30 \pm 0.02$. No detalhe é mostrado o mesmo pico estrutural em baixa temperatura.	75
5.9	Evolução da intensidade magnética do pico magnético ($\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, 3$) em função da temperatura para o composto de $Eu_3Ir_4Sn_{13}$ investigado por espalhamento magnético de nêutrons.	76
5.10	Intensidade integrada do pico magnético ($\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, 3$) em função da temperatura para o composto de $Eu_3Ir_4Sn_{13}$. A linha sólida em vermelho representa o ajuste pela lei de potência, $(1 - T/T_N)^{2\beta_M}$ onde pode-se obter $T_N = 10.1 \pm 0.1$ K e o expoente crítico $\beta_M = 0.29 \pm 0.09$. No detalhe é mostrado o mesmo pico magnético em baixa temperatura.	76
5.11	Possível estrutura magnética para o composto de $Eu_3Ir_4Sn_{13}$ abaixo de T_N	77

5.12	Densidade de carga na estrutura da série $R_3T_4Sn_{13}$ com o poliedro de $Ir(Sn_2)_6$ mostrado em detalhe. Altas densidades de carga são localizadas nas posições marcadas como A e B. Figura adaptada da Ref. 112	78
6.1	Estrutura do composto GdT_2Zn_{20} . No detalhe tem-se o poliedro de Frank-Kasper com o átomo de terra rara no centro da gaiola na qual os primeiros e os segundos vizinhos são formados por íons de Zn. Os átomos de $R = Gd$ estão mostrados em vermelho, os átomos de Zn são mostrados em azul e o metal de transição em verde.	82
6.2	Cristal de $GdCo_2Zn_{20}$ crescido por meio de fluxo metálico de Zn na UFABC. . .	82
6.3	Difratograma de pó realizado nas amostras de (a) $GdCo_2Zn_{20}$ e (b) $GdFe_2Zn_{20}$ no LCARX. A linha em preto indica as intensidades observadas ($Int_{obs.}$), a linha em vermelho as intensidade calculadas ($Int_{calc.}$) e em azul a diferença ($Int_{obs.} - Int_{calc.}$).	83
6.4	Propriedades magnéticas dos compostos de $GdCo_2Zn_{20}$ e $GdFe_2Zn_{20}$. Em (a) tem-se a curva de magnetização dividida por H em função da temperatura para amostras policristalinas de $GdCo_2Zn_{20}$ e em (b) para o composto de $GdFe_2Zn_{20}$. Ambas as curvas foram realizadas com um campo magnético externo $H = 0.1$ T (1000 Oe).	83
6.5	Intensidade do pico magnético $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ em função da energia para a borda de absorção L_3 do íon de Gd no canal de polarização $\sigma - \pi'$. Medida realizada com a amostra em $T = 4.5$ K.	86
6.6	Varredura em função da energia no canal de polarização $\sigma - \sigma'$ para mostrar que a contribuição magnética neste caso é presente no canal $\sigma - \pi'$	87
6.7	Intensidade integrada em função da temperatura calculada por um ajuste de uma função PseudVoigt para o pico $(\frac{7}{2}, \frac{7}{2}, \frac{7}{2})$ no canal de polarização $\sigma - \pi'$. Pelo ajuste da intensidade próximo a transição utilizando a lei de potência, $(1 - T/T_N)^\beta$, pode-se obter a T_N e o expoente crítico β e seus respectivos erros. O gráfico também mostra em azul a evolução da FWHM em função da temperatura. . . .	88
6.8	Procura por reflexões magnéticas com diferentes vetores de propagação na borda L_3 do íon de Gd. Nenhuma intensidade magnética foi observada nestas reflexões no canal $\sigma - \pi'$	88
6.9	Reflexões magnéticas do tipo $(\frac{L}{2}, \frac{L}{2}, \frac{L}{2})$, com $L = 2n + 1$ obtidas próximas as bordas de absorção L_3 [(a)-(f)] e L_2 [(g)-(l)] do íon de Gd no canal de polarização $\sigma - \pi'$	89
6.10	Célula unitária do composto de $GdCo_2Zn_{20}$ mostrando apenas os íons de Gd em azul. Os sinais de + e - indicam o acoplamento AFM que o composto pode assumir de acordo com o programa SARAH. Em (a) temos o acoplamento (+ - -) ou Modelo I e em (b) o acoplamento (+ + - +) ou Modelo II.	91

6.11	Intensidade integrada em função das reflexões magnéticas. Os símbolos em preto são os resultados experimentais obtidos para cada reflexão magnética e as linhas são resultados obtidos por simulações. A linha sólida em preto corresponde aos momentos magnéticos alinhados perpendicularmente à direção [111] com um acoplamento (+ - -) - $[\Gamma_5]$. Já em vermelho pontilhado é mostrado os momentos perpendiculares à direção [111] com um acoplamento (+ + -) - $[\Gamma_6]$. Em azul tracejado os momentos estão paralelos à direção [111] com um acoplamento (+ - -) - $[\Gamma_3]$. Finalmente em verde está mostrado os momentos paralelos à direção [111] com um acoplamento (+ + -) - $[\Gamma_2]$	92
6.12	Procura pela reflexão magnética $(\frac{7}{2}, \frac{7}{2}, \frac{7}{2})$ tanto na borda K do íon de Zn quando na borda K do íon de Co. Nenhuma intensidade magnética foi observada na posição em θ desta reflexão.	92
6.13	Resultados experimentais e simulações utilizando primeiros princípios a partir do programa FDMNES. Os espectros de XANES e XMCD foram obtidos em baixa temperatura e com um campo magnético externo aplicado nas bordas L_2 e L_3 do íon de Gd.	93
6.14	Resultados experimentais e simulações de primeiros princípios utilizando o programa FDMNES. Os espectros de XANES e XMCD foram obtidos na borda K do íon de Fe (7112 eV) para o composto de $GdFe_2Zn_{20}$ realizado em baixa temperatura (7 K) e com um campo magnético externo aplicado (2 T).	95
6.15	Resultados experimentais e simulações de primeiros princípios utilizando o programa FDMNES. Os espectros de XANES e XMCD foram obtidos na borda K do íon de Zn (7709 eV) para o composto de $GdFe_2Zn_{20}$ realizados em baixa temperatura e com um campo magnético externo aplicado.	96
6.16	Simulação de densidade de estados (DOS - em St/eV célula unitária) para o composto de $GdFe_2Zn_{20}$ em (a) e para o $GdCo_2Zn_{20}$ em (b). Em vermelho é mostrado a DOS total do composto e em azul apenas para os metais de transição (Fe e Co). A energia de Fermi (E_F) é mostrada na linha vertical. Adaptado da Ref. 119.	98
6.17	Calor específico dividido por T em função de T^2 para a série $Y(Fe_xCo_{1-x})_2Zn_{20}$. Adaptado da Ref. 116.	100
6.18	Propriedades magnética da série $Gd(Fe_xCo_{1-x})_2Zn_{20}$ obtidas em monocristais orientados com o campo magnético de 1 kOe paralelo à direção [111]. Em (a) tem-se a magnetização dividida pelo campo em função da temperatura e em (b) a temperatura de transição magnética desta série. Adaptado das Refs. 116 e 119.	100

Lista de Tabelas

2.1	Configuração eletrônicas (C.E.) com as últimas camadas para os íons terras raras em um sólido e seu número atômico (Z).	9
4.1	Contribuições relativas dos sítios cristalográficos $2a$ e $24k$ para as reflexões de Bragg (200), (301), (400) e (401) no composto de $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$	50
4.2	Parâmetro de rede (a), módulo de compressão (B_0) e pressão de amorfização (P_a) para diferentes compostos clatratos tipo-I ^a	63
5.1	Série para compostos a base de $\text{Eu}_3\text{T}_4\text{Sn}_{13}$. T são os diferentes metais de transição, r e $C.E.$ são os raios iônicos em Å e a configuração eletrônica dos metais de transição T , respectivamente. T_N e T^* são as temperaturas de ordenamento magnético e da anomalia, respectivamente.	77
5.2	Temperatura de anomalia (T^*) e temperatura de transição supercondutora (T_C) para os compostos a base de alcalinos terrosos Ca e Sr.	79
6.1	As Representações Irredutíveis (IR) e os Vetores da Base (BV) para o grupo espacial $Fd\bar{3}m$ (No. 227) com vetor de propagação magnética $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. O tipo de acoplamento magnético (AM) também é mostrado. Os íons de Gd posicionados dentro da célula unitária estão posicionados em 1: (0.125, 0.125, 0.125), e em 8: (0.875, 0.875, 0.875).	90
6.2	Distância calculada em Angstrom (Å) para os primeiros vizinhos nos compostos de $\text{GdFe}_2\text{Zn}_{20}$ e $\text{GdCo}_2\text{Zn}_{20}$. As distâncias entre os íons Gd-Gd e Zn-Zn são uma média para os dois compostos.	94
6.3	Momentos magnéticos calculados em μ_B para os íons de terras raras e para os metais de transição. O valor das três linhas iniciais mostram os momentos obtidos por simulações de densidade de estados. A soma dos momentos magnéticos simulados é mostrado como μ_{teo} e o valores experimentais obtidos por medidas de magnetização em função do campo magnético são mostrados como μ_{exp} . . .	98

Lista de Acrônimos e Notação

$XRMS$	- “X-ray Resonant Magnetic Scattering”
$NRXMS$	- “Non-Resonant X-ray Magnetic Scattering”
$XANES$	- “X-ray Absorption Near Edge Structure”
$XMCD$	- “X-ray Magnetic Circular Dichroism”
$RKKY$	- Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida
CEF	- “Crystalline Electric Field”
$V(r)$	- Interação Coulombiana
DOS	- Densidade de estados
E_F	- Energia no nível de Fermi
H	- Campo magnético externo
S	- Operador de momento de spin
L	- Operador de momento angular orbital
P	- Operador de momento linear
PM	- Paramagnetismo
AFM	- Antiferromagnetismo
FM	- Ferromagnetismo
χ	- Susceptibilidade magnética
C	- Constante de Curie-Weiss
T_C	- Temperatura de Curie
T_N	- Temperatura de Néel
θ_{CW}	- Constante Paramagnética de Curie-Weiss
μ_{eff}	- Momento magnético efetivo
\vec{k}_F	- Vetor de onda no nível de Fermi
S	- Coeficiente de Seebeck ou potencial termoelétrico
ZT	- Figura de Mérito Termoelétrica
κ_L	- Condutividade térmica da rede
κ_e	- Condutividade térmica eletrônica
\vec{k} e \vec{k}'	- Vetores de onda da radiação incidente e espalhada
$\vec{\tau}$	- Vetor de propagação da rede magnética
\vec{q}	- Vetor de propagação da rede cristalográfica
$E1$	- Transição dipolar elétrica
$E2$	- Transição quadrupolar elétrica
$M1$	- Transição dipolar magnética
\hat{z}_n	- Direção do momento magnético
APS	- “Advanced Photon Source”
$LNLS$	- Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

Capítulo 1

Introdução

Nos últimos anos, a alta demanda por energia tem levado à procura por fontes de energias alternativas e também pela reutilização deste recurso. Existe uma tendência global na diminuição da queima de combustíveis fósseis e no aumento da utilização de *fontes limpas* como a energia solar e eólica e na reutilização da energia desperdiçada. Neste último caso, um grande esforço tem sido realizado no desenvolvimento de novos materiais com aplicações termoelétricas, que são dispositivos capazes de converter energia na forma de calor em energia elétrica e vice-versa, fazendo com que a energia desperdiçada na exaustão dos veículos e indústrias, por exemplo, possa ser convertida em energia elétrica.[1] O fenômeno de termoeletricidade pode estar presente em diversos materiais e o que torna um material com potencial para ser utilizado como um termoelétrico surge da combinação de processos de transporte elétrico e térmico. Eficientes materiais termoelétricos já são rotineiramente utilizados em diversos equipamentos, mas o seu alto custo limita boa parte da sua aplicação. Exemplos de equipamentos que possuem materiais termoelétricos podem ser encontrados em espaçonaves, janelas, travas e assentos de carros e em sistema de refrigeração de detectores.

A presença de um gradiente de temperatura no material termoelétrico é convertida em corrente elétrica sendo denominada como efeito Seebeck, já a presença de uma corrente elétrica que gera um gradiente de temperatura e recebe o nome de efeito Peltier.[2] Os efeitos termoelétricos foram pela primeira vez observados por Thomas Seebeck em 1823 quando ele aplicou uma diferença de potencial em um material e notou a presença de um gradiente de temperatura.[3] Anos mais tarde em 1834, Jean Peltier observou que a passagem de corrente elétrica em um material gerava um gradiente de temperatura.[4] Estes dois efeitos foram pouco explorados até a década de 50 quando Abram Ioffe observou que ao dopar semicondutores, os efeitos termoelétricos tinham uma melhor eficiência e poderiam ser de grande valia.[3] Outro grande esforço na área de materiais termoelétricos foi realizado nos anos 90[1] ao serem sintetizados os primeiros compostos com propriedades complexas como as “skutterudites”, as fases de Zintl e os clatratos.[1] Atualmente um grande estudo de sintetizar materiais termoelétricos está sendo realizado pelas indústrias automobilísticas. Além disso, já existem no mercado materiais termoelétricos sendo utilizados tanto no sistema de fornecimento de energia elétrica como também no sistema de refrigeração.[1, 3, 5, 6] Apesar desses equipamentos ainda não apresentarem uma alta eficiência na conversão de energia, muitos já são largamente utilizados em sondas espaciais e também na indústria automobilística devido à sua escala de tamanho podendo chegar a nanômetros e

também pelo fato de serem extremamente leves.[1, 3]

Um dos principais esforços na busca por materiais com aplicações termoelétricas está voltado aos estudos de compostos com estruturas complexas cujas células unitárias são formadas por dezenas/centenais de átomos. Esses materiais muitas vezes podem apresentar estruturas formadas por gaiolas que podem apresentar íons de diferentes elementos no seu interior. A presença de elementos terras raras aprisionados no interior das estruturas faz com que ocorra interessantes fenômenos físicos devido às interações entre os íons hóspedes e os elementos que formam a gaiolas e com isso esses compostos têm atraído o interesse de diversas áreas das ciências dos materiais.

Para obter materiais termoelétricos de alta eficiência deve-se maximizar a Figura de Mérito Termoelétrica (ZT). O parâmetro ZT de um material termoelétrico tanto para o sistema de refrigeração quanto o de geração de potência pode ser obtido como:[1]

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

onde S é o coeficiente de Seebeck (ou potencial termoelétrico), T a temperatura absoluta, ρ a resistividade elétrica e κ ($= \kappa_L + \kappa_e$) a condutividade térmica do material [condutividade térmica da rede (κ_L) e eletrônica (κ_e)]. A figura de mérito ZT pode ser maximizada mantendo um compromisso entre os três parâmetros, S , ρ e κ . Estes três parâmetros dependem principalmente da concentração de portadores e o melhor modo para obter materiais com alto ZT é utilizando semicondutores dopados com elementos pesados para produzir uma densidade de portadores da ordem de 10^{19} a 10^{21} portadores por cm^3 . [1, 3, 7]. Um exemplo de elementos pesados são os elementos terras raras (R).

Compostos formados a partir de elementos terras raras com a camada $4f$ parcialmente preenchida e também blindada pelas camadas $5spd$ apresentam uma imensa quantidade de fenômenos físicos. As interações que ocorrem entre os momentos $4f$ localizados e o ambiente cristalino ao seu redor são os principais fatores que determinam as propriedades observadas nestes compostos. Esses materiais tornam-se ainda mais interessantes quando o íon de terra rara pode ser aprisionado dentro de gaiolas, de modo que a interação entre os compostos $4f$ e a estrutura das gaiolas determinam os fenômenos físicos destes materiais.

As interações presentes em materiais a base de elementos terras raras são amplamente estudadas, tais como o efeito Kondo, no qual os elétrons dos estados $4f$ e $5f$ podem apresentar um caráter localizado e itinerante fazendo com que os momentos magnéticos dos íons magnéticos sejam blindados pelos elétrons de condução favorecendo um estado fundamental não magnético.[8, 9] Além do efeito Kondo, também podemos citar a interação que ocorre entre os momentos magnéticos localizados $4f$ com seus vizinhos mediada pelos elétrons de condução. Esta interação que ocorre de forma indireta e pode se estender a longas distâncias no material recebe o nome de interação Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY).[8, 9] A interação RKKY é a principal responsável pelo ordenamento magnético dos íons localizados. Outra forma de interação que pode ocorrer em compostos a base de elementos terras raras é o efeito de Campo Cristalino (“Crystalline Electric Field”, CEF), que resulta da interação Coulombiana ($V(r)$), criada por todas as cargas externas ao íon, e o íon magnético. Para a maioria dos elementos de

terras raras O CEF é fraco devido aos elétrons $4f$ serem blindados pelas camadas mais externas $5spd/6s$. Apesar disso, em muitos materiais o CEF tem valor expressivo e também exerce um papel importante nas anisotropias magnéticas que determinam a direção que o momento magnético pode assumir.[8, 10] Existem outras formas de interações/efeitos que ocorrem em compostos formados por elementos terras raras que serão descritos em detalhes ao decorrer desta tese.

A competição destes efeitos, que em muitos compostos à base de elementos terras raras podem apresentar a mesma escala em energia, acarretam no surgimento de uma larga variedade de fenômenos físicos de difícil entendimento microscópico gerando um grande interesse físico e tecnológico nestes materiais. A hibridização dos estados $4f$ com os elétrons de condução pode resultar em um realce da densidade de estados (DOS) próxima ao nível de Fermi (E_F), o que pode favorecer um realce do poder termoelétrico em determinados materiais. Os materiais, que apresentam estruturas formadas por gaiolas com átomos no seu interior, formam materiais complexos e de grande apelo tecnológico. Além disso, outros exóticos fenômenos físicos podem ocorrer, como comportamento de Férmions Pesados (HF), Supercondutividade Não Convencional (USC) ou de alta Temperatura Crítica (HT_C), ordenamento magnético, valência mista, e entre outros fenômenos de intensa investigação no campo da Física da Matéria Condensada.[11]

Esta tese está voltada ao estudo das propriedades magnéticas e eletrônicas em materiais formados por gaiolas e a base de elementos terras raras. Alguns dos materiais estudados neste trabalho já tiveram seu potencial termoelétrico investigado, mas outros ainda não tiveram suas propriedades completamente investigadas. Os compostos caracterizados nesta tese foram obtidos pela nossa colaboração com o grupo do prof. Dr. Pascoal Pagliuso (IFGW/UNICAMP) e do prof. Dr. Marcos A. Avila (CCNH/UFABC). Estes materiais foram investigados principalmente por radiação síncrotron como espalhamento magnético ressonante e técnicas de absorção de raios-X. Medidas macroscópicas e também espalhamento de nêutrons foram realizados para alguns materiais.

Esta tese é dividida em capítulos, onde no Capítulo 1 temos uma breve introdução sobre os elementos $4f$. O Capítulo 2 reporta de forma resumida os conceitos físicos relevantes apresentados nos compostos estudados. Na sequência, o Capítulo 3 apresenta em detalhes as técnicas experimentais aplicadas nesta dissertação. Os resultados para os diversos compostos são relatados nos capítulos seguintes de 4-6. No Capítulo 4 é apresentado os resultados utilizando difração e espectroscopia sob altas pressões no composto clatrato tipo-I $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$. O composto fase cúbica de Remeika $\text{Eu}_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$ é apresentado no Capítulo 5, onde sua estrutura eletrônica e magnética é discutida. O Capítulo 6 mostra os primeiros resultados obtidos para a família de compostos do tipo $\text{Gd}T_2\text{Zn}_{20}$ (com $T = \text{Fe}$ e Co). Dando continuidade ao trabalho, no Capítulo 7 são resumidas as conclusões finais e as perspectivas desta tese.

Capítulo 2

Teoria

Este capítulo fornecerá uma descrição simplificada dos principais conceitos físicos que serão mencionados e necessários para o entendimento desta tese. Detalhes da teoria utilizada nesta tese podem ser facilmente observados em livros textos mencionados nas referências ao decorrer do capítulo. As equações essenciais para o entendimento físico do problema serão desenvolvidas e discutidas.

2.1 Magnetismo em sólidos: Uma breve descrição

Ao aplicar um campo magnético externo (\vec{H}) em um material, a resposta (\vec{B}) que este irá retornar dependerá principalmente da configuração eletrônica e da posição dos átomos presentes neste material. O spin dos elétrons presente nestes átomos quando combinados com o seu momento angular orbital geram os momentos magnéticos atômicos intrínsecos.[9] Quando as últimas camadas de determinados átomos não estão totalmente preenchidas existe um desbalanço entre os momentos dos “spin-up” e “spin-down” o que resulta em um momento magnético não nulo do átomo. Já para as camadas totalmente preenchidas todos os momentos de spin dos elétrons se cancelam, resultando em um momento magnético nulo. Estes momentos magnéticos não nulos para cada átomo podem interagir entre si, mas suas escalas de energia dependem de vários fatores. A energia devido às interações entre os íons magnéticos pode resultar em diferentes tipos de estados magnéticos. No entendimento desta tese apenas três tipos de ordenamento magnéticos serão discutidos - Paramagnetismo (PM), Antiferromagnetismo (AFM) e Ferromagnetismo (FM).

De um modo bem simplificado, a magnetização resultante (momento magnético por volume - \vec{M}) de um material na presença de um campo externo (\vec{H}) é dada por:

$$\vec{M} = \chi \vec{H}, \quad (2.1)$$

onde χ é a susceptibilidade magnética. Portanto tem-se que a quantidade χ pode ser interpretada como uma resposta quantitativa do material a um determinado campo magnético externo e assim podemos inferir diversas propriedades do material. *

*Além do campo \vec{H} , a susceptibilidade magnética é dependente da temperatura.

2.1.1 Paramagnetismo - PM

Átomos ou moléculas que possuem elétrons desemparelhados apresentam um momento magnético resultante não nulo quando submetidos a um campo \vec{H} . Este campo faz com que a amostra se magnetize na direção do campo aplicado, resultando em uma pequena e positiva susceptibilidade magnética ($\chi > 0$). No entanto, se este campo magnético for removido, ou se houver um aumento da temperatura do sistema (aumento da energia térmica) os momentos magnéticos voltam a apontar em direções aleatórias devido à fraca interação entre os vizinhos e conseqüentemente a susceptibilidade magnética volta a ser nula novamente. Este tipo de comportamento magnético pode ser exibido por materiais que contenham elementos de transição, lantanídeos e actnídeos, e pode ser descrito pela Lei de Curie mostrada abaixo:[12]

$$\chi_P = \frac{C}{T}, \quad (2.2)$$

onde C é a constante de Curie. Da Equação 2.2 observa-se que ao aumentar a temperatura do sistema o valor da susceptibilidade magnética diminui. Portanto a temperatura também afeta o comportamento magnético do material.

Como descrito acima para os sistemas paramagnéticos, as interações entre os momentos magnéticos vizinhos são muito fracas e podem ser vistas como quase independentes entre si. Já para os materiais que apresentam ordenamento antiferromagnético ou ferromagnético, os momentos magnéticos não podem ser tratados individualmente porque as interações entre vizinhos apresentam um importante papel e podem influenciar na resposta magnética do material.

2.1.2 Antiferromagnetismo - AFM e Ferromagnetismo - FM

Quando não se pode tratar mais cada momento magnético separadamente, deve-se considerar que um momento afeta o vizinho devido às interações entre eles terem uma escala de energia relevante frente a energia térmica por exemplo. Se estas interações magnéticas forem mais fortes do que a energia térmica do meio, o sistema pode sofrer uma transição magnética de um sistema PM para um sistema magneticamente ordenado. Para diversos materiais a interação entre os momentos se torna maior que agitação térmica em baixas temperaturas. Assim, pode-se dizer que a interação entre os momentos pode resultar em um sistema que assume os momentos magnéticos alinhados entre si paralelamente ou antiparalelamente. No caso em que os momentos magnéticos se alinham paralelamente abaixo de uma temperatura crítica, tem-se um sistema ordenamento ferromagnético (FM), na qual a temperatura crítica recebe o nome de temperatura de Curie (T_C)[Figura 2.1(a)].

Já quando o alinhamento entre os momentos magnéticos se torna antiparalelo abaixo da temperatura crítica, também conhecida como Temperatura de Néel (T_N), tem-se um ordenamento antiferromagnético (AFM). Abaixo da T_N , pode-se imaginar que os materiais AFM apresentam duas sub-redes magnéticas. Dentro das redes os momentos magnéticos estão paralelos entre si, mas antiparalelo em relação a outra rede magnética [Figura 2.1(b)].

Para melhor entender as interações entre os momentos magnéticos, pode-se considerar de um modo simplificado que as interações entre eles são tomadas utilizando a Teoria de Campo Médio,

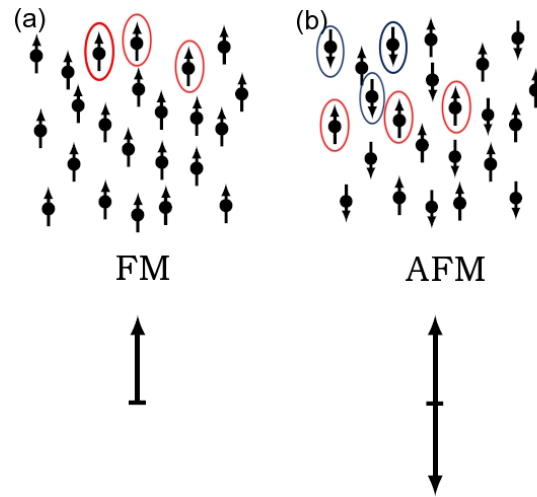


Figura 2.1: Sistemas de ordenamento (a) FM e (b) AFM.

na qual postula-se a existência de um campo magnético interno proporcional à magnetização. Assim pode-se escrever um campo de interação H_{int} como:

$$H_{int} = \lambda M, \quad (2.3)$$

onde λM pode ser interpretado como um campo médio devido às interações entre os momentos magnéticos vizinhos e portanto este é adicionado ao campo externo aplicado (H_{ext}).

Para um sistema PM em alta temperatura, pode-se adicionar a quantidade λM e portanto tem-se que a magnetização resultante será:

$$M = \chi_P(H_{ext} + H_{int}) = \chi_P(H_{ext} + \lambda M). \quad (2.4)$$

Isolando a magnetização na Equação 2.4 tem-se:

$$M = \frac{\chi_P}{1 - \lambda\chi_P} H_{ext} = \chi H_{ext}. \quad (2.5)$$

Assim, a partir da lei de Curie da Equação 2.2 tem-se que:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_{CW}}, \quad (2.6)$$

onde o termo $\theta_{CW} = \lambda C$ representa a interação que pode ser desenvolvida entre os momentos magnéticos vizinhos.

A Equação 2.6 é conhecida como a Lei de Curie-Weiss e esta pode determinar o comportamento entre os momentos magnéticos vizinhos quando o material se encontra no estado paramagnético. O valor da constante de θ_{CW} é obtida experimentalmente. Através da linearização da Equação 2.6 pode-se facilmente obter o valor do θ_{CW} através do coeficiente linear ao graficar o inverso da susceptibilidade (χ^{-1}) em função da temperatura (T) - [$\chi^{-1} = C^{-1}(T - \theta_{CW})$].

Pelos valores do θ_{CW} obtidos pelo gráfico do inverso da susceptibilidade pode-se distinguir 3 tipos de estados magnéticos. Estes valores do θ_{CW} são divididos em:

i. $\theta_{CW} = 0$. Neste caso a Equação 2.6 se torna igual a Equação 2.2. Portanto temos o sistema

em um estado PM [Figura 2.2(a)].

ii. $\theta_{CW} > 0$. Neste caso o material apresenta interação do tipo FM. Ou seja, a interação entre os momentos magnéticos faz com que os spins se alinhem paralelamente com seus vizinhos [Figura 2.2(b)]. Além disso, o valor da constante θ_{CW} deve cruzar o eixo da abscissa em T_C .

iii. $\theta_{CW} < 0$. Neste caso o material apresenta interação do tipo AFM. Ou seja, a interação entre os momentos magnéticos faz com que os spins se alinhem antiparalelamente com seus vizinhos [Figura 2.2(c)]. Além disso, quanto mais negativo for o valor do θ_{CW} em um AFM, mais forte será o acoplamento.

A Figura 2.2 mostra em detalhes qual seria o comportamento do inverso da susceptibilidade para os três tipos de materiais citados acima.

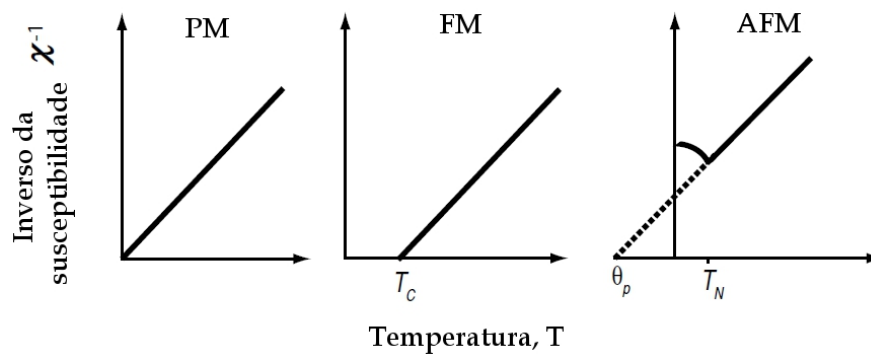


Figura 2.2: Comparação entre o inverso da susceptibilidade para os três tipos de estados citados acima.

Além do comportamento magnético do material obtido pelo gráfico do inverso da susceptibilidade, pode-se também encontrar o valor da constante de Curie (C) pela inclinação da reta e conseqüentemente o momento magnético efetivo (μ_{eff}) utilizando a equação abaixo:

$$\mu_{\text{eff}} = g[J(J+1)] = \sqrt{\frac{3k_B}{N_A\mu_B^2}C} = \sqrt{8C}, \quad (2.7)$$

onde g é o fator de Landé, J é o momento angular total do íon magnético, k_B é a constante de Boltzmann, N_A é o número de Avogadro e μ_B é o magneton de Bohr.

2.1.3 Os íons de Terras Raras

Todos os materiais investigados nesta tese contém elementos terras raras. Deste modo iremos apresentar de forma sucinta as principais características destes íons, e suas interações com os outros íons dos compostos.

Os íons de terras raras podem apresentar algumas propriedades semelhantes entre si devido às camadas $4f$ terem um caráter localizado para a maioria dos elementos. A maior parte dos íons de terras raras apresentam seus estados de valência R^{3+} (exceto e.g. Ce e Eu que podem apresentar valência $+4$ e $+2$, respectivamente). Entretanto, as suas propriedades magnéticas podem mudar completamente quando interagem com outros íons. Isso acontece principalmente

pelo fato da camada $4f$ estar semi preenchida e sua complexa interação com o ambiente ao redor. As configurações eletrônicas das terras raras podem ser observadas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Configuração eletrônicas (C.E.) com as últimas camadas para os íons terras raras em um sólido e seu número atômico (Z).

Terra rara	Z	C.E.
La ³⁺	57	[Xe] $4f^0. 5d^1. 6s^2.$
Ce ³⁺	58	[Xe] $4f^1. 5d^1. 6s^2.$
Pr ³⁺	59	[Xe] $4f^3. 6s^2.$
Nd ³⁺	60	[Xe] $4f^4. 6s^2.$
Pm ³⁺	61	[Xe] $4f^5. 6s^2.$
Sm ³⁺	62	[Xe] $4f^6. 6s^2.$
Eu ²⁺	63	[Xe] $4f^7. 6s^2.$
Gd ³⁺	64	[Xe] $4f^7. 5d^1. 6s^2.$
Tb ³⁺	65	[Xe] $4f^8. 6s^2.$
Dy ³⁺	66	[Xe] $4f^9. 6s^2.$
Ho ³⁺	67	[Xe] $4f^{10}. 6s^2.$
Er ³⁺	68	[Xe] $4f^{11}. 6s^2.$
Tm ³⁺	69	[Xe] $4f^{12}. 6s^2.$
Yb ²⁺	70	[Xe] $4f^{14}. 6s^2.$
Lu ³⁺	71	[Xe] $4f^{14}. 5d^1. 6s^2.$

Nos íons de terras raras as camadas $4f$ estão localizadas mais internamente ao átomo e estas também estão blindadas pelas camadas mais externas ($5spd$ e $6sp$). Esse comportamento é diferente de um metal de transição onde, por exemplo, a camada $3d$ do íon de Co não é tão interior quando a $4f$ de um elemento terra rara. Um esboço da densidade de carga radial para o íon de Co e de Gd pode ser observada na Figura 2.3.

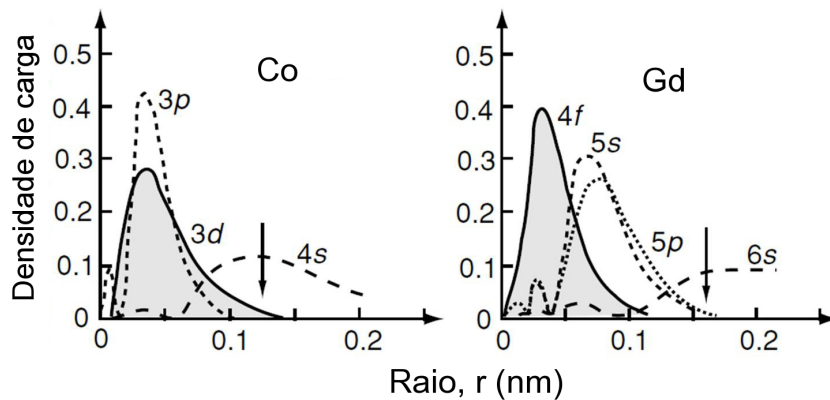


Figura 2.3: Densidade de carga radial para o metal de transição Co e a terra rara Gd. Adaptado da Ref. 12.

Os íons de terras raras apresentam diversas interações quando imersos em um meio. As principais interações presentes são: interação Coulombiana entre os elétrons e entre os elétrons

e os núcleos (H_0), a interação Spin-Órbita (H_{SO}), a interação de troca (H_{EX})*, o efeito de campo cristalino (H_{CEF}) e o efeito Zeeman (H_Z). Em ordem decrescente em energia podemos organizar as interações da seguinte maneira: H_0 , H_{SO} , H_{CEF} , H_{EX} e H_Z . [12]

A Hamiltoniana H_0 apresenta a maior energia entre as interações na qual seus valores podem ir de poucos eV a dezenas de eV. Isso torna esta interação uma das mais importantes para os íons $4f$. Seguindo o decréscimo na escala em energia temos a interação H_{SO} . Esta interação ocorre devido à interação entre o momento magnético intrínseco do elétron (momento de spin - \mathbf{S}), com o campo magnético gerado pelo movimento que o elétron realiza em torno do núcleo (momento angular - \mathbf{L}). Desta maneira a Hamiltoniana de interação Spin-Órbita pode ser escrita da seguinte maneira:

$$H_{SO} = \xi \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}, \quad (2.8)$$

onde ξ é o parâmetro de acoplamento. A escala de energia desta interação para os compostos $4f$ está ao redor de centenas de meV .

Para a maioria dos íons de terras raras, o efeito de campo cristalino tem um papel menos importante já que as camadas $4f$ estão localizadas mais internamente ao íon e desse modo o potencial cristalino é blindado pelas camadas eletrônicas mais externas. Neste caso, H_{CEF} é tratado como uma perturbação na qual sua escala de energia é da ordem de dezenas de meV , ou seja, 10 vezes menor que o spin-órbita. Além disso, esta interação tem forte dependência com a simetria do material e o ambiente ao redor do íon de terra rara, pois dependendo disso a hamiltoniana pode assumir diferentes termos.

Por último temos a interação Zeeman. A H_Z depende principalmente da intensidade do campo magnético aplicado nos materiais, assim quanto maior o campo magnético, maior será a interação. Esta interação pode ser simplificada como $H_Z = -\mu \cdot \vec{B}_0$, onde μ é o momento magnético do átomo e \vec{B}_0 o campo magnético. Para um campo externo de 1 T, H_Z é da ordem de dezenas de μeV . Além dessas interações/efeitos mencionadas acima existem muitos outros, mas esses não se manifestam nos compostos que serão estudados nessa tese e por isso não trataremos em detalhes aqui.

Interação de troca - RKKY

Nos materiais formados por elementos terras raras a principal interação magnética que existe entre os íons $4f$ é conhecida como interação de troca indireta ou interação RKKY. Essa interação de troca indireta ocorre por intermédio dos elétrons de condução, pois as camadas $4f$ estão posicionadas bem internamente no íon e sua interação com o meio só ocorre por intermédio de outras bandas. Os momentos localizados na camada $4f$ de um íon interagem com outro íon através dos elétrons presentes nas bandas de condução $5d/6s$. Essa interação magnética de longo alcance pode determinar o tipo e a temperatura de ordenamento magnético dos materiais. No entanto, outras interações podem afetar essas propriedades, principalmente, o efeito de campo cristalino.

*A interação de troca também conhecida com interação Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) em homenagem aos seus descobridores será melhor discutida na próxima seção.

Os momentos magnéticos $4f$ bem localizados polarizam os spins dos elétrons na banda de condução $5d/6s$. Estes elétrons polarizados presentes em uma banda mais externa se acoplam com os momentos magnéticos vizinhos, resultando em um acoplamento de forma indireta. Isto faz com que a interação RKKY apresente um efeito de longo alcance, podendo em alguns casos chegar até cerca de 1-2 nm, enquanto que as outras interações apresentam um alcance da ordem de uma ou duas distâncias inter-atômicas. Além disso, esta interação apresenta um caráter oscilatório com a distância e é proporcional a densidade de carga. Desta maneira dependendo do sinal da interação, podemos ter em um material com ordenamento ferromagnético ou antiferromagnético. Na interação magnética RKKY, o acoplamento dos momentos magnéticos pode ser representado pelo parâmetro de troca J_{RKKY} (ou constante de troca) dado da seguinte maneira:[8, 9, 12]

$$J_{RKKY}(r) \propto n_c^2 F(\xi), \quad (2.9)$$

onde n_c é a densidade dos elétrons de condução e a função $F(\xi)$ é dada por:

$$F(\xi) = \frac{(\sin \xi - \xi \cos \xi)}{\xi^4}, \quad (2.10)$$

onde $\xi = 2k_F r$, k_F o vetor de onda no nível de Fermi, e r a distância entre os íons magnéticos. Podemos graficar a Equação 2.10 como mostrado na Figura 2.4. Portanto, dependendo da distância entre os íons $4f$ e a densidade eletrônica, os valores da constante de troca podem alterar o tipo de ordenamento magnético. Para valores positivos de $F(\xi)$ teremos um material com acoplamento FM e para valores negativos teremos um acoplamento AFM nos materiais como mostrado na Figura 2.4.

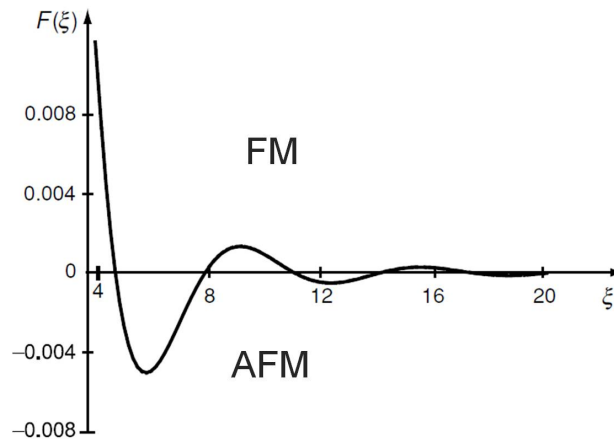


Figura 2.4: $F(\xi)$ em função de ξ . Adaptado da Ref. 12.

Capítulo 3

Métodos e detalhes experimentais

Nesta seção iremos discutir os conceitos básicos das técnicas que empregam uso de espalhamento e absorção de raios-X e difração de nêutrons. Estas ferramentas nos permitiram investigar e observar propriedades magnéticas dos compostos apresentados nesta tese. As principais técnicas empregadas neste trabalho foram o espalhamento magnético ressonante de raios-X (XRMS), espectroscopia de absorção de raios-X (XANES e XMCD), e espalhamento de nêutrons. Antes de detalharmos as técnicas experimentais primeiramente iremos discorrer brevemente sobre a interação da radiação com a matéria. Além disso, será discutido brevemente neste capítulo a caracterização macroscópica das amostras como medidas de difração de pó, susceptibilidade magnética e resistividade elétrica.

3.1 Caracterização das amostras

A caracterização macroscópica das amostras investigadas nesta tese foi basicamente medidas de difração de pó, susceptibilidade magnética e resistividade elétrica. Uma breve descrição destes três métodos será dado abaixo.

3.1.1 Difração de pó

A determinação do parâmetro de rede, a estrutura cristalina e a pureza das amostras foram realizadas através da técnica de difração de pó. Os padrões de difração eram obtidos no Laboratório de Cristalografia Aplicada e Raios-X (LCARX/IFGW/UNICAMP) utilizando um difratômetro convencional *Rigaku* em geometria Bragg-Brentano com um tubo de Cobre selado e o feixe maximizado para a raia K_α do Cu (8048 eV). As amostras moídas em pequenos grãos (menores que $50 \mu\text{m}$) eram montadas sobre um porta amostra de vidro para evitar contaminação do espectro devido ao porta amostra. O refinamento dos difratogramas eram realizados através do método Rietveld pelo programa *GSAS-II*. [13] As medidas de difração de pó foram realizadas nos compostos de $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$, $\text{Eu}_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$ e $\text{Gd}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{Zn}_{20}$.

3.1.2 Resistividade elétrica

Medidas de resistividade elétrica em função da temperatura foram realizadas utilizando o equipamento comercial PPMS (*Physical Property Measurement System*) da *Quantum Design* em cristais de $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ em função da temperatura. A medida de resistividade foi realizada em um intervalo de temperatura entre 2 e 300 K. Detalhes da medida e da configuração da montagem da amostra para a realização das medidas de resistividade elétrica estão detalhadas na Ref. 14. Através destas medidas fomos capazes de observar a temperatura de ordenamento ferromagnética e a anomalia no composto de $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$.

3.1.3 Susceptibilidade magnética

Medidas de susceptibilidade magnética em função da temperatura com campo magnético constante foram realizadas nos compostos de $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$, $\text{Eu}_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$ e $\text{Gd}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{Zn}_{20}$ utilizando o magnetômetro MPMS-5 (*Magnetic Property Measurement System*) da *Quantum Design*. Nestas medidas a amostra oscilava verticalmente no interior de bobinas supercondutoras gerando uma indução magnética que cria uma corrente mensurável, proporcional ao momento magnético presente naquela quantidade de amostra. A corrente gerada pela indução é detectada pelas bobinas coletoras e é conduzida por fios supercondutores a um sensor SQUID (*Superconducting Quantum-Interference Device*), que converte corrente em tensão. As medidas foram realizadas entre 2 e 300 K com campos magnéticos constante de 0.1 ou 1 T. Através dessas medidas fomos capazes de observar a temperatura de transição magnética, o momento magnético efetivo e a constante de Curie-Weiss para os materiais.

3.2 Espalhamento de Raios-X

Ao incidir um feixe de raios-X em um sólido, o campo elétrico da onda incidente interage com a densidade eletrônica do meio, no qual este processo é conhecido como espalhamento Thomson. No entanto, esta onda também pode interagir com a densidade de spin dos elétrons dessa nuvem eletrônica produzindo o espalhamento magnético.[15] Uma visão semi-clássica dos mecanismos de interação entre o fóton incidente e os elétrons com seu momento magnético está descrito resumidamente na Figura 3.1. Apesar do espalhamento magnético ser proporcional ao termo $(\frac{h\omega}{mc^2})^2$, sendo este aproximadamente 4-6 ordens de grandeza menor que o espalhamento Thomson, fontes de radiação síncrotron são capazes de fornecer feixes de raios-X com alta brilhância tornando possível o estudo das propriedades magnéticas.

O espalhamento magnético foi primeiramente reportado por François de Bergevin e Michel Brunel nos anos 70's quando eles relataram as medidas dos picos magnéticos $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ e $(\frac{3}{2}, \frac{3}{2}, \frac{3}{2})$ em uma amostra de NiO utilizando um tubo de raios-X convencional.[16] Dias de coleta de dados e cuidados com a radiação de fundo foram tomados devido à baixa contagem e também ao alto ruído. Isso contrasta muito com o que acontece hoje em dia tanto em fontes síncrotrons quanto em espalhamento magnético por nêutrons, onde uma medida de um pico magnético pode ser realizada em poucos segundos. Uma comparação para a reflexão magnética $(\frac{3}{2}, \frac{3}{2}, \frac{3}{2})$ do NiO realizada em um tubo convencional por de Bergevin e em uma realizada em uma

fonte síncrotron pode ser visualizada na Figura 3.2.[16, 17] Anos depois, Martin Blume e Doon Gibbs utilizando teoria de perturbação até segunda ordem mostraram que era possível obter um aumento significativo da intensidade magnética espalhada quando a energia do feixe de raios-X incidente fosse sintonizada próxima a borda de absorção do elemento espalhador.[18] Esse espalhamento de raios-X ficou conhecido como Espalhamento Magnético Ressonante de Raios-X (“X-ray Resonant Magnetic Scattering” - XRMS) e este será discutido em detalhes mais à frente. Esta foi uma das principais técnicas empregadas nesta tese. Após esses trabalhos e outros importantes realizados por diversos outros pesquisadores como J. Hill, D. McMorrow, K. Namikawa, C. Vettier etc, o espalhamento magnético foi intensamente e ainda é muito investigado tanto por radiação síncrotron quanto por nêutrons.[19, 20, 21, 22, 23]

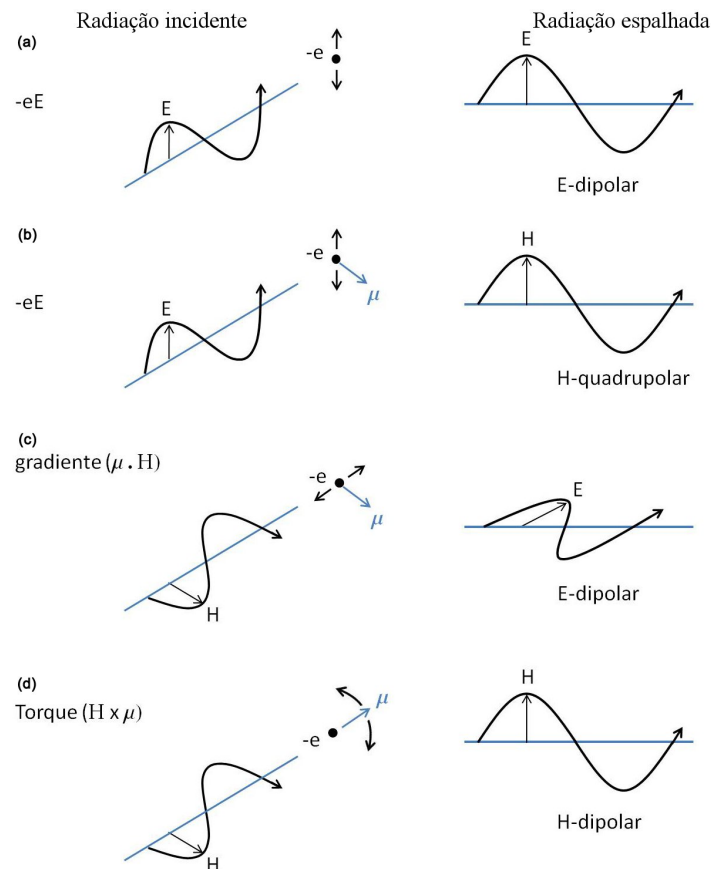


Figura 3.1: Esquema semi-clássico dos mecanismos de interação entre a radiação incidente e um elétron livre. À esquerda da figura está representado o tipo de força ou torque sofrido pelo elétron e seu spin e à direita é mostrado o tipo de radiação reemitida pelo elétron. Em (a) é caracterizado o espalhamento Thomson, onde o campo elétrico da radiação incidente acelera o elétron com um força de Lorentz ($\vec{F} = -e\vec{E}$) emitindo uma radiação dipolar. Já em (b) é mostrado que como o campo elétrico do fóton incidente gera uma força de Lorentz no elétron, devido a este possuir momento magnético (μ), haverá também a emissão de uma radiação quadrupolar. Em (c) é mostrado que o campo magnético da radiação incidente também pode interferir no μ sendo que a radiação emitida é dipolar elétrica. Finalmente em (d) fica evidenciado que o campo magnético da radiação incidente gera um torque no μ o que gera irradiação dipolar magnética. Adaptado da Ref. 15.

Nas duas seções a seguir serão apresentados os fundamentos teóricos da difração magnética de raios-X em dois regimes de energia: (i) quando a energia dos fótons de raios-X incidentes é

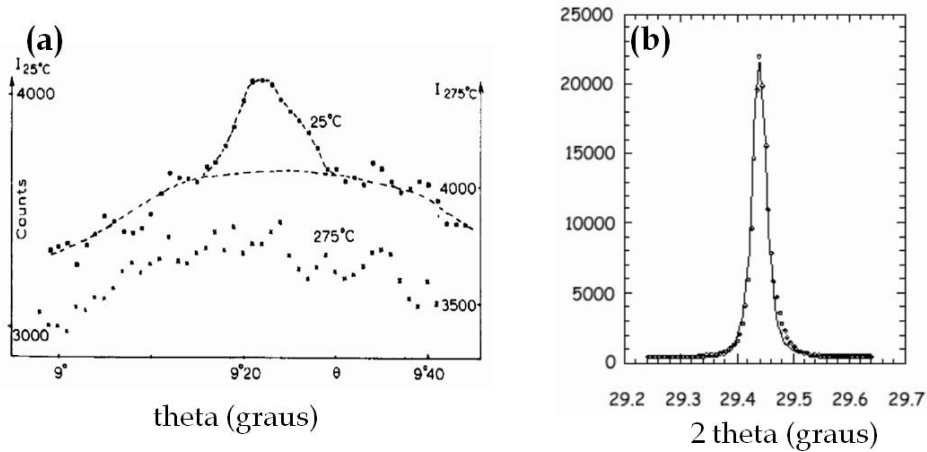


Figura 3.2: Reflexão magnética $(\frac{3}{2}, \frac{3}{2}, \frac{3}{2})$ do NiO. Em (a) é o trabalho realizado por de Bergevin com um tubo convencional e em (b) o mesmo pico magnético observado com radiação síncrotron. Adaptado das Refs. 16 e 17.

sintonizada longe da borda de absorção de algum elemento presente no sólido - Espalhamento Magnético Não Ressonante de Raios-X (“Non-Resonant X-ray Magnetic Scattering”, NRXMS) e (ii) quando a energia do feixe incidente é sintonizada próximo à borda de absorção de algum elemento presente no sólido - Espalhamento Magnético Ressonante de Raios-X (“X-ray Resonant Magnetic Scattering”, XRMS).

3.3 Espalhamento Magnético de Raios-X

A seção de choque para o espalhamento elástico de raios-X em um sólido pode ser escrita como:[24, 25]

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) = r_0^2 \left| \sum_n e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}_n} f_n(\hat{k}, \hat{k}', \hbar\omega) \right|^2, \quad (3.1)$$

onde $r_0 = 2.8 \times 10^{-15}$ m é o raio clássico do elétron, \hat{k} e \hat{k}' são os vetores de onda da radiação incidente e espalhada, respectivamente, \vec{Q} é o vetor de transferência de momento e f_n é a amplitude de espalhamento do n -ésimo átomo.

Utilizando teoria de perturbação em segunda ordem como descrito por Blume e Gibbs, a amplitude do espalhamento é sensível a contribuição magnética de cada sítio, fornecendo assim um termo responsável pelo espalhamento magnético. Como indicado anteriormente, o espalhamento magnético de raios-X pode ser discriminado em dois regimes, um regime não ressonante e um ressonante. Nesta tese iremos detalhar o espalhamento ressonante de raios-X e o caso não ressonante será apenas discutido brevemente.

A amplitude de espalhamento de acordo com Hill e McMorro pode ser escrita como:[20, 24, 25, 26]

$$f_n(\hat{k}, \hat{k}', \hbar\omega) = f_n^{carga}(\vec{Q}) + f_n^{NR}(\vec{Q}, \hat{k}, \hat{k}') + f_n^{RES}(\hat{k}, \hat{k}', \hbar\omega), \quad (3.2)$$

onde $f_n^{carga}(\vec{Q})$ é o termo de espalhamento de Thomson (ou espalhamento de carga), $f_n^{NR}(\vec{Q}, \hat{k}, \hat{k}')$ representa o termo de espalhamento não ressonante (NR) e $f_n^{RES}(\hat{k}, \hat{k}', \hbar\omega)$ representa o termo de espalhamento ressonante (RES).

3.3.1 Espalhamento Magnético Ressonante de Raios-X - XRMS

O espalhamento magnético ressonante de raios-X tem importância quando o fóton incidente tem energia próxima à borda de absorção do elemento magnético presente no material. Para tornar mais fácil o entendimento desta técnica, vamos tomar como exemplo o estudo de XRMS na borda de absorção L_3 do elemento terra rara Eu utilizando a Figura 3.3. O fóton de raios-X incidente com energia ($\hbar\omega$) próxima à borda de absorção L_3 (para Eu, 6977 eV) remove elétrons das camadas mais internas $2p_{3/2}$, devido à seção de choque para estas camadas ser maior nesta faixa de energia. Esses foto-elétrons são então promovidos do estado inicial para as camadas logo acima da E_F (estados intermediários), como mostrado na Figura 3.3 (flecha pontilhada em vermelho). Tratando apenas de uma transição dipolar elétrica ($E1$), ou seja, permitindo apenas transições com $\Delta L = \pm 1$, esse foto-elétron será promovido para as bandas $5d$. A energia, que os elétrons recebem quando o raio-X incide, é suficiente apenas para removê-los dos níveis mais internos e portanto sua energia cinética é praticamente nula. Isso faz com que eles não tenham energia cinética suficiente para sair do átomo. A transição deste foto-elétron para bandas mais externas resulta em uma instabilidade no átomo, que para retornar a um nível estável deve ter esse estado vazio internamente preenchido. Os buracos resultantes na camada $2p_{3/2}$ são, portanto, rapidamente preenchidos por elétrons que estão próximos a E_F (flecha pontilhada em verde na Figura 3.3) fazendo com que o átomo retorne a um nível estável e emitindo luz ($\hbar\omega$). Essa radiação emitida corresponde a diferença entre o estado inicial e final e se tratando de espalhamento elástico, o fóton incidente e o espalhado apresentaram a mesma energia $\hbar\omega$.

Voltando a analisar a parte matemática do espalhamento ressonante, o principal termo para o XRMS é o terceiro termo na Equação 3.2. Este termo ressonante pode ser escrito da seguinte maneira:

$$f_n^{RES}(\hat{k}, \hat{k}', \hbar\omega) = -\frac{1}{m} \sum_c \left(\frac{E_a - E_c}{\hbar\omega} \right) \frac{\langle a | O_\lambda(\hat{k}, \hat{\epsilon}) | c \rangle \langle c | O_{\lambda'}^\dagger(\hat{k}', \hat{\epsilon}') | a \rangle}{E_a - E_c - \hbar\omega} + \frac{1}{m} \sum_c \left(\frac{E_a - E_c}{\hbar\omega} \right) \frac{\langle a | O_{\lambda'}^\dagger(\hat{k}', \hat{\epsilon}') | c \rangle \langle c | O_\lambda(\hat{k}, \hat{\epsilon}) | a \rangle}{E_a - E_c + \hbar\omega - i\Gamma_c/2}, \quad (3.3)$$

onde E_a , $|a\rangle$ e E_c , $|c\rangle$ são as energias e as funções de onda para o sistema no estado inicial e intermediário, respectivamente. Γ_c é o tempo de meia vida do estado intermediário $|c\rangle$ e m é a massa de repouso do elétron. O operador ressonância $O_\lambda(\hat{k}, \hat{\epsilon})$ mostrado na Equação 3.3 será discutido mais a frente.

Como mencionado anteriormente, no experimento de XRMS a energia do feixe incidente $\hbar\omega$ é ajustada próxima à borda de absorção do elemento magnético, i.e., $\hbar\omega = E_c - E_a$. Quando isso acontece, o segundo termo na Equação 3.3 apresenta uma ressonância tornando possível o estudo do espalhamento daquele íon magnético localizado em um determinado sítio cristalográfico n .

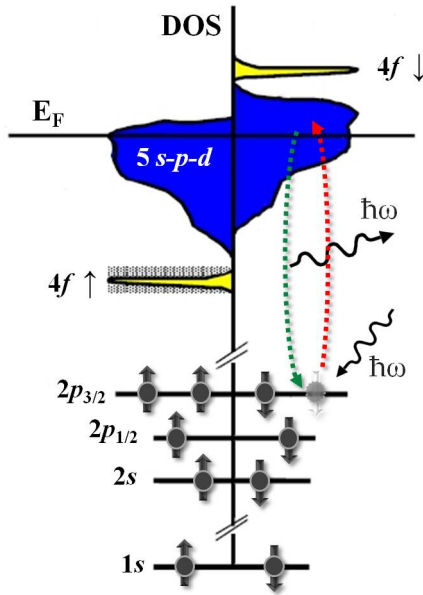


Figura 3.3: Diagrama simplificado do processo de espalhamento magnético ressonante para íon de terra rara Eu. O espalhamento magnético está ocorrendo na borda de absorção L_3 , i.e., transição dipolar elétrica $2p_{3/2} \rightarrow 5d$.

O operador ressonância $O_\lambda(\hat{k}, \hat{\epsilon})$ mostrado na Equação 3.3 carrega a informação da transição permitida. Este operador pode ser escrito como:

$$O_\lambda(\hat{k}, \hat{\epsilon}) = \sum_i e^{i\hat{k} \cdot \vec{r}_i} \left(\mathbf{P}_i \hat{\epsilon}_\lambda - i\hbar \hat{\epsilon} (\hat{k} \times \mathbf{S}_i) \right), \quad (3.4)$$

onde λ indica a polarização do fóton incidente ($\hat{\epsilon}_\lambda$) ou espalhado ($\hat{\epsilon}'_\lambda$). Já \mathbf{P}_i e \mathbf{S}_i indicam o momento e o spin do i -ésimo elétron, respectivamente. A soma é realizada sobre todos os i elétrons localizados no sítio n .

Expandindo a exponencial presente na Equação 3.4 ($kr \ll 1$) podemos escrever o operador como:

$$O_\lambda(\hat{k}, \hat{\epsilon}) = \sum_i \left(1 + i\hat{k} \cdot \vec{r}_i - \frac{(\hat{k} \cdot \vec{r}_i)^2}{2} + \dots \right) \left(\mathbf{P}_i \hat{\epsilon}_\lambda - i\hbar \hat{\epsilon} (\hat{k} \times \mathbf{S}_i) \right). \quad (3.5)$$

No primeiro parenteses à esquerda temos o termo de contribuição dipolar elétrica ($E1$), seguido pela contribuição dipolar magnética ($M1$), e a contribuição quadrupolar elétrica ($E2$), respectivamente. Nesta tese iremos levar em conta somente o termo de contribuição $E1$.

Assim, combinando as equações 3.3 e 3.5, a contribuição do espalhamento magnético ressonante pode ser calculada através da expansão de multipolos em função dos harmônicos esféricos Y_{LM}^e [18, 20, 23, 25] e tem a seguinte forma:

$$f_{LM}^{RES} = \left(\frac{4\pi}{|k|} \right) f_D \sum_{M=-L}^L \left[\hat{\epsilon}' \cdot Y_{LM}^e(\hat{k}') Y_{LM}^e(\hat{k})^* \cdot \hat{\epsilon} \right] F_{LM}^e. \quad (3.6)$$

O termo dentro dos colchetes na Equação 3.6, para $L = 1$ e $M = \pm 1$ pode ser escrito como:

$$\left[\hat{\epsilon}' \cdot Y_{1,\pm 1}^e(\hat{k}') Y_{1,\pm 1}^e(\hat{k})^* \cdot \hat{\epsilon} \right] = \left(\frac{3}{16\pi} \right) [\hat{\epsilon}' \cdot \hat{\epsilon} \mp i(\hat{\epsilon}' \times \hat{\epsilon}) \cdot \hat{z}_n - (\hat{\epsilon}' \cdot \hat{z}_n)(\hat{\epsilon} \cdot \hat{z}_n)], \quad (3.7)$$

onde \hat{z}_n é a direção do momento magnético do n -ésimo átomo. Para $L = 1$ e $M = 0$, teremos:

$$\left[\hat{\epsilon}' \cdot Y_{1,0}^e(\hat{k}') Y_{1,0}^e(\hat{k})^* \cdot \hat{\epsilon} \right] = \left(\frac{3}{8\pi} \right) [(\hat{\epsilon}' \cdot \hat{z}_n)(\hat{\epsilon} \cdot \hat{z}_n)]. \quad (3.8)$$

Assim, combinando as equações 3.6, 3.7 e 3.8, podemos simplificar o fator de estrutura atômico apenas levando em conta a interação E1 como:

$$f_n^{RES} = [(\hat{\epsilon}' \cdot \hat{\epsilon})F^{(0)} - i(\hat{\epsilon}' \times \hat{\epsilon}) \cdot \hat{z}_n F^{(1)} + (\hat{\epsilon}' \cdot \hat{z}_n)(\hat{\epsilon} \cdot \hat{z}_n)F^{(2)}], \quad (3.9)$$

onde $F^{(0,1,2)}$ são determinados pelas propriedades atômicas do material e podem ser escritos como:[20, 23]

$$F^{(0)} = \frac{3}{4k} [F_{-1}^1 + F_1^1], \quad (3.10)$$

$$F^{(1)} = \frac{3}{4k} [F_{-1}^1 - F_1^1], \quad (3.11)$$

$$F^{(2)} = \frac{3}{4k} [2F_0^1 - F_{-1}^1 - F_1^1], \quad (3.12)$$

onde os termos $F_{0,\pm 1}^1$ dependem do material, e da estrutura de bandas dos materiais.

Na Equação 3.9 o primeiro termo $[(\hat{\epsilon}' \cdot \hat{\epsilon})]$ é responsável pelo espalhamento de carga ou espalhamento Thomson (é independente do momento magnético \hat{z}_n). Neste canal de polarização é possível medir os picos de Bragg do material. Isso ocorre porque o fóton incidente com polarização paralela ao plano de difração ($\hat{\epsilon}_{\parallel}$) ou com polarização perpendicular ao plano de difração ($\hat{\epsilon}_{\perp}$) não muda sua polarização quando difratado. Isto é, se o fóton incidir com polarização paralela ele sai com paralela (ou $\sigma - \sigma'$), ou se incidir com perpendicular é difratado com perpendicular (ou $\pi - \pi'$).

O segundo termo na Equação 3.9 $[(\hat{\epsilon}' \times \hat{\epsilon}) \cdot \hat{z}_n]$ é responsável por fornecer o primeiro harmônico do pico magnético em um sistema antiferromagnético.[23] Isto significa que para um sistema AFM as reflexões magnéticas são provenientes deste termo. Pelo produto vetorial pode-se notar que o sinal magnético só será possível de ser observado se a polarização do feixe difratado estiver rotacionada em relação a polarização do feixe incidente. Dessa maneira, o máximo de intensidade magnética será observado quando o feixe difratado é medido em outro canal de polarização, i.e, se o feixe incidente tiver polarização σ o máximo sinal magnético estará em π . Já para um sistema ferromagnético, este termo fornece o sinal do dicroísmo circular magnético. Lembrando que no dicroísmo circular magnético a polarização do feixe incidente é circular e apresentará componentes perpendicular e paralela ao plano de difração ($\hat{\epsilon} = \epsilon_{\perp}\xi + \epsilon_{\parallel}\eta$).

O terceiro termo $[(\hat{\epsilon}' \cdot \hat{z}_n)(\hat{\epsilon} \cdot \hat{z}_n)]$ carrega informação do terceiro harmônico de um pico magnético e também carrega informação do dicroísmo linear magnético. Este terceiro termo é ordens de grandeza menor que os outros e também mais complicado, pois dependerá do momento magnético ao quadrado (\hat{z}_n^2), fazendo com que este termo seja pouco estudado.

Determinação da estrutura magnética

Através dos experimentos realizados com a técnica de XRMS podemos determinar as direções dos momentos magnéticos (\hat{z}_n) dos íons magnéticos. Nesta tese, nós obtivemos a estrutura magnética do composto de $\text{GdCo}_2\text{Zn}_{20}$ a partir da técnica de XRMS. Além deste material, outros compostos, que não serão discutidos aqui nesta tese como os compostos $R_2\text{CoGa}_8$ ($R = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Tb}$) [27], HoCoGa_5 [28], SmIrIn_5 [29] e CuBiCe_2 [30], também tiveram sua estrutura magnética determinada por esta técnica. Para conhecer a estrutura devemos desenvolver uma parte matemática que será discutida abaixo em detalhes.

Pela Equação 3.9, tem-se que o primeiro termo do fator de estrutura pode ser escrito como uma matriz da seguinte forma:

$$(\hat{\epsilon}' \cdot \hat{\epsilon}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \cos 2\theta \end{pmatrix}. \quad (3.13)$$

O segundo termo da Equação 3.9, $(\hat{\epsilon}' \times \hat{\epsilon}) \cdot \hat{z}_n$, é responsável pelo espalhamento magnético e pelo dicroísmo circular. Este termo pode ser escrito em função dos vetores de onda incidente (\hat{k}) e espalhado (\hat{k}'):

$$(\hat{\epsilon}' \times \hat{\epsilon}) = \begin{pmatrix} (\hat{\epsilon}'_{\sigma'} \times \hat{\epsilon}_{\sigma}) & (\hat{\epsilon}'_{\sigma'} \times \hat{\epsilon}_{\pi}) \\ (\hat{\epsilon}'_{\pi'} \times \hat{\epsilon}_{\sigma}) & (\hat{\epsilon}'_{\pi'} \times \hat{\epsilon}_{\pi}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (\sigma - \sigma') & (\pi - \sigma') \\ (\sigma - \pi') & (\pi - \pi') \end{pmatrix}, \quad (3.14)$$

$$(\hat{\epsilon}' \times \hat{\epsilon}) \cdot \hat{z}_n = \begin{pmatrix} 0 & \hat{k} \cdot \hat{z}_n \\ -\hat{k}' \cdot \hat{z}_n & (\hat{k}' \times \hat{k}) \cdot \hat{z}_n \end{pmatrix}. \quad (3.15)$$

Observando a matriz acima, tem-se que o espalhamento magnético pode estar presente nos canais de polarização $\sigma - \pi'$, $\pi - \sigma'$ e $\pi - \pi'$, enquanto que no canal $\sigma - \sigma'$ não tem intensidade magnética, apenas fornece o sinal de carga ou espalhamento Thomson.

Para facilitar a observação do espalhamento de carga e magnético construiremos um sistema de coordenadas \hat{U}_1, \hat{U}_2 e \hat{U}_3 . Na Figura 3.4 pode-se observar os sistemas de coordenadas \hat{U}_1, \hat{U}_2 e \hat{U}_3 juntamente com os vetores de onda incidente (\hat{k}) e espalhada (\hat{k}') e também com os vetores de polarização incidente ($\hat{\epsilon}$) e espalhada ($\hat{\epsilon}'$).

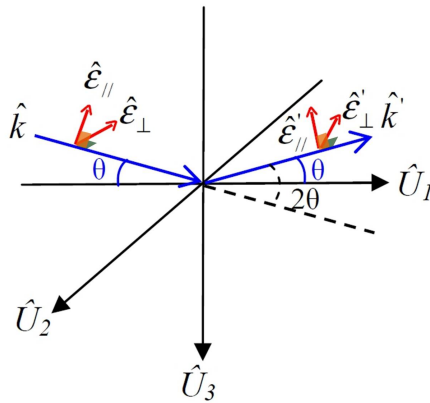


Figura 3.4: Sistema de coordenadas usado para calcular os termos de polarização. Adaptado da Ref. 20

Pela Figura 3.4 podemos escrever os eixos \hat{U}_1, \hat{U}_2 e \hat{U}_3 em função dos vetores de onda incidente e espalhado, e do ângulo θ :

$$\hat{U}_1 = \frac{\hat{k} + \hat{k}'}{2 \cos \theta}, \quad \hat{U}_2 = \frac{\hat{k} \times \hat{k}'}{\sin 2\theta}, \quad \hat{U}_3 = \frac{\hat{k} - \hat{k}'}{2 \sin \theta}. \quad (3.16)$$

Utilizando este novo sistema de coordenadas, podemos escrever os vetores de polarização e os vetores de onda da seguinte maneira:

$$\hat{\epsilon}_\perp = \hat{\epsilon}_\sigma = -\hat{U}_2, \quad \hat{\epsilon}'_\perp = \hat{\epsilon}'_\sigma = -\hat{U}_2, \quad (3.17)$$

$$\hat{\epsilon}_\parallel = \hat{\epsilon}_\pi = \sin \theta \hat{U}_1 - \cos \theta \hat{U}_3, \quad \hat{\epsilon}'_\parallel = \hat{\epsilon}'_\pi = -\sin \theta \hat{U}_1 - \cos \theta \hat{U}_3, \quad (3.18)$$

$$\hat{k} = \cos \theta \hat{U}_1 + \sin \theta \hat{U}_3 \quad \hat{k}' = \cos \theta \hat{U}_1 - \sin \theta \hat{U}_3. \quad (3.19)$$

Voltando na equação do fator de espalhamento atômico (Equação 3.9) e utilizando os termos acima tem-se que:

$$f_{E1}^{RES} \propto \begin{pmatrix} 0 & \hat{k} \cdot \hat{z}_n \\ \hat{k}' \cdot \hat{z}_n & (\hat{\epsilon}' \times \hat{\epsilon}) \cdot \hat{z}_n \end{pmatrix}, \quad (3.20)$$

$$f_{E1}^{XRES} \propto \begin{pmatrix} 0 & z_1 \cos \theta + z_3 \sin \theta \\ -z_1 \cos \theta + z_3 \sin \theta & -z_2 \sin 2\theta \end{pmatrix}. \quad (3.21)$$

Os termos z_1 , z_2 e z_3 indicam as componentes do momento magnético do n -ésimo íon dados pelo sistema de coordenadas \hat{U}_1 , \hat{U}_2 e \hat{U}_3 .

O terceiro termo da Equação 3.9 é responsável pelo dicroísmo linear e tem sido pouco estudado até o momento. Isso se faz devido ao seu difícil entendimento e também pelo seu baixo sinal em comparação aos outros termos. Ao expandir o terceiro termo da Equação 3.9, temos o seguinte resultado na forma matricial:

$$(\hat{\epsilon}' \cdot \hat{z}_n)(\hat{\epsilon} \cdot \hat{z}_n) = \begin{pmatrix} z_2^2 & z_2(z_1 \sin \theta - z_3 \cos \theta) \\ -z_2(z_1 \sin \theta + z_3 \cos \theta) & \cos^2 \theta (z_1^2 \tan^3 + z_3^2) \end{pmatrix}. \quad (3.22)$$

Utilizando os dois primeiros termos da Equação 3.9, podemos escrever o fator de espalhamento atômico na forma matricial da seguinte maneira:[20]

$$f_{E1}^{XRES} \propto \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \cos 2\theta \end{pmatrix} F^{(0)} + \begin{pmatrix} 0 & z_1 \cos \theta + z_3 \sin \theta \\ z_3 \sin \theta - z_1 \cos \theta & -z_2 \sin 2\theta \end{pmatrix} iF^{(1)}, \quad (3.23)$$

onde o termo que depende da segunda ordem do momento magnético no fator de estrutura pode ser desprezado.

Nas medidas realizadas na linha de luz XRD2 do LNLS e nas linhas 4-ID-D e 6-ID-D do Advanced Photon Source (APS), a polarização do feixe incidente estava ajustada para incidir na amostra no canal σ , ou seja, perpendicular ao plano de difração. Assim para medir o espalhamento magnético deve-se utilizar um cristal analisador ou polarímetro montado no braço 2θ do difratômetro, como mostrado na Figura 3.5. Pela rotação do cristal analisador juntamente

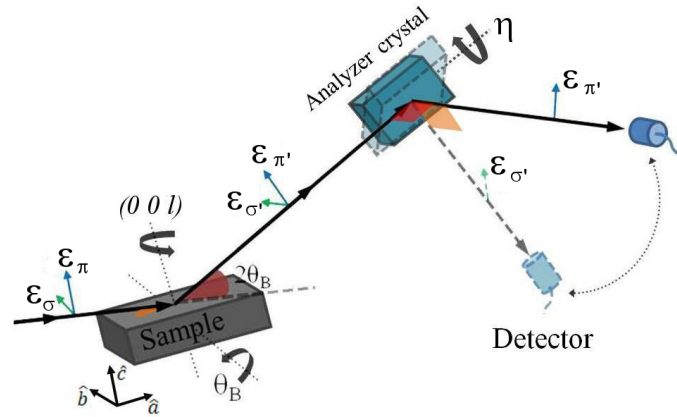


Figura 3.5: Esboço da estação experimental utilizada nas medidas de XRMS. No detalhe tem-se mostrado os canais de polarização σ' ($\epsilon_{\sigma'}$) e π' ($\epsilon_{\pi'}$) para o feixe difratado.

com o detector, pode-se selecionar um feixe difratado pela amostra no canal $\sigma - \sigma'$ (sinal de carga) ou no canal $\sigma - \pi'$ (sinal magnético).

Estruturas magnéticas podem ser descritas pela repetição periódica de uma célula unitária magnética. Materiais que apresentam ordenamento antiferromagnético apresentam essa periodicidade duplicada em relação à periodicidade da célula unitária química do composto. Para descrever a periodicidade de uma célula unitária magnética deve-se utilizar o conceito de vetor de propagação magnético. O vetor de propagação liga as duas periodicidades, pois descreve a relação entre a orientação relativa do momento magnético dos átomos magnéticos nas unidades da célula unitária química.

Para a determinação completa de uma estrutura magnética deve-se encontrar o tipo do vetor de propagação magnética, a direção do momento magnético (\hat{z}_n) e o tipo de acoplamento magnético entre os íons. A direção do momento magnético é descrito em relação ao sistema coordenadas \hat{U}_1 , \hat{U}_2 e \vec{U}_3 mostrado na Figura 3.4. Para um ordenamento AFM encontraremos, geralmente, vetores de propagação com índices semi-inteiros, que podem ser referentes a reflexões de uma sub-rede magnética. Quando isto acontece, alguns testes são necessários para se ter certeza de que se trata de um pico de origem magnética e não de alguma anomalia. Os teste são:

- i. Aumentar a temperatura acima da T_N e verificar que a intensidade da reflexão magnética desaparece;
- ii. Realizar uma varredura em energia em torno da reflexão magnética para observar um aumento de intensidade próximo à borda de absorção do íon magnético;
- iii. Realizar medidas nos canais de polarização $\sigma - \pi'$ e $\sigma - \sigma'$ para constatar que existe apenas sinal no primeiro.* Após estes testes podemos dizer se a reflexão tem origem magnética ou não.

Depois de determinar quais tipos de reflexões são magnéticas, uma série de reflexões magnéticas são medidas para que seja possível obter a direção do momento e também o tipo de acoplamento que os íons magnéticos se encontram dentro da célula magnética. A determinação

*Termos de segunda ordem do momento magnético ou contribuições quadrupolares são permitidas no canal de polarização $\sigma - \sigma'$.

da direção e do acoplamento magnético se faz através da comparação das intensidades medidas para vários picos magnéticos com as intensidades calculadas teoricamente. Para calcular as intensidades teoricamente (I_{teor}^{XR}) utiliza-se a seguinte equação:[20, 25, 31, 32]

$$I_{teor}^{XR} \propto \frac{1}{\mu^* \sin 2\theta} \left| \sum_j (f_{E1}^{XRES}) e^{2\pi i \vec{Q} \cdot \vec{r}_j} \right|^2, \quad (3.24)$$

onde μ^* é a correção por absorção, $1/\sin 2\theta$ é a correção de Lorentz, f_{E1}^{XRES} é o fator de estrutura atômico, \vec{Q} é o vetor transferência de momento e \vec{r}_j é a posição do j -ésimo íon magnético dentro da célula unitária.

A correção por absorção para a intensidade depende da absorção da amostra pelo feixe e também pela geometria do sistema. Dessa maneira o termo $1/\mu^*$ pode ser escrito em função do ângulo de Bragg (θ) e do ângulo de assimetria (α)[†] como:

$$\frac{1}{\mu^*} = \frac{1}{\mu} \frac{\sin(\theta + \alpha) \sin(\theta - \alpha)}{\sin \theta \cos \alpha}. \quad (3.25)$$

O termo $\sum_j e^{2\pi i \vec{Q} \cdot \vec{r}_j}$ na Equação 3.24 é o fator de estrutura geométrico da célula unitária magnética e foi calculado através do programa *Mathematica*® levando em consideração as posições atômicas dos átomos de terra rara dentro da estrutura cristalina do composto. A partir destes cálculos é possível encontrar a intensidade teoricamente para cada reflexão magnética. Essas intensidades serão comparadas com as intensidades integradas de cada reflexão magnética medida. A partir da comparação dos dados simulados e os dados experimentais podemos determinar a direção do momento magnético dos íons magnéticos e qual tipo de acoplamento.

Para facilitar o entendimento de como calcular a intensidade teoricamente vamos tomar como exemplo a estrutura magnética do composto de Gd_2CoGa_8 determinada por XRMS.[27] Neste composto tem-se dois átomos magnéticos (Gd) por célula unitária magnética localizados em $\vec{r}_{1,2}$ e dessa maneira a intensidade magnética pode ser representada como:

$$I_{teor}^{XR} \propto |f_{E1}^{XRES}|^2 \left| e^{2\pi i \vec{Q} \cdot \vec{r}_1} \pm e^{2\pi i \vec{Q} \cdot \vec{r}_2} \right|^2. \quad (3.26)$$

O sinal \pm representa que os momentos magnéticos podem estar orientados para cima (+) ou para baixo (-) em relação ao íon vizinho. Realizando as medidas no canal de polarização $\sigma - \pi'$ podemos escrever a Equação 3.26 como:

$$I_{teor}^{XR} \propto (-z_1 \cos \theta + z_3 \sin \theta)^2 \left| e^{2\pi i \vec{Q} \cdot \vec{r}_1} \pm e^{2\pi i \vec{Q} \cdot \vec{r}_2} \right|^2, \quad (3.27)$$

No composto de Gd_2CoGa_8 o acoplamento pode ser do tipo (++) ou (+-) e isto mostra quais são os possíveis sinais entre as exponenciais. Simplificando a Equação 3.27 e utilizando que as reflexões magnéticas são do tipo $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{L}{2})$ e que $r_1 = r_2 - 1 = r$, podemos ter:

$$I_{++}^{XR} \propto (-z_1 \cos \theta + z_3 \sin \theta)^2 \cos^2(2\pi Lr), \quad (3.28)$$

$$I_{+-}^{XR} \propto (-z_1 \cos \theta + z_3 \sin \theta)^2 \sin^2(2\pi Lr). \quad (3.29)$$

[†]ângulo de assimetria: ângulo entre o vetor transferência de momento $\vec{Q}(= \vec{k}' - \vec{k})$ e a direção cristalográfica c da célula unitária.

Depois de definido o tipo de acoplamento entre os íons magnéticos, para este composto sabe-se que a direção do momento deve estar ao longo do eixo c ($z_1 = 0$ e $z_3 = 1$) ou no plano ab ($z_1 = 1$ e $z_3 = 0$). Assim tem-se que a intensidade para cada modelo e para cada direção do momento magnético pode ser descrita em quatro equações dadas por:

$$I_{++}^{\parallel c} \propto \sin^2 \theta \cos^2(2\pi Lr), \quad (3.30)$$

$$I_{++}^{\parallel ab} \propto \cos^2 \theta \cos^2(2\pi Lr), \quad (3.31)$$

$$I_{+-}^{\parallel c} \propto \sin^2 \theta \sin^2(2\pi Lr), \quad (3.32)$$

$$I_{+-}^{\parallel ab} \propto \cos^2 \theta \sin^2(2\pi Lr). \quad (3.33)$$

A partir das quatro equações acima compara-se as intensidades magnéticas experimentais para diferentes reflexões (diferentes L 's e diferentes θ 's) e pode-se obter então a direção do momento magnético e o tipo de acoplamento entre os íons magnéticos.

3.3.2 Espalhamento Magnético Não Ressonante de Raios-X - NRXMS

O espalhamento NRXMS não será discutido em detalhes nesta tese, apenas uma breve revisão deste será descrita abaixo. A amplitude do espalhamento não ressonante é dada por:[20, 23]

$$f_n^{NR}(\mathbf{Q}) = -i \left(\frac{\hbar\omega}{mc^2} \right) \left[\frac{1}{2} \mathbf{L}_n(\mathbf{Q}) \cdot \mathbf{A} + \mathbf{S}_n(\mathbf{Q}) \cdot \mathbf{B} \right], \quad (3.34)$$

onde $\mathbf{S}_n(\mathbf{Q})$ e $\mathbf{L}_n(\mathbf{Q})$ representam a transformada de Fourier da densidade de spin e orbital para o n -ésimo íon, respectivamente. Além disso, os vetores \mathbf{A} e \mathbf{B} carregam informação da radiação incidente ($\hat{\epsilon}$) e da radiação espalhada ($\hat{\epsilon}'$), na qual eles podem ser representados da seguinte maneira:

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

$$\mathbf{B} = (\hat{\epsilon}' \times \hat{\epsilon}) + (\hat{\mathbf{k}}' \times \hat{\epsilon}')(\hat{\mathbf{k}}' \cdot \hat{\epsilon}) - (\hat{\mathbf{k}} \times \hat{\epsilon})(\hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\epsilon}') - (\hat{\mathbf{k}}' \times \hat{\epsilon}') \times (\hat{\mathbf{k}} \times \hat{\epsilon}). \quad (3.36)$$

Pode-se escrever \mathbf{A} e \mathbf{B} na forma de matricial como:

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} A_{\perp\perp} & A_{\perp\parallel} \\ A_{\parallel\perp} & A_{\parallel\parallel} \end{pmatrix} = \frac{Q^2}{2k^2} \begin{pmatrix} 0 & -(\hat{k} + \hat{k}') \\ \hat{k} + \hat{k}' & 2\hat{k} \times \hat{k}' \end{pmatrix} \quad (3.37)$$

$$\mathbf{B} = \begin{pmatrix} B_{\perp\perp} & B_{\perp\parallel} \\ B_{\parallel\perp} & B_{\parallel\parallel} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \hat{k} \times \hat{k}' & -\hat{k}'(1 - \hat{k} \cdot \hat{k}') \\ \hat{k}(1 - \hat{k} \cdot \hat{k}') & \hat{k} \times \hat{k}' \end{pmatrix} \quad (3.38)$$

O espalhamento não ressonante é usualmente utilizado com feixe de raios-X de alta energia chegando muitas vezes a cerca de 50 keV, onde assim pode-se aumentar o fator ($\frac{\hbar\omega}{mc^2}$). Uma

das vantagens deste tipo de espalhamento não ressonante é que pode-se obter a componente de spin (\mathbf{S}_n) e de momento orbital (\mathbf{L}_n) separadamente, o que não é possível com medidas por espalhamento de nêutrons.

A partir dos eixos mostrados na Equação 3.16 descritos pela Figura 3.4, é possível escrever o termo entre colchetes da Equação 3.34 como:[17]:

$$\left[\frac{1}{2} \mathbf{L}_n(\mathbf{Q}) \cdot \mathbf{A} + \mathbf{S}_n(\mathbf{Q}) \cdot \mathbf{B} \right] = \begin{pmatrix} (\sin 2\theta)S_2 & -2(\sin^2 \theta)[(\cos \theta)(L_1 + S_1) - (\sin \theta)S_3] \\ 2(\sin^2 \theta)[(\cos \theta)(L_1 + S_1) + (\sin \theta)S_3] & (\sin 2\theta)[2(\sin^2 \theta)(L_2 + S_2)] \end{pmatrix}, \quad (3.39)$$

Dessa maneira obtém-se tanto a componente de spin (S_1, S_2, S_3), quanto a componente de momento angular (L_1, L_2, L_3) do íon magnético.

Como pode ser visto na Equação 3.39, as componentes magnéticas tanto de spin quanto de momento angular são presentes em todos os canais de polarização, diferente do que acontece no regime ressonante. No entanto, para podermos obter todas as componentes de spin e de momento angular, a técnica de NRXMS deve explorar todas as componentes da matriz mostrada na Equação 3.39. Para isso, deve-se ter um feixe com polarização incidente tanto no plano σ (horizontal) quanto no plano π (vertical). Desta maneira pode-se explorar todos os canais de polarização $\sigma - \sigma'$, $\sigma - \pi'$, $\pi - \sigma'$ e $\pi - \pi'$. A partir destes quatro canais pode-se obter todas as componentes de spin e de momento angular.

Os quatro canais de polarização responsáveis em fornecer as componentes de S e L podem ser obtidos de duas maneiras: Uma delas é alterar a polarização do feixe incidente na amostra utilizando para isso dispositivos como onduladores ou lâminas quarto de onda.[33] Com esses dispositivos pode-se alterar a polarização do feixe, portanto, podendo incidir na amostra polarização incidente σ ou π . Outra maneira de explorar as quatro configurações é mudar o plano de espalhamento e isso se faz mudando o plano de difração.[‡] Difrátômetros convencionais apresentam o plano de difração na vertical, i.e., o feixe incidente e difratado estão contidos no plano vertical e conseqüentemente o movimento dos ângulos θ e 2θ do difratômetro deslocam-se conforme as Figuras 3.5 e 3.6(a). Neste caso o feixe que incide na amostra apresenta polarização σ incidente e portanto pode-se explorar os canais de polarização $\sigma - \sigma'$ e $\sigma - \pi'$. Novos difratômetros são capazes de alterar o plano de difração fazendo com que haja mudança na geometria de espalhamento (rotação de 90°). Isso faz com que o plano de difração se torne no plano horizontal no qual a polarização incidente que antes era σ se torne π e assim seja possível explorar os canais $\pi - \sigma'$ e $\pi - \pi'$ [Figura 3.6(b)].

Um exemplo de NRXMS pode ser observado no trabalho desenvolvido por Fernandez *et al.*[17]. Neste experimento utilizando NRXMS, a componente do momento de spin foi encontrada com um valor próximo de $S = 0.95 \pm 0.1$ e a angular com $L = 0.32 \pm 0.05$. Com esses resultados pode-se inferir que a componente orbital é responsável por aproximadamente cerca de 17 % da magnetização da amostra de NiO.

[‡]Plano de difração ou espalhamento é definido como o plano formado pelos feixes incidente e difratado.

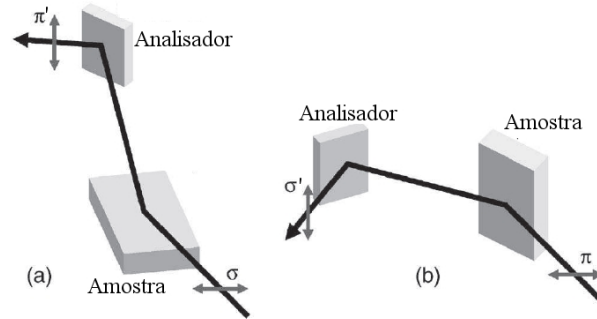


Figura 3.6: Arranjo experimental para mudança de polarização incidente na amostra. Em (a) tem-se feixe com polarização σ incidente ($\sigma - \pi'$) e em (b) feixe com polarização π incidente ($\pi - \sigma'$).

3.4 Espalhamento por Nêutrons

Os nêutrons quando incidem em um material são espalhados pelos núcleos e também pelos elétrons desemparelhados dos íons magnéticos. No primeiro caso estamos nos referindo ao espalhamento nuclear e no segundo sobre o espalhamento magnético. As medidas de espalhamento de nêutrons e raios-X são capazes de revelar muitas propriedades dos materiais e em muitos casos essas duas técnicas são complementares entre si. Os primeiros experimentos utilizando difração de nêutrons foram realizadas logo após a segunda Guerra Mundial e foram conduzidos principalmente por E. Wollan e C. Shull. Depois disso, diversos outros cientistas como W. Kohler e B. Brockhouse começaram a realizar novos experimentos e a desenvolver novas técnicas utilizando espalhamento de nêutrons.

O espalhamento de nêutrons de baixa energia é uma ferramenta muito poderosa para se estudar as propriedades dos sólidos. Além dos estudos das propriedades nucleares dos materiais, técnicas que utilizam feixes de nêutrons são capazes de revelar propriedades magnéticas dos compostos. Apesar dos nêutrons apresentarem carga nula, eles apresentam um momento magnético diferente de zero, i.e., apresentam spin, o que os tornam muito utilizados nos estudos das propriedades magnéticas. Os nêutrons gerados por reatores nucleares ou por fontes de espalação podem apresentar diferentes comprimentos de onda. Dentre eles, os mais utilizados são os nêutrons térmicos e frios. Os nêutrons térmicos, com energias da ordem de 25 meV (comprimentos de onda da ordem de 2 Å), correspondem a distância próximas aos espaçamentos interatômicos e com energia próxima de excitações magnéticas. Já os nêutrons frios, com energias em torno 5 meV (comprimentos de onda da ordem de 4 Å), são excelentes para se estudar o arranjo espacial e a dinâmica dos momentos magnéticos. Mais detalhes sobre a técnica de difração será discutida mais a frente.

3.4.1 Espalhamento Magnético por Nêutrons

Como os nêutrons interagem fracamente com a matéria, pode-se utilizar teoria de perturbação (regra de ouro de Fermi), para calcular a seção de choque transversal. O resultado para esta seção de choque é conhecida como Equação Mestre (*Master equation*) e esta pode ser escrita como:[34]

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_1} \right)_{k_0 \rightarrow k_1} = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \frac{k_1}{k_0} \sum_{n_0} p(n_0) \sum_{n_1} |\langle k_1\sigma_1 n_1 | V | k_0\sigma_0 n_0 \rangle|^2 \delta(\varepsilon_1 - \varepsilon_0 - \hbar\omega) \quad (3.40)$$

onde m é a massa do nêutron, 0 e 1 são os índices que indicam os estados inicial e final para a amostra e para os nêutrons. A fração k_1/k_0 é a razão da corrente de nêutrons espalhado e incidente, σ é o estado de polarização do nêutron, e V é o potencial de interação entre o nêutron e a amostra. A primeira soma é feita sobre todos estados iniciais n_0 do sistema que ocorrem com probabilidade $p(n_0)$ e a segunda sobre todos os estados finais n_1 .

Para o espalhamento magnético, ou seja, o espalhamento de nêutrons por elétrons desemparelhados, a Equação 3.40 é simplificada e pode ser escrita como:

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_1} \right) = \frac{k_1}{k_0} (\gamma r_0)^2 S_{mag}(\vec{Q}, \omega), \quad (3.41)$$

onde $r_0 = 1.348$ fm é a força da interação dipolar nêutron-elétron, e \vec{Q} é o vetor de espalhamento. O fator de estrutura dinâmica é dado por:

$$S_{mag}(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle \vec{M}_{\perp}^{\dagger}(-\vec{Q}, 0) \cdot \vec{M}_{\perp}(\vec{Q}, t) \rangle. \quad (3.42)$$

O operador de interação magnética $\vec{M}(\vec{Q}, t)$ é a transformada de Fourier da densidade total de magnetização $\vec{M}(\vec{r}, t)$. Esta magnetização total leva em conta a soma da contribuição de spin e orbital, diferentemente do caso de raios-X onde se pode separar $\mathbf{S}(Q)$ e $\mathbf{L}(Q)$. Esta é uma das maiores diferenças quando se compara técnicas de espalhamento de raios-X e nêutrons. Como pode ser visto na Equação 3.42, apenas os momentos magnéticos que são perpendiculares ($\vec{M}_{\perp}(\vec{Q}, t)$) ao vetor transferência de momento podem ser observados ($\vec{M}_{\perp}(\vec{Q}, t) = \vec{Q} \times (\vec{M} \times \vec{Q})$). A solução da Equação 3.42 pode ser obtida em diversos livros de espalhamento magnético de nêutrons, como por exemplo na Ref. 34, e aqui só será mostrada a simplificação desta Equação. O espalhamento de nêutrons em um material cristalino com íons magnético apresenta o termo \vec{M} escrito como:

$$\vec{M}(\vec{Q}, t) = \sum_i f_i(\vec{Q}) \mu_i(t) e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_i(t)}, \quad (3.43)$$

onde $f(\vec{Q})$ é o fator de forma magnético, e $\mu_i = \frac{1}{2} \mathbf{S}_i$ é o momento magnético associado ao íon magnético na posição \vec{r}_i em unidade de μ_B .

Substituindo as Equações 3.42 e 3.43 na Equação 3.41 podemos encontrar a seção de choque diferencial para os nêutrons em função do fator de estrutura magnético e a direção dos momentos magnéticos. Simplificando a combinação dessas três equações e sabendo que a intensidade difratada é proporcional a seção de choque diferencial teremos que a intensidade será:

$$I \propto (\gamma r_0)^2 M^2 |f(\vec{Q})|^2 \left\langle 1 - \left(\vec{Q} \cdot \vec{M} \right)^2 \right\rangle |F_M|^2, \quad (3.44)$$

onde $F_M(\vec{Q})$ é o fator de forma magnético.

Determinação da estrutura magnética por nêutrons

A determinação da estrutura magnética de um composto pode ser realizada tanto em amostras policristalinas quanto em amostras na forma monocristalina. Para determinar a estrutura magnética pode-se utilizar o pacote de programas *FullProf*.^[35] Este programa foi utilizado com a ajuda do Dr. N. Aliouane[§] para determinar a estrutura magnética do composto de $\text{Eu}_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$. Para realizar a determinação da estrutura magnética deste composto os passos básicos serão descritos a seguir.

No caso de um composto na forma monocristal, deve-se medir diversas reflexões magnéticas abaixo da temperatura de transição T_N . Apesar do nêutron ser sensível ao momento magnético dos íons, o espalhamento magnético é baixo devido à quantidade de partículas que incidem na amostra em relação a um experimento em síncrotrons. Após medir diversas reflexões magnéticas nós corrigíamos as intensidades devido à absorção do feixe espalhado na amostra. Os valores de intensidade juntamente com a posição dos picos magnéticos eram inseridos no pacote *FullProf*. A estrutura com as posições atômicas, o vetor de propagação magnética ($\vec{\tau}$) e o grupo espacial do material também eram necessários para a realização do refinamento da estrutura magnética. A partir das posições atômicas dos íons que contém magnetismo e do vetor $\vec{\tau}$ utiliza-se um segundo programa para gerar as representações irreduzíveis magnéticas (IR's). Os programas capazes de realizar isso são o *BasIreps*, o *SARAh*, entre outros. Estes programas geram quais são as simetrias magnéticas permitidas para um determinado composto. Com todas essas informações podemos começar a realizar o refinamento da estrutura magnética. As intensidades das reflexões magnéticas experimentais eram integradas e comparadas com as intensidades simuladas pelo programa. Variando a direção e a magnitude do momento magnético pode-se encontrar qual o melhor valor para essas duas componentes. Isso é realizado minimizando o valor de χ^2 , ou seja, minimizando a diferença entre a intensidade calculada e a observada inúmeras vezes. Esse método torna-se mais fácil de obter a estrutura magnética do material, mas requer esforço no entendimento na funcionalidade dos programas. Detalhes do programa e tutoriais podem ser acessados na Ref. 35.

[§]Recém contratado no reator nuclear FRMII, Alemanha.

3.5 Absorção de Raios-X

O fenômeno de absorção de raios-X tem sido muito investigado no estudo de detalhes a níveis microscópicos dos materiais. Tanto as propriedades eletrônica quanto as magnéticas dos materiais podem ser reveladas por técnicas de absorção de raios-X. No entanto, uma das principais características das técnicas de absorção de raios-X é que o feixe incidente deve realizar uma varredura em energia, ou seja, a energia do feixe incidente no material deve ser alterada. Além disso, um alto fluxo de fótons e um feixe bem colimado permitem a realização dos experimentos em uma demanda de tempo menor na aquisição dos dados.

Quando um feixe de raios-X incide sobre um material, parte dele pode ser espalhado, transmitido ou absorvido. Sabendo a quantidade de radiação incidente (I_0) na amostra, a radiação transmitida (I_t) e a espessura da amostra (t) pode-se determinar o quanto de radiação foi absorvida (μ) pelo material através da Lei de Beer-Lambert como:[25]

$$\frac{I_t}{I_0} = e^{-\mu t}. \quad (3.45)$$

O coeficiente de absorção linear μ mostrado na Equação 3.45 depende da energia e também da densidade do material ($\mu(E, \rho)$). Este parâmetro, que é capaz de determinar a absorção de um material para uma dada energia, é proporcional a regra de ouro de Fermi ($W_{a \rightarrow b}$). Dessa maneira a absorção do material pode ser descrita como:[25, 36]

$$\mu(E) \propto W_{a \rightarrow b} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle b | H_I | a \rangle|^2 \delta_{(E_b - E_a - \hbar\omega)} \rho(E_F), \quad (3.46)$$

onde

$$H_I = - \sum_j \frac{e}{mc} \vec{p}_j \cdot \vec{A}. \quad (3.47)$$

H_I é a Hamiltoniana de interação entre a radiação e o material, $|a\rangle$ e $|b\rangle$ são os estados inicial e final do sistema, respectivamente. \vec{p}_j é o momento linear do elétron e \vec{A} é o potencial vetor. A absorção também está relacionada com a densidade de estados desocupados no nível de Fermi $\rho(E_F)$ e a função δ assegura a conservação de energia.

Pela Equação 3.46 nota-se que a absorção de raios-X contém diversas informações do material como estados final e inicial do sistema. Como a energia do feixe incidente pode ser ajustada para uma determinada borda de absorção e cada elemento apresenta uma energia característica, a técnica de absorção de raios-X é capaz de fornecer seletividade química, ou seja, pode-se estudar o comportamento eletrônico e magnético de um determinado elemento químico presente no material.

Existem diversas técnicas que utilizam as técnicas de espectroscopia de absorção de raios-X (XAS). No entanto, nesta tese iremos tratar apenas das técnicas de espectroscopia de absorção de raios-X próximo à borda (X-ray Absorption Near Edge Structure - XANES) e do dicroísmo circular magnético de raios-X (X-ray Magnetic Circular Dichroism - XMCD). A partir dessas duas técnicas, pode-se determinar importantes informações quanto a estrutura eletrônica e magnética dos materiais.

3.5.1 Espectroscopia de absorção de raios-X próximo a borda - XANES

Como o nome já diz, a técnica de XANES explora a resposta do material quando o feixe de raios-X é sintonizado próximo a uma borda de absorção. Isso faz com que a técnica seja capaz de fornecer informações sobre a estrutura eletrônica do composto, estados de valência, hibridizações, densidade de estados, simetria, etc. Para obter o espectro de XANES o feixe com uma determinada energia $\hbar\omega$ e intensidade conhecida I_0 incide sobre uma amostra de espessura homogênea t como mostrado na Figura 3.7. Parte deste feixe é absorvido e parte atravessa a amostra com intensidade I_t . A varredura em energia é realizada em torno da borda e como o coeficiente de absorção depende da energia haverá diferentes intensidades para os feixes transmitido e absorvido. Como a radiação incidente possui energia próxima da borda de absorção de algum elemento presente na amostra, a absorção do material irá aumentar quando a energia coincidir com a energia da borda. Isso pode ser visto matematicamente na Equação 3.46 pela delta de Dirac. Quando a energia do fóton incidente $\hbar\omega$ for igual a diferença de energia entre os estados inicial e final haverá um aumento da absorção do material (Figura 3.8), o que resulta em uma rápida diminuição do feixe transmitido pelo material. Este processo pode ser descrito da seguinte maneira tomando como exemplo um feixe de raios-X com energia próxima a borda L_3 do íon de Eu: ao incidir um fóton com energia próxima da borda L_3 (6977 eV) do íon de Eu, por exemplo, a seção de choque para os elétrons nos estados $2p_{3/2}$ aumenta rapidamente. O feixe que antes podia atravessar a amostra sem sofrer qualquer interação com a nuvem eletrônica agora é fortemente absorvido. Neste caso temos que o estado inicial é representado pelos elétrons nos estados $2p_{3/2}$ e o estado final os elétrons sendo promovidos para o nível $5d$ próximo da E_F (Figura 3.7). Este processo é semelhante ao discutido por XRMS, diferenciando apenas no fato de que na técnica de XRMS o importante é o sinal difratado[¶].

A região de XANES no espectro está situada a cerca de ~ 50 eV em torno da borda de absorção de um elemento. Na Figura 3.8, tem-se um exemplo de um sinal de XANES obtido na borda de absorção L_3 (6977 eV) do íon de Eu para o composto de $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$. Nesta figura é mostrada uma transição dipolar ($E1$) $2p_{3/2} \rightarrow 5d$ e também pode-se notar que a absorção do feixe antes da borda é muito baixa, mas existe um aumento considerável quando a energia é sintonizada próximo a borda. Na Figura 3.8 é detalhada algumas características dos espectros de XANES como a chamada linha branca (*white line*) que fornece informações sobre os estados desocupados acima do nível de Fermi e da hibridização do elemento. Isto é, quanto maior o sinal da linha branca, maior a quantidade de estados desocupados. No caso do Eu sabemos que os estados $5d$ são praticamente vazios e por isso um alto sinal do pico da linha branca devido à transição $2p_{3/2} \rightarrow 5d$. Na Figura 3.8 também está indicada a região chamada de pré-borda. Esta região localizada antes da borda de absorção fornece informações sobre transições quadrupolares ($E2$) no caso dos elementos terras raras, ou seja, transições $2p_{3/2} \rightarrow 4f$. No caso da figura não observamos nenhum pico ou ombro mostrando que a contribuição $E2$ é praticamente nula neste composto. Mudanças nos estados de valência também podem ser obtidos pelo sinal de XANES. Neste caso, o íon de Európio presente na amostra tem estado de valência Eu^{2+} e uma

[¶]Pode-se obter também o sinal de XANES medindo a radiação devido à fluorescência, i.e., o feixe de radiação emitido pelo átomo quando o buraco na camada mais interna é preenchido.

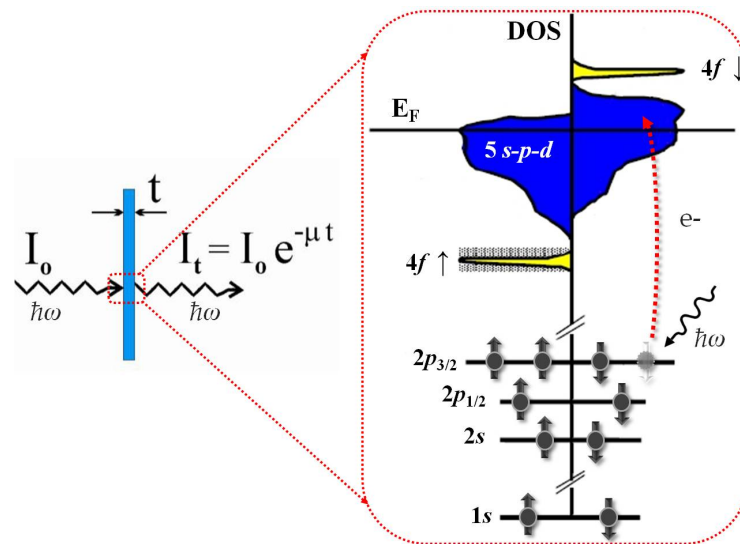


Figura 3.7: Esboço do processo de absorção e emissão de um fóton para obtenção do espectro de XANES.

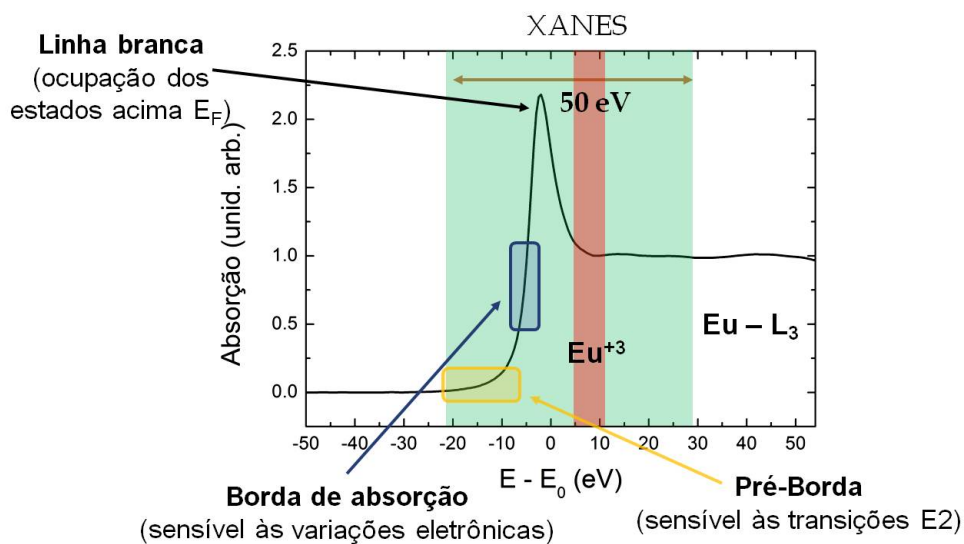


Figura 3.8: Sinal de XANES normalizado para o salto igual a 1 obtido na borda de absorção L_3 do íon de Eu ($E_0 = 6977$ eV) para o composto de $\text{Eu}_3\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$.

possível mudança de valência para um estado Eu^{3+} seria visualizada como um pico próximo da região em vermelho na Figura 3.8, i.e., cerca de 8 eV deslocado da borda. Além de todas essas informações, a posição da borda de absorção também é capaz de fornecer detalhes do material. Deslocamentos da posição da borda para valores maiores ou menores em energia indicam mudanças na hibridização do elemento. Como a técnica apresenta seletividade química pode-se ajustar a energia do feixe incidente para uma outra borda de absorção ou outro elemento e assim obter informações complementares do material.

Apesar da técnica ser capaz de fornecer muita informação sobre o material, o tratamento teórico do sinal de XANES é de difícil compreensão. Isso acontece porque na região de XANES a energia cinética dos foto-elétrons é muito baixa ou praticamente nula dado que toda a energia

do fóton incidente foi utilizada para promover o foto-elétron para as camadas próximas da E_F . No entanto, já existem diversos programas que são capazes de realizar cálculos muito precisos para os espectros de XANES. Nesta tese um dos programas que utilizaremos é o programa de cálculos de primeiro princípios conhecido como FDMNES.[37]

3.5.2 Dicroísmo circular magnético de raios-X - XMCD

As propriedades magnéticas de compostos com ordenamento ferro- (FM) ou ferrimagnéticos (FI) podem ser reveladas através da técnica de XMCD^{||}. Esta técnica de absorção como no caso do XANES também apresenta seletividade química, na qual pode-se estudar o magnetismo local de cada elemento presente na amostra. Diferentemente de uma medida realizada no SQUID, na qual o sinal magnético é proporcional ao material todo, o XMCD tem o sinal de magnetização proveniente de um particular elemento dentro do material. Além disso, é possível através de regras de soma calcular a contribuição magnética de spin e orbital separadamente para cada elemento químico.[36, 38, 39] No entanto, essas contas não serão desenvolvidas nesta tese.

A técnica de XMCD é um pouco mais complexa que a técnica de XANES dado que nos experimentos de dicroísmo o feixe de raios-X incidente deve apresentar polarização circular. O sinal de XMCD é obtido fazendo a diferença de dois espectros de absorção realizados com polarizações circulares a direita e a esquerda. Isso significa que o sinal será presente se a absorção de raios-X da amostra for dependente da polarização do feixe incidente. A diferença na absorção dos fótons polarizados circularmente pode ser gerada de diversas formas, como por exemplo, pela diferença na densidade de estados acima E_F para “spin-up” e “spin-down”, pela assimetria de campo cristalino, número de coordenação, etc.

Quando um feixe de radiação circularmente polarizada atravessa uma amostra em um estado ordenado com momento magnético resultante (FM ou FI), o feixe com polarização circular a esquerda terá uma absorção diferente de um feixe com polarização a direita. Isso acontece devido à dependência do coeficiente de absorção com a polarização incidente e será melhor discutido ao decorrer da seção. A Figura 3.9(a) e 3.9(b) apresenta um esboço de um experimento de XMCD. No painel 3.9(a) o feixe incide com polarização circular a esquerda e apresenta uma determinada transmissão/absorção. Essa transmissão é ligeiramente diferente para o caso mostrado no painel 3.9(b), já que o feixe incidente apresenta polarização circular a direita. Além disso, nos experimentos de XMCD utiliza-se um campo magnético externo aplicado paralelo ou antiparalelo ao feixe incidente para remover artefatos no sinal e para mudar a direção da magnetização que deve estar paralela ou anti-paralela ao vetor de onda incidente.

A diferença entre os dois espectros de absorção resultará no sinal de XMCD. Dessa maneira pode-se escrever o sinal de XMCD como:

$$\mu_{XMCD} = \mu^+ - \mu^-, \quad (3.48)$$

onde μ^+ (μ^-) é o coeficiente de absorção para o feixe incidente com polarização circularmente a esquerda (direita). Essa diferença pode ser visualizada como uma diferença entre as densidades

^{||}Nos compostos AFM os momentos magnéticos estão alinhados antiparalelamente entre si, portanto o sinal magnético resultante na fase ordenada é nulo. Ao aplicar-se altos campos magnéticos na amostra, pode-se criar um momento magnético resultante diferente de zero tornando possível utilizar esta técnica.

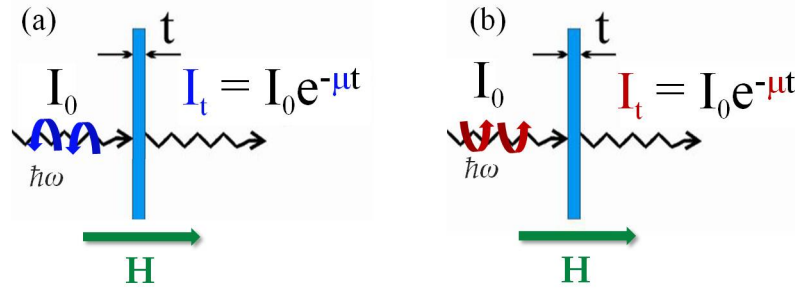


Figura 3.9: Esboço de um experimento de XMCD com polarização circular a esquerda (azul) e a direita (vermelho) juntamente com um campo magnético externo \mathbf{H} .

de estados com “spin-up” e “spin-down” gerada pela interação de troca que ocorre entre os estados $4f - 5d$ e portanto resultando no momento magnético da amostra (M). Deste modo tem-se que $\mu_{XMCD} \propto \rho(\uparrow) - \rho(\downarrow) \propto M$.

O sinal de XANES não precisa ser obtido necessariamente com polarização circular. Em um experimento apenas para obter informações da estrutura eletrônica (sinal de XANES) e não do magnetismo (sinal de XMCD) o mais viável é realizar as medidas utilizando feixes com polarização linear, pois neste caso as medidas são mais rápidas de serem realizadas. No entanto, para podermos obter o sinal de XMCD precisamos realizar dois espectros de XANES com polarizações circulares. Quando a diferença dos espectros é realizada temos o sinal de XMCD, mas quando apenas somamos os espectros temos o sinal de XANES do material. Isto é, o sinal de XANES pode ser obtido também com luz circularmente polarizada apenas realizando a média dos espectros. Dessa maneira podemos escrever o sinal de XANES como:

$$\mu_{XANES} = \frac{\mu^+ + \mu^-}{2}. \quad (3.49)$$

Nas figuras mostradas nessa tese o sinal de XANES foi obtido a partir da Equação 3.49, i.e., utilizando a média dos feixes circularmente polarizados.

O sinal de XMCD também pode ser obtido apenas com uma polarização, mas invertendo o campo magnético. Isto é, mantém-se fixa uma polarização e obtém-se dois espectros com o campo magnético aplicado paralelamente e antiparalelamente ao feixe incidente. Isso acontece porque quando o campo \mathbf{H} é invertido na amostra muda-se a direção da magnetização resultante e isso causa o mesmo efeito que mudar a helicidade do feixe incidente.[25] Ao realizarmos os experimentos com as duas polarizações e com as duas direções do campo \mathbf{H} , o sinal de XMCD torna-se menos propício a artefatos não magnéticos.

Analisando o sinal de XMCD em um nível microscópico, pode-se dizer que o fóton com polarização circular a esquerda (direita) quando incide em um material transfere momento angular $-\hbar$ ($+\hbar$) para o foto-elétron, como mostrado na Figura 3.10. Esse momento angular é transferido para o foto-elétron na forma de momento de spin somente se existir um forte acoplamento spin-órbita no material. Como o material magnético apresenta um desbalanço de “spin-up” e “spin-down” nos estados desocupados próximos do E_F , o material tem uma diferença na seção de choque de absorção quando os foto-elétrons são excitados por diferentes polarizações circulares. Esse desbalanço nas bandas próximas ao nível de Fermi funciona como

um detector de foto-elétrons para diferentes polarizações. Isto é, foto-elétrons com diferentes polarizações apresentam probabilidade diferente de serem excitados para certas bandas. Essa diferença devido ao desbalanço resulta no sinal de XMCD. No entanto se não existir o desbalanço entre os estados com “spin-up” e “spin-down” próximos ao E_F (i.e. $M = 0$), o sinal de XMCD será nulo.

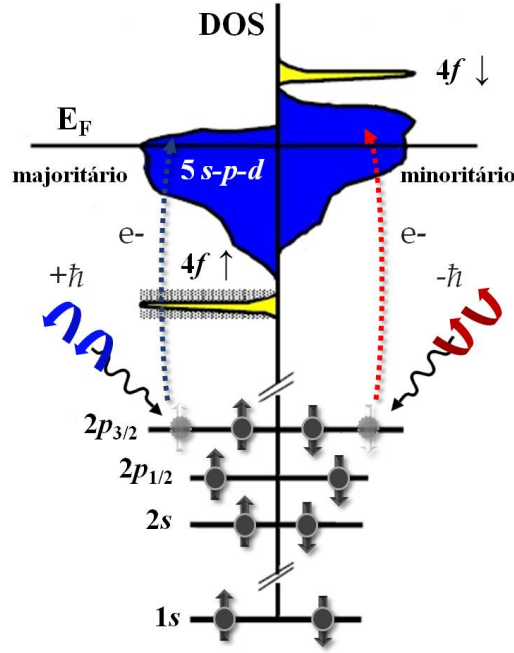


Figura 3.10: Esboço de um transição eletrônica para o caso da técnica de XMCD na borda de absorção L_3 do Eu. As bandas $5d$ estão deslocadas devido à interação de troca entre os estados $4f - 5d$.

Utilizando um formalismo matemático para descrever o sinal de XMCD e também a Equação 3.47 podemos dizer que a taxa de transição de um foto-elétron presente nos níveis mais internos para os níveis próximos do E_F é dada novamente pela regra de ouro de Fermi como:

$$W_{EL}^e(\hat{k}, \hat{\epsilon}) = \frac{4\pi}{|k|} \sum_{M=-L}^L |\hat{\epsilon} \cdot Y_{LM}^e(\hat{k})|^2 F_M^L(k), \quad (3.50)$$

onde \hat{k} e $\hat{\epsilon}$ são os vetores unitários na direção do momento do fóton e do vetor de polarização, respectivamente. L indica transições dipolares ($L = 1$) ou quadrupolares ($L = 2$). Pode-se notar que o termo $\hat{\epsilon} \cdot Y_{LM}^e$ na Equação 3.50 se assemelha ao termo presente na Equação 3.6 do XRMS, pois tanto um quanto o outro tem a mesma origem. O termo F_M^L representa a matriz que fornece as probabilidades de transição e nele está contido o termo da dependência com a polarização de spin do estado final e também o termo de interação de troca entre os estados $4f - 5d$ o que gera o sinal de XMCD. Este termo pode ser descrito da seguinte maneira como:

$$F_M^L(k) = 4\pi^2 e^2 \sum_n \left[\frac{L+1}{L[(2L+1)!!]^2} \right] k^{2L} \left| \langle n | \sum_j r_j^L Y_{LM}^L | a \rangle \right|^2 \delta(E_a - E_n - \hbar\omega), \quad (3.51)$$

Como o sinal de XMCD vem da diferença dos coeficientes de absorção medidos com feixes com helicidades diferentes, o sinal também pode ser escrito como:

$$\mu_{XMCD} = W_{E1}(k, \hat{\epsilon}^+) - W_{E1}(k, \hat{\epsilon}^-) = \frac{6\pi N}{k} [F_1^1 - F_{-1}^1] \cos \theta, \quad (3.52)$$

onde N representa o número de átomos por unidade de volume e $\hat{\epsilon}^+$ ($\hat{\epsilon}^-$) a polarização circular a esquerda (direita). O termo $\cos \theta$ provém do produto interno entre a direção de propagação do feixe incidente com a direção de magnetização, i. e., $\cos \theta = \hat{k} \cdot \hat{z}$. Dessa maneira tem-se que a amplitude do sinal de XMCD é máxima quando o campo magnético é aplicado paralelamente ou anti-paralelamente em relação ao feixe incidente.

Como visto na Figura 3.10, por exemplo, as bandas $5d$ apresentam um desbalanço entre “spin-up” e “spin-down” devido à interação de troca $4f - 5d$. Dessa maneira as bandas $5d$ com “spin-down” (ou banda minoritária) apresentam quantidade maiores de estados desocupados que em relação as bandas $5d$ com “spin-up” (ou banda majoritária). Isso resulta em probabilidade diferentes de absorção para os foto-elétrons que são excitados com polarização a esquerda e a direita. Isso não acontece nos espectros de XANES pois faz-se uma média das duas polarizações incidentes.

Os experimentos de XANES e XMCD para os metais de transição e para os elementos terras raras podem ser realizados em diversas bordas de absorção. No caso dos metais de transição e nas terras raras o sinal de XMCD mais intenso acontece nas bordas $L_{2,3}$ ($2p \rightarrow 3d$) e nas bordas $M_{4,5}$ ($3d \rightarrow 4f$), respectivamente. Isso acontece porque as propriedades magnéticas deste elementos são originárias principalmente das bandas $3d$ no caso dos metais de transição e $4f$ para as terras raras. No entanto, essas transições acontecem em faixas de energia ao redor de 1000 eV e devido às limitações das linhas de luz o feixe só pode ser sintonizado em energias acima de 3000 eV. Dessa maneira, os experimentos de XANES e XMCD foram realizados em outras bordas de absorção. No caso dos metais de transição os experimentos foram realizadas na borda de absorção K ($1s \rightarrow 4p$, $E \geq 10.000$ eV), e apesar do sinal magnético ser pequeno é possível medir a influência dos estados $3d$ nos estados $4p$ desses metais. Já para os compostos com íon terra rara as bordas de absorção medidas foram as bordas $L_{2,3}$ ($2p \rightarrow 5d$, $E \geq 6000$ eV), e apesar do sinal magnético ser menor em relação as bandas $M_{4,5}$ é possível observar a influência dos estados $4f$ nas bandas $5d$.

3.6 Altas pressões

Nos últimos anos um grande avanço científico tem sido realizado no intuito de conciliar diversas técnicas experimentais com a possibilidade de realizar os experimentos com as amostras inseridas em um ambiente com altas pressões.[40] O começo dos estudos de sistema sob altas pressões teve início nos séculos XIX - XX nos trabalhos pioneiros realizados por Percy Bridgman em Harvard. Desde então os métodos de aplicação e medição da pressão estão bem avançados, podendo chegar em pressões da ordem de centenas de GPa**. Um pouco mais sobre a história das células de pressão pode ser obtida no trabalho de W. Basset.[40]

Diferentes técnica experimentais requerem diferentes tipos de células de pressão. Nesta tese as células de pressão utilizadas são do tipo “Diamond Anvil Cell” (DAC)[41, 42], ou seja, a pressão na amostra é realizada por dois diamantes. A Figura 3.11 mostra os dois tipos de célula de pressão utilizadas nesta tese, a célula do tipo simétrica (ou “symmetric cell”) em 3.11(a) e a célula não-magnética de Cobre-Berílio (Cu:Be) em 3.11(b).

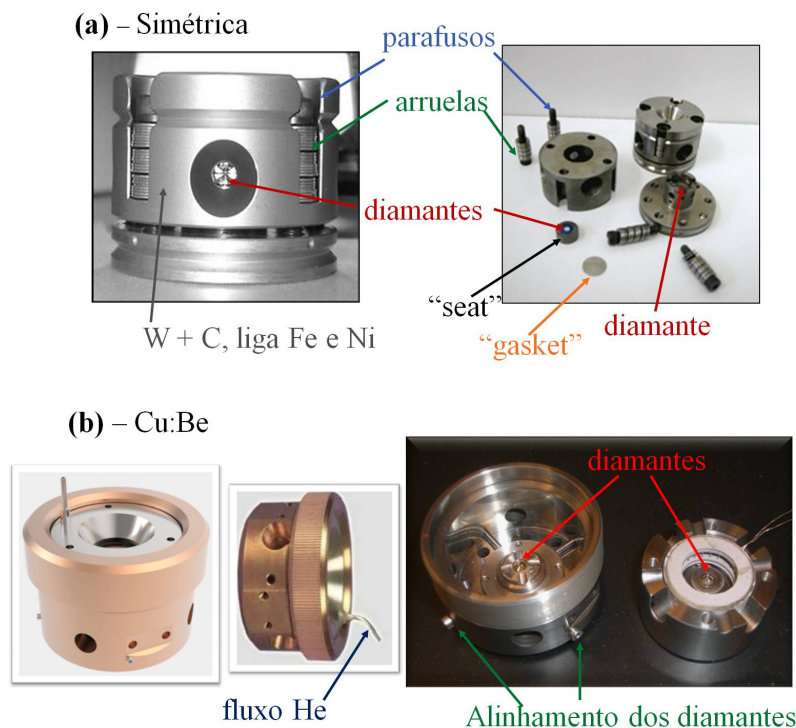


Figura 3.11: Células do tipo DAC utilizadas neste tese. Em (a) tem-se a célula do tipo simétrica utilizada nos experimentos de difração de pó (XRD) e em (b) a célula de Cu:Be utilizada nos experimentos de absorção de raios-X (XANES e XMCD).

No sistema DAC os dois diamantes são montados de modo que suas faces estejam uma apontada para outra, como indicado na Figura 3.12. As bases dos diamantes são coladas nos “seats” e presas por parafusos na célula de pressão de modo a evitar que eles se desloquem a medida que a pressão é aplicada. Entre os diamantes é colocado um metal duro conhecido como “gasket”, que pode ser aço inox, rênio, Be etc.^{††} Antes de inserir a amostra dentro da célula

**1 GPa corresponde a 1×10^{11} N/m² ou $\sim 1 \times 10^4$ atm.

^{††}O “gasket” é uma folha metálica que é inserida entre os diamantes. Como metal é duro ao aplicar-se pressão,

primeiro precisa-se preparar o “gasket”. Este material é então pré-indentado e depois realiza-se um furo no seu centro. Para pré-indentar o “gasket” os diamantes devem já estar colados e alinhados dentro da célula de pressão. Depois disso insere-se a folha metálica de “gasket” com uma determinada espessura e aplica-se pressão na célula de modo que os diamantes pré-indentem o material. A espessura final do “gasket” deve ter aproximadamente $1/9$ do tamanho do “culet” do diamante que foi utilizado para pré-indentar, i.e., se o tamanho da face do diamante for de $180\ \mu\text{m}$ a espessura do “gasket” depois de indentado deve ter cerca de $20\ \mu\text{m}$. Após este processo a célula é novamente aberta e o “gasket” é furado na região pré-indentada. O tamanho do diâmetro do furo corresponde a $1/3$ do tamanho da face do diamante, portanto, realiza-se um furo de $60\ \mu\text{m}$ de diâmetro. Dentro deste buraco no “gasket” é inserido o meio de pressão, a amostra, e os materiais que calibram a pressão, sem que uma face do diamante possa tocar a outra. O meio de pressão tem um importante papel para garantir uma pressão hidrostática no meio evitando que se forme gradientes de pressão dentro do buraco do “gasket”. Este meio pode ser um líquido como óleo de Si, uma mistura de etanol e metanol, ou até mesmo He. Já o material para medir a pressão pode ser rubi, ouro ou cobre. Através da luminescência do rubi ou pelos picos de difração do ouro ou do cobre pode-se determinar a pressão que a amostra se encontra.

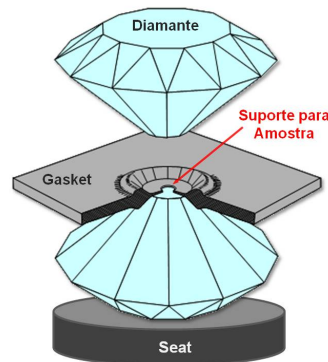


Figura 3.12: Célula do tipo “Diamond Anvil Cell” (DAC) mostrando em detalhes os diamantes e o “gasket” onde é colocado a amostra, o meio de pressão e os calibradores da pressão.

3.6.1 Célula Simétrica - “Symmetric Cell”

A célula do tipo simétrica (Figura 3.11(a)) foi utilizada nos experimentos de difração de pó realizados na linha de luz 16-BM-D do APS. Esta célula, produzida por uma composição de diferentes ligas (W + C, liga de Fe e Ni), apresenta uma de suas bases com uma larga abertura. Esta abertura combinada com a realização dos experimentos em altas energias faz com que os padrões de difração de pó possam ser observados em um intervalo de 2θ grande, ou seja, um número maior de reflexões podem ser observadas. Neste tipo de célula a pressão é aplicada por quatro parafusos como mostrado na Figura 3.11(a) (dois com rosca a direita e dois com rosca a esquerda). A pressão é aplicada primeiro rotacionando dois deles localizados lado a lado,

as faces do diamante irão fazer uma pequena marca no “gasket” e depois disso fura-se o centro deste material. Só então pode-se colocar o meio de pressão, a amostra e os materiais que calibram a pressão no buraco do “gasket”.

ou seja, rotacionando ao mesmo tempo um com rosca a direita e outro com rosca a esquerda. Depois novamente rotaciona-se de mesma quantidade os outros dois parafusos garantindo que eles estejam com quase o mesmo aperto. Se por engano existir uma diferença muito grande no aperto dos parafusos, o diamante pode ficar ligeiramente inclinado dentro da célula podendo resultar em danos nos diamantes. As arruelas são colocadas para que a pressão na célula seja aplicada de maneira moderada, evitando contato direto da cabeça do parafuso com a célula de pressão. Os diamantes dentro da célula são ajustados lateralmente por um conjunto de quatro parafusos que não é possível de ser visualizado na figura devido às suas posições na célula. A Figura 3.13 mostra em detalhes um diagrama da parte interna da célula de pressão.

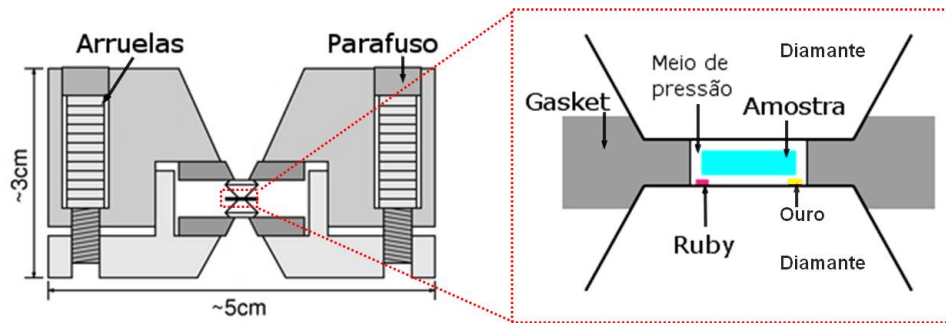


Figura 3.13: Esboço de uma célula simétrica mostrando em detalhes a região interna.

3.6.2 Célula de Cu:Be

A célula de Cu:Be como mostrado na Figura 3.11(b) foi utilizada para os experimentos de absorção de raios-X (XANES e XMCD) realizados na linha de luz 4-ID-D do APS. Esta célula é feita por uma composição dos metais cobre e berílio. Diferentemente do que acontece com a célula simétrica, a pressão na célula de Cu:Be é aplicada através de uma membrana. Esta membrana empurra um diamante contra o outro através de um capilar com fluxo de He o que faz com que o passo em pressão seja mais preciso. O grande diferencial desta célula é que devido à sua composição ela é não magnética. Além disso, para os experimentos de XMCD o “gasket” utilizado é de aço inox (material não magnético). Isso permite que ao aplicar campo magnético para a realização das medidas de XMCD tanto o “gasket” quanto a célula não se desloquem dentro do criostato evitando assim artefatos no sinal.

3.6.3 Difração de pó de raios-X sob altas pressões

A estrutura cristalina dos compostos pode ser obtida através de medidas de difração de raios-X. A difração em amostras policristalinas (“x-ray powder diffraction” - XRD) pode revelar importantes propriedades dos materiais como posições e deslocamentos atômicos, simetrias, etc. Ao combinar esta técnica com aplicação de pressão pode-se ainda seguir a evolução de suas propriedades a medida que a pressão é aplicada no material. Devido ao grande interesse desta técnica, linhas de luz já foram construídas exclusivamente para a realização de medidas de XRD em função da pressão, como por exemplo, a linha de luz 16-BM-D do APS.

Ao incidir um feixe de raio-X monocromático com um determinado comprimento de onda (λ) sobre uma amostra policristalina o feixe pode ser difratado construtivamente e formar máximos de intensidade que são medidos em determinados ângulos. Esses máximos em regiões discretas seguem a Lei de Bragg ($\lambda = 2d_{hkl} \sin(2\theta/2)$) e além do λ dependem também da distância entre os planos (hkl) na amostra (d_{hkl}) e qual ângulo de medidas estamos observando (2θ). No entanto, se o detector for um detector de área podemos observar anéis com diferentes diâmetros como mostrado na Figura 3.14.

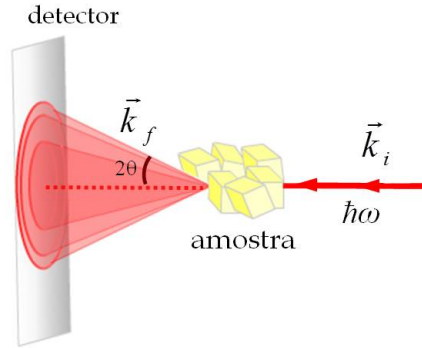


Figura 3.14: Esboço de um experimento de difração de pó. \vec{k}_i e \vec{k}_f são os vetores de onda do feixe incidente e espalhado, respectivamente.

Cada anel mostrado na Figura 3.14 corresponde a uma interferência construtiva que o feixe incidente sofreu na amostra cristalina. O feixe que incide no detector depois de espalhado na amostra policristalina pode ser quantificado e sua intensidade para uma determinada reflexão com índices (hkl) pode ser escrita da seguinte maneira:

$$I_{hkl} = |F(hkl)|^2 \times M_{hkl} \times LP(\theta) \times TF(\theta), \quad (3.53)$$

onde $F(hkl)$ é o fator de estrutura, M_{hkl} a multiplicidade, $LP(\theta)$ é o fator de Lorentz e de polarização, e $TF(\theta)$ é o fator de temperatura.

No nosso caso o fator de maior interesse é o fator de estrutura que pode ser escrito como:

$$F(hkl) = \sum_i f_i e^{-2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i)}, \quad (3.54)$$

onde a soma é feita para todos os i átomos dentro da célula unitária, f é o fator de forma atômica e depende de qual elemento i está espalhando a radiação, (h, k, l) são os índices de Miller de um determinado plano cristalino e (x, y, z) são as posições fracionárias do i -ésimo átomo dentro da célula unitária.

Pela aplicação da pressão as distâncias inter-atômicas serão afetadas nos compostos. A mudança da posição (x, y, z) de um átomo vai gerar mudanças nos padrões de XRD. Isso nos motivou a entender o comportamento do íon de Eu dentro das gaiolas para o composto de $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$, onde a aplicação de pressão poderia deslocar o íon de Eu para o centro das gaiolas, provocando assim alterações nos padrões de difração. Além disso, podemos também observar através dos padrões de difração alterações no parâmetro de rede. Isso porque se o composto apresentar simetria cúbica podemos escrever o parâmetro de rede a como:

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}. \quad (3.55)$$

Dessa maneira podemos seguir a evolução do tamanho da célula unitária em função da pressão.

Preparação e realização dos experimento de XRD sob pressão

Como mencionado anteriormente a célula de pressão utilizada para os experimentos de XRD é a célula do tipo simétrica. Os experimentos de difração de raios-X em função da pressão só foram realizados para a amostra do tipo clatrato $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$. Para estes experimentos foram utilizadas duas células simétricas. A primeira célula foi montada com dois diamantes cada um com um tamanho da face (ou “culet”) de $300 \mu\text{m}$. O “gasket” de Re foi pré-indentado e furado por um sistema de laser o que resultou em um furo de $140 \mu\text{m}$ de diâmetro. Dentro deste furo foi inserido duas esferas de rubi cada uma com diâmetro de $5 \mu\text{m}$, um pouco de ouro em pó e a amostra com grãos menores que $20 \mu\text{m}$. Após isso, a célula era preparada para receber o meio de pressão que neste caso era He. A segunda célula se diferencia da segunda pelos diamantes. Na segunda célula de pressão o tamanho das faces dos diamantes eram de $180 \mu\text{m}$ e o tamanho do furo no “gasket” de Re era de $60 \mu\text{m}$. Esse tamanho menor da face do diamante proporciona um intervalo maior em pressão que possa ser alcançado.

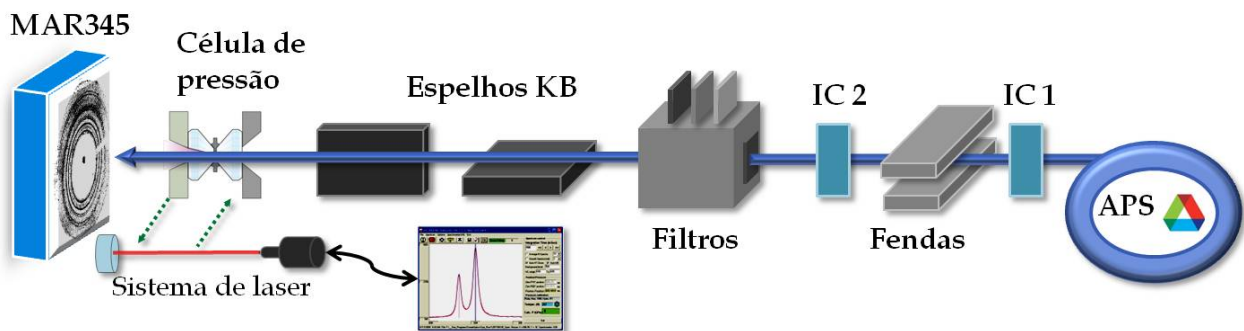


Figura 3.15: Esboço da linha luz 16-BM-D do APS utilizada para as medidas de difração de pó em função da pressão.

Os experimentos na linha de luz 16-BM-D do APS (Figura 3.15) foram realizados com a energia do feixe incidente ajustada a aproximadamente 29.2 keV ($\lambda \sim 0.4246 \text{ \AA}$). O feixe de raios-X gerado por um *bend magnetic* no anel era monocromatizado por um cristal duplo de Si (111) capaz de fornecer energias de $6\text{-}70 \text{ keV}$. Esse feixe então passava por sistemas de câmaras de ionização (IC's), fendas e filtros antes de incidir nos espelhos KB (Kirkpatrick-Baez). O feixe monocromático era então focalizado por esses espelhos KB posicionados na horizontal e vertical. Isso fazia com que o feixe incidente na amostra apresentasse um tamanho de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ e sem quase perda nenhuma de intensidade. As medidas foram realizadas em 10 K , e 30 K e também alguns padrões de difração foram obtidos em temperatura ambiente. A pressão na célula era alterada através de um sistema manual acoplado com os parafusos da célula de pressão onde pequenas barras de aço eram conduzidas até a parte externa do criostato. Dessa maneira a pressão aplicada na célula era realizada com a célula em baixa temperatura sem a

necessidade de subir a temperatura até a ambiente e depois aplicar pressão. Para medir a pressão na amostra, um sistema com laser coletava o sinal de luminescência das esferas de rubi dentro da célula de pressão. Além disso, a pressão era obtida também pelas mudanças nas posições dos picos de difração do ouro em pó que foi colocado junto à amostra. Os picos de difração da amostra eram coletados através de um detector de área do tipo *image plate* (MAR345) com tamanho de pixel de $100 \mu\text{m}$ posicionado a cerca de 491 mm da célula de pressão. As imagens obtidas pelo detector tinham a forma como mostrado na Figura 3.16(a). Após obtida a imagem, esta era integrada e convertida pelo programa FIT2D em um gráfico de intensidade em função do ângulo 2θ como pode ser visualizado na Figura 3.16(b).

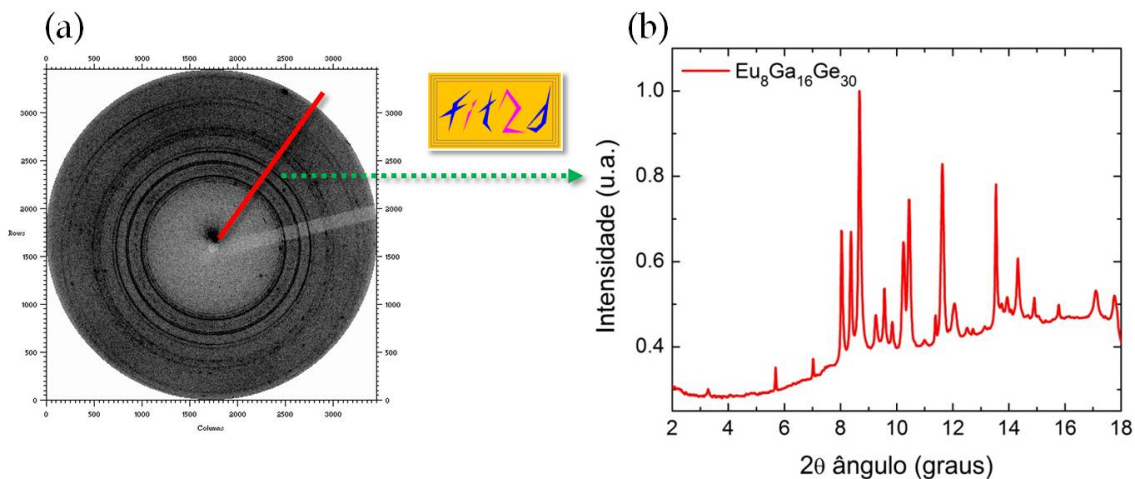


Figura 3.16: Padrões de difração. Em (a) pode ser visualizado os padrões de difração mostrados no detector bidimensional e em (b) após a integração com o programa FIT2D.

3.6.4 Absorção de raios-X sob altas pressões

A estrutura eletrônica e magnética dos compostos podem ser obtidas através de medidas de absorção de raios-X (XANES e XMCD). Os experimentos de absorção em função da pressão só foram realizados para a amostra do tipo clatrato $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$.

Para a realização destes experimentos em função da pressão, nós utilizamos a linha de luz 4-ID-D do APS. Os espectros de absorção em função da pressão foram obtidos ao redor da borda de absorção L_2 do íon de Eu no composto de $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$. Tentativas de medir o sinal de absorção foram também realizadas na borda de absorção L_3 do íon de Eu. No entanto, não foi possível obter espectros de absorção sem que houvesse picos parasitas devido à difração do diamante. Um método seria utilizar diamante policristalinos na qual não se observa quase nenhum pico de Bragg do diamante, mas esses ainda não pouco utilizados devido ao seu alto custo de fabricação. Outro método seria utilizar os mesmos diamantes e rotacionar a célula de pressão a fim de remover esses picos que atingiam o detector. No entanto, o espaço entre os pólos do magneto não permitiam muitos graus de liberdade. Sendo assim, deslocamos o feixe para a borda L_2 e facilmente conseguimos remover os picos de Bragg do diamante. Um artigo publicado recentemente por Onimaru *et al.*, [43] relata também medidas de absorção e difração

de raios-X sob pressão em amostras de $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$. No entanto algumas das propriedades observadas foram diferentes e estas serão discutidas mais a frente.

Preparação e realização dos experimento de XANES e XMCD sob pressão

Como mencionado anteriormente, a célula de pressão utilizada para os experimentos de XANES e XMCD foi uma célula de pressão não magnética de Cu:Be. Nestes experimentos foram utilizados três células de Cu:Be carregadas com diamantes de diferentes tamanhos de faces ($300\ \mu\text{m}$, $450\ \mu\text{m}$ e $600\ \mu\text{m}$). A primeira célula foi montada com dois diamantes cada um com um tamanho da face (ou “culet”) de $450\ \mu\text{m}$. Os “gaskets” de aço inox foram pré-indentados e furados por um sistema de descarga elétrica (electrical discharge machine - EDM) o que resultou em “gaskets” com diferentes furos da ordem de $50\text{-}90\ \mu\text{m}$ de diâmetro. Dentro deste furo foram inseridos duas esferas de rubi cada uma com diâmetro de $5\ \mu\text{m}$, e a amostra com grãos menores que $20\ \mu\text{m}$. Toda essa preparação da célula foi realizada dentro de uma “glove box” para evitar a oxidação do íon de Eu. Após isso, a célula era preparada para receber o meio de pressão que neste caso era óleo de silicone. A segunda e a terceira célula de Cu:Be apresentavam diamantes com tamanho de face de 300 e $600\ \mu\text{m}$, respectivamente. Todas as três células foram carregadas da mesma maneira dentro de uma “glove box”.

A aplicação de pressão na célula de Cu:Be era através de um sistema de membrana com gás Hélio.[41] A célula dentro do criostato apresenta uma membrana conectada por um capilar que a partir da pressão que era aplicada dentro do capilar pelo He a membrana empurrava um diamante contra o outro. Desta maneira o passo em pressão era menor quando comparado com a célula simétrica e também não era necessário aquecer a célula para aplicar pressão.

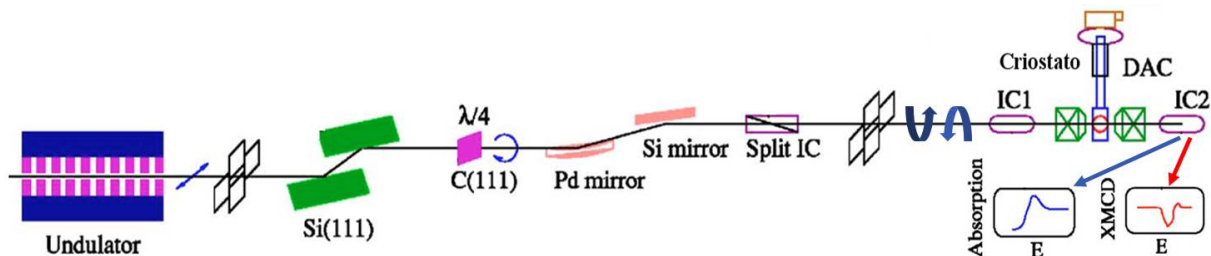


Figura 3.17: Esboço da linha de luz 4-ID-D do APS utilizada para as medidas de absorção de raios-X em função da pressão.

A linha de luz 4-ID-D do APS (Figura 3.17) é constituída por um ondulator linear cujos magnetos apresentam uma periodicidade de $33\ \text{mm}$. A óptica da linha é formada por um monocromador de cristal duplo de Si(111), espelhos e lâminas quarto de onda (*phase plates ou phase retarder*). No nosso experimento a energia do feixe foi sintonizada ao redor da borda de absorção L_2 do Eu ($7613\ \text{eV}$). Com o uso das lâminas quarto de onda o feixe de raios-X com polarização linear no plano (ε_σ) era convertida em polarização circular [$\varepsilon_\pm = (\varepsilon_\pi \pm i\varepsilon_\sigma)/\sqrt{2}$]. Após atravessar as lâminas quarto de onda, o feixe era focalizado tanto na vertical quanto na horizontal e também os feixes de altos harmônicos eram rejeitados por um conjunto de espelhos de Si/Pd. Desta maneira o feixe incidente na célula de pressão tinha cerca de $20 \times 20\ \mu\text{m}^2$ e energia próxima da borda de absorção. Um sistema de fotodiodos e de câmaras de ionização

eram colocados antes e depois da amostra na frente do feixe para quantificar os fótons incidentes e transmitidos. As medidas de XMCD foram realizadas utilizando um sistema de mudança da helicidade (*helicity switching mode*) na qual a helicidade ou a polarização circular do fóton incidente era alterada numa frequência de 13.1 Hz. Isto é, a polarização do fóton incidente na amostra altera de circular a direita para circular a esquerda com uma frequência de 13.1 Hz. Um campo magnético externo de $\mathbf{H} = 0.5$ T era aplicado na amostra por um eletromagneto para alinhar os domínios ferromagnéticos. As medidas foram repetidas para o campo \mathbf{H} alinhado paralelamente e antiparalelamente ao feixe incidente para remover os artefatos não magnéticos no sinal.

Capítulo 4

$\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos para o composto clatrato tipo-I de β - $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$. Em uma primeira parte serão mostrados os resultados obtidos por medidas de sítio específico na qual observamos comportamentos magnéticos diferentes para os íons de Eu localizados em diferentes sítios cristalográficos. A partir destas medidas foi observado que o *rattling* tem um comportamento importante no magnetismo do composto. Além disso, serão discutidas as medidas de difração e espectroscopia de raios-X realizados sob pressão, na qual pode-se identificar uma transição amorfa e um colapso do magnetismo ao redor de 18 GPa.

4.1 Composto clatrato tipo-I β - $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$

Materiais com propriedades termoelétricas têm sido nos últimos anos alvo de intensos estudos, motivados principalmente pela capacidade de desenvolver dispositivos termoelétricos em escalas nanométricas.[44] Para quantificar o poder termoelétrico desses materiais utiliza-se a quantidade adimensional conhecida como Figura de Mérito mostrada na Equação 1.1.

Quanto maior o valor de ZT maior a capacidade do dispositivo em converter o gradiente de temperatura em energia e vice-versa. Atualmente grandes esforços estão sendo feitos em investigar os compostos intermetálicos formados por elementos do grupo IV e V da tabela periódica. Isso se deve ao fato destes elementos terem a habilidade de formar estruturas complexas com gaiolas o que aumenta o espalhamento de fónons e conseqüentemente diminui a condutividade térmica (κ_L) sem afetar a elétrica (κ_e). Duas das estruturas mais estudadas são as “filled skutterudite” com estrutura RM_4X_{12} [45] e os compostos clatratos tipo-I com estrutura A_8X_{46} . [46, 47, 48] Essas duas estruturas apresentam as gaiolas formadas por várias combinações de átomos do grupo IV e V (X) onde as gaiolas são preenchidas por íons de terras raras (R) ou por íons alcalino terrosos (A). Além das propriedades termoelétricas terem sido extensamente estudadas nestes compostos[46, 48], existem ainda diversos fenômenos como supercondutividade,[49] transições metal-isolante,[50] ordenamento magnético,[48, 51, 52] comportamento de isolantes de Kondo[53] e também comportamento de férmions pesados.[54, 55, 56, 57] Nesta tese iremos apenas discutir os compostos clatratos tipo-I.

No caso dos compostos clatrato tipo-I com estrutura A_8X_{46} , esses materiais pertencem ao grupo espacial $Pm\bar{3}n$ (No. 223), na qual as células unitárias são formadas por dois tipos de gaiolas: uma gaiola menor composta por 20 átomos formando um dodecaedro (X_{20} - 12 pentágonos)

e uma segunda gaiola maior composta de 24 átomos com a forma de um tetrakaidecaedro (X_{24} - 12 pentágonos e 2 hexágonos). Essas gaiolas são formadas por átomos distribuídos em três sítios cristalográficos inequivalentes sendo as posições de Wyckoff dadas por $6c$, $16i$ e $24k$. Em nosso caso, as gaiolas são formadas por íons de Ge e Ga distribuídos em diferentes proporções neste sítios cristalográficos (Figura 4.1). Os íons de Ga ocupam preferencialmente a posição $6c$ evitando o sítio cristalográfico $16i$. [58, 59] O interior destas gaiolas são preenchidos por átomos hóspedes que podem ser $A = \text{Sr}$, Ba e Eu . Em especial, iremos estudar o composto formado pelo elemento terra rara, $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ (Figura 4.1), e apenas discutiremos um pouco sobre os outros dois materiais formados com $A = \text{Sr}$ e Ba .

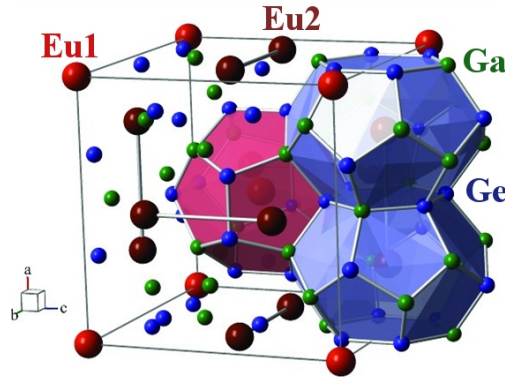


Figura 4.1: Célula unitária do composto $\beta\text{-Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ e as respectivas gaiolas dodecaedrais (mostradas em vermelho) e tetrakaidecaedrais (mostradas em azul) formadas por ligações covalentes de Ga/Ge. Os átomos de Eu estão nas cores vermelha e vinho, os átomos de Ga em verde e os átomos de Ge em azul.

Entre os clatratos tipo-I, o composto $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ é um dos mais investigados e o único que apresenta as gaiolas totalmente preenchidas com elemento terra rara. Este composto tem potencial em aplicações térmicas, devido ao seu comportamento que se aproxima do conceito “phonon glass, electron crystal” (PGEC), i.e., os fônons se propagam como se estivessem em um vidro (pequeno livre caminho médio), mas os elétrons se propagam como em um cristal/metalo (longo livre caminho médio). [60] Além disso, o clatrato $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ apresenta uma variedade de propriedades interessantes, tais como vibração anarmônica dos íons de Eu, [47, 61, 62, 63, 64] ordenamento magnético com uma temperatura de Curie $T_C \sim 35$ K [46, 48], anomalias magnéticas abaixo de $T^* \sim 23$ K, [65, 66, 67] efeito magnetocalórico, [67, 68, 69] desenvolvimento de polarons magnéticos [70] e dimorfismo estrutural. [48, 71, 72]

O composto de $\beta\text{-Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ apresenta uma célula cúbica com parâmetro de rede $a = 10.7056$ Å em temperatura e pressão ambiente. Dentro das gaiolas menores, dodecaedra - X_{20} , o íon de Eu é posicionado no sítio cristalográfico $2a$. Já para a gaiola maior, tetrakaidecaedro - X_{24} , acreditava-se que o íon de Eu estivesse centrado na posição $6d$ (Figura 4.2(a)) entretanto por difração de nêutrons e raios-X observou-se que o íon de Eu estava deslocado cerca de 0.44 Å do centro da gaiola. [47] Além disso, o íon de Eu presente no interior das gaiolas maiores está se movimentando entre os quatro mínimos de potenciais da gaiola (movimento de *rattling*). Sendo assim, ocupando a posição cristalográfica $24k$ com taxa de ocupação de 0.25 (Figura 4.2(b)). O movimento de *rattling* deste íon hóspede tem sido largamente investigado e este comportamento

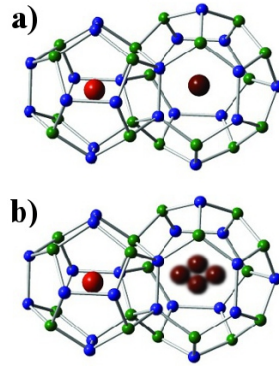


Figura 4.2: Representação das gaiolas dodecaedral e tetraikaidecaedral no composto de $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$. No Painel (a) mostra o que seria a possível posição do íon de Eu no centro da gaiola X_{24} ocupando a posição cristalina $6d$. No painel (b) mostra a real posição do íon de Eu na gaiola X_{24} , i.e., deslocado-se do centro de aproximadamente de 0.44 \AA ocupando o sítio $24k$.

pode ser explicado devido às fracas ligações entre os átomos de Ga/Ge que formam as gaiolas e o íon de Eu [48, 73, 74], além do menor raio iônico para o íon hóspede de Eu em comparação aos íons de Ba e Sr.

4.1.1 Medidas macroscópicas

Medidas de resistividade elétrica em função da temperatura a campo nulo, medidas de susceptibilidade magnéticas utilizando um campo magnético de $H = 0.5 \text{ T}$ e medidas de magnetização em função do campo magnético foram realizadas no composto clatrato $\beta\text{-Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$.

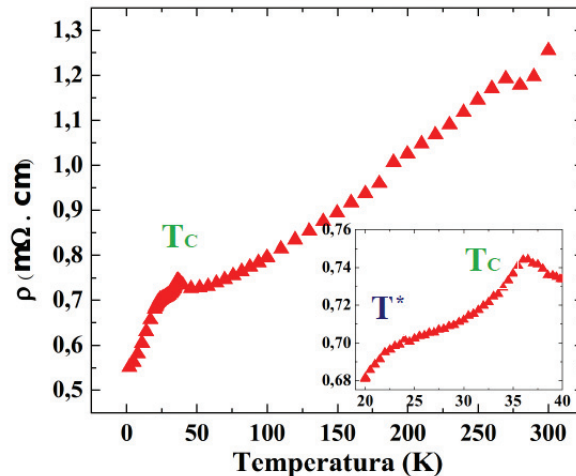


Figura 4.3: Resistividade em função da temperatura. Observa-se no detalhe a transição de fase em 35 K (T_C) e a anomalia em 23 K (T^*).

Na Figura 4.3 é mostrada a curva de resistividade em função da temperatura com as duas transições magnéticas em destaque. Em altas temperaturas tem-se uma queda quase que linear da resistividade, com o primeiro pico acontecendo em $T_C \sim 35 \text{ K}$ e o segundo em $T^* \sim 23 \text{ K}$. O primeiro deve-se a uma transição para um estado ferromagnético e a segunda em 23 K ainda é

incerta. Alguns estudos indicam que esta transição em T^* deve-se a um segundo ordenamento magnético devido à presença de dois sítios inequivalentes para os íons de Eu.[66, 67] Além disso, medidas de resistividade em função da temperatura para diversos campos magnéticos (0 a 14 T) relataram que a T_C rapidamente é suprimida a baixos campos (~ 0.5 T) e T^* desloca-se para mais altas temperaturas, confirmando o caráter magnético para a anomalia em 23 K.[66]

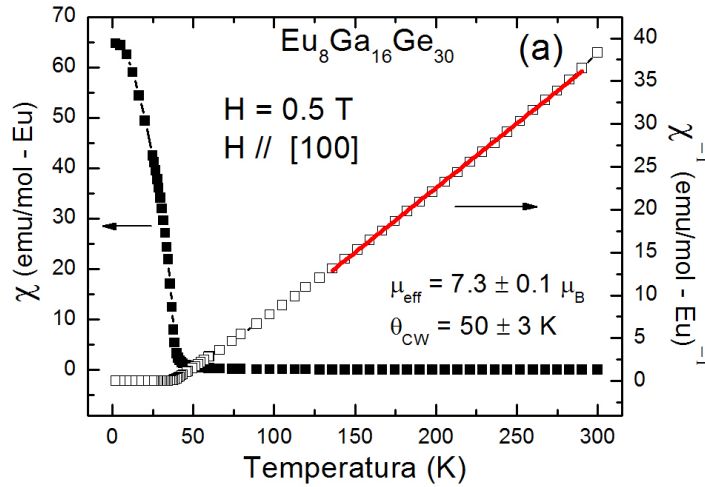


Figura 4.4: Susceptibilidade magnética em função da temperatura (símbolos fechados) e o seu inverso (símbolos abertos) realizado em um mono-cristal de $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$. O campo magnético externo de 0.5 T foi aplicado na direção [100]. A linha em vermelho na curva do inverso da susceptibilidade é um ajuste linear realizado para obter o momento magnético efetivo (μ_{eff}) e a constante de temperatura Curie-Weiss (θ_{CW}) que estão mostradas em detalhe no gráfico.

Além da curva de resistividade em função da temperatura também foram realizadas medidas de susceptibilidade magnética com a amostra orientada em uma determinada direção cristalográfica. A Figura 4.4 mostra a curva de susceptibilidade e a sua inversa para um campo magnético de $H = 0.5$ T aplicado paralelo à direção [100]. No detalhe da figura é mostrado também o valor do momento efetivo (μ_{eff}) do íons de Eu^{2+} e a constante de Curie-Weiss (θ_{CW}) obtida pelo ajuste linear da curva do inverso da susceptibilidade. Pode-se observar que o valor ao μ_{eff} é próximo do valor teórico ($\mu_{\text{eff}} = 7.94 \mu_B$) esperado para o íon de Eu^{2+} .

Para observar o comportamento magnético em função do campo magnético, medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado foram realizadas em duas temperaturas (8 K e 30 K). Como pode ser visto na Figura 4.5, o campo necessário para atingir a saturação é acima de 1500 Oe (600 Oe) para as medidas realizadas em $T = 8$ K (30 K). No detalhe da Figura 4.5 é mostrado uma magnificação da região em baixos campos magnéticos. Pode-se observar que a curva de histerese realizada em mais baixa temperatura quase não apresenta campo coercivo (H_c). Como será discutido mais a frente as medidas por raios-X foram capazes de observar a presença de um campo coercivo muito maior que o mostrado nas medidas macroscópicas neste material. Isso mostra que as medidas microscópicas de raios-X neste composto revelam detalhes que não são mensuráveis em medidas macroscópicas.

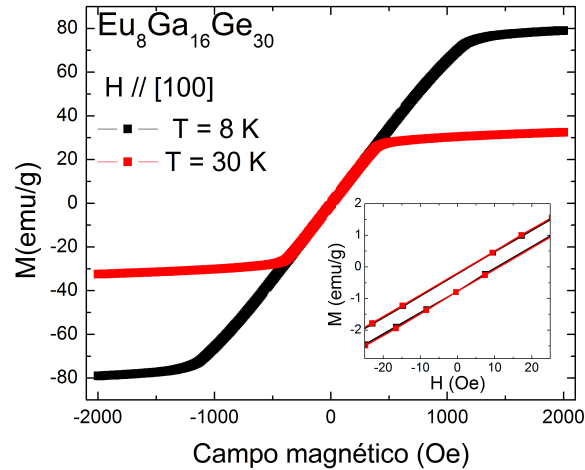


Figura 4.5: Dependência da magnetização em função do campo magnético (H) aplicado ao longo da direção cristalográfica $[100]$.

4.1.2 Medidas de difração magnética ressonante de raios-X com seletividade ao sítio cristalográfico

Nesta seção iremos apresentar resumidamente um estudo das propriedades magnéticas do composto de $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ observadas por difração magnética ressonante de raios-X com seletividade ao sítio cristalográfico. Os estudos das propriedades deste composto investigados por difração ressonante tiveram início com a tese de mestrado da aluna L.S.I. Veiga e com os resultados obtidos está sendo preparado um artigo para ser submetido à revista *Physical Review B*. [75] Essas medidas foram baseadas nos trabalhos de D. Haskel *et al.* [76] e A. Cady *et al.* [77], na qual foram investigados o magnetismo dos íons de Nd e Fe, respectivamente, presentes em dois sítios cristalográficos inequivalentes no composto de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ e Fe_3O_4 .

As medidas de difração no composto de $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ foram realizadas na borda de absorção L_2 do íon de Eu (6977 eV), considerando que apenas este elemento carrega magnetismo no composto. Para a realização desse experimento, diversos picos de Bragg foram medidos com o intuito de se observar a anisotropia magnética dos íons de Eu posicionados em dois sítios inequivalente, $2a$ e $24k$. As medidas ressonantes em um determinado pico eram realizadas da seguinte maneira: primeiro alinhava-se o cristal em um determinado pico de Bragg com a energia do feixe sintonizado para a borda de absorção L_2 do Eu. O feixe incidente apresentava polarização circular que podia ser ajustada a direita e a esquerda. Após incidir na amostra o feixe difratado construtivamente em um pico de Bragg com uma determinada polarização era coletado pelo detector. Esse processo era repetido para as duas direções da polarização em um chamado modo de detecção *lock-in**. Depois disso, mudava-se o campo magnético e novamente realizava-se a medida de difração com as duas polarizações. Os sinais obtidos com polarizações incidentes diferentes eram discriminados no detector como I_+ e I_- . O sinal magnético da amostra era obtido pela razão de assimetria (*assymetry ratio* - AR), que pode ser escrita como: [75, 76, 77]

*O sinal difratado medido no detector era sincronizado com o tipo de polarização incidente na amostra. Isto torna as medidas mais rápidas e com menos ruído.

$$AR = \frac{I_+ - I_-}{I_+ + I_-}, \quad (4.1)$$

Isso era repetido para cada pico de Bragg da amostra. Essas curvas obtidas em função do campo magnético aplicado e com polarizações circulares são similares as curvas de histerese. A grande diferença é que elas revelam o magnetismo de um íon específico em um determinado sítio cristalográfico e que no caso deste composto apresentam estruturas bem diferentes das medidas macroscópicas.

As medidas de difração magnética ressonante foram realizadas na linha de luz 4-ID-D do “Advanced Photon Source” (APS, Argonne - EUA). A amostra de monocristal de $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ foi posicionada em um criostato de ciclo fechado de He com janelas de Be cuja menor temperatura alcançada era cerca de 8 K. Para facilitar as medidas, a superfície polida da amostra estava orientada na direção [100] e tanto o feixe de raios-X quanto o campo magnético aplicado estavam orientados paralelo à direção [001].

Utilizando as posições atômicas dos íons de Eu dentro da célula unitária foi possível calcular através do fator de estrutura as contribuições de espalhamento para cada reflexão utilizando a Equação 3.54.[14] Os valores da contribuição de espalhamento para algumas reflexões de Bragg estão mostradas na Tabela 4.1. Como mostrado nesta tabela é possível separar a contribuição do sítio cristalográfico $24k$ apenas selecionando um determinado pico de Bragg, isso ocorre devido à posição que o íon de Eu ocupa dentro da célula unitária. Os picos que apresentam contribuição apenas do sítio $24k$ são aqueles com os índices $(h0l)$, sendo $h + l$ ímpar. Já para o sítio $2a$ não é possível obter sua contribuição separadamente, apenas uma combinação dos dois sítios como pode ser visto na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Contribuições relativas dos sítios cristalográficos $2a$ e $24k$ para as reflexões de Bragg (200), (301), (400) e (401) no composto de $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$.

Sítio	(200)	(301)	(401)	(601)
$2a$	53%	29%	0%	0%
$24k$	47%	71%	100%	100%

Na Figura 4.6 pode-se observar que existe diferença no comportamento magnético das histereses obtidas a partir dos picos de Bragg, evidenciando que cada sítio apresenta um comportamento magnético diferente. Os picos (200) e (301) mostrados nos painéis 4.6(a) e 4.6(b), respectivamente, apresentam contribuição do sítio $2a$ e suas histereses são similares. Para os picos (401) e (601) mostrado nos painéis 4.6(c) e 4.6(d), respectivamente, não apresentam nenhuma contribuição do sítio $2a$ e suas histereses apresentam formas de degraus.

Quando se aumenta a temperatura do sistema para cerca de $T = 30$ K, próximo a T_C , o comportamento das histereses apresenta sua forma alterada, como pode ser visto na Figura 4.7. Tanto a forma quanto os valores do magnetismo mudam quando a temperatura é alterada, o que nos motivou a entender melhor se o movimento de *rattling* do íon de Eu dentro da gaiola teria algum papel importante nas propriedades eletrônicas e magnéticas deste composto. Uma forma de entender melhor o papel do *rattling* seria fazendo com que o íon de Eu se deslocasse para o centro da gaiola, i.e., deslocando-se do sítio cristalográfico $24k$ para o sítio $6d$

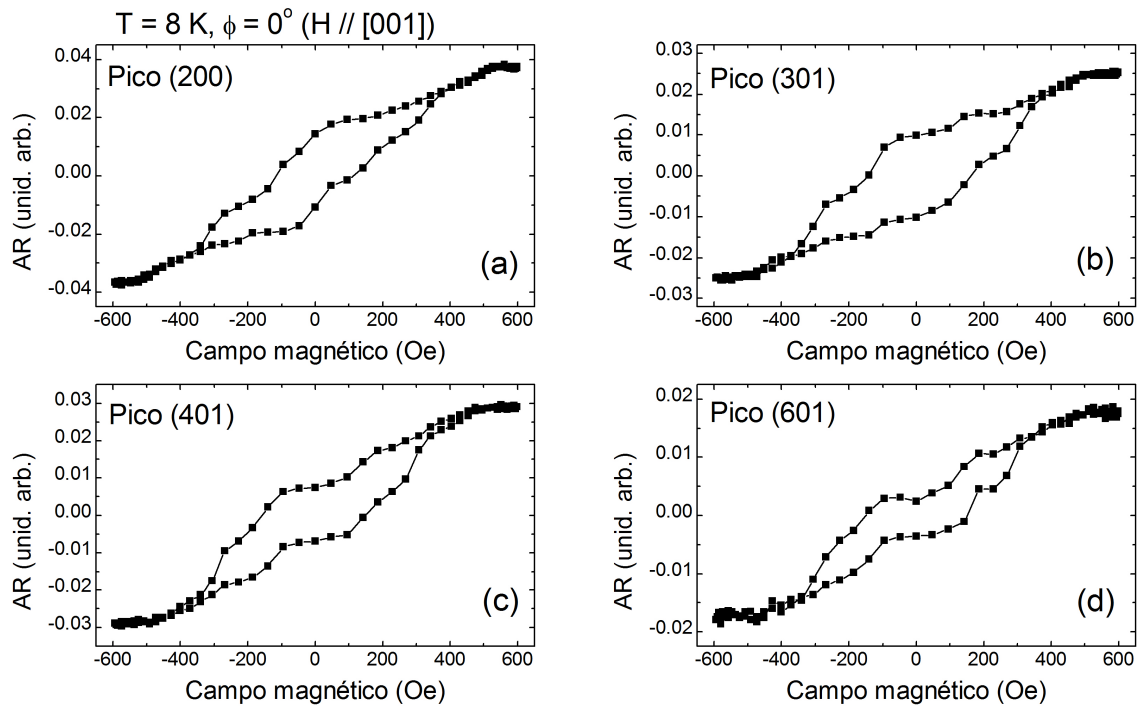


Figura 4.6: Curvas de histerese obtidas em $T = 8 \text{ K}$ com um campo magnético externo aplicado ao longo da direção [001] obtidos para os picos de Bragg (a) (200), (b) (301), (c) (401) e (d) (601).

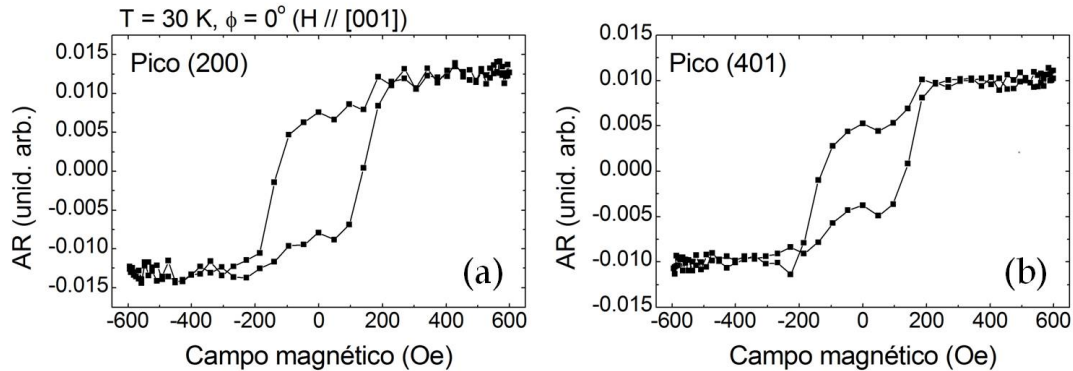


Figura 4.7: Curvas de histerese obtidas em $T = 30 \text{ K}$ com um campo magnético externo aplicado ao longo da direção [001] obtidos para os picos de Bragg (a) (200) e (b) (401).

(centro da gaiola). Uma maneira disso ocorrer é através da aplicação de pressão no composto o que resulta em uma diminuição do tamanho das gaiolas o que conseqüentemente poderia forçar o íon de Eu a se deslocar em direção ao centro da gaiola. Além disso, as formas das histereses obtidas por medidas de difração de raios-X são completamente diferentes das histereses obtidas por medidas macroscópicas. Como visto na Figura 4.5 as curvas de histerese quase não apresentam campo coercivo aparente ($H_c < 10 \text{ Oe}$) e também não apresentam estruturas similares a degraus na sua forma. Isso evidencia que os resultados diferentes entre medidas microscópicas e macroscópicas podem estar relacionados com a interação dos raios-X com a matéria. Neste caso a escala de tempo é da ordem de femtosegundos (10^{-15} s) e como o feixe apresenta coerência transversal e longitudinal (coerência espacial e temporal, respectivamente)

podemos estar observando rotações coerentes dos spins dos íons de Eu que estão fracamente ligados as gaiolas. Esses resultados estão sendo melhor discutidos no trabalho que estamos preparando para submissão.[75]

Para que o íon de Eu permaneça fora do centro, a forma da energia potencial que o íon sente fora do centro está mostrada na Figura 4.8(a). Isso faz com que o íon possa apenas ocupar os quatro mínimos de potencial (sítio $24k$) e não tendo energia suficiente para vencer o máximo de energia e se posicionar no centro. Nesta figura também está mostrada a forma da energia potencial que a gaiola cria no seu interior devido às posições atômicas. Se a aplicação de pressão física neste composto modificar a estrutura, podemos ter uma nova configuração de energia potencial dentro da gaiola. Uma possível forma que a energia potencial poderia assumir está mostrada na Figura 4.8(b). Essa nova configuração torna o centro da gaiola com apenas um mínimo fazendo com que o Eu retorne para o centro da gaiola ocupando assim o sítio $6d$. Isso levaria a importantes mudanças na estrutura cristalina do composto que poderiam ser investigadas através de medidas de difração de pó sob pressão. O magnetismo e as estruturas eletrônicas também podem ser analisados através de experimentos de absorção de raios-X sob pressão.

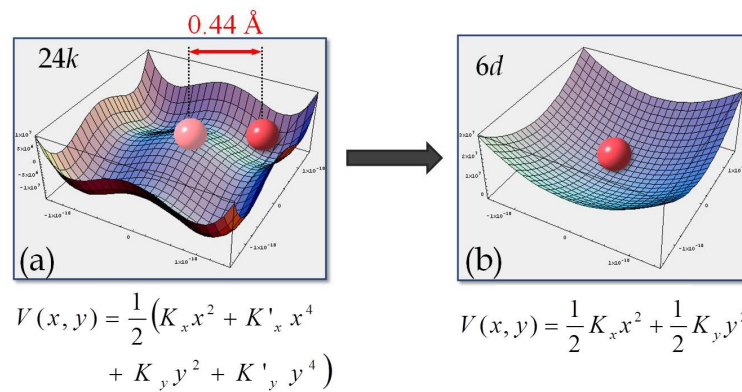


Figura 4.8: Forma da energia potencial para o íon dentro da gaiola. Em (a) a energia potencial para o íon permanecer fora do centro e em (b) a energia potencial para que o íon desloque-se para o centro da gaiola. Adaptado da Ref. 73.

4.1.3 Investigação do composto $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ sob altas pressões

Muitas das propriedades físicas dos compostos do tipo clatratos são reguladas pela interação entre os íons no interior da gaiola e os íons que formam a gaiola. Assim, a aplicação de pressão é um método capaz de modificar a interação hóspede-gaiola através das mudanças nas distâncias entre os átomos. Por exemplo, uma amostra policristalina de $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ com baixo valor de ZT (~ 0.25) em pressão ambiente, teve seu valor deslocado para ~ 0.80 em 7.4 GPa.[78] O aumento da Figura de Mérito com a aplicação de pressão fornece importantes informações para o crescimento de novos e mais eficientes materiais termoelétricos. Outro importante clatrato desta mesma família é o $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ que já foi investigado por difração em pó e espectroscopia Raman até cerca de 40 GPa.[79] Nessas medidas Kume *et al.*[79] observaram um colapso do volume da célula unitária em ~ 33 GPa, anomalias no espectro Raman em 17 GPa, e uma possível transição para um estado amorfo acima de 34 GPa.

Muito pouco ainda foi estudado sobre o composto de $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ sob altas pressões. Os primeiros trabalhos neste composto foram realizados por Umeo *et al.*,[80] e Funahashi *et al.*,[81] e mais recentemente por Onimaru *et al.*[43] Nos trabalhos de Umeo *et al.*, foram realizadas medidas de resistividade elétrica e efeito Hall sob altas pressões. Para as medidas de efeito Hall a máxima pressão aplicada foi cerca de ~ 3.5 GPa e para as medidas de resistividade foram 11.4 GPa. Esses valores não tão altos de pressões aplicadas se devem principalmente pela grande dificuldade em realizar as medidas e na preparação das células de pressão.

Na Figura 4.9 pode-se observar as diferentes curvas de resistividade elétrica em função da temperatura para diversos valores de pressão aplicados. Observa-se que tanto a temperatura de ordenamento ferromagnético (T_C) quanto a anomalia (T^*) deslocam-se ligeiramente para mais altas temperaturas. A dependência de T_C e T^* pode ser observada na Figura 4.10. Umeo justifica neste trabalho que um possível aumento da temperatura de ordenamento ferromagnético seria resultado de um aumento da concentração de portadores. No entanto como as distâncias Eu-Eu neste composto estão sendo alteradas em função da pressão, uma possível explicação seria que também ocorre uma mudança na constante de troca e assim um possível aumento da temperatura de ordenamento. Essa alteração da constante de troca com a mudança da distância Eu-Eu pode ser observada na Figura 4.11. A medida que se aplica pressão a distância Eu-Eu vai de 5.23 Å, em pressão ambiente, para cerca de 5.02 Å em ~ 11 GPa. Isso faz com que constante de troca J_{RKKY} se torna mais negativa deslocando-se a temperatura de ordenamento magnético.

Nos trabalhos realizados por Funahashi *et al.*, medidas de espectroscopia Raman foram realizadas em baixa temperatura (6.7 K) e com aplicação de pressão (6.7 GPa). Neste trabalho os autores se preocuparam em desenvolver a técnica e a capacidade de medir com pressão aplicada e em baixa temperatura. Funahashi discute neste trabalho que pode existir uma tendência do íon de Eu deslocar-se para o centro da gaiola, entretanto, novos experimentos deveriam ser realizados. Conseqüentemente, os efeitos de altas pressões na estrutura eletrônica e magnética do composto de $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ ainda permanecem não completamente entendidos.

No trabalho mais recente publicado sobre o composto de $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ sob pressão [43], Onimaru *et al.* realizaram medidas semelhantes a que serão reportadas nesta tese. XRD, XANES e XMCD foram realizadas no composto de $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$, mas os resultados encontrados diver-

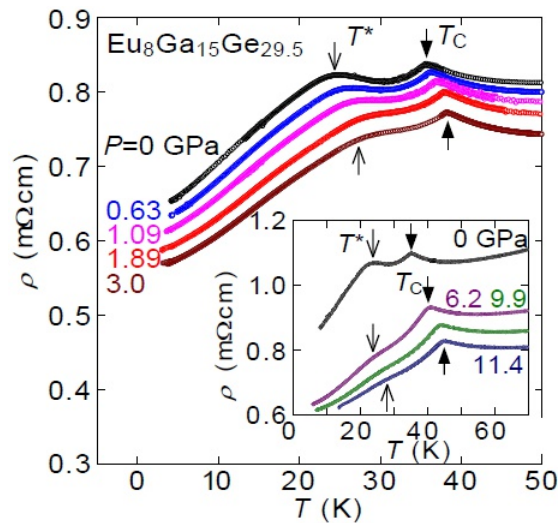


Figura 4.9: Dependência da resistividade em função da pressão. No detalhe é mostrada uma magnificação da região das duas transições com outros pontos de pressão. Adaptado da Ref. 80.

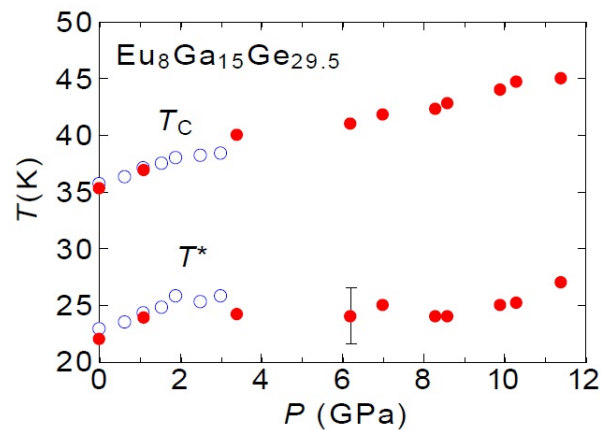


Figura 4.10: Evolução da temperatura de Curie e da anomalia em função da pressão. Os dados em círculos fechados em vermelho mostram dados obtidos por medidas de resistividade elétrica e os dados em círculos azuis preenchidos em branco mostram os dados obtidos por efeito Hall. Adaptado da Ref. 80.

gem um pouco dos apresentados no nosso trabalho. Onimaru *et al.* reportaram um aumento da temperatura de ordenamento magnético até cerca de 13.3 GPa e a presença de valência mista (presença de Eu^{2+} e Eu^{3+}) ao redor de 17 GPa. Além disso, eles observaram que o composto retorna a fase cristalina após a pressão ser liberada quando a amostra estava na fase amorfa. Isso tudo nos motivou a melhor entender o papel deste material sob pressão.

Para melhor entender o papel da estrutura eletrônica e do magnetismo nesta classe de materiais e suas relações com o tamanho das gaiolas, experimentos de difração e absorção de raios-X foram realizados sob altas pressões e baixa temperatura nas amostras de $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$.

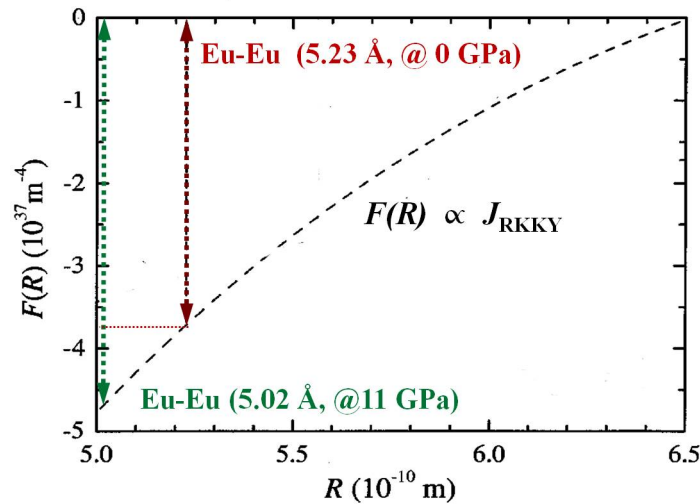


Figura 4.11: Constante de troca em função da distância Eu-Eu para o composto de $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$. No detalhe é mostrado a distância Eu-Eu em pressão ambiente e também em 11 GPa. Adaptado da Ref. 48.

4.1.4 Difração e Absorção de raios-X sob altas pressões no composto de $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$

Aplicação de altas pressões no composto de $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ pode fornecer um melhor entendimento das suas propriedades físicas. Além disso, novas propriedades como uma possível mudança de valência do íon de Eu^{2+} para um estado intermediário, ou mesmo mudanças nas estruturas eletrônicas das gaiolas podem surgir sob pressão. Esta mudança de valência pode causar a supressão do ordenamento ferromagnético, o que poderia resultar na abertura de um pequeno *gap* na densidade de estados no nível de Fermi. A aplicação de altas pressões diminui o tamanho das gaiolas, o que poderia afetar o movimento de *rattling* do íon de Eu dentro das gaiolas tetrakaidecaedrais (X_{24}) e também poderia ajudar a entender melhor as mudanças nas temperaturas de transição (T_C e T^*) sob pressão.

Para a realização destes experimentos foram utilizadas as linhas de luz 4-ID-D (experimentos de absorção) e a linha 16-BM-D (experimentos de difração) do APS. Os cristais de $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ foram crescidos no laboratório GPOMS/UNICAMP por fluxo metálico de Ga [82, 83] e detalhes do crescimento podem ser obtidos na Ref. 14. Os monocristais foram triturados e peneirados em uma atmosfera de Ar, o que resultou em um pó com grãos menores que $20 \mu\text{m}$. Detalhes das duas medidas serão fornecidos no decorrer do capítulo.

4.1.5 Difração de raios-X sob altas pressões

Mudanças nos padrões de difração sob pressão podem fornecer alterações na estrutura eletrônica do composto de $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$. Um exemplo seria o deslocamento dos íons de Eu do sítio $24k$ para o sítio $6d$. Como mostrado na Figura 4.12 essa mudança no sítio afetará o padrão de difração. Observa-se pelos painéis na Figura 4.12 que a razão entre as intensidades com os íons de Eu em diferentes sítios será afetada e isso pode ser facilmente observado com as mudanças nos espectros obtidos em função da pressão.

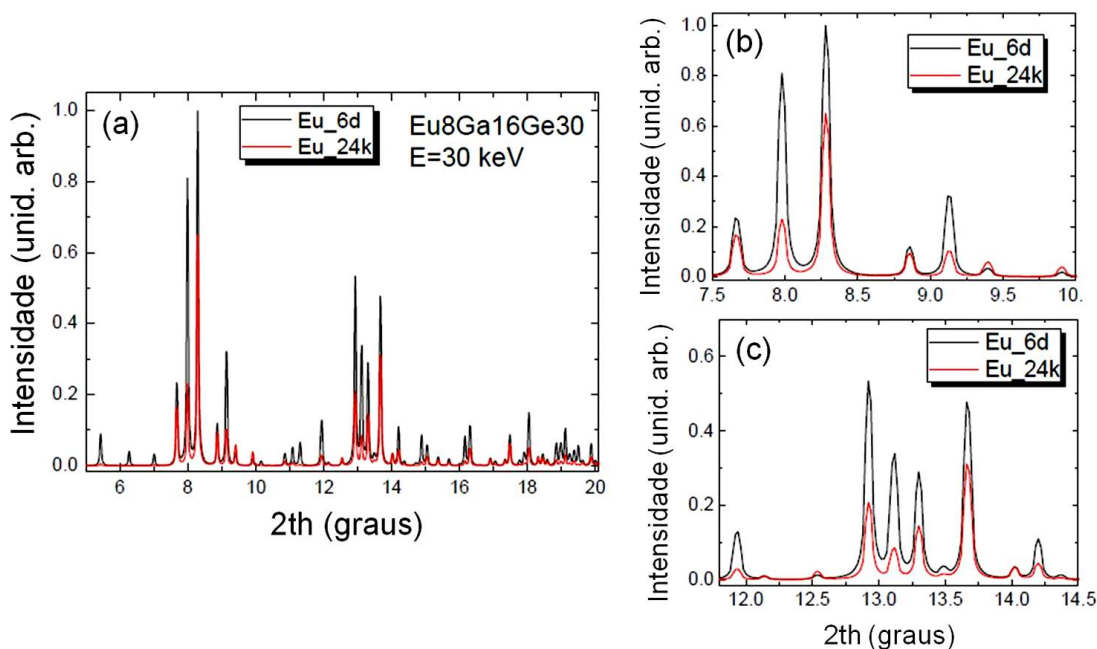


Figura 4.12: Padrão de difração simulados com o íon de Eu no sítio 24k (vermelho) e no sítio 6d (preto).

Na Figura 4.13 a esquerda é mostrada uma sequência de padrões de difração em função da pressão obtidos com a amostra resfriada em 10 K. Picos adicionais ou desdobramentos devido à mudança do grupo espacial não são observados, evidenciando que a estrutura permanece com o grupo espacial $Pm\bar{3}n$. A evolução dos picos de Bragg em função da pressão mostram que existe uma mudança no perfil dos picos e nas intensidades, além de um aumento no ruído de fundo. Acima de ~ 18 GPa nota-se que os picos de Bragg do composto de $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ desaparecem completamente o que resulta de uma transição de fase cristalina-amorfa. Nos painéis mostrados na Figura 4.13, os picos mostrados com asterisco (*) são decorrentes das partículas de ouro utilizadas para calibrar a pressão. Pela posição em 2θ do pico de Bragg do ouro podemos converter isso em pressão.

Para observar se a amostra sofria uma transição de fase reversível, a pressão na célula foi liberada cuidadosamente e alguns pontos de pressão foram medidos. Pode-se observar na Figura 4.13(i) [5.4 GPa] que quando a pressão é liberada na célula a amostra não retorna para a fase cristalina, evidenciando uma transição de fase cristal-amorfo irreversível.

Para observar se a anomalia em 23 K poderia ter alguma relação com a transição de fase cristalina-amorfa, uma nova célula de pressão foi carregada com a amostra na fase cristalina e novamente foram medidos espectros de difração em função da pressão. No entanto, as medidas foram realizadas com a temperatura na amostra ajustada para 30 K, i.e., acima da anomalia e abaixo do ordenamento magnético. A Figura 4.13 a direita mostra a evolução dos padrões de difração para diversas pressões. O mesmo comportamento observado em 10 K é também observado em 30 K. Novamente a amostra apresentou uma transição de fase cristalina-amorfa próxima de 18 GPa e o comportamento irreversível quando a pressão na célula é liberada.

A partir da posição dos picos de Bragg podemos através do software *Jade 5.0* determinar o

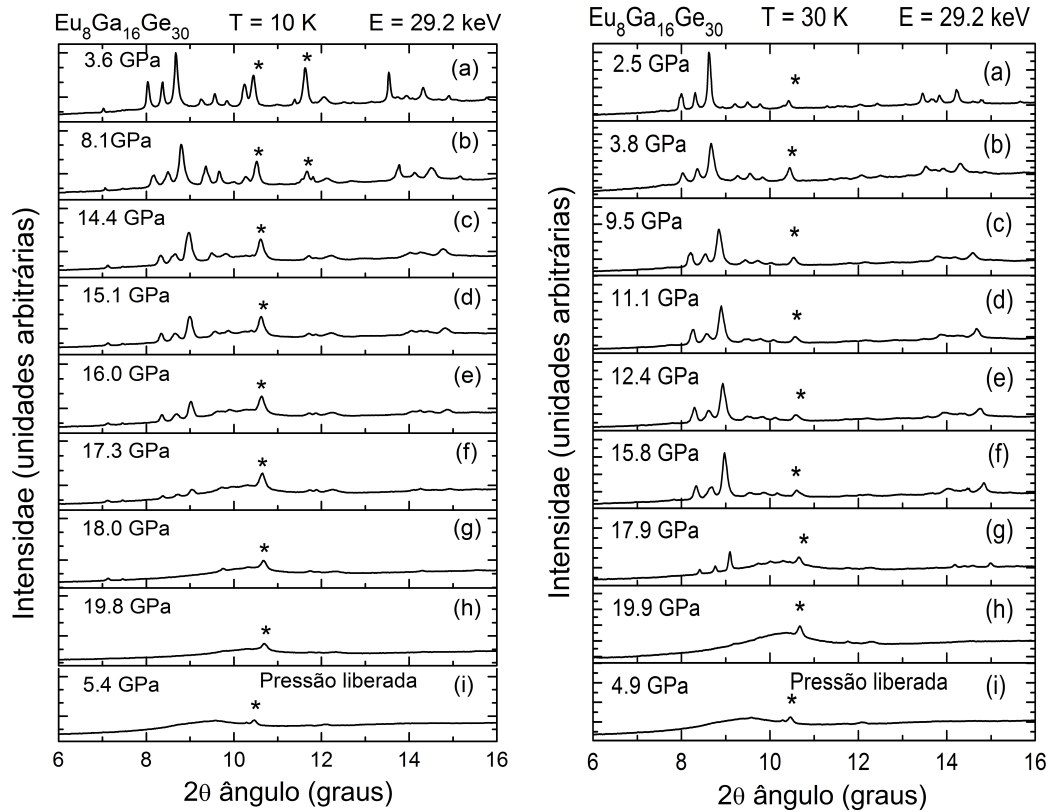


Figura 4.13: Padrões de difração do composto de $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ em 10 K e 30 K. Painéis de (a)-(h) mostram os padrões de difração em função do aumento da pressão aplicada. Painel (i) mostra o espectro quando a pressão na célula é liberada após a amostra atingir a transição cristalina-amorfa. Os picos marcados com * correspondem aos picos provenientes do Au em pó.

parâmetro de rede (a) em função da pressão e portanto determinar o volume da célula unitária ($V = a^3$). Na Figura 4.14 é mostrada a evolução do volume da célula unitária em função da pressão para duas temperaturas, normalizada pelo valor de volume (V_0) observado na mais baixa pressão (~ 2 GPa). Nota-se que antes de atingir a amorfização a amostra não mostrou nenhuma mudança brusca do volume (“volume-collapse”) o que poderia caracterizar uma mudança repentina da estrutura. Além disso, a figura mostra uma curva tracejada em vermelha e em preta, que são ajustes dos dados experimentais pela equação de estado de Murnaghan.[84] Através desse ajuste, pode-se encontrar o valor do Módulo Volumétrico de Compressão (“Bulk Modulus”, B_0) do material e determinar quão resistente o material é a compressão. Tanto em 10 K quanto em 30 K os valores de B_0 são praticamente os mesmos, sendo $B_0 = 65 \pm 3$ GPa (10 K) e $B_0 = 64 \pm 4$ GPa (30 K). Pelo gráfico 4.14 podemos também observar que a evolução do volume da célula unitária em função da pressão para as duas temperaturas são semelhantes. O pequeno deslocamento entre as duas curvas ocorre devido à compressão térmica. Nota-se também que as duas curvas atingem a amorfização na mesma pressão (~ 18 GPa) e o volume diminui para cerca de 85% e 83% em relação ao volume inicial obtido em 10 K e 30 K, respectivamente.

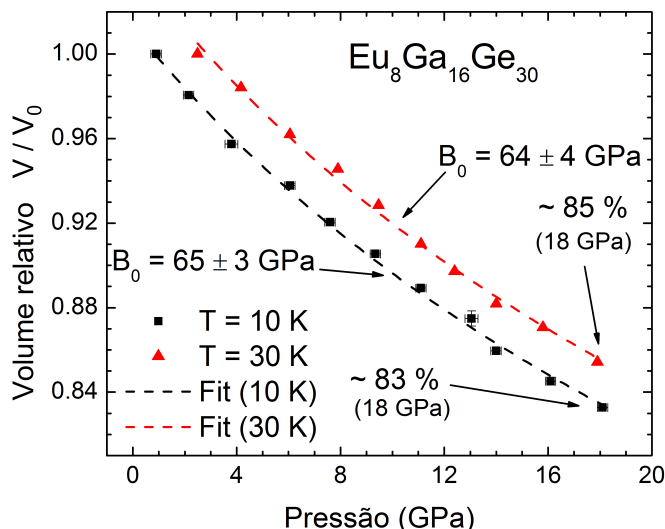


Figura 4.14: Evolução do volume relativo da célula unitária obtido em função da pressão para duas temperaturas (10 e 30 K). As curvas tracejadas são ajustes realizados através da equação de estado de Murnaghan para se obter os valores do módulo volumétrico de compressão (“Bulk Modulus”, B_0) do material.

4.1.6 Absorção de raios-X sob altas pressões

Já é bem conhecido na literatura que o íon de Európio pode mudar de valência tanto com a aplicação de pressão[85] quanto pela mudança na temperatura.[86] No caso do composto de $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ não se observou nenhuma mudança de Eu^{2+} (magnético) para Eu^{3+} (não-magnético) em função da temperatura. Já para o caso da mudança em função da pressão este composto ainda não tinha sido estudado. Essa mudança de valência no íon de Eu^{2+} para Eu^{3+} no composto de $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ seria evidenciada em medidas de XANES, onde um novo pico iria surgir no espectro de absorção e também com uma mudança no sinal de XMCD devido ao Eu^{3+} ser não magnético. Para entender melhor o comportamento eletrônico e magnético deste material, experimentos de XANES e XMCD foram realizados em função da pressão e em baixa temperatura.

Na Figura 4.15 são mostradas os espectros de XANES e XMCD obtidos em baixa temperatura (10 K), e em pressão ambiente realizados nas bordas de absorção $\text{Eu-L}_{2,3}$. Os espectros de XMCD foram realizados com um campo magnético externo $H = 0.5$ T. Estes espectros estão de acordo com trabalhos já publicados na literatura.[86] Para observar a evolução do sinal de XANES em função da pressão, o feixe de energia incidente foi sintonizado na borda do Eu-L_2 (7617 eV). Tentativas de medir absorção de raios-X na borda do Eu-L_3 (6977 eV) foram realizadas sem sucesso devido à presença de muitos picos de Bragg decorrentes do diamante na célula de pressão. Deste modo a evolução do sinal de XANES e XMCD só foi realizado em função da pressão para a borda do Eu-L_2 , como pode ser visto nas Figuras 4.16(a) e 4.16(b).

Os espectros de XANES obtidos em função da pressão apresentados na Figura 4.16(a) mostram que o aumento da pressão resulta em uma diminuição do tamanho do sinal da linha branca. Essa diminuição na linha branca está relacionada com o aumento da ocupação dos estados $\text{Eu } 5d$. Isso pode ser explicado pela diminuição das distâncias entre os íons, o que resulta em um

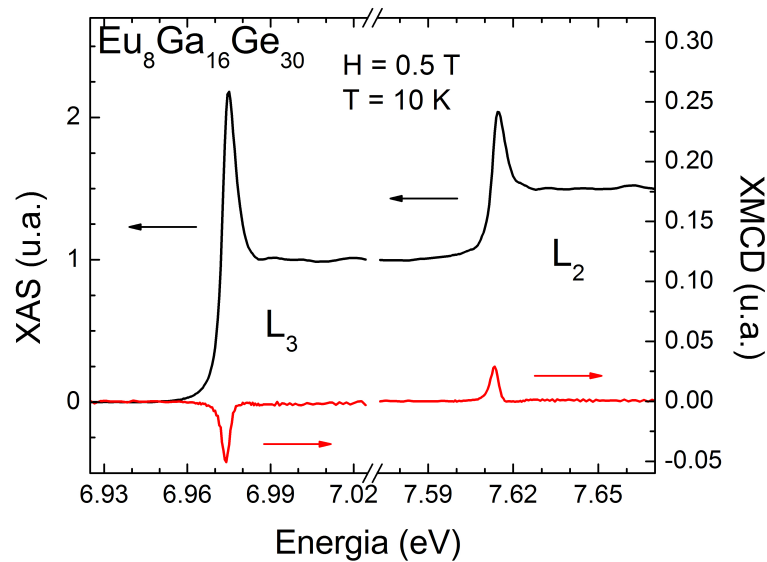


Figura 4.15: Espectros de XANES e XMCD realizados em pressão ambiente e em baixa temperatura ($T = 10$ K) em torno da borda de absorção do Eu-L_2 (7617 eV) e Eu-L_3 (6977 eV). As medidas de XMCD foram realizadas aplicando um campo magnético externo de $H = 0.5$ T.

aumento da hibridização dos estados do Eu-5d com os estados $4sp$ dos íons de Ga e Ge presentes nas gaiolas. Apesar do espectro de XANES mostrar o maior valor de pressão em 16.7 GPa, a pressão na célula foi aplicada até cerca de 21 GPa e devido ao alto sinal de ruído destes, eles foram excluídos da figura.

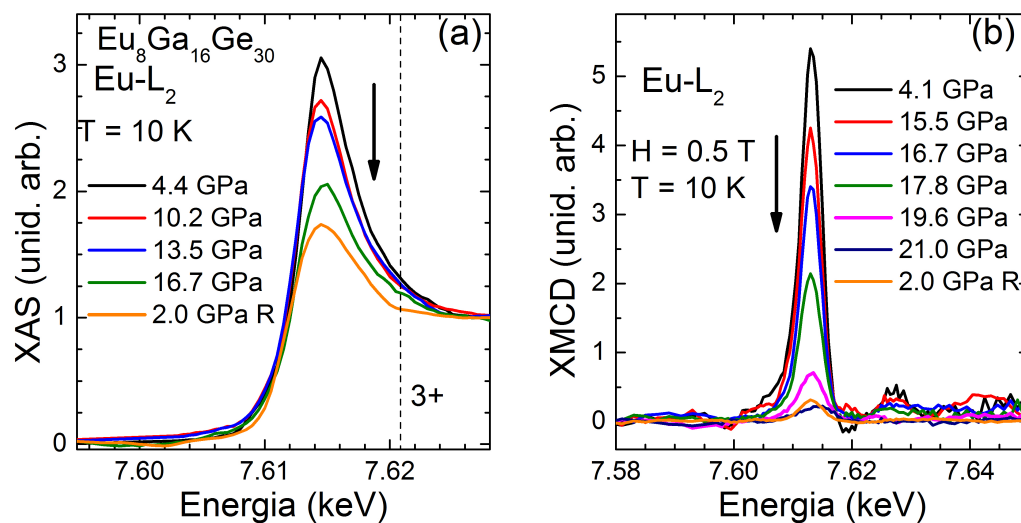


Figura 4.16: Espectros de (a) XANES e (b) XMCD realizados na borda de absorção Eu-L_2 (7617 eV) em função da pressão. Os espectros de XMCD foram obtidos aplicando um campo magnético externo de $H = 0.5$ T.

Após atingir cerca de 21 GPa a pressão na célula foi cuidadosamente liberada até próxima de 2 GPa, onde novos espectros foram obtidos. Como exibido na Figura 4.16(a) [2 GPa R], o

espectro de XANES não retorna ao valor inicial, manifestando que a amostra sofreu uma transição de fase irreversível em função da pressão. Outra importante característica dos espectros de XANES é que não se observou nenhuma contribuição de Eu^{3+} que poderia se manifestar como um pico próximo da linha tracejada (cerca de 8 eV da borda). Portanto podemos excluir que o Eu sofre mudança de valência com a pressão, o que significa que estes sempre apresentam os estados $4f$ com sete elétrons ($4f^7$).

Já a Figura 4.15(b) mostra a evolução do sinal magnético para alguns pontos de pressão obtidos por medidas de dicroísmo circular (XMCD). O sinal magnético mostra uma mudança em função da pressão com uma queda acentuada depois de 15 GPa. Quando a pressão aplicada é igual a 19.6 GPa, a amostra já está no estado amorfo (acima 18 GPa), entretanto, ainda existe sinal magnético cerca de 10 vezes menor do que o medido em baixa pressão. Já em 21 GPa o sinal magnético é cerca de 20 vezes menor, apesar da amostra já estar no estado amorfo. A natureza desse sinal magnético observado em mais altas pressões (amostra no estado amorfo) ainda é incerto, pois pode ser decorrente de um possível estado paramagnético ou até mesmo de um estado de “spin glass”. Como observado no sinal de XANES, o sinal de XMCD (Fig. 4.15(b) - 2 GPa R) também não retorna ao valor inicial quando a pressão na célula é liberada corroborando a transição de fase irreversível.

Para entender a mudança do sinal de absorção de raios-X em função da pressão, simulações de primeiros princípios utilizando o programa FDMNES foram realizadas. Os resultados são mostrados na Figura 4.17. As simulações realizadas para alguns parâmetros de rede mostram que tanto os espectros de XANES quanto os de XMCD mostrados na Fig. 4.17 seguem a tendência dos dados experimentais mostrados na Fig. 4.15 em mais baixas pressões. As simulações foram realizadas apenas mudando o parâmetro de rede e mantendo a configuração eletrônica dos níveis mais externos. No entanto, para mais altas pressões não observamos nenhuma mudança brusca nos sinais de XANES e de XMCD simulados como pode ser observado nos dados experimentais. O valor mínimo do parâmetro de rede mostrado nas simulações (9.8 Å) corresponde ao parâmetro de rede obtido pelo dados de difração quando a amostra estava próxima da transição de fase cristalina-amorfa. Isso sugere que uma mudança na estrutura das gaiolas está manifestando a mudança brusca no sinal de absorção em função da pressão.

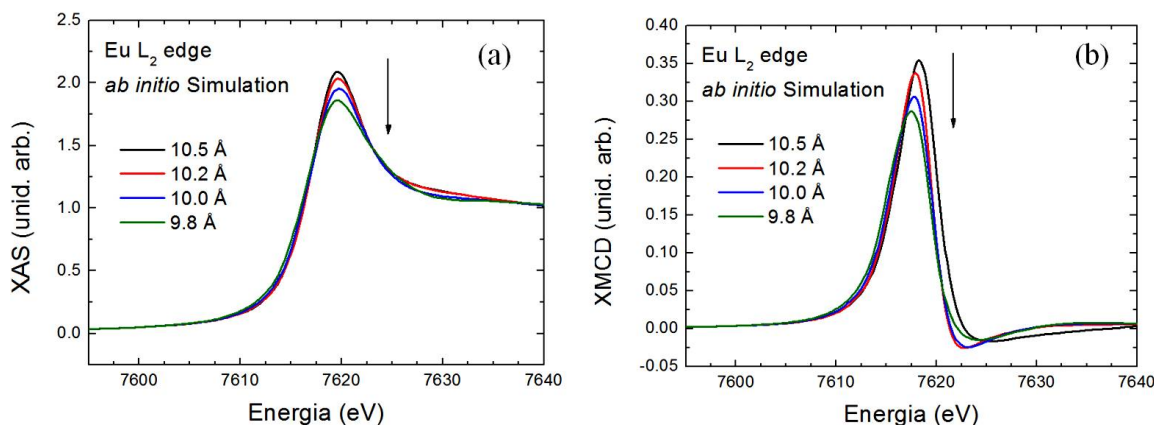


Figura 4.17: Espectros de (a) XANES e (b) XMCD simulados na borda de absorção Eu-L_2 (7617 eV) em função da pressão com o programa FDMNES.

Para melhor observar a evolução da intensidade magnética em função da pressão, os dados experimentais de XMCD foram integrados e com isso obtém-se a Figura 4.18. Como mostrado nesta figura, o sinal de XMCD é praticamente constante até cerca de 12-15 GPa, quando de repente ocorre uma abrupta queda. Neste gráfico fica claro o comportamento do sinal magnético com a transição próxima de 18 GPa. Tanto as medidas de XANES e de XMCD foram realizadas em três células de pressão, na qual cada uma era composta com diamantes de diferentes tamanhos. Tamanhos de faces diferentes dos diamantes permitem alcançar diferentes valores de pressão otimizando a coleta de dados. Os dados obtidos com diferentes tamanhos de diamantes são mostrados em diferentes cores na Figura 4.18.

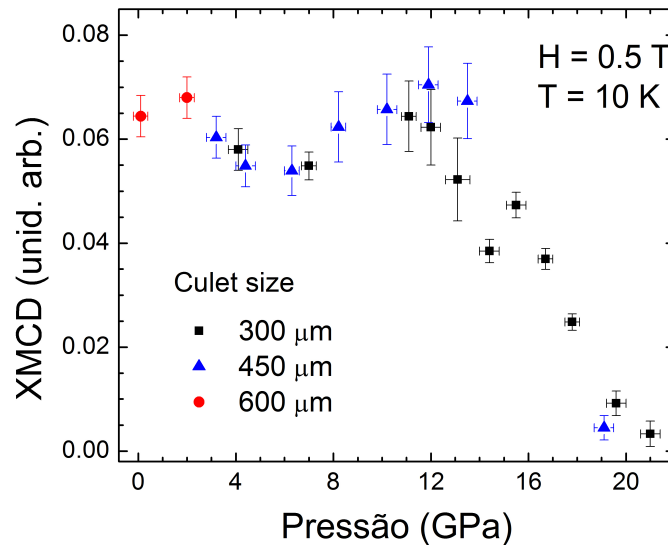


Figura 4.18: Evolução da intensidade integrada obtida pelos espectros de XMCD em função da pressão. As medidas foram obtidas em três experimentos diferentes utilizando diamantes com 3 tamanhos diferentes de “culet” (300, 450 e 600 μm).

4.1.7 Discussões

As interações entre os íons que formam a gaiola e o íon hóspede presente dentro destas dominam as respostas físicas nos compostos do tipo clatratos, assim novas propriedades são esperadas para emergir devido a mudanças nas distâncias inter-atômicas. A investigação da estrutura e das propriedades eletrônicas e magnéticas do clatrato tipo-I $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ nos permite determinar mudanças no estado fundamental sob altas pressões.

Como relatado anteriormente, o grupo do prof. Dr. Toshiro Takabatake realizou medidas semelhantes a estas para o composto de clatrato tipo-I $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$. [43] No entanto os resultados reportados divergem dos mostrados nesta tese. Essa inconsistência dos resultados pode ser devido a forma diferente da realização dos experimentos. No caso da amostra não apresentar uma transição de fase irreversível ao redor de 18 GPa pode ser explicada pela pressão máxima aplicada. No nosso caso a pressão máxima atingiu valores maiores que 21 GPa enquanto o grupo do prof. Takabatake teve a pressão máxima ao redor de 17 GPa. Isso mostra que no material ainda poderia existir pequenas regiões cristalinas que quando a pressão foi liberada o material

conseguia recristalizar. Já a observação da valência mista nos espectros de XANES pode ser explicada pelo método diferente em aplicar a pressão. No nosso caso a pressão era aplicada com a amostra em baixa temperatura (ao redor de 10 K), já no trabalho de Onimaru *et al.*, a pressão era aplicada em temperatura ambiente e depois a amostra com a célula era resfriada. Isso era repetido para cada ponto de pressão e uma possível oxidação do Eu ($\text{Eu}_2\text{O}_3 - \text{Eu}^{3+}$) pode ter ocorrido quando a célula era retirada do criostato para aplicar pressão.

Medidas de difração de pó (XRD) realizadas em 10 K e 30 K revelaram uma transição de fase cristalina-amorfa em $P_a \sim 18$ GPa, na qual a célula unitária tem seu volume comprimido a cerca de 85% e 83% em relação ao volume em pressão ambiente, respectivamente. A evolução dos padrões de XRD em função da pressão não apresentaram picos adicionais ou desdobramento dos picos de Bragg que seriam características de uma mudança na simetria do cristal. Uma possível mudança no sítio cristalográfico do íon de Eu na gaiola X_{24} deslocando-se do sítio $24k$ para o $6d$ (centro da gaiola) seria visível devido às alterações nas intensidades dos picos de Bragg, como mostrado na Figura 4.12. Esse deslocamento do íon de Eu deveria ocorrer se houvesse uma mudança no potencial que mantém o íon fora do centro da gaiola. Para o íon fora do centro da gaiola, o potencial tem a seguinte forma:[87]

$$V(x, y) = \frac{1}{2} (K_x x^2 + K'_x x^4 + K_y y^2 + K'_y y^4), \quad (4.2)$$

onde x e y são os deslocamentos atômicos, $K_{x,y}$ e $K'_{x,y}$ são os coeficientes da constante de mola referentes aos termos de vibração harmônica e anarmônica, respectivamente. Termos de mais altas ordens são muito pequenos e por simetria os termos ímpares são nulos. O primeiro e o terceiro termo na Equação 4.2 estão relacionados com o íon vibrar no centro da gaiola harmonicamente (um mínimo) e o segundo e o quarto termo já quebram a simetria do poço tornando este com novos mínimos e fazendo com que o íon vibre de forma anarmônica.

No entanto as medidas de difração de pó mostram que o íon de Eu permanece fora do centro da gaiola para todo o intervalo de pressão. A permanência do íon de Eu fora do centro da gaiola, o que caracteriza o fenômeno do movimento de *rattling*, é compatível com a permanência da anomalia (T^*) observada em medidas de resistividade elétrica realizada até 11.4 GPa.

Para entender melhor o comportamento do composto de clatrato tipo-I $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ sob pressão, uma comparação com compostos isoestruturais é discutida abaixo. O parâmetro de rede (a), o módulo volumétrico de compressão (B_0) e a pressão de amorfização (P_a) observados para diferentes compostos clatratos estão resumidos na Tabela 4.2.

Quando comparado com outros clatratos tipo-I investigados sob pressão, o composto de $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ mostra a menor pressão limiar para atingir a fase amorfa, com um valor semelhante ao clatrato do tipo-III $\text{Ba}_{24}\text{Ge}_{100}$ ($P_a = 20$ GPa)[88] e muito mais baixa ao se comparar com o composto a base de Si ($\text{Ba}_{24}\text{Si}_{100} - P_a > 37$ GPa).[89] Tal comportamento está provavelmente relacionado com a presença de gaiolas abertas, da fraca interação entre os íons da gaiola e os hóspedes, e os maiores valores de parâmetros de rede (> 14 Å) observados para os compostos clatratos tipo-III a base de Ba.

Típicos compostos de clatratos tipo-I, como $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ e aqueles com a gaiola formada por átomos de Si, como por exemplo o $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$, $\text{Ba}_8\text{Ag}_6\text{Si}_{40}$, e $\text{Rb}_{6.15}\text{Si}_{46}$ apresentam uma transição de

Tabela 4.2: Parâmetro de rede (a), módulo de compressão (B_0) e pressão de amorfização (P_a) para diferentes compostos clatratos tipo-I^a.

Clathrate	a (Å)	B_0 (GPa)	P_a (GPa)
$\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ ^b	10.706	65 ± 3	18 ± 1
$\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$	10.783	67.2	> 40
$\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$	10.721	~ 130	– ^c
$\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$	10.328	93	40 ± 3
$\text{Ba}_8\text{Ag}_6\text{Si}_{40}$	10.560	– ^d	> 40
$\text{Rb}_{6.15}\text{Si}_{46}$	10.286	293	33 ± 1

^a Dados extraídos das Ref. 88, 89, 90. ^b Nesta tese. ^c Medidas de XRD foram realizadas até 7 GPa e não observaram nenhuma amorfização.[78] ^d Não publicado.

fase cristalina-amorfa com valores de pressões maiores que 33 GPa, apesar de todos apresentarem parâmetros de rede semelhantes em pressão ambiente. O clatrato $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ não mostrou nenhuma amorfização ou mudança brusca do volume até cerca de 7 GPa[78] entretanto, estes são susceptíveis de aparecer em pressões mais elevadas. O módulo volumétrico de compressão obtido para o clatrato $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ em 10 e 30 K utilizando a equação de estado de Murnaghan é de 65 ± 3 GPa e 64 ± 4 GPa, respectivamente. Comparando com outros clatratos, o $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ e $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ são os mais compressíveis.

Os íons hóspedes para os compostos citados na Tabela 4.2, apresentam raios iônicos relativamente diferentes, sendo o Eu com o menor valor ($r_{\text{Eu}^{2+}} = 1.85$ Å; $r_{\text{Sr}^{2+}} = 2.00$ Å; $r_{\text{Ba}^{2+}} = 2.15$ Å e $r_{\text{Rb}^{+}} = 2.35$ Å). Deste modo, os maiores vazios no interior das gaiolas e as maiores amplitudes do movimento de *rattling* mostrados no composto de $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ podem ser responsáveis pelo menor valor necessário para atingir a amorfização. No caso do composto de $\text{Rb}_{6.15}\text{Si}_{46}$, a baixa P_a em comparação com o composto de $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$ está relacionada com a fração significativa de gaiolas vazias, i.e., existem muitas gaiolas sem nenhum átomo hóspede. Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (X-ray photoelectron spectroscopy - XPS) em clatratos tipo-I formados por íons de Ga/Ge e $\text{Sr}_8\text{Si}_{46}$ relataram que os íons hóspedes dentro das gaiolas tetrakaidecaedra (X_{24}) influenciam na estrutura das gaiolas.[91]

Para o clatrato $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ uma provável hibridização entre os estados $\text{Eu-}5d$ e os estados Ga/Ge $4sp$, juntamente com o fato de que o íon hóspede de Eu estar localizado fora do centro da gaiola cria uma anisotropia de forma na estrutura, o que pode resultar em uma estrutura de gaiolas mecanicamente instável. Conseqüentemente, para os compostos clatratos cujos íons hóspedes estão muito próximos do centro, como no caso do $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$, a gaiola torna-se mais estável resultando em um valor maior para amorfizar a estrutura. Além disso, cálculos de estrutura de banda mostraram que a série $A_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ (com $A = \text{Ba}, \text{Sr}$ e Eu) apresenta uma forte hibridização entre os estados desocupados d do íon hóspede e os estados *antibonding* dos íons que formam a estrutura das gaiolas.[92, 93, 94, 95] Os compostos clatratos $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ e $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ foram relatados para apresentarem uma energia de banda semelhante, embora menor quando comparado com o composto a base de Bário ($\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$).[92] A diferença no

gap de energia está diretamente relacionada com o raio iônico no qual o elemento com maior raio doa de forma mais eficaz os elétrons para as gaiolas.[94] O alto valor da energia de banda para o clatrato a base de Ba também pode explicar o maior valor de pressão necessária para atingir a amorfização devido a alterações na estabilidade entre os orbitais de ligação sp^3 *bonding* e *antibonding*. Além disso, os menores valores de tamanhos de raio iônico para os íons hóspede Eu e Sr, e a capacidade de desenvolver o movimento de *rattling* afeta diretamente a interação hóspede-estrutura, resultando numa rede anisotrópica que não acontece quando o íon está no centro da gaiola. Isto confirma que a hibridização entre orbitais atômicos dos íons hóspedes e as gaiolas depende fortemente do tipo de átomo hóspede e, conseqüentemente, a pressão necessária para atingir a transição cristalina depende de diversos parâmetros como a interação hóspede-gaiola, o tamanho do íon hóspede e também a ocupação atômica dentro das gaiolas. Para melhor compreender a influência do movimento de *rattling* na amorfização induzida por pressão, acreditamos que o estudo do composto $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ e $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Si}_{30}$ são de extrema importância. O movimento de *rattling* no composto a base de Sr é muito menor do que no $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ e maior do que no $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$, assim, uma evolução comparativa de suas propriedades sob pressão deve ajudar a entender melhor esta série e suas propriedades observadas em função da pressão.

As medidas de absorção de raios-X realizadas com o feixe sintonizado na borda L_2 do Eu podem fornecer detalhes adicionais sobre a interação Európio/gaiola no composto $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$. A análise dos espectros de XANES pode informar sobre a densidade de estados desocupados acima do nível de Fermi e uma possível mudança de valência nos íons de Eu. Analisando os espectros de XANES em função da pressão, mostrados na Figura 4.16, não se observa nenhuma transição Eu^{2+} para Eu^{3+} , mostrando que o íon de Eu mantém a configuração $4f^7$ em todo o intervalo de pressão antes de atingir a amorfização. O sinal da linha branca nos espectros de XANES nas bordas $L_{2,3}$ está diretamente relacionado com o número de estados desocupados $5d$. Quanto maior o sinal da linha branca maior é a quantidade de estados desocupados. Antes de atingir a amorfização, observa-se uma redução contínua da linha branca, indicando um aumento na ocupação dos estados $5d$. Esse aumento na ocupação dos orbitais $5d$ deve estar relacionado com uma transferência de carga entre os íons que compõem a gaiola e o hóspede devido à um aumento na hibridização destes estados em função da pressão. Sendo assim, acredita-se que a pressão aumenta a transferência de carga entre os estados Ga/Ge $4sp \rightarrow \text{Eu } 5d$. Esta alta hibridização entre o íon hóspede e a gaiola em função da pressão pode enfraquecer mecanicamente a estrutura das gaiolas, que já possuem uma anisotropia devido ao fato do íon de Eu estar deslocado do centro, fazendo com que a pressão destrua o ordenamento de longo alcance levando assim a uma transição de fase amorfa.

Como mencionado anteriormente, a redução da intensidade do sinal de XMCD em função da pressão não é devido a uma mudança de valência nos íons de Eu (Eu^{3+} tem $J = 0$, não magnético) mas sim pelo colapso da ordem cristalina, que quebra o ordenamento magnético de longo alcance. Isto é suportado pelos padrões de XRD nos quais a amorfização ocorre dentro de um intervalo de pressão semelhante ao observado nos espectros de XANES e de XMCD. Além disso, o pequeno sinal de XMCD remanescente ao redor de 20 GPa (20 vezes menor do que a pressão ambiente) pode ser explicado como um estado paramagnético devido à magnetização

induzida pelo campo magnético externo aplicado ou também por um estado de “spin glass”.

Finalmente, o menor valor para atingir a fase amorfa para o composto de $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ pode resultar em importantes desenvolvimentos termoelétricos uma vez que após atingir a fase amorfa o clatrato não retornou para a fase cristalina mesmo quando a pressão foi liberada e a amostra aquecida a 300 K. Este novo material no estado amorfo, mesmo em temperatura ambiente pode ser interessante em termos de desempenho termoelétrico.

4.1.8 Conclusão

O estudo do composto clatrato tipo-I $\beta\text{-Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ sob altas pressões, e baixa temperatura por difração e absorção de raios-X mostrou uma transição de fase cristalina-amorfa em $P_a \sim 18$ GPa. Esta amorfização em alta pressão tem uma forte influência nas propriedades magnéticas como pode ser observado a partir de medidas XMCD, que mostraram uma diminuição abrupta da intensidade perto da transição. Esta diminuição do sinal magnético foi excluída de uma mudança de valência pois não se observou nenhum pico característico de Eu^{3+} nos espectros de XANES. No entanto essa diminuição do sinal de XMCD pode estar relacionado com uma randomização dos momentos magnéticos dos Eu^{2+} . Ambas as medidas estruturais e magnéticas indicam que a estrutura sofre um processo de amorfização irreversível com a pressão, já que o sinal não retorna quando a pressão na célula é liberada. Como observado em outros compostos clatratos isoestruturais, a principal origem dessa transição cristalina-amorfa deve-se a uma instabilidade mecânica das gaiolas e sua modificação sob pressão devido às interações entre os íons hóspedes e os que compõem a gaiola. A nova fase amorfa pode desempenhar um papel importante no desenvolvimento de clatratos como materiais termoelétricos. Novos experimentos devem ser realizados para confrontar com os resultados apresentados pelo grupo do prof. Takabatakenesta.

Capítulo 5

Eu₃Ir₄Sn₁₃

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos para o composto tipo fase cúbica de Remeika Eu₃Ir₄Sn₁₃. Primeiramente, serão mostrados os resultados obtidos por medidas de espalhamento de raios-X, através das quais se observou o surgimento de uma super-estrutura abaixo de $T^* \sim 57$ K. Esta super-estrutura é caracterizada pelo aparecimento de picos com um vetor de propagação do tipo $\vec{q} = (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Em seguida também serão mostrados resultados de espalhamento de nêutrons que permitiram determinar que o composto apresenta uma transição AFM abaixo de $T_N = 10.1$ K. A estrutura magnética resolvida por nêutrons abaixo de T_N mostrou um ordenamento magnético com um vetor de propagação do tipo $\vec{r} = (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, i.e., igual ao da super-estrutura. Comparando as reflexões magnéticas medidas com as simuladas, os momentos magnéticos do íon de Eu mostraram estar alinhados ao longo das direções [110] e [111].

5.1 Composto de Eu₃Ir₄Sn₁₃

Compostos intermetálicos à base de terras raras apresentam uma grande variedade de propriedades físicas regidas pelas interações entre o momento localizado dos elétrons $4f$ e os elétrons de condução d dos metais de transição. Neste contexto, a série de *stannides* ternárias, também conhecida como fase cúbica de Remeika, $R_3M_4Sn_{13}$ (R = terra rara e M = metal de transição) mostra interessantes propriedades eletrônicas e magnéticas.[96] Esta família de materiais também é conhecida como “quasi-skutterudites” pois sua estrutura e suas propriedades em alguns compostos são muito semelhantes às “skutterudites” (estrutura - RM_4X_{12}). No caso dos compostos fase cúbica de Remeika, os fenômenos físicos são mediados principalmente pelas interações magnética RKKY, o efeito de campo cristalino (CEF) e o efeito Kondo (no caso de $R = Ce$).[97] Conseqüentemente, os compostos à base de Ce como Ce₃Co₄Sn₁₃[97] e Ce₃Ir₄Sn₁₃[98, 99] foram reportados por apresentarem efeito Kondo e comportamento de férmions pesados, respectivamente. Apesar de vários fenômenos eletrônicos já terem sido investigados, as propriedades magnéticas destas famílias de intermetálicos ainda não foram totalmente compreendidas. Medidas de propriedades magnéticas, de transporte e de difração de nêutrons realizadas em vários compostos não relataram ordenamento magnético abaixo de 1.8 K em $R_3(\text{Co, Ir})_4\text{Sn}_{13}$ para $R = \text{La, Pr, e Nd}$. No entanto, quando os elementos de terras raras foram substituídos por Ce, Eu e Gd[97, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104] um ordenamento magnético antiferromagnético com

$T_N < 14.5$ K foi observado nestes materiais.

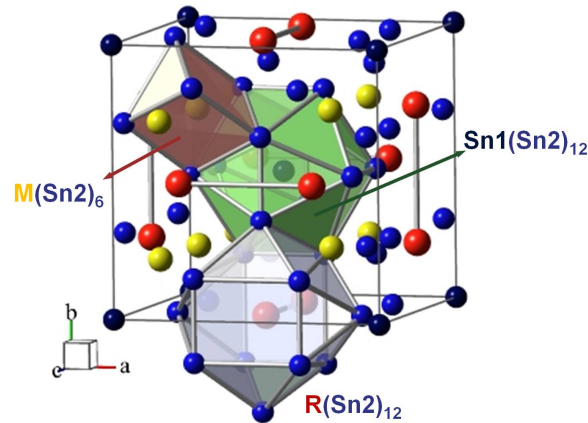


Figura 5.1: Estrutura da série de $R_3M_4\text{Sn}_{13}$. Os íons de terra raras mostrados em vermelho estão posicionados no sítio cristalográfico $6d$, os íons de metal de transição em amarelo estão posicionados no sítio $8e$, e os íons de Sn mostrados como Sn1 e Sn2 nas cores azul ocupam as posições de Wyckoff $2a$ e $24k$, respectivamente. Em verde no centro da estrutura é mostrado o poliedro $\text{Sn1}(\text{Sn2})_{12}$, em azul o poliedro $R(\text{Sn2})_{12}$ e em vermelho o poliedro $M(\text{Sn2})_6$.

A série de $R_3M_4\text{Sn}_{13}$ (R = terra rara e M = metal de transição) cristaliza em uma estrutura cúbica com grupo espacial $Pm\bar{3}n$ (No. 223) e um parâmetro de rede de ~ 9.7 Å. Os íons de terras raras ocupam o sítio cristalográfico $6d$, os íons de metal de transição ocupam o sítio $8e$ e os íons de Sn estão posicionados nos sítios de Wyckoff $2a$ (Sn1) e $24k$ (Sn2) como pode ser observado na Figura 5.1. Os íons de Sn estão presentes em dois sítios cristalográficos não equivalentes na qual eles formam uma gaiola do tipo $[\text{Sn1}(\text{Sn2})_{12}]$. Nesta estrutura o Sn1 está posicionado no centro da gaiola formada por íons de Sn2. Além desta gaiola, outras duas formam o composto, uma delas apresenta um íon de terra rara no interior formando a estrutura $R(\text{Sn2})_{12}$ e a outra um íon de metal de transição está presente no interior formando assim uma gaiola do tipo $M(\text{Sn2})_6$ [Figura 5.1].

Uma propriedade interessante que já foi observada nestes compostos ternários há mais de décadas está associada com uma distorção estrutural nos poliedros [102, 105, 106]. Esta distorção cristalina é mostrada como uma diminuição da simetria do grupo espacial e deve-se ao deslocamento dos íons de Sn presentes no sítio $24k$ (Sn2). Esta distorção estrutural causa a perda de simetria pontual de alguns átomos, fazendo com que o parâmetro de rede dobre e assim há o aparecimento de picos adicionais do tipo $\vec{q} = (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Várias “stannides” ternárias, como $R_3M_4\text{Sn}_{13}$ com $R = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ e Gd , e $M = \text{Ir}$ mostram a distorção estrutural em temperatura ambiente. No entanto, quando utiliza-se os íons de Co, a distorção só foi reportada em baixa temperatura [106] e em compostos com $M = \text{Rh}$, como por exemplo o $\text{Eu}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$, a distorção estrutural não foi observada. Para o composto de $\text{Eu}_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$ investigado nesta tese, a distorção estrutural apenas foi relatada em baixa temperatura ($T^* = 57.1$ K). Embora existam muitos trabalhos que já tenham investigado esse composto [98, 101, 103], as propriedades magnéticas e a anomalia observada em baixa temperatura não foi ainda totalmente compreendida. Com o intuito de melhor entender as propriedades estruturais e magnéticas deste material e ajudar a esclarecer suas propriedades, uma série de estudos utilizando difração de raios-X e de

nêutrons foi realizada.

5.1.1 Medidas macroscópicas realizadas no composto de $\text{Eu}_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$

Trabalhos já publicados mostram que o composto de $\text{Eu}_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$ apresenta um ordenamento magnético, passando de um estado paramagnético para um estado antiferromagnético em $T_N \sim 10$ K.[98, 101, 103] A Figura 5.2 mostra a curva de susceptibilidade magnética (símbolos abertos) e seu inverso (símbolos fechados) em função da temperatura com um campo magnético externo aplicado de $H = 0.1$ T na direção $[100]$. [101]

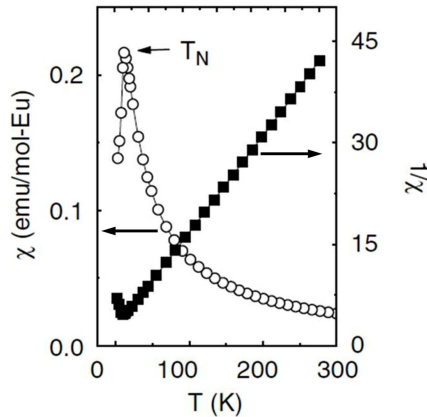


Figura 5.2: Susceptibilidade magnética (χ , símbolos abertos) e seu inverso ($1/\chi$, símbolos fechados) em função da temperatura com um campo magnético externo aplicado de $H = 0.1$ T na direção $[100]$. Figura modificada da Ref. 101.

No entanto, nessas medidas magnéticas não se observa nenhuma anomalia, apenas o ordenamento magnético ao redor de 10 K. A anomalia é visível quando se realizam medidas de calor específico e resistividade elétrica em função da temperatura. A Figura 5.3 mostra claramente a anomalia ocorrendo em mais alta temperatura ($T^* \sim 57$ K) tanto nas medidas de calor específico [Figura 5.3 (a)], quanto nas medidas de resistividade elétrica [Figura 5.3(b)].

Nos primeiros trabalhos publicados sobre o $\text{Eu}_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$ [98, 103] acreditava-se que essa anomalia em torno de 57 K poderia ser devido a uma mudança de valência do íon de Eu, passando de um estado Eu^{2+} ($4f^7$, magnético) para um estado Eu^{3+} ($4f^6$, não magnético). No entanto, espectros de XANES obtidos em função da temperatura para a borda de absorção L_3 do Eu, mostraram que abaixo de T^* não havia nenhuma mudança nos espectros que pudesse caracterizar uma mudança de valência. Isto é, o íon de Eu não muda de Eu^{2+} para Eu^{3+} e isso pode ser confirmado através da Figura 5.4, na qual não se observa nenhum pico ou ombro próximo da região em vermelho (~ 6985 eV) o que seria característico de uma valência 3+ para o íon de Európio.

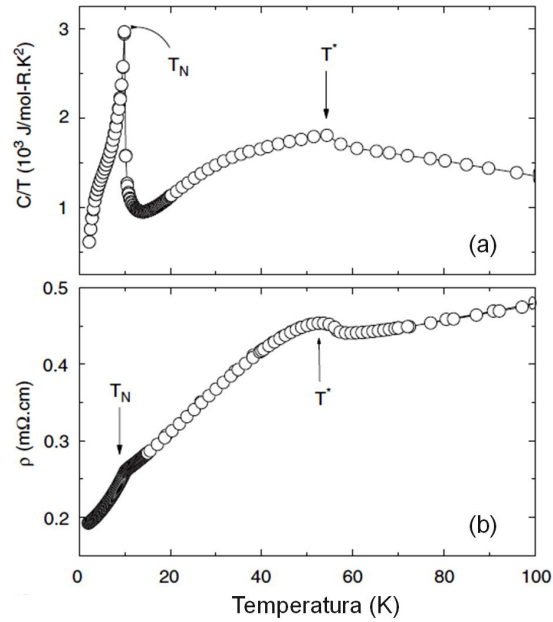


Figura 5.3: Medidas de calor específico são mostradas em (a) e de resistividade elétrica em (b) realizadas em função da temperatura para o composto de $\text{Eu}_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$. No detalhe é observado o ordenamento AFM em $T_N \sim 10 \text{ K}$ e a anomalia em $T^* \sim 57 \text{ K}$. Figura modificada da Ref. 101.

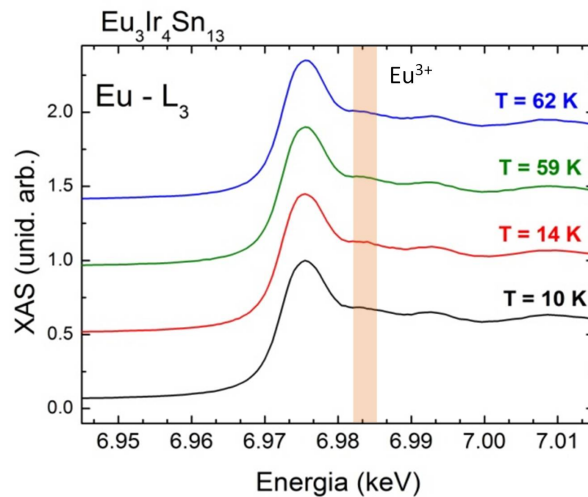


Figura 5.4: Espectros de XANES obtido para o composto de $\text{Eu}_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$ em diversas temperaturas na borda de absorção $\text{Eu} L_3$ (6977 eV). Nota-se que as medidas realizadas abaixo e acima da anomalia ($T^* \sim 57 \text{ K}$) não mostraram nenhuma contribuição de Eu^{3+} que deveria surgir ao redor da região em vermelho ($\sim 6985 \text{ eV}$).

5.2 Medidas de difração de raios-X e nêutrons no composto de $\text{Eu}_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$

Para entender melhor a distorção estrutural e também o ordenamento magnético, experimentos de difração de raios-X e nêutrons foram realizados em mono e policristais de $\text{Eu}_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$. As amostras foram crescidas pelo pesquisador Dr. Eduardo Bittar (CBPF) em seu doutorado no grupo GPOMS/UNICAMP. Cristais grandes e com alta qualidade cristalina foram obtidos. Detalhes do crescimento das amostras e os experimentos serão discutidos abaixo.

5.2.1 Difração de pó em função da temperatura

Monocristais de $\text{Eu}_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$ foram crescidos pelo método de fluxo metálico de Sn conforme relatado por Remeika *et al.* [96, 97, 107] A amostra com dimensões de aproximadamente $5.0 \times 5.0 \times 4.0 \text{ mm}^3$ (Figura 5.5) foi cortada e polida para remover qualquer fluxo residual em sua superfície resultando em um monocristal com a face maior normal à direção $[100]$.

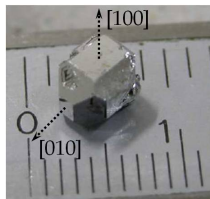


Figura 5.5: Cristal de $\text{Eu}_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$ crescido por meio de fluxo metálico de Sn no laboratório GPOMS/UNICAMP. Figura adaptada da Ref. 107.

As medidas de difração em pó em diferentes temperaturas foram realizadas no Laboratório de Cristalografia Aplicada e Raios-X (LCARX/IFGW/UNICAMP) utilizando um difratômetro convencional Rigaku com um tubo de Cobre selado e o feixe maximizado para a raia K_α do Cu (8048 eV). Os espectros de difração foram obtidos abaixo e acima da temperatura de anomalia (T^*) para podermos investigar a fase e uma possível mudança do grupo espacial do composto de $\text{Eu}_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$. A Figura 5.6 mostra a evolução do espectros de difração de pó obtidos em função da temperatura. Os picos de Bragg foram identificados e seus índices (hkl) estão mostrados na Figura 5.6. Os espectros estão deslocados do zero e também apenas o intervalo de 2θ entre 25 e 60° é mostrado para facilitar a visualização. Na Figura 5.7 é mostrado o resultado do refinamento obtido em $T = 20 \text{ K}$ [Fig. 5.7(a)] e em $T = 293 \text{ K}$ [Fig. 5.7(b)]. A linha preta indica os espectros observados experimentalmente ($\text{Int}_{\text{obs.}}$), a linha em vermelho os dados calculados ($\text{Int}_{\text{calc.}}$) e em azul a diferença entre eles ($\text{Int}_{\text{obs.}} - \text{Int}_{\text{calc.}}$). O parâmetro de rede e o coeficiente do refinamento (R_{WP}) obtidos pelo refinamento utilizando o programa *GSAS-II* [13] estão mostrados no detalhe na figura. Através do refinamento não foi possível observar mudanças na estrutura do composto, como por exemplo, uma alteração do grupo espacial e sim apenas uma mudança no parâmetro de rede devido à compressão térmica. O valor de R_{WP} obtido tanto em baixa quanto em alta temperatura estão um pouco elevando, já que quanto menor o valor melhor a qualidade do refinamento. No entanto esse valor também se deve a qualidade dos espectros obtidos. Mais espectros com melhor estatística deveriam ser obtidos para melhorar este coeficiente.

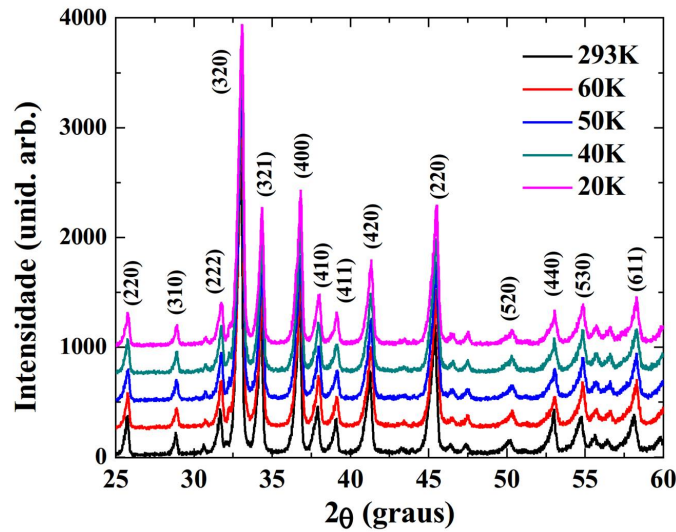


Figura 5.6: Difratoograma de pó obtido em diversas temperaturas para investigar a mudança de estrutura do composto de $\text{Eu}_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$. No detalhe estão mostrados os picos de Bragg identificados.

Através das medidas de difração realizadas em policristais não foram possíveis observarmos os picos de super-estrutura. Isso acontece pelo fato das intensidades dos picos da distorção estrutural serem muito baixas em relação aos picos de Bragg do material. Uma maneira de se observar a super-estrutura seria através de medidas de difração em amostras monocristalinas. Neste caso, os experimentos de difração em monocristais de $\text{Eu}_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$ foram realizadas com radiação síncrotron e em fontes de nêutrons tanto para entender a distorção estrutural quanto para entender o magnetismo deste material.

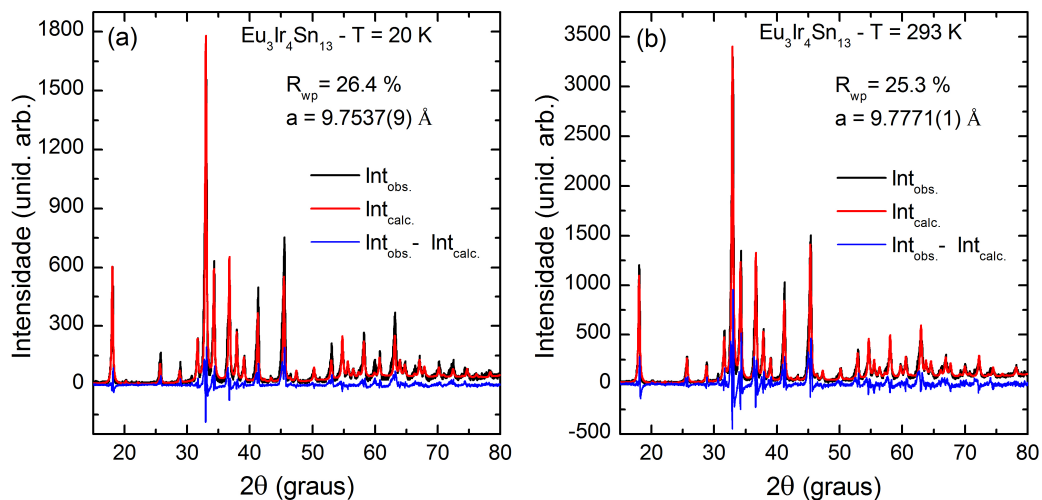


Figura 5.7: Difratoograma de pó refinado para duas temperaturas. Em (a) para 20 K e em (b) para 293 K. No detalhe estão mostrados o parâmetro de rede, e o coeficiente R_{wp} do refinamento. A linha em preto indica os espectros observados experimentalmente ($\text{Int}_{\text{obs.}}$), a linha em vermelho os dados calculados ($\text{Int}_{\text{calc.}}$) e em azul a diferença entre eles ($\text{Int}_{\text{obs.}} - \text{Int}_{\text{calc.}}$).

5.2.2 Difração magnética com raios-X e nêutrons

Para determinar a estrutura magnética e a distorção estrutural foram realizadas medidas de difração magnética de raios-X e nêutrons em baixa temperatura em amostras monocristalinas.

Difração magnética de raios-X

Medidas de XRMS e NRXMS foram realizadas na linha de luz XRD2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas - Brasil), e na linha de luz 4-ID-D do Advanced Photon Source (APS, Argonne - EUA). As medidas de espalhamento magnético ressonante de raios-X foram realizadas com o feixe de radiação incidente ajustado em torno da borda de absorção L_2 do Eu (7617 eV). As medidas não ressonantes foram realizadas com o feixe de raios-X ajustado com a energia um pouco distante da borda de absorção, isto é, ao redor de 7842 eV. Esta energia foi escolhida de modo que o feixe difratado pelo cristal analisador (cristal pirolítico de grafite) tenha uma ângulo 2θ próximo de 90 graus fazendo com que apenas um canal de polarização seja difratado construtivamente.* O cristal de $\text{Eu}_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$ foi resfriado em um criostato de ciclo fechado de He coberto com domos de Be e com e um estágio de resfriamento Joule-Thomson. Para observar as mudanças no canal de polarização devido às intensidades de carga e magnética, foi utilizado um cristal analisador pirolítico de grafite na qual a face tinha um vetor normal ao plano direção [001]. Usando este arranjo experimental, os canais de polarização foram selecionados apenas rotacionado o cristal analisador como já mostrado na Figura 3.5.

Difração magnética de nêutrons

Os experimentos de difração de nêutrons foram realizados na estação experimental TriCS do reator nuclear localizado no “Laboratory for Neutron Scattering” (LNS), Paul Scherrer Institut (PSI), Suíça. Os experimentos e as análises dos dados foram realizados com a ajuda do pesquisador Dr. Nadir Aliouane†. Nestes experimentos, o monocristal de $\text{Eu}_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$ foi fixado sobre um pino de alumínio de tal modo que o plano de espalhamento horizontal fosse perpendicular a direção [100]. A amostra foi resfriada por um criostato de ciclo fechado com temperatura base de 4 K. Devido à alta absorção de nêutrons pelo íons de Eu e Ir, o comprimento de onda dos nêutrons incidentes na amostra foi ajustado para cerca de $\lambda = 1.178 \text{ \AA}$ (ou seja $\sim 59 \text{ meV}$) e o tempo de coleta de cada varredura foi aumentado. Apesar da alta absorção dos nêutrons por esses íons, foi possível observar diversas reflexões magnéticas neste material.

5.2.3 Distorção estrutural

Os padrões de difração de pó, como mostrado na Figura 5.6, e a difração em monocristais utilizando um tubo de raio-X convencional em diferentes temperaturas realizados pelo Dr. Oscar Agüero[106] não foram capazes de detectar mudanças na estrutura do composto, como o desdobramento de picos ou picos adicionais no difratograma. Entretanto, os picos devido à distorção

*Ao ajustar a energia do feixe para 7842 eV, o valor do ângulo 2θ para a reflexão (006) do grafite é muito próxima de 90 graus e dessa maneira apenas um canal de polarização é escolhido diminuindo a mistura de componentes σ' ou π' .

†Recém contratado no reator nuclear FRMII, Alemanha.

estrutural somente foram observados com difração de raios-X utilizando radiação síncrotron, pois suas intensidades eram muito baixas em relação aos picos de carga ($< 0.001\%$). Isso é claramente observado na Figura 5.6 onde não é possível observar os picos da super-estrutura. As reflexões de super-estrutura aparecem como picos adicionais com um vetor de propagação do tipo $\vec{q} = (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. As reflexões do tipo $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ foram identificadas como provenientes da distorção estrutural realizando a dependência da sua intensidade em função da temperatura.

Figura 5.8 mostra a dependência da intensidade em função da temperatura para o pico de super-estrutura $(3, \frac{3}{2}, \frac{1}{2})$ no canal de polarização $\sigma - \sigma'$. A intensidade da reflexão de super-estrutura diminui continuamente à medida que a temperatura se aproxima de T^* . No detalhe da Figura 5.8 é mostrada a reflexão de super-estrutura $(3, \frac{3}{2}, \frac{1}{2})$ obtida em baixa temperatura com o valor da largura a meia altura (Full width at half maximum - FWHM) obtido pelo ajuste do pico com uma função Lorentziana. A linha vermelha na figura é um ajuste realizado utilizando uma lei de potência, $(1 - T/T^*)^{2\beta_S}$, próximo à transição de fase estrutural. Pela expressão pode-se extrair o valor de T^* e o expoente crítico (β_S) para a transição estrutural. Os valores de T^* e do expoente β_S obtidos pelo ajuste são 57.1 ± 0.2 K e 0.30 ± 0.02 , respectivamente.

O expoente crítico pode nos fornecer informações sobre a transição de fase estrutural na amostra. O valor de β_S próximo de 0.3 e também a queda suave da intensidade em função da temperatura (sem descontinuidade - Figura 5.8) evidenciam que essa transição de fase estrutural é de segunda ordem. A mudança na posição atômica que gera a mudança de grupo espacial acontece de forma contínua e lenta, o que implica na ausência de uma mudança brusca na intensidade do pico de super-estrutura. Isso mostra claramente que a anomalia observada em medidas de resistividade elétrica e calor específico está relacionada com uma distorção estrutural.

Apesar de obtermos que a anomalia está relacionada com a distorção estrutural e o surgimento de novos picos, ainda não é possível indentificar qual seria o novo grupo espacial abaixo de T^* . Em comparação com os outros compostos da família $R_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$ estudados pelo pesquisador Dr. O. Aguero e também por dados já publicados na literatura, acreditamos que o grupo espacial que o material assume em baixa temperatura seria o grupo $I4_132$ (No. 214). Entretanto, mais estudos devem ser realizados nesta série para podermos entender melhor o comportamento desta super-estrutura.

5.2.4 Estrutura Magnética

As medidas de susceptibilidade magnética em função da temperatura realizadas com um campo magnético externo de $H = 0.1$ T mostram apenas a transição de fase AFM abaixo de 10 K, e nenhuma anomalia em torno de 57 K.[101] Através do ajuste linear utilizando o inverso da susceptibilidade magnética acima de 100 K pode-se obter o momento magnético efetivo (μ_{eff}) que no caso do composto de $\text{Eu}_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$ é de $\mu_{\text{eff}} = 7.8 \mu_B$ [101]. O valor experimental está ligeiramente abaixo do valor teórico que no caso do íon de Eu^{2+} ($4f^7$) é de $\mu_{\text{eff}} = 7.94 \mu_B$. Este grande momento magnético efetivo está relacionado com a redução da sobreposição da função de onda proveniente dos estados bem localizadas do $\text{Eu } 4f$.[108]

Utilizando as técnicas de XRMS e NRXMS esperava-se observar reflexões magnéticas abaixo da T_N . A busca por reflexões magnéticas foi realizada de forma sistemática no espaço recíproco abaixo de T_N e foi encontrado um possível ordenamento magnético com um vetor de propaga-

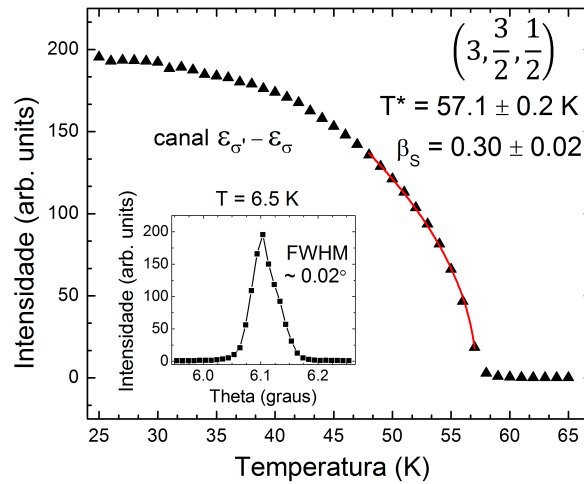


Figura 5.8: Intensidade do pico de super-estrutura $(3, \frac{3}{2}, \frac{1}{2})$ em função da temperatura para o composto de $\text{Eu}_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$ obtido no canal de polarização $\sigma - \sigma'$. A linha sólida em vermelho representa o ajuste pela lei de potência, $(1 - T/T^*)^{2\beta_S}$ onde pode-se obter $T^* = 57.1 \pm 0.2$ K e o expoente crítico $\beta_S = 0.30 \pm 0.02$. No detalhe é mostrado o mesmo pico estrutural em baixa temperatura.

ção do tipo $\vec{\tau} = (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. No entanto, devido ao fato das reflexões magnéticas terem a mesma periodicidade no espaço recíproco que a distorção estrutural, i.e., o mesmo vetor de propagação (ambos do tipo $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$), os picos devido à distorção cristalina eram mais intensos e sobrepuñham a contribuição magnética. Dessa maneira tornava-se muito difícil medir a componente magnética e pelo arranjo experimental utilizado não foi possível medir separadamente a contribuição magnética e a contribuição devido à distorção estrutural.

Para confirmar que os picos magnéticos apresentam um vetor de propagação magnética do tipo $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, foram realizadas medidas de difração de nêutrons nas amostras de $\text{Eu}_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$ em baixa temperatura. A Figura 5.9 mostra a evolução da reflexão magnética $(\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, 3)$ próximo da temperatura de ordenamento. A medida do magnetismo através da difração de nêutrons era possível porque a contribuição da distorção estrutural era muito pequena ao comparar com o sinal magnético, o que não acontece utilizando raios-X. Desse modo, foi possível visualizar apenas as reflexões magnéticas e assim estudar a sua estrutura magnética do composto.

Pela Figura 5.9 observa-se que a intensidade da reflexão magnética $(\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, 3)$ vai praticamente a zero quando a temperatura da amostra está ao redor de 10 K, o que confirma que a difração de nêutrons é mais sensível a contribuição magnética do que a contribuição da super-estrutura.

Integrando as reflexões magnéticas em função da temperatura pode-se construir a Figura 5.10. No detalhe desta figura é mostrado a reflexão magnética $(\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, 3)$ em mais baixa temperatura e também é mostrado o ajuste obtido através da lei de potência $(1 - T/T_N)^{2\beta_M}$ próximo à transição de fase magnética. A partir deste ajuste, podemos extrair a temperatura de Néel (T_N) e o expoente crítico (β_M). O valor encontrado para a T_N e para o expoente β_M através do ajuste dos dados são 10.1 ± 0.1 K e 0.29 ± 0.09 , respectivamente. A temperatura de Néel está em bom acordo com os valores obtidos em medidas macroscópicas. Já o valor do expoente crítico β_M está entre o valor esperado para o modelo tridimensional de Ising ($\beta = 0.326$) e de Heisenberg

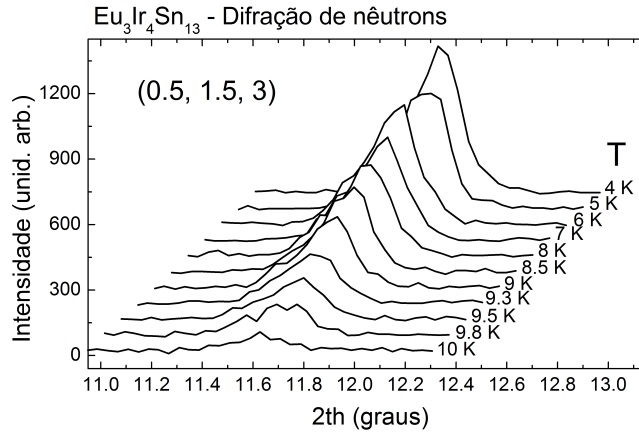


Figura 5.9: Evolução da intensidade magnética do pico magnético $(\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, 3)$ em função da temperatura para o composto de $\text{Eu}_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$ investigado por espalhamento magnético de nêutrons.

($\beta = 0.367$)[8], o que indica que os momentos magnéticos dos íons de Eu podem adotar qualquer direção no espaço. Isso já era esperado dado que o composto apresenta uma simetria cúbica em alta e também em baixa temperatura (abaixo de T^*).

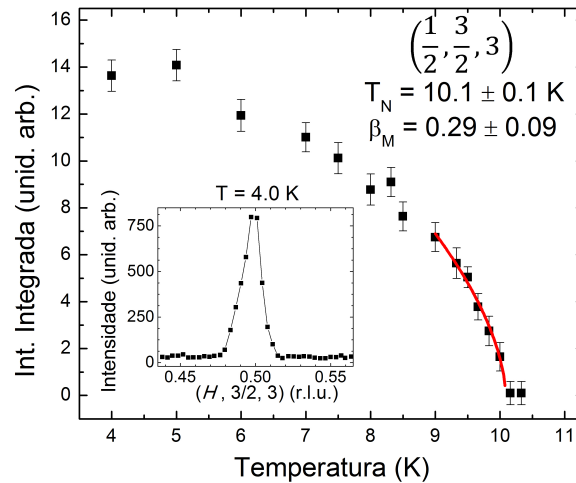


Figura 5.10: Intensidade integrada do pico magnético $(\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, 3)$ em função da temperatura para o composto de $\text{Eu}_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$. A linha sólida em vermelho representa o ajuste pela lei de potência, $(1 - T/T_N)^{2\beta_M}$ onde pode-se obter $T_N = 10.1 \pm 0.1$ K e o expoente crítico $\beta_M = 0.29 \pm 0.09$. No detalhe é mostrado o mesmo pico magnético em baixa temperatura.

Para determinar a direção dos momentos magnéticos por espalhamento de nêutrons, vários picos magnéticos com vetor de propagação do tipo $\vec{\tau} = (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ foram medidos em baixa temperatura. A partir das intensidades integradas e as posições das reflexões magnéticas pudemos comparar os dados experimentais com dados teóricos calculados pelo programa *FullProf*. Refinando a estrutura magnética com a ajuda do pesquisador Dr. N. Aliouane, os melhores resultados do ajuste foram encontrados quando existiam duas direções para o momento magné-

tico para os íons de Eu. Novos ajustes estão sendo refeitos para tentar entender se existem duas redes magnéticas com íons em duas direções diferentes ou se o momento magnético está em uma determinada direção, por exemplo, na direção $[110]$, mas com uma pequena componente fora do plano que contribuiria na direção $[111]$ (Figura 5.11).

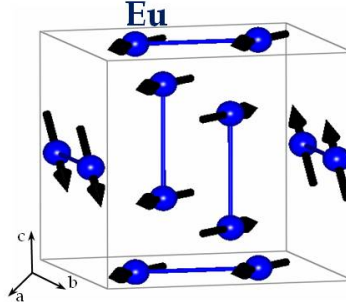


Figura 5.11: Possível estrutura magnética para o composto de $\text{Eu}_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$ abaixo de T_N .

5.2.5 Discussões

O composto fase cúbica de Remeika $\text{Eu}_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$ mostra uma propriedade física interessante na qual o vetor de propagação magnética e o vetor de propagação da super-estrutura estão com a mesma periodicidade no espaço recíproco, ou seja, ambos apresentam reflexões do tipo $\vec{\tau} = \vec{q} = (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Comparando com o composto isoestrutural de $\text{Eu}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$, ambos apresentam um acoplamento AFM com a temperatura de Néel em torno de 10 K [Tabela 5.1]. O valor semelhante entre as temperaturas de ordenamento magnético e o seu baixo valor podem ser explicados pela alta distância Eu-Eu. Nestes dois compostos a distância entre os íons de terras raras se encontra ao redor de 4.9 Å, o que enfraquece a interação RKKY tornando o valor da T_N baixo. Desse modo, o metal de transição, Rh ou Ir, não tem um papel importante para o ordenamento magnético, já que a mudança destes dois não afeta o ordenamento magnético. Já para a transição estrutural, que ocorre em mais alta temperatura, acredita-se que o metal de transição tenha um papel fundamental.

Tabela 5.1: Série para compostos a base de $\text{Eu}_3T_4\text{Sn}_{13}$. T são os diferentes metais de transição, r e $C.E.$ são os raios iônicos em Å e a configuração eletrônica dos metais de transição T , respectivamente. T_N e T^* são as temperaturas de ordenamento magnético e da anomalia, respectivamente.

T	r (Å)	$\text{Eu}_3T_4\text{Sn}_{13}$		
		$C.E.$	T_N (K)	T^* (K)
Co ^a	1.26	[Ar]. $3d^7. 4s^2$	–	–
Rh ^b	1.35	[Kr]. $4d^8. 5s^1$	11	–
Ir	1.37	[Xe]. $4f^{14}. 5d^7. 6s^2$	10.1	57.1

^a Não foi possível obter o composto pela técnica de fluxo metálico de Sn.

^b O composto não apresentou anomalia devido à distorção estrutural.

Medidas de susceptibilidade magnética, resistividade elétrica e calor específico realizadas no composto de $\text{Eu}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ [109, 110] poderiam revelar a presença de uma possível distorção estrutural, como relatada nas medidas de resistividade elétrica e calor específico para o composto de $\text{Eu}_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$. No entanto, as medidas macroscópicas não mostraram nenhum sinal da anomalia, apenas a transição AFM foi observada. Além disso, medidas de espalhamento magnético de nêutrons realizadas no composto com Rh confirmaram a transição de fase AFM com um vetor de propagação magnético do tipo $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ abaixo de T_N [111] idêntica ao composto de $\text{Eu}_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$.

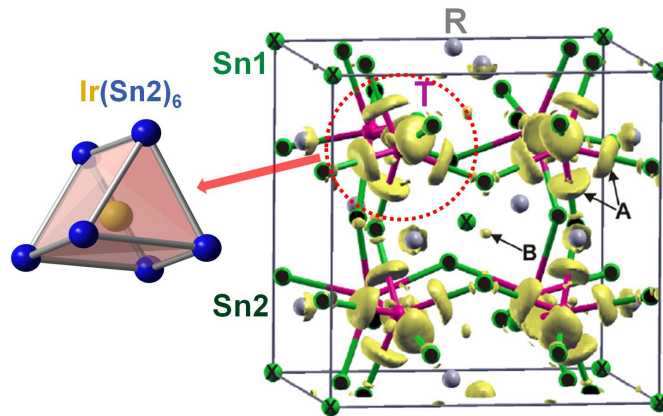


Figura 5.12: Densidade de carga na estrutura da série $R_3T_4\text{Sn}_{13}$ com o poliedro de $\text{Ir}(\text{Sn}2)_6$ mostrado em detalhe. Altas densidades de carga são localizadas nas posições marcadas como A e B. Figura adaptada da Ref. 112

Como pode ser observado na Figura 5.12 existe uma alta densidade de carga acumulada em certas regiões da estrutura (regiões “A” e “B”).[112] Uma delas marcada com a letra “A” é a região do poliedro de $\text{Ir}(\text{Sn}2)_6$. Esse alto acúmulo de carga dentro do poliedro se deve à forte hibridização entre os metais de transição e os íons de Estanho localizados no sítio $24k$ (Sn2). Pela Tabela 5.1 observa-se que o raio iônico do Rh é menor quando comparado com o raio do íon de Ir. Esse aumento do raio iônico para o Ir, juntamente com o fato das bandas $5d$ serem mais largas que as bandas $4d$ (Rh) faz com que exista uma alta quantidade de carga dentro do poliedro devido à hibridização entre os estados $5d$ do Ir e os estados $5p$ do Sn. Este acúmulo de carga altera a banda próxima ao nível de Fermi resultando em uma distorção estrutural nas gaiolas, provocando alterações no transporte eletrônico. Isso explica porque somente as medidas de calor específico e resistividade elétrica são afetadas, e não é detectada nenhuma anomalia na susceptibilidade magnética.

Outros compostos que apresentam estrutura similar e podem ou não apresentar anomalias são os compostos da série $A_3T_4\text{Sn}_{13}$, com $A = \text{Ca}$ e Sr , e $T = \text{Rh}$ e Ir . Nesta série os compostos com $T = \text{Ir}$ [$(\text{Ca}, \text{Sr})_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$] apresentam supercondutividade em baixa temperatura e além disso, estes compostos também apresentam anomalia devido à super-estrutura. Na Tabela 5.2 estão resumidas as temperaturas supercondutoras e as temperaturas de aparecimento da anomalia.[112, 113, 114] Nesta série, além destes dois compostos, apenas os materiais a base de La apresentam supercondutividade em baixa temperatura. A anomalia que causa a distorção cristalográfica no composto $\text{Eu}_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$ tem a mesma origem nos compostos de $(\text{Ca}, \text{Sr})_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$, i.e., ambos apresentam aumento da densidade de carga no poliedro $\text{Ir}(\text{Sn}2)_6$ o que

causa mudanças nas bandas próximas do nível de Fermi. Estes compostos de $(\text{Ca}, \text{Sr})_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$ tem sido largamente estudados devido às propriedades de supercondutividade e também de uma instabilidade nos elétrons de condução.

Tabela 5.2: Temperatura de anomalia (T^*) e temperatura de transição supercondutora (T_C) para os compostos a base de alcalinos terrosos Ca e Sr.

$\text{Ca}_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$		$\text{Sr}_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$	
T^* (K)	T_C (K)	T^* (K)	T_C (K)
38	7	152	5

5.2.6 Conclusões

Em resumo, neste capítulo nós relatamos o estudo de monocristais de $\text{Eu}_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$ utilizando técnicas de difração de nêutrons e raios-X em baixa temperatura. A partir dos dados de difração de raios-X pudemos concluir que a anomalia observada em medidas de resistividade elétrica e calor específico está relacionada com uma distorção cristalográfica que faz com que o composto perca simetria pontual de alguns átomos. Em alta temperatura o composto apresenta um grupo espacial $Pm\bar{3}n$ (No. 223), mas abaixo de T^* devido a perda de simetria o composto muda seu grupo espacial e acreditamos que o novo grupo espacial em baixa temperatura seja o $I4_132$ (No. 214). Esta distorção faz com que apareçam novos picos de super estrutura com vetor de propagação do tipo $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ abaixo de $T^* = 57.1$ K. A anomalia deve-se a uma forte hibridização dos íons presentes no poliedro de $\text{Ir}(\text{Sn}2)_6$ o que aumenta a densidade eletrônica dentro do poliedro mudando a banda próximo do nível de Fermi. Essa mudança afeta o transporte de carga, que pode ser observado em medidas de resistividade elétrica e calor específico. Além deste composto, outros materiais como o $(\text{Ca}, \text{Sr})_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$ apresentam a anomalia devido à distorção cristalina e ambos apresentam sua estrutura formada pelos íons de Ir. O composto de $\text{Eu}_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$ também mostrou uma transição de fase AFM, na qual abaixo de $T_N = 10.1$ K, ocorre o aparecimento de reflexões magnéticas com um vetor de propagação do tipo $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Medidas de várias reflexões magnéticas utilizando espalhamento de nêutrons foram realizadas em baixa temperatura. A partir desses dados foram realizados os refinamentos da estrutura magnética utilizando o programa *FullProf*. Comparando os dados simulados e experimentais, o momento magnético dos íons de Eu foi encontrado apontando nas direções $[110]$ e $[111]$ como mostrado na Fig. 5.11.

Capítulo 6

GdT_2Zn_{20}

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos para a série de compostos do tipo GdT_2Zn_{20} (com $T = Fe$ e Co). Primeiramente serão apresentados os resultados obtidos por medidas de espalhamento magnético ressonante de raios-X no composto de $GdCo_2Zn_{20}$ realizadas na linha de luz 6-ID-D do e posteriormente as medidas de absorção de raios-X (XANES e XMCD) realizadas no composto de $GdFe_2Zn_{20}$ na linha de luz 4-ID-D ambas no “Advanced Photon Source” (Argonne, EUA). Medidas macroscópicas de magnetização em função da temperatura também foram realizadas nos dois compostos no laboratório do Grupo de Propriedades Ópticas e Magnéticas de Sólidos (GPOMS - IFGW/UNICAMP). O composto de $GdCo_2Zn_{20}$ apresenta um ordenamento AFM com a transição magnética abaixo de $T_N = 5.72$ K, e os momentos magnéticos dos íons de Gd alinhados perpendicularmente à direção [111] seguindo a representação magnética Γ_5 . No entanto, o composto de $GdFe_2Zn_{20}$ apresenta um ordenamento FM com alta temperatura de transição ferromagnética ($T_C = 86$ K). Além disso, observa-se momento magnético resultante tanto na borda de absorção do Gd quanto do Zn, sugerindo que existe uma alta polarização dos estados $5d$ do Gd nos estados $4sp$ do íon de Zn. Ao final do capítulo serão discutidos os principais efeitos envolvidos nesses dois materiais e como a mudança do elemento afeta a temperatura de transição magnética.

6.1 Introdução aos compostos de GdT_2Zn_{20} com $T = Fe$ e Co

A série de compostos RT_2Zn_{20} ($R =$ terra rara, $T =$ metal de transição) com gaiolas descobertos por T. Nasch *et al.*[115] tem mostrado interessantes propriedades físicas tais como “Nearly Ferromagnetic Fermi Liquids” (NFFLs)[116, 117, 118], ordenamento magnético[10, 117, 119], supercondutividade[117, 120], altas temperaturas de ordenamento magnético[117], etc. Nestes compostos o íon de terra rara fica imerso em um ambiente de átomos de Zn por todos os lados, sendo estes seus primeiros e segundos vizinhos como pode ser observado na Figura 6.1.

Os compostos de GdT_2Zn_{20} cristalizam em uma estrutura cúbica com grupo espacial $Fd\bar{3}m$ (No. 227) com parâmetro de rede ao redor de 14 \AA . Neste material os átomos de terras raras ocupam um único sítio cristalográfico, $8a$, na qual possuem simetria pontual $\bar{4}3m$. O íon de metal de transição (Fe ou Co) também está localizado em apenas um sítio cristalográfico, $16d$.

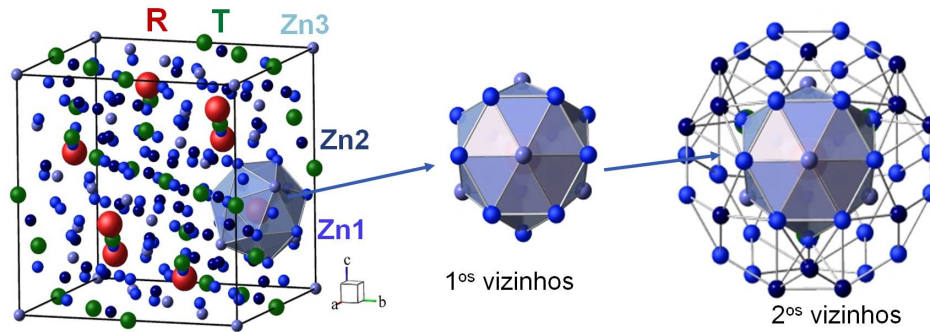


Figura 6.1: Estrutura do composto GdT_2Zn_{20} . No detalhe tem-se o poliedro de Frank-Kasper com o átomo de terra rara no centro da gaiola na qual os primeiros e os segundos vizinhos são formados por íons de Zn. Os átomos de $R = Gd$ estão mostrados em vermelho, os átomos de Zn são mostrados em azul e o metal de transição em verde.

Já os íons de Zn ocupam três sítios inequivalentes, sendo as posições de Wyckoff $16c$, $48f$ e $96g$. Essa matriz formado por íons de Zn com apenas alguns íons de terras raras e metais de transição no meio fornecem ao material interessantes fenômenos físicos.

6.2 Caracterização e crescimento das amostras

Amostras de GdT_2Zn_{20} ($T = Fe$ e Co) foram crescidas com a ajuda do prof. Dr. M. A. Avila na Universidade Federal do ABC (UFABC) pelo método de fluxo metálico de Zn conforme relatado na Ref. 115. Cuidados com o crescimento foram tomados devido à alta pressão de vapor dos átomos de Zn (maior que 1 atm) o que poderia fazer com que o Zn líquido pudesse ferver e derramar para fora do cadinho de alumina. Os monocristais de alta qualidade cristalina foram cortados e polidos para remover o excesso de Zn da superfície. Um exemplo de um cristal de $GdCo_2Zn_{20}$ obtido no crescimento após o polimento e o corte pode ser observado na Figura 6.2. Este cristal após todos os tratamentos teve sua face maior com vetor normal na direção $[111]$.

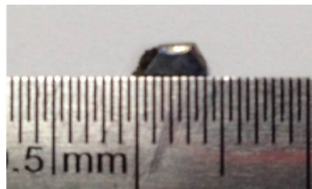


Figura 6.2: Cristal de $GdCo_2Zn_{20}$ crescido por meio de fluxo metálico de Zn na UFABC.

Medidas de difração de pó e de susceptibilidade magnéticas utilizando um campo magnético externo de 0.1 T foram realizadas nos compostos de GdT_2Zn_{20} (com $T = Fe$ e Co). As medidas de difração de pó para as duas amostras realizadas no difratômetro convencional Rigaku do Laboratório de Cristalografia Aplicada e Raios-X (LCARX) em temperatura ambiente estão mostradas na Figura 6.3. As medidas desses padrões de difração confirmaram a presença de uma fase cristalina cúbica com o grupo espacial $Fd\bar{3}m$ (No. 227). A partir do refinamento das

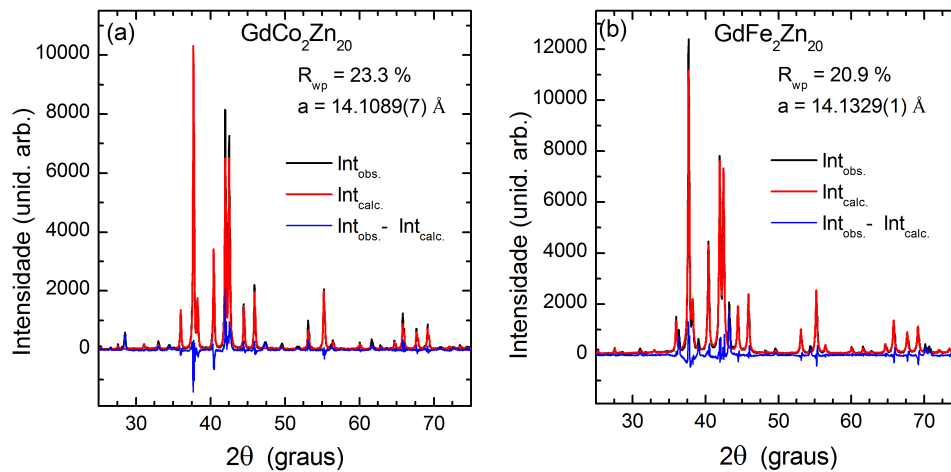


Figura 6.3: Difratoograma de pó realizado nas amostras de (a) $\text{GdCo}_2\text{Zn}_{20}$ e (b) $\text{GdFe}_2\text{Zn}_{20}$ no LCARX. A linha em preto indica as intensidades observadas ($\text{Int}_{\text{obs.}}$), a linha em vermelho as intensidade calculadas ($\text{Int}_{\text{calc.}}$) e em azul a diferença ($\text{Int}_{\text{obs.}} - \text{Int}_{\text{calc.}}$).

posições dos picos encontramos que os compostos apresentam um parâmetro de rede próximo de $a = 14.1089(7) \text{ \AA}$ e $a = 14.1329(1) \text{ \AA}$ para $\text{GdCo}_2\text{Zn}_{20}$ e $\text{GdFe}_2\text{Zn}_{20}$, respectivamente, o que está de acordo com parâmetros de rede já publicados.[117] A Figura 6.3 também mostra o resultado do coeficiente R_{WP} obtido através do refinamento. Apesar dos valores de R_{WP} estarem um pouco elevados os valores do parâmetros de rede e a estrutura concordam com dados já publicados destes compostos.

Na Figura 6.4 são mostradas as curvas de susceptibilidade magnética para os dois compostos obtidas com um campo magnético externo de $H = 0.1 \text{ T}$ em amostras em pó.

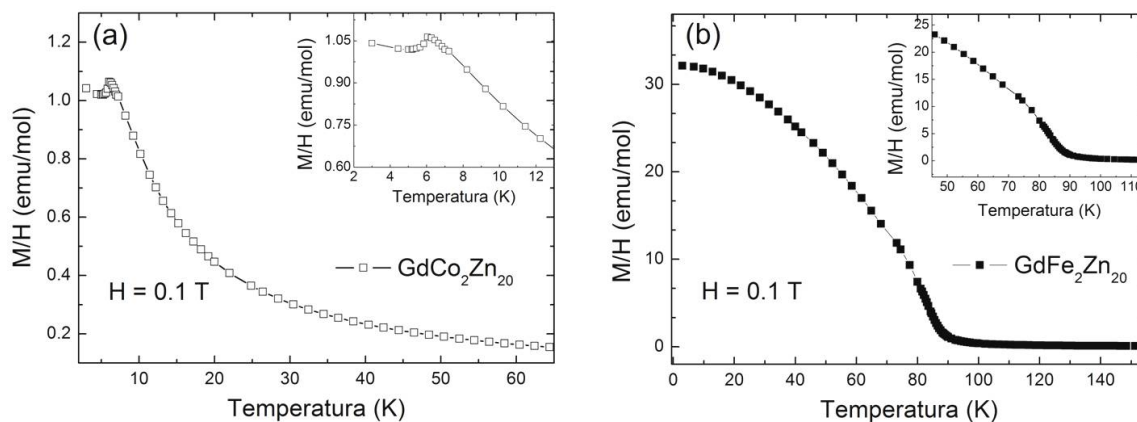


Figura 6.4: Propriedades magnéticas dos compostos de $\text{GdCo}_2\text{Zn}_{20}$ e $\text{GdFe}_2\text{Zn}_{20}$. Em (a) tem-se a curva de magnetização dividida por H em função da temperatura para amostras policristalinas de $\text{GdCo}_2\text{Zn}_{20}$ e em (b) para o composto de $\text{GdFe}_2\text{Zn}_{20}$. Ambas as curvas foram realizadas com um campo magnético externo $H = 0.1 \text{ T}$ (1000 Oe).

A Figura 6.4(a) mostra uma transição AFM para o composto de $\text{GdCo}_2\text{Zn}_{20}$ com $T_N = 5.7 \text{ K}$. No detalhe da Figura 6.4(a) é mostrada uma magnificação da susceptibilidade próxima a transição magnética, evidenciando o pico devido ao ordenamento antiferromagnético. A partir

do inverso da susceptibilidade magnética (não mostrado aqui) obtivemos o momento magnético efetivo $\mu_{\text{eff}} = 7.97 \mu_{\text{B}}$, o que está próximo ao valor teórico esperado para o íon de Gd^{+3} ($\mu_{\text{eff}} = 7.94 \mu_{\text{B}}$) indicando que no estado paramagnético não existe ou é muito pequena a contribuição do metal de transição. Já na Figura 6.4(b) tem-se o gráfico do composto de $\text{GdFe}_2\text{Zn}_{20}$ mostrando a transição FM abaixo de $T_C = 86$ K. No detalhe também é mostrada a região próxima à transição FM. Novamente realizando um ajuste linear do inverso da curva de susceptibilidade tem-se que o valor do momento magnético efetivo é $\mu_{\text{eff}} = 6.69 \mu_{\text{B}}$, o que está um pouco abaixo do valor teórico esperado para o íon de Gd^{+3} . Isso pode indicar que existe uma contribuição magnética do íon de Fe ou do íon de Zn que está se opondo à direção dos momentos magnéticos dos íons de Gd. Em compostos formados por elementos terras raras e metais de transição pode-se observar em muitos casos uma contribuição magnética contrária dos metais de transição em relação ao íon de terra rara.

Os valores dos momentos magnéticos efetivos estão em bom acordo com as medidas de magnetização realizadas em função do campo magnético reportadas na Ref. 116. A amostra ferromagnética de $\text{GdFe}_2\text{Zn}_{20}$ atinge um valor de saturação próximo de $\mu_{\text{eff}} = 6.5 \mu_{\text{B}}$ em muito baixo campo, o que já era esperado para um sistema de FM mole. No caso da amostra AFM de $\text{GdCo}_2\text{Zn}_{20}$, o valor de saturação ocorre próximo de $\mu_{\text{eff}} = 7.5 \mu_{\text{B}}$ para mais altos campos, ao redor de 30 kOe (3 T).

Além dos momentos magnéticos efetivo calculados através do inverso da susceptibilidade magnética, também foram calculados os valores da temperatura paramagnética de Curie-Weiss para os dois materiais. A partir do ajuste pela Lei de Curie os valores são $\theta_{\text{CW}} = -1.2$ K e $\theta_{\text{CW}} = 81.9$ K para $\text{GdCo}_2\text{Zn}_{20}$ e $\text{GdFe}_2\text{Zn}_{20}$, respectivamente. Estes valores estão em um bom acordo com os dados já obtidos na literatura para estes dois materiais.[116]

Para melhor entender as propriedades magnéticas desta série foram realizadas medidas de difração magnética ressonante de raios-X no composto de $\text{GdCo}_2\text{Zn}_{20}$ e medidas de absorção de raios-X (XANES e XMCD) na amostra de $\text{GdFe}_2\text{Zn}_{20}$. Essas medidas podem nos ajudar a entender o papel do íon de terra rara presente neste material com grande quantidade de íons de Zn e também o alto valor na temperatura de ordenamento que acontece para o composto FM.

6.3 Espalhamento e espectroscopia de raios-X na série de GdT_2Zn_{20}

A estrutura magnética da série RT_2Zn_{20} ($R =$ terra rara e $T =$ metal de transição) foi pouco estudada e até o momento apenas os compostos de $TbCo_2Zn_{20}$ e $TbFe_2Zn_{20}$ tiveram sua estrutura investigada, sendo essas duas determinadas por difração de nêutrons.[10] No entanto, a estrutura dos compostos a base de Gd ainda não foram investigadas e devido à alta absorção de nêutrons por estes íons, técnicas de raios-X são ideais para o estudo do magnetismo destes compostos. Com o intuito de melhor entender essa série e determinar a estrutura magnética, realizou-se medidas de Espalhamento Magnético Ressonante de Raios-X (XRMS) e Espectroscopia de Absorção de Raios-X (XANES e XMCD) nas amostras de $GdCo_2Zn_{20}$ e $GdFe_2Zn_{20}$, respectivamente.

6.3.1 Espalhamento magnético ressonante de raios-X no composto $GdCo_2Zn_{20}$

A determinação da estrutura magnética do composto de $GdCo_2Zn_{20}$ foi realizada na linha de luz 6-ID-D do APS (Argonne, EUA) utilizando a técnica de XRMS. Para a realização das medidas magnéticas, foram utilizados um monocristal de $GdCo_2Zn_{20}$ montado sobre um difratômetro HUBER de seis círculos. A amostra foi primeiramente cortada e polida para que uma das superfícies tivesse um vetor com a direção $[111]$ normal à superfície. Esta amostra resultante com dimensões de aproximadamente $5 \times 3 \times 1 \text{ mm}^3$ foi montada no centro do difratômetro e assim resfriada por um criostato de ciclo fechado de He com temperatura base de 4.5 K. Para selecionar o canal de polarização $\sigma - \sigma'$ (sinal de carga) ou $\sigma - \pi'$ (sinal magnético) foi utilizado um cristal analisador de grafite-pirolítico orientado na direção (006) montado no braço 2θ do difratômetro. O uso do cristal analisador para os picos magnéticos anula a contribuição de carga e diminui o ruído proveniente do sinal de fluorescência no detector.

Experimentos em regime ressonante de energia foram realizados com o feixe de radiação síncrotron podendo ser sintonizado em diferentes bordas de absorção. O ajuste da energia do feixe incidente próximo à borda de absorção de um determinado elemento faz com que a seção de choque daquele aumente consideravelmente e conseqüentemente torna-se possível estudar suas estruturas magnéticas.

Para a determinação da estrutura magnética do composto de $GdCo_2Zn_{20}$, o feixe foi primeiramente sintonizado para as bordas L_2 e L_3 do íon de Gd (7930 eV e 7243 eV, respectivamente). Com isso podemos determinar quais são as orientações dos momentos magnéticos dos íons de Gd. Para observar uma possível contribuição AFM dos íons de Co ou Zn, o feixe de raios-X também foi sintonizado para as bordas K 's dos íons de Co (7709 eV) e de Zn (9659 eV). Nesta linha de luz não é possível medir as bordas L 's dos metais de transição devido à sua baixa energia ($\sim 1000 \text{ eV}$) nem as bordas M 's das terras raras.

A partir das medidas macroscópicas sabe-se que o composto apresenta uma transição AFM com $T_N \sim 5.7 \text{ K}$, no entanto, não se conhece o vetor de propagação magnética nem a direção dos momentos magnéticos. Abaixo da temperatura de transição T_N foram observadas apenas a presença de reflexões magnéticas do tipo $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, como mostrado na Figura 6.5. Outros

vetores de propagação magnética foram procurados, mas apenas os picos do tipo $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ foram observados.

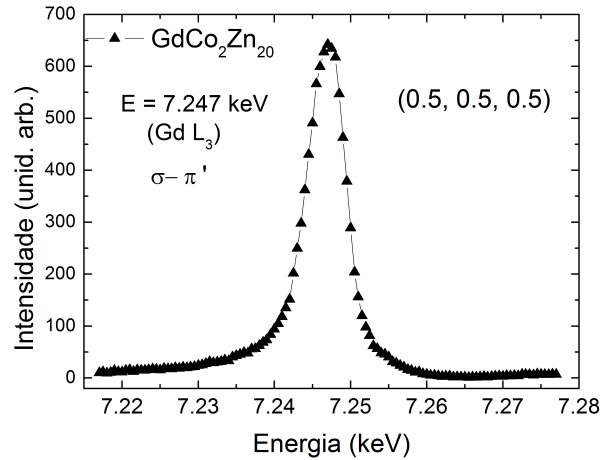


Figura 6.5: Intensidade do pico magnético $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ em função da energia para a borda de absorção L_3 do íon de Gd no canal de polarização $\sigma - \pi'$. Medida realizada com a amostra em $T = 4.5$ K.

Nesta Figura 6.5, o máximo de intensidade acontece em 7246 eV, i.e., cerca de 3 eV acima da borda de absorção L_3 do íon de Gd. Esse deslocamento é característico de uma transição dipolar e ocorre devido à combinação de transições quadrupolares e dipolares.[23]

Na Figura 6.5 também é possível observar apenas um pico em função da energia, sendo este exclusivamente devido à contribuição dipolar (transição $2p_{3/2} \rightarrow 5d$) e com nenhuma transição quadrupolar. A pequena assimetria na forma do pico magnético $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ próximo a base está relacionada à absorção do feixe pelo composto e pela interferência entre a contribuição ressonante e não ressonante próximo à borda de absorção.[23] Antes da borda de absorção (dezenas de eV), o espalhamento coerente pela amostra é menor devido à baixa absorção do feixe de raios-X, o que gera um ruído antes do pico magnético (região a esquerda). Quando a energia se aproxima da borda de absorção (ao redor do máximo), a seção de choque dos níveis $2p$ do Gd aumenta e ocorre uma forte absorção do feixe de raios-X incidente, resultando em um aumento do espalhamento magnético ressonante.* Isto significa que o feixe incidente tem energia suficiente para remover os elétrons do nível $2p_{3/2}$ (Gd L_3) e promove-os para os estados desocupados $5d$, deixando estados vazios no nível $2p$. A ausência deste elétron deixa um buraco no nível $2p$ na qual este é rapidamente preenchido, e desse modo para haver conservação de energia o átomo emite um fóton de energia igual à diferença entre o estado inicial e o final. Essa transição dos elétrons para os estados mais internos $2p$ libera energia na forma de fótons com energia próxima à borda de absorção. Se o cristal estiver posicionado no ângulo de Bragg de uma determinada reflexão magnética, o resultado do espalhamento será um pico magnético, como por exemplo, o pico magnético $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ [Figura 6.5]. Já na região após a borda (mais altas energias), a absorção para mais altas energias é menor e o espalhamento em relação a região pré-borda também, resultando assim em uma base do pico levemente menor quando comparada à região de baixa energia.

*Neste material o aumento ressonante é da ordem de 20 vezes, i.e., o máximo de intensidade é 20 vezes maior que a base do pico.

Para confirmar que as reflexões com um vetor de propagação do tipo $\vec{\tau} = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ são de origem magnética, uma série de medidas são realizadas. Neste caso começamos pela dependência com a energia na qual o resultado pode ser observado na Figura 6.5. No canal de polarização $\sigma - \pi'$ deve-se ter um aumento de intensidade próximo a borda de absorção do íon de Gd para as reflexões magnéticas e isso deve ocorrer tanto na borda de absorção L_2 quanto na borda L_3 . Já quando o cristal analisador é rotacionado para selecionar o canal de polarização $\sigma - \sigma'$, se as reflexões são de caráter magnético, como as reflexões com vetor de propagação $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, a intensidade nesse canal deve ser nula.[†] Isso é comprovado pela Figura 6.6, na qual não se observa nenhum pico no canal $\sigma - \sigma'$ e sim apenas ruído na varredura em energia. Diferentemente do pico magnético, um pico de Bragg deve ter sua intensidade máxima no canal de polarização $\sigma - \sigma'$ apenas.

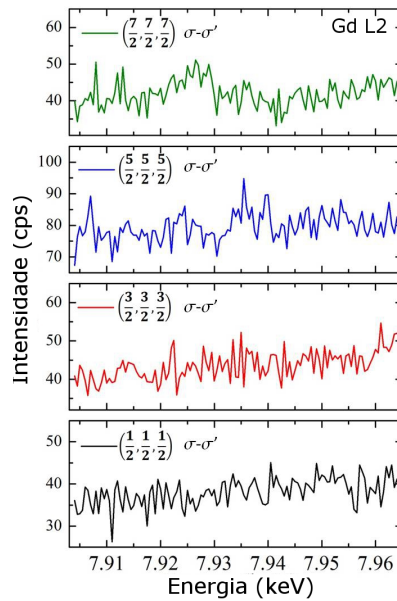


Figura 6.6: Varredura em função da energia no canal de polarização $\sigma - \sigma'$ para mostrar que a contribuição magnética neste caso é presente no canal $\sigma - \pi'$.

Além dessas duas análises para determinar se as reflexões são magnéticas, deve-se realizar também a dependência da intensidade em função da temperatura próxima da transição de fase magnética. Se acima da T_N a intensidade cair a zero, pode-se dizer que essas reflexões são de caráter magnético. Essa dependência com a temperatura pode ser observada na Figura 6.7, na qual acima da temperatura de transição $T_N \sim 5.7$ K a intensidade integrada da reflexão magnética diminui praticamente a zero. Na Figura 6.7 é mostrada a intensidade integrada da reflexão magnética $(\frac{7}{2}, \frac{7}{2}, \frac{7}{2})$ calculada por uma função PseudVoigt juntamente com a largura a meia altura desse pico em função da temperatura. Além de determinar a temperatura de transição magnética, o ajuste pela lei de potência $[(1 - T/T_N)^{2\beta}]$ realizado na queda de intensidade próximo a temperatura de transição (entre 5.2 e 5.8 K) nos permite determinar o parâmetro crítico β . A partir do ajuste obtivemos uma $T_N = 5.72(6)$ K e um parâmetro crítico $\beta = 0.36(3)$. A temperatura de ordenamento concorda muito bem com as medidas macroscópicas e também

[†]Desconsiderando ordens maiores no momento magnético e contribuições quadrupolares.

com os dados já publicados. O expoente crítico β deste composto se assemelha a um sistema tridimensional de Heisenberg, no qual os spins podem estar apontados em qualquer direção do espaço já que não existe uma direção preferencial.

Depois de realizadas essas medidas podemos afirmar que o composto de $\text{GdCo}_2\text{Zn}_{20}$ apresenta um ordenamento AFM com uma temperatura de transição ao redor de 5.7 K com um vetor de propagação magnética do tipo $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

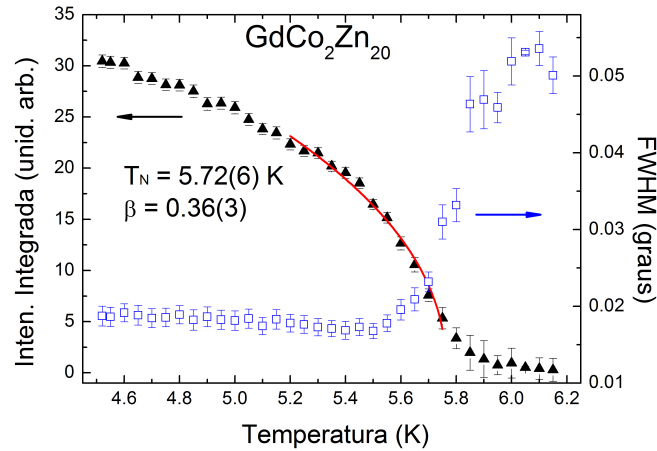


Figura 6.7: Intensidade integrada em função da temperatura calculada por um ajuste de uma função PseudVoigt para o pico $(\frac{7}{2}, \frac{7}{2}, \frac{7}{2})$ no canal de polarização $\sigma - \pi'$. Pelo ajuste da intensidade próximo a transição utilizando a lei de potência, $(1 - T/T_N)^\beta$, pode-se obter a T_N e o expoente crítico β e seus respectivos erros. O gráfico também mostra em azul a evolução da FWHM em função da temperatura.

Outros vetores do tipo $(0, 0, \frac{1}{2})$ e $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ como mostrado na Figura 6.8 foram procurados nesta amostra, mas nenhum deles foi encontrado, sugerindo que a amostra só apresenta um tipo de vetor de propagação magnética, $\tau = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

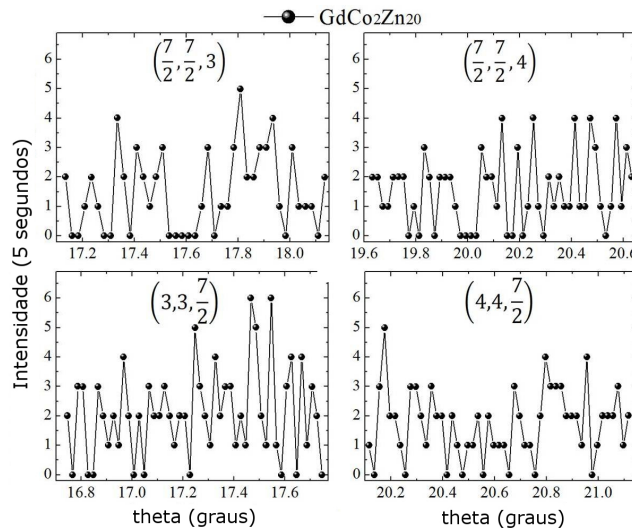


Figura 6.8: Procura por reflexões magnéticas com diferentes vetores de propagação na borda L_3 do íon de Gd. Nenhuma intensidade magnética foi observada nestas reflexões no canal $\sigma - \pi'$.

6.3.2 Estrutura magnética do $\text{GdCo}_2\text{Zn}_{20}$

A determinação da estrutura magnética do composto de $\text{GdCo}_2\text{Zn}_{20}$ pode ser realizada a partir das medidas de vários picos magnéticos e comparando-as com os dados calculados. Como já mostrado, este material apresenta o vetor magnético do tipo $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, o que indica que a célula magnética é composta por células cristalográficas duplicada nas três direções, i.e., na direção do cristal a , b e c . Para determinar a direção dos momentos magnéticos e o tipo de acoplamento AFM, várias reflexões magnéticas foram medidas e suas intensidades integradas comparadas com simulações a partir da Equação 3.24. Na Figura 6.9 tem-se as reflexões magnéticas do tipo $(\frac{L}{2}, \frac{L}{2}, \frac{L}{2})$, com $L = 2n + 1$ obtidas com o feixe incidente próximo as bordas de absorção Gd- L_3 [Fig. 6.9(a)-(f)] e Gd- L_2 [Fig. 6.9(g)-(l)]. Pode-se observar que as intensidades magnéticas para cada reflexão são semelhantes, i.e., as intensidades integradas são semelhantes em diferentes bordas. Neste caso temos que a razão entre as intensidade integradas para cada reflexão medidas nas bordas L_3 e L_2 (L_3/L_2 - “branching ratio”) são próximas de 1 indicando que o acoplamento spin-órbita neste material é praticamente nulo, o que já era esperado dado que o Gd apresenta $S = 7/2$ e $L = 0$. Isso está relacionado com a contração da função de onda radial dos estados $5d$ “spin-up” devido a interação spin-spin dos estados $4f$ - $5d$ e também pela interação de troca.[121]

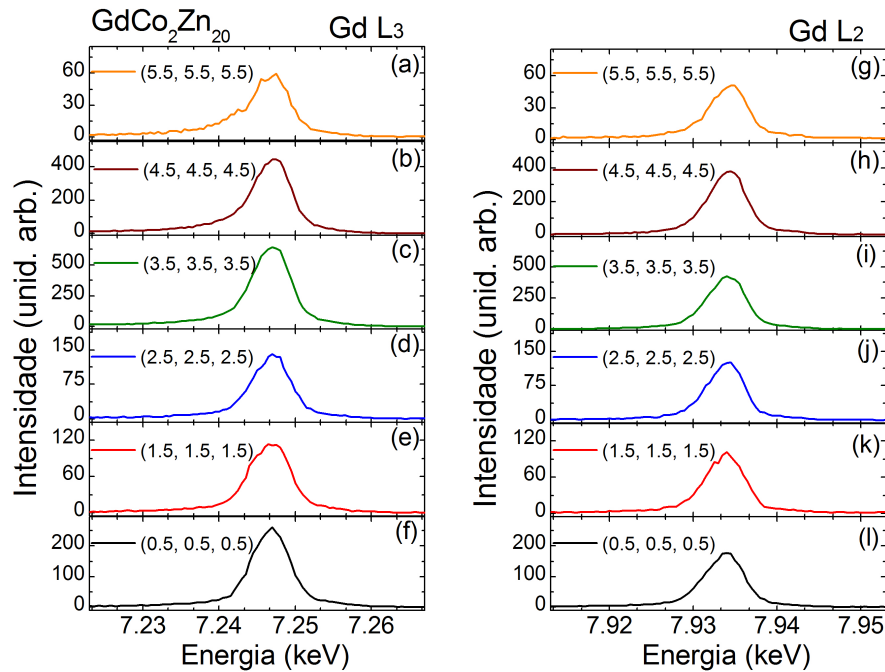


Figura 6.9: Reflexões magnéticas do tipo $(\frac{L}{2}, \frac{L}{2}, \frac{L}{2})$, com $L = 2n + 1$ obtidas próximas as bordas de absorção L_3 [(a)-(f)] e L_2 [(g)-(l)] do íon de Gd no canal de polarização $\sigma - \pi'$.

Para determinar a direção e o acoplamento dos momentos magnéticos obtém-se a intensidade integrada para cada reflexão e compara-se com a intensidade simulada. No caso do composto de $\text{GdCo}_2\text{Zn}_{20}$, primeiramente utilizamos o programa *SARAh* para obter as possíveis representações magnéticas (Γ_{Mag}) deste composto. As representações magnéticas nos fornecem as possíveis direções do momento magnético e quais tipos de acoplamento são permitidos pela simetria. Para encontrar as Γ_{Mag} precisamos indicar no programa *SARAh* qual o número do grupo espacial do composto (No. 227), as posições dos íons magnéticos de Gd [sítio $8a$ - $(0.125, 0.125, 0.125)$] e o

vetor de propagação magnética [$\vec{\tau} = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$]. Desta maneira pode-se facilmente encontrar quais são as representações magnéticas irreduzíveis para este composto. A representação magnética do íon de Gd neste material pode ser decomposta em termos de quatro representações irreduzíveis (IR's - $\Gamma_2, \Gamma_3, \Gamma_5,$ e Γ_6) não nulas e seus vetores da base (BV's - ψ_{1-6}). As IR's e os BV's estão mostrados na Tabela 6.1. A notação dos vetores da base e as representações irreduzíveis seguem a nomenclatura utilizada por Kovalev.[122] As IR's Γ_3 e Γ_5 correspondem a um acoplamento magnético no qual os átomos de Gd apresentam um acoplamento magnético (AM) do tipo (+ - -) ou Modelo I como pode ser observado na Figura 6.10(a). Por outro lado, as IR's Γ_2 and Γ_6 correspondem a um acoplamento magnético no qual o íon de Gd apresenta um acoplamento do tipo (+ + - +) ou Modelo II como pode ser observado na Figura 6.10(b). Esses são os dois acoplamentos magnéticos possíveis permitidos para este composto. Outros acoplamentos magnéticos como por exemplo um acoplamento (+ + -) não são permitidos devido à quebra da simetria magnética.

Este tipo de análise, além de fornecer o tipo de acoplamento magnético entre os íons de Gd também pode fornecer quais seriam as possíveis direções do momento magnéticos dos íons. Isso torna mais fácil a análise e diminui os erros nas interpretações dos resultados. Como mostrado na Tabela 6.1, os momentos magnéticos podem estar em diferentes direções no espaço e suas possíveis direções são indicadas na tabela pela letra z . No caso das IR's Γ_2 e Γ_3 os momentos magnéticos estão alinhados ao longo da diagonal do cubo, ou seja, os momentos apontam na direção [111]. Para as IR's Γ_5 e Γ_6 os momentos magnéticos podem estar representados no plano- ab (BV's $-\psi_{3,6}$) ou um pouco fora do plano- ab (BV's $-\psi_{4,5}$), mas devem ser perpendicular à direção [111]. Esse tipo de análise diminui e restringe possíveis direções do momento magnético devido à simetria do composto.

Tabela 6.1: As Representações Irreduzíveis (IR) e os Vetores da Base (BV) para o grupo espacial $Fd\bar{3}m$ (No. 227) com vetor de propagação magnética $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. O tipo de acoplamento magnético (AM) também é mostrado. Os íons de Gd posicionados dentro da célula unitária estão posicionados em 1: (0.125, 0.125, 0.125), e em 8: (0.875, 0.875, 0.875).

IR	BV	Átomo	BV componentes			AM
			$z_{ a}$	$z_{ b}$	$z_{ c}$	
Γ_2	ψ_1	1	1	1	1	(+ + - +)
		2	1	1	1	
Γ_3	ψ_2	1	1	1	1	(+ - - -)
		2	-1	-1	-1	
Γ_5	ψ_3	1	$\sqrt{3}/2$	$-\sqrt{3}/2$	0	(+ - - -)
		2	$-\sqrt{3}/2$	$\sqrt{3}/2$	0	
	ψ_4	1	$1/2$	$1/2$	-1	
		2	$1/2$	$-1/2$	1	
Γ_6	ψ_5	1	$1/2$	$1/2$	-1	(+ + - +)
		2	$1/2$	$1/2$	-1	
	ψ_6	1	$-\sqrt{3}/2$	$\sqrt{3}/2$	0	
		2	$-\sqrt{3}/2$	$\sqrt{3}/2$	0	

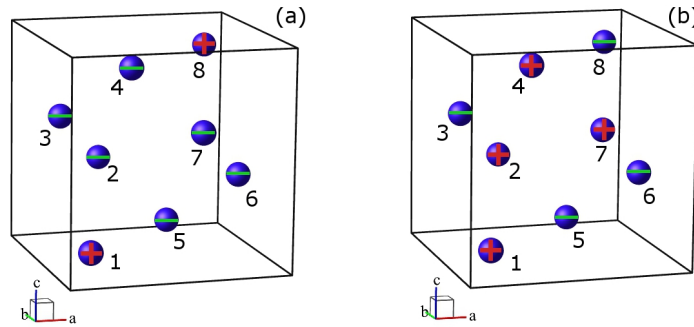


Figura 6.10: Célula unitária do composto de $GdCo_2Zn_{20}$ mostrando apenas os íons de Gd em azul. Os sinais de + e - indicam o acoplamento AFM que o composto pode assumir de acordo com o programa *SARAh*. Em (a) temos o acoplamento (+ - - -) ou Modelo I e em (b) o acoplamento (+ + - +) ou Modelo II.

Para determinar a direção e o acoplamento dos momentos magnéticos obtém-se a intensidade integrada para cada reflexão e compara-se com as intensidades simuladas que estão mostradas na Figura 6.11. Os símbolos em preto são os dados experimentais obtidos pela intensidade integrada de cada reflexão magnética mostrada na Figura 6.9 para a borda do Gd L_3 e as curvas são simulações obtidas com a direção dos momentos magnéticos em diferentes direções e acoplamentos como discutido acima. Como pode ser observado na Figura 6.11 o melhor ajuste ocorre para a representação irreduzível Γ_5 , i.e., os momentos magnéticos perpendiculares à diagonal do cubo e com um acoplamento AFM do tipo (+ - - -) - ($\vec{z}_n \perp [111]$). Além disso foi considerado que tanto os íons de Co quanto os de Zn não apresentavam momento magnético, o que foi confirmado por nossas medidas e será discutido mais à frente.

Para tentarmos observar alguma contribuição magnética devido a um possível alinhamento AFM dos momentos dos íons de Zn e Co, primeiramente deve-se sintonizar a energia do feixe incidente para a borda K do íon de Zn (9659 eV) e posteriormente para a borda K do íon de Co (7713 eV). As bordas de absorção L 's e M 's seriam mais adequadas para se observar um possível alinhamento magnético desses metais de transição, entretanto, a energia do feixe incidente deveria ser muito baixa. Para as bordas de absorção L 's desses dois elementos o feixe deveria ser ajustado em ~ 700 eV e já as borda M 's ~ 50 eV, o que não é possível de se obter na linha de luz 6-ID-D do APS uma vez que a ótica da linha apenas permite feixes com energias maiores que ~ 3000 eV. Após ajustar-se a energia para a borda K dos elementos, a procura por diversas reflexões foi realizada, mas nenhum pico magnético foi encontrado. Um exemplo dessas medidas pode ser observado na Figura 6.12, na qual tentou-se medir possíveis candidatos a picos magnéticos como o pico $(\frac{7}{2}, \frac{7}{2}, \frac{7}{2})$. Reflexões com diferentes vetores de propagação foram procurados, tanto para a borda de absorção K do íon de Co quanto para o íon de Zn. No entanto, nenhum sinal magnético foi encontrado. Isso confirma que tanto os íons de Co quanto de Zn não carregam momento magnético, ou que o seu sinal é muito baixo.

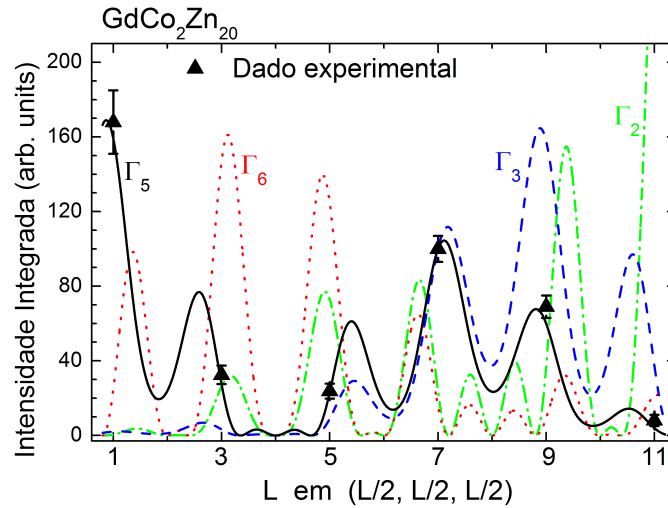


Figura 6.11: Intensidade integrada em função das reflexões magnéticas. Os símbolos em preto são os resultados experimentais obtidos para cada reflexão magnética e as linhas são resultados obtidos por simulações. A linha sólida em preto corresponde aos momentos magnéticos alinhados perpendicularmente à direção $[111]$ com um acoplamento $(+ - -)$ - $[\Gamma_5]$. Já em vermelho pontilhado é mostrado os momentos perpendiculares à direção $[111]$ com um acoplamento $(+ + -)$ - $[\Gamma_6]$. Em azul tracejado os momentos estão paralelos à direção $[111]$ com um acoplamento $(+ - -)$ - $[\Gamma_3]$. Finalmente em verde está mostrado os momentos paralelos à direção $[111]$ com um acoplamento $(+ + -)$ - $[\Gamma_2]$

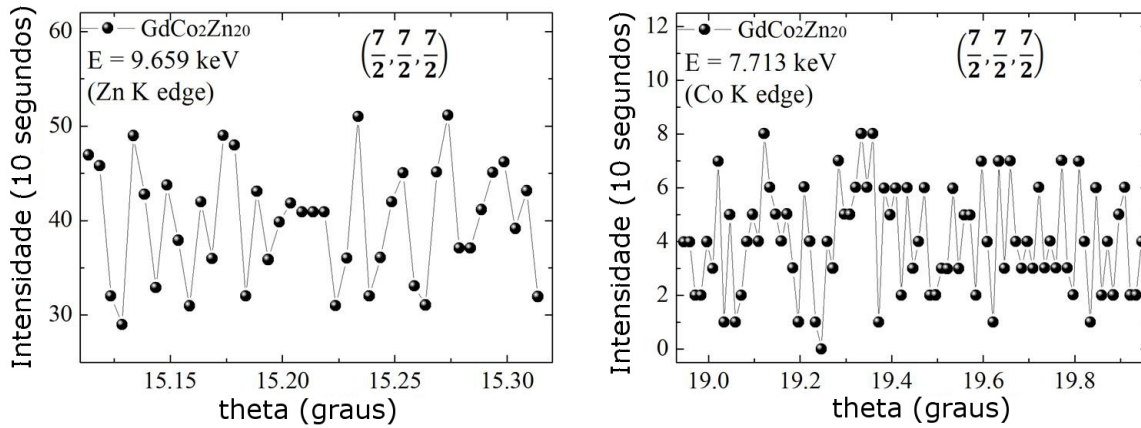


Figura 6.12: Procura pela reflexão magnética $(\frac{7}{2}, \frac{7}{2}, \frac{7}{2})$ tanto na borda K do íon de Zn quando na borda K do íon de Co. Nenhuma intensidade magnética foi observada na posição em θ desta reflexão.

6.3.3 Espectroscopia de raios-X no composto de $\text{GdFe}_2\text{Zn}_{20}$

O estudo da estrutura magnética do composto de $\text{GdFe}_2\text{Zn}_{20}$ foi realizada na linha de luz 4-ID-D do APS utilizando técnicas de absorção de raios-X. No caso do composto de $\text{GdFe}_2\text{Zn}_{20}$, que apresenta ordenamento ferromagnético em baixa temperatura, não utiliza-se a técnica de XRMS pois os picos magnéticos estão com a mesma periodicidade da rede cristalina. Isso significa que, por exemplo, o pico (531) terá contribuição magnética e de carga, mas a intensidade de carga é quatro a seis ordens de grandeza maior que a magnética, sendo assim muito difícil separá-las. Neste contexto, as técnicas de Espectroscopia de absorção de raios-X próximo da borda (“X-ray

Absorption Near Edge Structure” - XANES) e o Dicroísmo circular magnético de raios-X “X-Ray Magnetic Circular Dichroism” - XMCD) são as técnicas ideais para se estudar o comportamento eletrônico e magnético deste material.

Para a realização dos experimentos, os cristais de $\text{GdFe}_2\text{Zn}_{20}$ foram moídos e peneirados, resultando em um fino pó com tamanho de grãos menores que $20 \mu\text{m}$. Este fino pó foi depositado em fitas adesivas de modo que a espessura fosse a mais homogênea o possível. As fitas com as amostras foram posicionadas na frente do feixe incidente logo depois de uma câmara de ionização (CI). O feixe que incidia na amostra era parte absorvido e parte transmitido. A parte transmitida foi monitorada por uma segunda CI montada logo após a amostra. As medidas de XANES e XMCD eram realizadas em baixa temperatura utilizando um criostato de ciclo aberto de He com temperatura ajustada para cerca de 7 K. Para as medidas de XMCD, a amostra era posicionada dentro de um magneto capaz de fornecer um campo magnético externo de $H = \pm 2 \text{ T}$. Diferentemente das medidas de XRMS, neste caso não utilizou-se feixes incidentes com polarização linear (σ ou π), mas sim com polarização circular à direita e à esquerda.

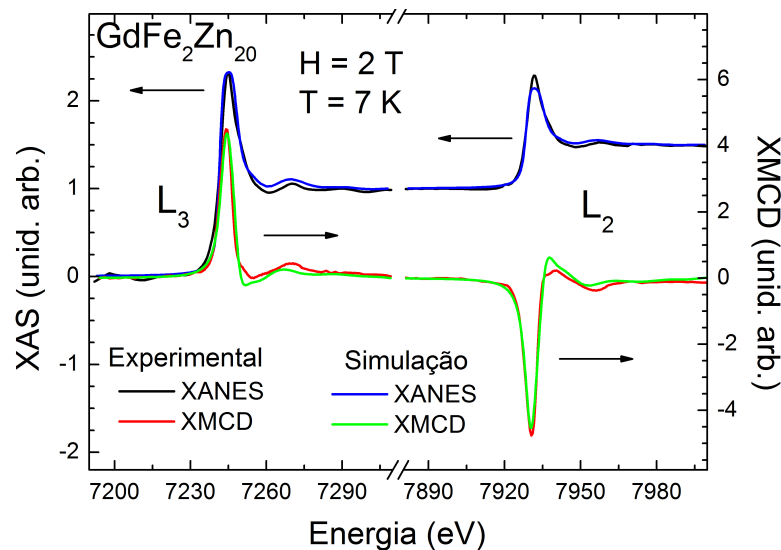


Figura 6.13: Resultados experimentais e simulações utilizando primeiros princípios a partir do programa FDMNES. Os espectros de XANES e XMCD foram obtidos em baixa temperatura e com um campo magnético externo aplicado nas bordas L_2 e L_3 do íon de Gd.

Na Figura 6.13 são mostradas as medidas de XANES e XMCD realizadas em baixa temperatura ($T = 7 \text{ K}$), com um campo magnético externo ($H = 2 \text{ T}$) e próximas à borda de absorção L_2 e L_3 do íon de Gd. Os espectros foram normalizados de modo que o salto de absorção depois da borda L_3 fosse normalizado para 1.0 e para a L_2 igual 0.5. Essa normalização ocorre pelo fato do feixe sintonizado na borda L_3 estar sondando as camadas mais internas $2p_{3/2}$ que apresentam 4 elétrons. Já na borda L_2 , o estado investigado é o $2p_{1/2}$, que apresenta apenas 2 elétrons e por isso a metade da anterior. Para melhor entender os resultados experimentais mostradas nas cores preta e vermelha, a Figura 6.13 também mostra os dados simulados para este composto utilizando o programa FDMNES[37]. Observando os resultados de XMCD pode-se notar que existe um forte sinal dicróico ao redor de 4.5 % (L_2 e L_3) proveniente das duas bordas de absorção e que estes concordam muito bem com os resultados simulados. Lembrando que as

transições que resultam dos espectros nas bordas L_2 e L_3 são transições $2p_{1/2} \rightarrow 5d$ e $2p_{3/2} \rightarrow 5d$, respectivamente. O intenso sinal magnético tanto na borda L_2 quanto na borda L_3 indicam que existe uma forte polarização dos estados $5d$ do íon de Gd. Essa polarização é resultante de uma pequena hibridização entre os estados mais internos $4f$ e os estados $5d$. Além disso, esta forte polarização nos estados próximos a Energia de Fermi (E_F) podem também polarizar os átomos vizinhos devido à banda $5d$ ter sua função de onda radial bem estendida. O momento magnético induzido nos átomos vizinhos pode gerar interessantes propriedades e pode ajudar a entender melhor as propriedades deste material como a alta temperatura de ordenamento ferromagnético.

No composto de $\text{GdFe}_2\text{Zn}_{20}$, os íons de terras raras têm seus primeiros e segundos vizinhos formados pelo metal de transição Zinco. Essa proximidade entre o elemento terra rara e o metal pode resultar em uma polarização nos estados $3d/4sp$ dos íons de Zn, o que resultaria em um pequeno momento magnético induzido. Um momento magnético intrínseco no íon de Zn não é muito provável de ocorrer pelo fato do magnetismo ser dependente da separação dos estados de “spin-up” e “spin-down” próximos à E_F e no caso do Zn suas camadas mais externas ($4sp$) são totalmente vazias[123]. Esse magnetismo pode ser facilmente investigado por absorção de raios-X.

Tabela 6.2: Distância calculada em Angstrom (\AA) para os primeiros vizinhos nos compostos de $\text{GdFe}_2\text{Zn}_{20}$ e $\text{GdCo}_2\text{Zn}_{20}$. As distâncias entre os íons Gd-Gd e Zn-Zn são uma média para os dois compostos.

	Elementos			
	Gd	Fe	Co	Zn
Gd	6.11	5.85	5.91	3.06
Fe	5.85	4.99	–	2.49
Co	5.91	–	5.04	2.52
Zn	3.06	2.49	2.52	2.56

Medidas de XMCD realizadas próximas as bordas de absorção L 's (~ 700 eV, transições $2p \rightarrow 3d$) ou M 's (~ 50 eV, $3p \rightarrow 4d$) poderiam revelar um sinal magnético devido a essa hibridização entre os estados mais externos dos íons de Gd e Zn. Já para os íons de Fe, que estão cerca de 5.85 \AA de distância do íon de Gd, não se espera um momento magnético induzido pela terra rara e sim apenas um pequeno momento magnético intrínseco devido à separação dos “spin-up” e “spin-down” nos estados $3d$. As distâncias entre os primeiros vizinhos tanto para o composto de $\text{GdFe}_2\text{Zn}_{20}$ quanto para o $\text{GdCo}_2\text{Zn}_{20}$ estão mostradas na Tabela 6.2.

Para investigar as propriedades eletrônicas e magnéticas do composto de $\text{GdFe}_2\text{Zn}_{20}$, medidas de XANES e XMCD foram realizadas com o feixe incidente sintonizado nas bordas K (transições $1s \rightarrow 4p$, 7-10 keV) dos metais de transição Fe (7112 eV) e Zn (7709 eV). Apesar do magnetismo ser pequeno nestas bordas de absorção, muitas vezes é possível detectar o sinal magnético. Assim, para observar algum momento magnético no íon de Fe, nós começamos a realizar as medidas de XANES e XMCD na borda de absorção K do íon de Fe.

As medidas de XANES e XMCD realizadas na borda de absorção K do íon de Fe podem ser observadas na Figura 6.14. As medidas de XANES mostram uma pequena diferença entre os

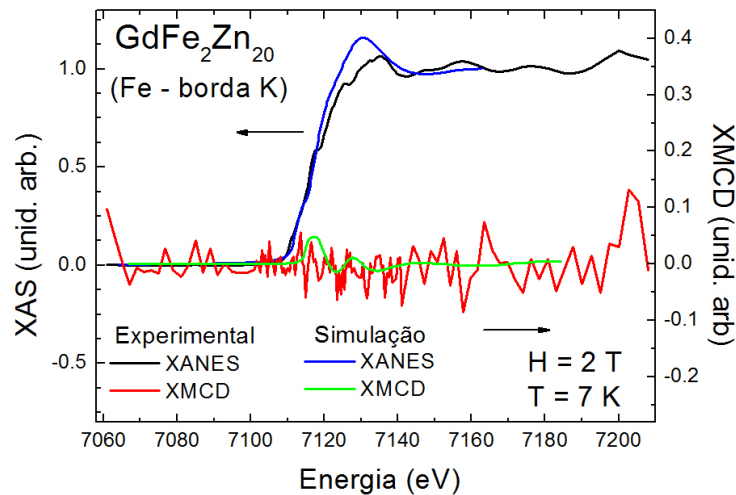


Figura 6.14: Resultados experimentais e simulações de primeiros princípios utilizando o programa FDMNES. Os espectros de XANES e XMCD foram obtidos na borda K do íon de Fe (7112 eV) para o composto de $\text{GdFe}_2\text{Zn}_{20}$ realizado em baixa temperatura (7 K) e com um campo magnético externo aplicado (2 T).

dados simulados e os experimentais próximos da linha branca. Já o sinal magnético mostrado em vermelho é praticamente nulo, mostrando que a princípio não existe nenhuma ordem magnética de longo alcance para os íons de Fe ou o sinal induzido na borda K é muito baixo. As simulações de primeiros princípios mostram um pequeno sinal magnético ao redor da borda. O sinal mostrado na Figura 6.14 é bem ruidoso, mas não foi possível realizar muitos espectros devido ao longo tempo de coleta para cada varredura em energia. A necessidade da realização de muitos espectros ocorre porque o sinal magnético proveniente das bordas K 's são de muito baixa intensidade devido ao pequeno momento magnético induzido nestas bandas mais internas. Isso torna muito difícil as medidas na borda K por isso seria mais interessante se as bordas L 's fossem estudadas. Simulações de espectros de XMCD realizadas pelo programa FDMNES também mostraram que a ordem magnética do íon de Fe é muito baixa. No entanto, esperávamos observar algum sinal magnético devido ao fato do Fe na forma metal apresentar momento magnético intrínseco e também pelas simulações realizadas por Jia *et al.*[119] Simulações de DOS mostraram que os íons de Fe deveriam ter um acoplamento magnético pequeno, da ordem de $-0.84 \mu_B$, o que também seria ao contrário dos momentos magnéticos dos íons de Gd. Além disso, medidas de magnetização em função do campo magnético[119] mostraram que o momento magnético do composto de $\text{GdFe}_2\text{Zn}_{20}$ atinge a saturação em cerca de $\sim 6.5 \mu_B$, o que explicaria um possível alinhamento dos momentos magnéticos dos íons de Fe opostos aos momentos do Gd. Com o intuito de esclarecer esse comportamento e observar um possível momento magnético induzido nos estados $4sp$ do íon de Zn, medidas de XANES e XMCD foram realizadas na borda K deste elemento.

A Figura 6.15 mostra as medidas de XANES e XMCD realizadas na borda de absorção K do íon de Zn. Como para o XANES observado na borda do Fe, os dados experimentais e simulados apresentam uma pequena diferença próximo da linha branca. Uma correção para os estados desocupados $4sp$ deve ser feita com mais precisão nestes materiais para que a linha

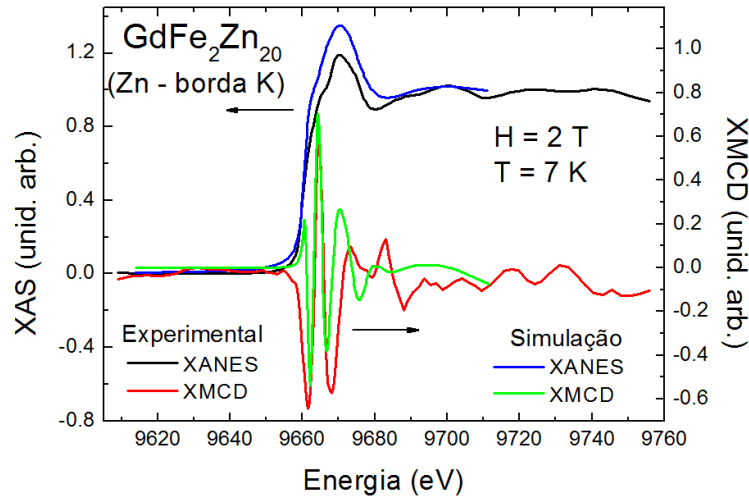


Figura 6.15: Resultados experimentais e simulações de primeiros princípios utilizando o programa FDMNES. Os espectros de XANES e XMCD foram obtidos na borda K do íon de Zn (7709 eV) para o composto de $\text{GdFe}_2\text{Zn}_{20}$ realizados em baixa temperatura e com um campo magnético externo aplicado.

branca obtida na borda K se assemelha melhor com os dados experimentais. Já o espectro de XMCD mostra claramente que existe momento magnético induzido nos íons de Zn em torno de 0.06 % e que estes estão com os momentos alinhados opostos ao de Gd. Isso pode ser observado pelo sinal dipolar mostrado na Figura 6.15 onde o pico em torno da energia da borda está apontado para cima. Isso também explica a diminuição do momento magnético observado nas medidas de magnetização, mas não as simulações de DOS para o composto, onde o íon de Zn aparentemente não carregava momento magnético. Simulações utilizando o programa FDMNES também mostraram que existe um momento magnético induzido nos íons de Zn pela hibridização com os íons de Gd. As simulações concordam satisfatoriamente com os dados de XMCD, mas não tão bem para o espectro de XANES. Esse sinal magnético observado na borda do Zn pode nos ajudar a explicar as propriedades observadas neste material.

6.3.4 Discussões

As interações que ocorrem entre os íons de Gd e o seu entorno cristalográfico totalmente recoberto por íons de Zn revelam respostas físicas muito interessantes nestes materiais. Como esses compostos são formados por íons de Gd, onde tem-se $S = 7/2$ e $L = 0$, os efeitos de campos cristalinos em primeira ordem são nulos fazendo com que a interação RKKY seja dominante nestes materiais. Também tem-se que a mudança na composição do material cria comportamentos eletrônicos e magnéticos completamente diferentes quando apenas substitui-se um dos metais de transição. Os estudos destas propriedades a partir de difração e absorção de raios-X nos compostos de $\text{GdFe}_2\text{Zn}_{20}$ e $\text{GdCo}_2\text{Zn}_{20}$ fornecem um melhor entendimento desta série que possui interessantes propriedades.

Nesta série formada por elementos do tipo $RT_2\text{Zn}_{20}$, apenas os compostos de $\text{TbFe}_2\text{Zn}_{20}$ e $\text{TbCo}_2\text{Zn}_{20}$ tiveram sua estrutura magnética investigada e publicada até o momento.[10] O composto a base de Co ($\text{TbCo}_2\text{Zn}_{20}$) mostrou um ordenamento AFM com $T_N \sim 2.5$ K na

qual os momentos magnéticos dos íons de Tb estão apontados em uma direção perpendicular à direção [111] e também com uma IR Γ_5 . Similar ao que acontece no composto de $GdCo_2Zn_{20}$, os picos magnéticos são do tipo $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ e quando se substitui Co por Fe ($TbFe_2Zn_{20}$) o composto torna-se FM com uma relativamente alta temperatura de ordenamento ($T_C \sim 58$ K).

Quando se compara os materiais com ordenamento AFM desta série como no caso os compostos de $GdCo_2Zn_{20}$ e $TbCo_2Zn_{20}$, a principal diferença que existe entre eles é que no caso do composto a base de Tb existe uma forte contribuição do efeito do campo cristalino o que não ocorre com o composto a base de Gd. Essa contribuição do campo cristalino pode afetar o ordenamento magnético e/ou a temperatura de ordenamento magnético. Esse tipo de efeito já foi observado em diversos compostos a base de terra rara, na qual os efeitos de campo cristalino afetam fortemente a direção do momento magnético. A diminuição da temperatura de ordenamento para o composto com Tb em relação ao composto de Gd pode ser explicado com base na escala de de Gennes na qual a mudança na temperatura de ordenamento tem relação com o fator de Landè (g_J) e o momento angular total ($J = L + S$). Outra propriedade observada no composto de $TbCo_2Zn_{20}$ é que somente os íons de Tb apresentam momento magnético diferente de zero, ou seja, tanto os íons de Co e de Zn nestas amostras apresentam momento magnético nulo.

Para o composto de $TbFe_2Zn_{20}$ foi observado uma transição FM com uma temperatura de ordenamento próxima de $T_C \sim 58$ K. A alta temperatura de ordenamento deste material como também para o composto de $GdFe_2Zn_{20}$ deve estar principalmente relacionada com a mudança no metal de transição. No caso do Co, as últimas camadas seriam formadas pelas bandas $3d^7$ e $4s^2$ e no caso do Fe por $3d^6$ e $4s^2$. A ausência de 2 elétrons por célula unitária no composto a base de Fe estaria de algum modo aumentando a temperatura de ordenamento ferromagnético, pois esta depende da densidade de estados[10]. Esse mesmo comportamento estaria influenciando a temperatura de ordenamento para os compostos a base de Gd. Outra característica observada no composto FM é que além do momento magnético no íon de Tb, existe também um momento magnético resultante menor que $1 \mu_B$ no íon de Fe, mas nulo para o íon de Zn.

Cálculos de estrutura de banda já foram realizados nos compostos de $Gd(Co,Fe)_2Zn_{20}$. [116, 119] Os resultados das simulações de densidade de estados (“density of states” - DOS) próximo ao nível de Fermi podem ser observados na Figura 6.16. As curvas calculadas mostram em vermelho o resultado da DOS total dos dois compostos e em azul apenas para o metal de transição (Fe - 6.16(a) ou Co - 6.16(b)). A DOS parcial para o composto de $GdFe_2Zn_{20}$ [Fig. 6.16(a)] mostra uma significativa separação entre os estados $3d$ ocupados e desocupados dos íons de Fe. Essa separação entre estados não existe para o composto de $GdCo_2Zn_{20}$ conduzindo a um momento magnético nulo para o íon de Co [Fig. 6.16(b)]. Além disso, a figura mostra que existe um pequeno deslocamento de cerca de 0.3 eV entre os níveis de Fermi de cada material o que é decorrente da ausência de dois elétrons por célula unitária e também um aumento da densidade de estados na E_F para o composto FM.

A partir destes cálculos, Jia *et al.* obtiveram os momentos magnéticos de cada íon separadamente como apresentado na Tabela 6.3. Os momentos magnéticos dos íons de Gd no estado ordenado são cerca de $7.37 \mu_B$ e $7.25 \mu_B$ para os compostos FM e AFM, respectivamente. Para o composto FM este valor mostra-se maior ao comparar com o valor obtido pelo ajuste do inverso

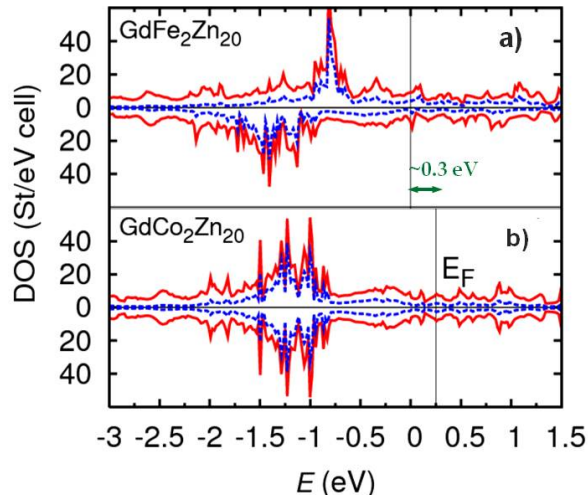


Figura 6.16: Simulação de densidade de estados (DOS - em St/eV célula unitária) para o composto de $\text{GdFe}_2\text{Zn}_{20}$ em (a) e para o $\text{GdCo}_2\text{Zn}_{20}$ em (b). Em vermelho é mostrado a DOS total do composto e em azul apenas para os metais de transição (Fe e Co). A energia de Fermi (E_F) é mostrada na linha vertical. Adaptado da Ref. 119.

da susceptibilidade magnética ($6.69 \mu_B$). Já para o composto AFM o valor simulado é menor que o obtido pelo inverso da susceptibilidade ($7.97 \mu_B$). As simulações de DOS demonstram que o íon de Fe apresenta um pequeno momento magnético de aproximadamente $-0,84 \mu_B$ induzido contrário ao momento do Gd. Esse momento magnético oposto ao íon terra rara já é conhecido por ocorrer nos materiais com elementos de transição e terras raras.[123] Já os íons de Co, e os íons de Zn presentes nos dois compostos ($\text{GdCo}_2\text{Zn}_{20}$ - Co + Zn, e $\text{GdFe}_2\text{Zn}_{20}$ - Zn) não apresentam nenhum momento magnético diferente de zero. Os íons de Zn, que apresentam as bandas mais externas formadas pelos estados $3d^{10}$ (completamente preenchidos) e os estados $4sp$ que estão vazios, não deveriam apresentar momento magnético como é relatado nas simulações. Na Tabela 6.3 também é mostrado os momentos magnéticos totais obtidos por medidas macroscópicas (μ_{exp}) e estes estão em bom acordo com os resultados simulados.

Tabela 6.3: Momentos magnéticos calculados em μ_B para os íons de terras raras e para os metais de transição. O valor das três linhas iniciais mostram os momentos obtidos por simulações de densidade de estados. A soma dos momentos magnéticos simulados é mostrado como μ_{teo} e o valores experimentais obtidos por medidas de magnetização em função do campo magnético são mostrados como μ_{exp} .

$\text{GdFe}_2\text{Zn}_{20}$		$\text{GdCo}_2\text{Zn}_{20}$	
Gd	7.37	Gd	7.25
Fe	-0.84	Co	0.0
Zn	0.0	Zn	0.0
μ_{teo}	6.53	μ_{teo}	7.25
μ_{exp}	6.50	μ_{exp}	7.30

A partir de medidas complementares de XMCD poderíamos obter os momentos magnéticos de cada íon separadamente. No entanto, essas medidas não foram realizadas devido ao elevado

tempo necessário para a obtenção dos espectros. As medidas de XMCD apresentadas nesta tese mostram que somente existe momento magnético presente nos íons de Gd e Zn. Como mostrado na Figura 6.13 o íon de Gd apresenta um forte sinal magnético devido à polarização das bandas $5spd$ pelos estados $4f$. O caso interessante ocorre quando as medidas de XMCD são realizadas nas bordas de absorção K dos íons de Fe e Zn. Pelas simulações de DOS e também pelas simulações do FDMNES, um sinal magnético deveria ser observado nas medidas de XMCD realizadas na borda K do íon de Fe, no entanto, como pode ser observado na Figura 6.14 tal sinal magnético não existe. Isso nos leva a algumas hipóteses. Uma delas é que o sinal magnético do íon de Fe nesse composto é fraco e como o ruído é grande, mais espectros deveriam ser realizados para que pudesse observar o sinal. Outra hipótese é que os íons de Fe não estão se alinhando FM e dessa maneira seu momento resultante pode estar sendo zero. No entanto novas medidas de XMCD na borda do íon de Fe estão sendo planejadas.

As simulações de DOS mostraram que o íon de Zn não deveria apresentar momento magnético intrínseco, devido às bandas $3d^{10}$ estarem completamente preenchidas, e os estados $4sp$ vazios. No entanto, as simulações realizadas pelo FDMNES e as medidas de XMCD mostraram um pequeno sinal magnético resultante na borda de absorção K do Zn ($\sim 0.06\%$). Esse magnetismo pode ser explicado por uma polarização das bandas $4f$ e $5spd$ do Gd nos estados $4sp$ do Zn. Os íons de Gd estão blindados, tendo seus primeiros e segundos vizinhos formado apenas pelos íons de Zn. A hibridização dessas bandas resultam em um momento magnético induzido pequeno na borda K do Zn que foi revelado pelas medidas de XMCD e nas simulações de primeiros princípios (FDMNES).

Todas essas propriedades podem causar mudanças nas características dos materiais. Como já visto na Tabela 6.2, a distância Gd-Gd para os dois compostos é praticamente a mesma e se encontra ao redor de 6.11 \AA . Poderíamos pensar que a constante de troca para os dois compostos pudesse ser parecida e devido ao alto valor da distância entre eles esperaríamos uma baixa T_N para o composto AFM e uma baixa T_C para o composto FM. No entanto, essa constante de troca também depende da densidade de estados no nível de Fermi. A mudança do metal de transição faz com que a DOS próxima ao E_F seja completamente diferente para os dois compostos, permitindo assim que um composto possua propriedades muito diferentes apenas mudando o metal. A presença do íon de Fe é o principal fator que determina o aumento da densidade de estados próximo ao nível de Fermi como pode ser visto no gráfico de C_p/T em função de T^2 mostrado na Figura 6.17 para a série $\text{Y}(\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x})_2\text{Zn}_{20}$. O aumento da constante de Sommerfeld (γ) a medida que aumenta a concentração de Fe no meio deixa claro que existe um aumento da densidade de estados devido ao Fe na E_F .

Esse aumento da densidade de estados aumenta o valor da constante de troca J_{RKKY} no composto FM fazendo com que exista um aumento da temperatura de transição como pode ser observado na Figura 6.18 para a série $\text{Gd}(\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x})_2\text{Zn}_{20}$. Esse forte acoplamento RKKY entre os íons de Gd devido à alta densidade de estados do Fe na E_F afeta os estados mais externos $4sp$ dos íons Zn o que resulta na polarização destes estados pelos estados $5d$ do Gd.[124] Consequentemente observa-se uma intensidade magnética resultante nas medidas de XMCD na borda K do Zn. Um estudo interessante, que ainda não foi realizado, seria mudar os íons de Zn por Al, por exemplo, e observar se existe momento magnético induzido devido à forte polarização

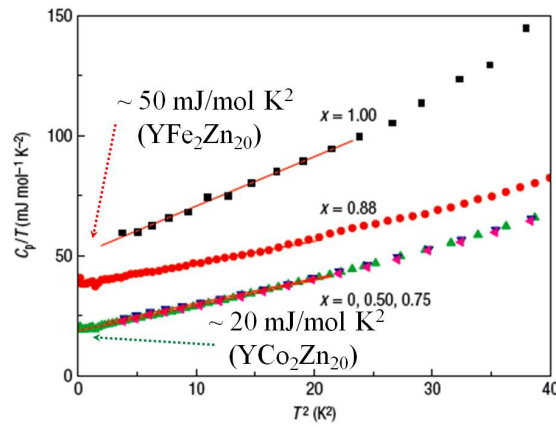


Figura 6.17: Calor específico dividido por T em função de T^2 para a série $\text{Y}(\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x})_2\text{Zn}_{20}$. Adaptado da Ref. 116.

dos íons de Gd nos íons de Al.

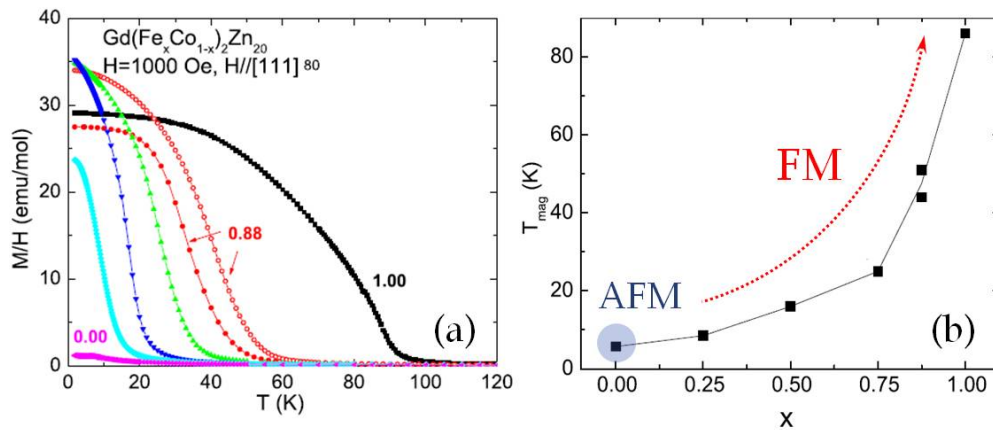


Figura 6.18: Propriedades magnéticas da série $\text{Gd}(\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x})_2\text{Zn}_{20}$ obtidas em monocristais orientados com o campo magnético de 1 kOe paralelo à direção [111]. Em (a) tem-se a magnetização dividida pelo campo em função da temperatura e em (b) a temperatura de transição magnética desta série. Adaptado das Refs. 116 e 119.

6.3.5 Conclusões

Medidas de difração ressonante de raios-X realizadas em baixa temperatura nas bordas de absorção $\text{Gd-L}_{2,3}$ revelaram que o composto de $\text{GdCo}_2\text{Zn}_{20}$ apresenta um ordenamento magnético com uma temperatura de ordenamento AFM abaixo de $T_N \sim 5.7$ K. Essa transição de fase magnética é acompanhada do surgimento de picos magnéticos com um vetor de propagação do tipo $\vec{\tau} = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ na qual a célula magnética é formada por células unitárias cristalográficas duplicadas nas três direções. Diversas reflexões magnéticas foram medidas e comparadas com dados simulados. A partir desta análise pudemos concluir que os momentos magnéticos dos íons de Gd estão alinhados perpendicularmente à direção [111] com um acoplamento AFM do tipo $(+ - -)$ $[\Gamma_5]$. Essa direção do momento já era esperada neste composto devido à sua simetria

com o composto de $\text{TbCo}_2\text{Zn}_{20}$. Além disso, medidas de difração ressonante foram executadas nas bordas K do íon de Co e Zn, no entanto, não foi observado nenhum pico magnético devido à um acoplamento AFM destes íons.

Já o composto a base de Fe ($\text{GdFe}_2\text{Zn}_{20}$) foi investigado por absorção de raios-X nas bordas de absorção $L_{2,3}$ do íon de Gd e na borda K dos íons de Fe e Zn. Um forte sinal magnético ($\sim 4.5\%$) foi observado nas medidas de XMCD realizadas nas bordas do íon de Gd o que sugere que está ocorrendo uma forte polarização dos estados $4f$ nas bandas mais externas ($5spd$). No entanto, não foi observado nenhum momento magnético na borda K do íon de Fe o que não era esperado já que a banda $3d$ do íon de Fe está parcialmente vazia. Isso também vai contra as simulações de DOS e pelo FDMNES que revelaram que um pequeno sinal magnético deveria ter sido observado. Já quando o feixe de raios-X é sintonizado para a borda K do Zn, o sinal de XMCD mostrou um pequeno momento magnético induzido ($\sim 0.06\%$), este magnetismo ocorre devido à polarização das bandas $4sp$ do Zn pelos íons de Gd, sendo que este último apresenta os primeiros e segundos vizinhos formados por íons de Zn. As simulações realizadas pelo FDMNES mostram esse sinal magnético o que vai contra as simulações de DOS.

Pela Tabela 6.2 observa-se que a distância entre os íon de Gd são grandes (distância Gd-Gd é maior que 6 \AA) o que resultaria em uma fraca interação RKKY e uma baixa temperatura de ordenamento magnético (baixa T_C). No entanto, neste composto FM observou-se um realce da temperatura de ordenamento ($T_C = 86 \text{ K}$), que é considerada relativamente alta devido à grande distância entre os íons de terras raras. A explicação para essa alta temperatura se deve a um aumento da densidade de estados próximo ao nível de Fermi resultante dos íons de Fe. Isso faz com que exista um forte acoplamento indireto (interação RKKY) entre os íons de Gd que tornam o meio altamente polarizado. Dessa maneira os estados $4sp$ do Zn que estão muito próximos dos íons de Gd são polarizados o que resulta em um momento magnético induzido nos íons de Zn e detectado pelas medidas de dicroísmo. O estudo complementar desta série com novos elementos de transição ao invés do íon de Zn ajudaria a esclarecer melhor essas propriedades e como a interação de troca indireta afeta o meio.

Capítulo 7

Conclusões e Perspectivas

Compostos formados por gaiolas têm sido amplamente investigados nos últimos anos devido a suas inúmeras propriedades. Várias dessas propriedades foram e estão sendo investigadas por diversos métodos experimentais em especial esta tese teve ênfase em medidas de difração e espectroscopia de raios-X utilizando radiação síncrotron.

Os materiais analisados são formados por estruturas que apresentam gaiolas e são preenchidas por átomos hóspedes. As propriedades destes compostos são principalmente dependentes da interação entre os íons que formam as gaiolas e os íons presentes no seu interior.

Como mostrado para o composto de $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ investigado sob pressão, este material sofre uma transição cristalina-amorfa irreversível em torno de $P_a \sim 18$ GPa, na qual essa transição pode ser explicada por uma instabilidade mecânica das gaiolas. As medidas de difração de pó sob pressão revelaram também que o íon de Eu permanece fora do centro da gaiola (sítio $24k$) para todo o intervalo de pressão e não desloca-se para o centro quando a gaiola diminui de tamanho. A transição de fase mostrou que tem forte influência nas propriedades eletrônicas e magnéticas como visto nas medidas de XANES e XMCD sob pressão. O sinal de XANES não mostrou nenhum pico característico de Eu^{3+} em todo intervalo de pressão mostrando que o íon permanece Eu^{2+} . A queda do sinal magnético medido pelo XMCD pode ser explicado pela randomização dos momentos magnéticos dos íons de Eu, o que torna esse novo material com propriedades muito interessantes sob altas pressões. Medidas complementares devem ser realizadas com o intuito de determinar se em altas pressões a amostra se encontra em um estado de spin glass ou em um estado paramagnético, além de explorar melhor as propriedades desta amostra amorfa. Difração de nêutrons sob pressão poderia complementar as medidas iniciadas por espalhamento de raios-X para determinar o estado magnético em altas pressões.

O composto de $\text{Eu}_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$ mostrou uma transição de fase AFM, na qual abaixo de $T_N = 10.1$ K ocorre o aparecimento de reflexões magnéticas com um vetor de propagação do tipo $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Refinamento magnético a partir de dados de espalhamento de nêutrons utilizando diversos picos magnéticos mostraram que o momento magnético dos íons de Eu estão apontados ao longo das direções $[110]$ e $[111]$. Além da transição magnética, o composto de $\text{Eu}_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$ mostrou que a anomalia observada em $T^* = 57.1$ K está relacionada com uma distorção cristalográfica com perda de simetria pontual de alguns átomos. Esta distorção faz com que novos picos similares às reflexões magnéticas $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ apareçam abaixo de T^* . A anomalia neste material se deve a uma forte hibridização dos íons presentes no poliedro de $\text{Ir}(\text{Sn}2)_6$ que resulta em um aumento

na densidade eletrônica próximo ao nível de Fermi. Existem muitos compostos desta série de Remeika que ainda precisam ser estudados. Grandes esforços nos últimos 2 ou 3 anos foram realizados nos estudos dos compostos de $(\text{Ca}, \text{Sr})_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$ devido a suas inúmeras propriedades, principalmente, pela distorção e pela supercondutividade. Como essa série apresenta diversas gaiolas um estudo sob altas pressões poderia revelar propriedades interessantes.

Para os compostos de $\text{Gd}T_2\text{Zn}_{20}$ ($T = \text{Co}$ e Fe) diversas propriedades eletrônicas e magnéticas foram observadas por XRMS, XANES e XMCD. O composto de $\text{GdCo}_2\text{Zn}_{20}$ revelou uma transição AFM abaixo de $T_N \sim 5.7$ K, na qual foram observados reflexões magnéticas do tipo $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. As medidas de XRMS mostraram que os momentos magnéticos dos íons de Gd seguem a representação magnética Γ_5 , i.e, os momentos perpendiculares à direção [111] com um acoplamento (+ - -). Já o segundo composto desta série, $\text{GdFe}_2\text{Zn}_{20}$, mostrou uma transição FM com uma temperatura de ordenamento relativamente alta ($T_C \sim 86$ K). As medidas de XMCD revelaram que além do momento magnético no íon de Gd, existe momento magnético nos íons de Zn e não no do Fe. A polarização dos estados $4sp$ dos íons de Zn acontece devido à proximidade com os estados $5spd$ dos íons de Gd. A alta temperatura de ordenamento magnética neste composto acontece pela presença dos íons de Fe que aumentam a densidade de estados próximo ao E_F e conseqüentemente afeta a constante de troca J_{RKKY} entre os íons de Gd. Isso faz com que o meio torna-se altamente polarizado e induza momento magnético nos íons de Zn que estão próximos ao elemento terra rara. Simulações de DFT (“density function theory”) deveriam ser implementadas mostrando que o íon de Zn apresenta um pequeno momento magnético induzido. Além disso, um estudo substituindo os íons de Zn por outros metais de transição poderia revelar outros fenômenos físicos nesta série.

Publicações

Structural distortion and magnetic order in the intermetallic $\text{Eu}_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$ compound.

J. R. L. Mardegan, N. Aliouane, L. N. Coelho, O. Aguero, E. M. Bittar, J. C. Lang, P. G. Pagliuso, I. L. Torriani, and C. Giles, *IEEE T. MAGN.*, **49**, 8 (2013).

Pressure induced amorphization and collapse of magnetic order in type-I clathrate $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$.

J. R. L. Mardegan, G. Fabbris, L. S.I. Veiga, C. Adriano, M. A. Avila, D. Haskel, and C. Giles, *Phys. Rev. B* **88**, 144105 (2013).

Different routes to pressure-induced volume collapse transitions in gadolinium and terbium metals.

G. Fabbris, T. Matsuoka, J. Lim, **J. R. L. Mardegan**, K. Shimizu, D. Haskel, and J. S. Schilling, *Phys. Rev. B* **88**, 245103 (2013).

Magnetic structure of $R_2\text{CoGa}_8$ ($R = \text{Gd}$, Tb and Dy): Structural tuning of magnetic properties in layered Ga-based intermetallic compounds.

J. R. L. Mardegan, C. Adriano, R. F. C. Vescovi, G. A. Faria, P. G. Pagliuso, and C. Giles, *Phys. Rev. B* **89**, 115103 (2014).

Artigos em preparação

Site-specific magnetism from four-well tunneling states in the $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ clathrate.

L. S. I. Veiga, **J. R. L. Mardegan**, N. M. Souza-Neto, D. Haskel, M. A. Avila, and C. Giles.

Magnetic properties of $\text{GdT}_2\text{Zn}_{20}$ ($T = \text{Fe}$ and Co) series investigated by spectroscopy and x-ray diffraction.

J. R. L. Mardegan, G. Fabbris, M. A. Avila, D. Haskel, and C. Giles.

X-ray magnetic linear dichroism and magnetocrystalline anisotropy observed in cubic Laves $R\text{Fe}_2$ ($R = \text{Dy}$, Ho and Er) intermetallic compound.

J. R. L. Mardegan, G. Fabbris, J. C. Lang, G. van der Laan, and D. Haskel.

Multiple Antiferromagnetic structures in HoCoGa_5 studied by X-ray resonant magnetic scattering and neutron magnetic scattering.

C. Adriano, N. Aliouane, **J. R. L. Mardegan**, L. N. Coelho, G. Faria, R. Vescovi, P. G. Pagliuso, and C. Giles.

Referências Bibliográficas

- [1] G.J. Snyder and E.S. Toberer. *Nature Materials*, 7(2):105–114, (2008).
- [2] T. M. Tritt. *Science*, 272:1276, (1996).
- [3] G. Mahan, B. Sales, and J. Sharp. Thermoelectric materials: New approaches to an old problem. *Physics Today*, 50:42–47, (1997).
- [4] F. Giazotto, T. T. Heikkila, A. Luukanen, A. M. Savin, and J. P. Pekola. *Rev. Mod. Phys.*, 78:217–274, (2006).
- [5] C.B. Vining. *Nature Materials*, 8(2):83–85, (2009).
- [6] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, and B. O’quinn. *Nature*, 413(6856):597–602, (2001).
- [7] F. J. DiSalvo. *Science*, 285(5428):703, (1999).
- [8] S. Blundell. *Magnetism in Condensed Matter*. Oxford University Press New York, (2001).
- [9] C. Kittel and P. McEuen. *Introduction to Solid State Physics*, volume 119. Wiley New York, (1996).
- [10] W. Tian, A. D. Christianson, J. L. Zarestky, S. Jia, S. L. Bud’ko, P. C. Canfield, P. M. B. Piccoli, and A. J. Schultz. *Phys. Rev. B*, 81:144409, (2010).
- [11] J. P. Sanchez et al. Strongly-correlated systems - ESRF Highlight (2002).
- [12] J. M. D. Coey. *Magnetism and magnetic materials*. Cambridge University Press, (2009).
- [13] B. H. Toby and R. B. Von Dreele. *J. Appl. Cryst.*, 46:544–549, (2013).
- [14] L. S. I. Veiga. *Estudo do composto intermetálico clatrato $Eu_8Ga_{16}Ge_{30}$ por difração magnética de raios X*. PhD thesis, Unicamp, (2011).
- [15] F. de Bergevin and M. Brunel. *Acta Crystallogr., Sect. A*, 37:314, (1981).
- [16] F. de Bergevin and M. Brunel. *Phys. Rev. Lett.*, 39:141, (1972).
- [17] V. Fernandez, C. Vettier, F. de Bergevin, C. Giles, and W. Neubeck. *Phys. Rev. B*, 57:7870, (1998).

- [18] M. Blume. *J. Appl. Phys.*, 57:3615, (1985).
- [19] T. Nakajima K. Namikawa, M. Ando and H. Kawata. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 54:4099, (1985).
- [20] J. P. Hill and D. F. McMorrow. *Acta Crystallogr. Sect. A*, 52(2):236–244.
- [21] D. Gibbs, D. R. Harshmann, E. D. Isaacs, D. B. McWhan, D. Mills, and C. Vettier. *Phys. Rev. Lett.*, 61(10):1241, 1988.
- [22] M. Blume and D. Gibbs. *Phys. Rev. B*, 37:1779, (1988).
- [23] J.P. Hannon, G.T. Trammell, M. Blume, and D. Gibbs. *Phys. Rev. Lett.*, 61(10):1245–1248, (1988).
- [24] D. Gibbs, G. Gruebel, D. R. Harshmann, E. D. Isaacs, D. B. McWhan, D. Mills, and C. Vettier. *Phys. Rev. B*, 43(7):5663, (1991).
- [25] S. W. Lovesey and S. P. Collins. *X-ray scattering and absorption by magnetic materials*. Oxford University Press, USA, 1996.
- [26] J. P. Hill D. Gibbs and C. Vettier. *Phys. Stat. Sol.*, 215:667, (1999).
- [27] J. R. L. Mardegan and C. Adriano and R. F. C. Vescovi and G. A. Faria and P. G. Pagliuso and C. Giles. Magnetic structure of $R_2\text{CoGa}_8$ ($R = \text{Gd}, \text{Tb}$ and Dy): Structural tuning of magnetic properties in layered Ga-based intermetallic compounds. *Phys. Rev. B*, 89:115103, 2014.
- [28] C. Adriano, N. Aliouane, J. R. L Mardegan, L. N. Coelho, R. Vescovi, P. G. Pagliuso, and C. Giles. Multiple antiferromagnetic structures in HoCoGa_5 studied by x-ray resonant magnetic scattering. *in preparation*.
- [29] C. Adriano, J. R. L Mardegan, P. G. Pagliuso, and C. Giles. Spin reorientation observed in SmIrIn_5 by x-ray resonant magnetic scattering. *in preparation*.
- [30] C. Adriano, P. F. S. Rosa, C. B. R. Jesus, J. R. L Mardegan, T. M. Garitezi, T. Grant, D. J. Garcia, R. R. Urbano, C. Giles, and P. G. Pagliuso. Physical properties and magnetic structure of the intermetallic CeCuBi_2 compound. *in preparation*.
- [31] B. Detlefs, A.H.M Z. Islam, A.I. Goldman, C. Stassis, P.C. Canfield, J. P. Hill, and D. Gibbs. *Phys. Rev. B*, 55(2):680, (1997).
- [32] S. Nandi, Y. Su, Y. Xiao, S. Price, X. F. Wang, X. H. Chen, J. Herrero-Martín, C. Mazzoli, H. C. Walker, L. Paolasini, S. Francoual, D. K. Shukla, J. Stremper, T. Chatterji, C. M. N. Kumar, R. Mittal, H. M. Rønnow, Ch. Rüegg, D. F. McMorrow, and Th. Brückel. *Phys. Rev. B*, 84:054419, (2011).
- [33] C. Giles, C. Malgrange, J. Goulon, F. de Bergevin, and C. Vettier. *Nucl. Instrum. Methods*, 349:622, (1994).

- [34] F. Hippert and E. Geissler and J. L. Hodeau and E. Lelièvre-Berna and J. R. Regnard. *Introduction to Thermoelectricity*, volume 1. Springer, (2000).
- [35] Juan Rodríguez-Carvajal et al., <http://www.ill.eu/sites/fullprof/php/tutorials.html>.
- [36] P. Carra and M. Altarelli. *Phys. Rev. Lett.*, 64(11):1286, (1990).
- [37] Y. Joly. *Phys. Rev. B*, 63(12):125120, (2001).
- [38] P. Carra, H. Koenig, B. T. Thole, and M. Altarelli. *Physica B*, 192(11):182–190, (1993).
- [39] M. van Veenendaal, J. B. Goedkoop, and B. T. Thole. *Phys. Rev. Lett.*, 78(6):182–190, (1997).
- [40] W. A. Basset. *High Press. Res.*, 29(2):163–186, (2009).
- [41] D. Haskel, Y. C. Tseng, N. M. Souza-Neto, J. C. Lang, S. Sinogeikin, Ya. Mudryk, K. A. Gschneidner Jr, and V. K. Pecharsky. *High Press. Res.*, 28(2):185, (2008).
- [42] M. Murakami, K. Hirose, S. Ono, and Y. Ohishi. *Geophys. Res. Lett.*, 30:11, (2003).
- [43] T. Onimaru, S. Tsutsui, M. Mizumaki, N. Kawamura, N. Ishimatsu, M. A. Avila, S. Yamamoto, H. Yamane, K. Suekuni, K. Umeo, T. Kume, S. Nakano, and T. Takabatake. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 83:013701, (2014).
- [44] J. R. Szczech, J. M. Higgins, and S. Jin. *J. Mater. Chem.*, 21(2):4037, (2011).
- [45] B. C. Sales and D. Mandrus and R. K. Williams. *Science*, 272:1325, (1996).
- [46] B. C. Sales, B. C. Chakoumakos, R. Jin, J. R. Thompson, and D. Mandrus. *Phys. Rev. B.*, 63:245113, (2001).
- [47] B.C. Chakoumakos, B. C. Sales, and D. Mandrus. *J. Alloys Compd.*, 322:127, (2001).
- [48] S. Paschen, W. Carrillo-Cabrera, A. Bentien, VH Tran, M. Baenitz, Y. Grin, and F. Steglich. *Phys. Rev. B*, 64(21):214404, (2001).
- [49] G. P. Meisner, G. R. Stewart, M. S. Torikachvili, and M. B. Maple. page 711. Proc. LT-17, (1984).
- [50] C. Sekine and T. Uchiumi and I. Shirovani and T. Yagi. *Phys. Rev. Lett.*, 79:3218, (1997).
- [51] G. P. Meisner and M. S. Torikachvili and K. N. Yang and M. B. Maple and R. P. Guertin. *J. Appl. Phys.*, 57:3073, (1985).
- [52] M. S. Torikachvili and C. Rossel and M. W. McElfresh and M. B. Maple and R. P. Guertin and G. P. Meisner. *J. Appl. Phys.*, 54.
- [53] G. Aeppli and Z. Fisk. *Comments Condens. Matter Phys.*, 16:155, (1992).

- [54] G.M.B. Maple, N. R. Dilley, D. A. Gajewski, E. D. Bauer, E. J. Freeman, R. Chau, D. Mandrus, and B. C. Sales. *Physica B*, 8:155, (1999).
- [55] A. Leithe-Jasper and D. Kaczorowski and P. Rogl and J. Bogner and M. Reissner and W. Steiner and G. Wiesinger and C. Godart. *Solid State Commun.*, 109:395, (1999).
- [56] D. A. Gajewski, N. R. Dilley, E. D. Bauer, E. J. Freeman, R. Chau, M. B. Maple, D. Mandrus, B. C. Sales, and A. H. Lacerda. *J. Phys.: Condens. Matter*, 10:6973, (1998).
- [57] N. Takeda and M. Ishikawa. *Physica B*, 259:92, (1999).
- [58] A. Bentien, A. E. C. Palmqvist, J. D. Bryan, S. Lattner, L. Furenlid, and B.B. Iversen. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 39:3613, (2000).
- [59] Y. Zhang, P. L. Lee, G. S. Nolas, and Angus P. Wilkinson. *J. Appl. Phys.*, 80:2931, (2002).
- [60] G.A. Slack. *CRC Handbook of Thermoelectrics*, pages 407–440, (1995).
- [61] J. L. Cohn et. al. *Phys. Rev. Lett.*, 82:779, (1999).
- [62] G. S. Nolas, T. J. R. Weakley, J. L. Cohn, and R. Sharma. *Phys. Rev. B.*, 61:3845, (2000).
- [63] G. S. Nolas and C. A. Kendziora. *Phys. Rev. B.*, 62:7157, (2000).
- [64] Y. Takasu, T. Hasegawa, N. Ogita, M. Udagawa, M. A. Avila, K. Suekuni, I. Ishii, T. Suzuki, and T. Takabatake. *Phys. Rev. B.*, 74:174303, (2006).
- [65] R. P. Hermann, V. Keppens, P. Bonville, G. S. Nolas, F. Grandjean, G. J. Long, H. M. Christen, B. C. Chakoumakos, B. C. Sales, and D. Mandrus. *Phys. Rev. Lett.*, 97:017401, (2006).
- [66] T. Onimaru, S. Yamamoto, M.A. Avila, K. Suekuni, and T. Takabatake. In *J. Phys.: Conference Series*, volume 200, page 022044, (2010).
- [67] M. H. Phan, V. Franco, A. Chaturvedi, S. Stefanoski, G. S. Nolas, and H. Srikanth. *Phys. Rev. B.*, 84:054436, (2011).
- [68] M. H. Phan, G. T. Woods, A. Chaturvedi, S. Stefanoski, G. S. Nolas, and H. Srikanth. *Appl. Phys. Lett.*, 93:252505, (2008).
- [69] S. Srinath, J. Gass, D. J. Rebar, G. T. Woods, H. Srikanth, and G. S. Nolas. *J. Appl. Phys.*, 99:08902, (2006).
- [70] P. F. S. Rosa, W. Iwamoto, L. M. Holanda, R. A. Ribeiro, P. G. Pagliuso, C. Rettori, and M. A. Avila. *Phys. Rev. B.*, 87:224414, (2013).
- [71] V. Pacheco, A. Bentien, W. Carrillo-Cabrera, S. Paschen, F. Steglich, and Yu. Grin. *Phys. Rev. B.*, 71:165205, (2005).

- [72] A. Bentien, V. Pacheco, S. Paschen, Yu. Grin, and F. Steglich. *Phys. Rev. B.*, 71:165206, (2005).
- [73] K. Suekuni, M. A. Avila, K. Umeo, H. Fukuoka, S. Yamanaka, T. Nakagawa, and T. Takabatake. *Phys. Rev. B*, 77(23):235119, (2008).
- [74] B. C. Chakoumakos, B. C. Sales, D. G. Mandrus, and G. S. Nolas. *Journal of Alloys and Compounds*, 296:80, (2000).
- [75] L. S. I. Veiga and J. R. L. Mardegan and N. Sousa-Neto and D. Haskel and C. Giles. Site-specific magnetism from Eu^{2+} states in the $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ clathrate . *in preparation*.
- [76] D. Haskel, J.C. Lang, Z. Islam, A. Cady, G. Srajer, M. Van Veenendaal, and PC Canfield. *Phys. Rev. Lett.*, 95(21):217207, (2005).
- [77] A. Cady and D. Haskel and J. C. Lang and Z. Islam and G. Srajer and A. Ankudinov and G. Subias and J. Garcia. *Phys. Rev. B*, 73:144416, (2006).
- [78] J. F. Meng, N. V. Chandra Shekar, J. V. Badding, and G. S. Nolas. *J. Appl. Phys.*, 89:1730, (2001).
- [79] T. Kume, S. Ohno, S. Sasaki, H. Shimizu, Y. Ohishi, N. L. Okamoto, K. Kishida, K. Tanaka, and H. Inui. *J. Appl. Phys.*, 107:013517, (2010).
- [80] K. Umeo, H. Yamane, M. A. Avila, T. Onimaru, and T. Takabatake. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 391:012075, (2012).
- [81] K. Funahashi, I. Yajima, T. Kume, S. Sasaki, H. Shimizu, and T. Takabatake. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 377:012038, (2012).
- [82] Z. Fisk e J. P. Remeika. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, volume 12. Elsevier Science Publishers, Amsterdam, (1989).
- [83] P. C. Canfield e Z. Fisk. *Philos. Mag. B*, 65:1117, (1992).
- [84] F. D. Murnaghan. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 30:9, (1944).
- [85] N. M. Souza-Neto, J. Zhao, E. E. Alp, G. Shen, S. V. Sinogeikin, G. Lapertot, and D. Haskel. *Phys. Rev. Lett.*, 109(2):026403, (2012).
- [86] V. V. Krishnamurthy, D. J. Keavney, D. Haskel, J. C. Lang, G. Srajer, B. C. Sales, D. G. Mandrus, and J. L. Robertson. *Phys. Rev. B*, 79:014426, (2009).
- [87] J. Dong, O. F. Sankey, G. K. Ramachandran, and P. F. McMillan. *J. Appl. Phys.*, 87:7726, (2000).
- [88] A. San-Miguel and P. Toulemonde. *High Press. Res*, 25:159, (2005).
- [89] P. Toulemonde, D. Machon, A. San Miguel, and M. Amboage. *Phys. Rev. B.*, 83:134110, (2011).

- [90] J. S. Tse and T. Iitaka and T. Kume and H. Shimizu and K. Parlinski and H. Fukuoka and S. Yamanaka. *Phys. Rev. B.*, 72:155441, (2005).
- [91] J. Tang, T. Rachi, R. Kumashiro, M. A. Avila, K. Suekuni, T. Takabatake, F. Z. Guo, K. Kobayashi, K. Akai, and K. Tanigaki. *Phys. Rev. B.*, 78:085203, (2008).
- [92] G. K. H. Madsen, K. Schwarz, P. Blaha, and D. J. Singh. *Phys. Rev. B.*, 68:125212, (2003).
- [93] J. H. Ross Jr. and Y. Li. *Nanoscale Magnetic Materials and Applications*, volume 4. Springer, Berlin, (2009).
- [94] N. P. Blake, S. Lattturner, J. D. Bryan, G. D. Stucky, and H. Metiu. *J. Chem. Phys.*, 115:8060, (2001).
- [95] N. P. Blake, L. Mollnitz, G. Kresse, and H. Metiu. *J. Chem. Phys.*, 111:3133, (1999).
- [96] J.P. Remeika, G.P. Espinosa, A.S. Cooper, H. Barz, J.M. Rowell, D.B. McWhan, J.M. Vandenberg, Z. Moncton, LD Woolf, et al. *Solid State Communications*, 34(12):923–926, (1980).
- [97] C. Israel, E. Bittar, O. Agüero, R. Urbano, C. Rettori, I. Torriani, P. G. Pagliuso, N. Moreno, J. Thompson, M. Hundley, J. Sarrao, and H. Borges. *Physica B*, 359:251–253, (2005).
- [98] H. Sato, T. Fukuhara, S. Iwakawa, Y. Aoki, I. Sakamoto, S. Takayanagi, and N. Wada. *Physica B*, 186:630–632, (1993).
- [99] S. Takayanagi, H. Sato, T. Fukuhara, and N. Wada. *Physica B*, 199:49–51, (1994).
- [100] C. Nagoshi, H. Sugawara, Y. Aoki, S. Sakai, M. Kohgi, H. S. T. Onimaru, and T. Sakakibara. *Physica B*, 136:49–51, (1986).
- [101] L. Mendonça Ferreira, E.M. Bittar, M.A. Pires, R.R. Urbano, O. Aguero, I. Torriani, C. Rettori, P.G. Pagliuso, A. Malachias, E. Granado, A. Caytuero, and E. Baggio-Saitovich. *Physica B*, 384:332–335, (2006).
- [102] C. Nagoshi, R. Yamamoto, K. Kuwahara, H. Sagayama, D. Kawana, M. Kohgi, H. Sugawara, Y. Aoki, H. Sato, T. Yokoo, and M. Arai. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 75:044710, (2006).
- [103] Y. Aoki, T. Fukuhara, H. Sugawara, and H. Sato. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 65:1005–1009, (1996).
- [104] M. A. Pires, L. M. Ferreira, J. G. S. Duque, R. R. Urbano, O. Aguero, I. Torriani, C. Rettori, E. M. Bittar, and P. G. Pagliuso. *J. Appl. Phys.*, 99:08J311, (2006).
- [105] J.L. Hodeau, M. Marezio, J.P. Remeika, and C.H. Chen. *Solid State Communications*, 42(2):97–102, (1982).

- [106] O. Agüero. *Estudo Estrutural de Sistemas Nanoestruturados, Compostos Intermetálicos e Cobaltitas*. PhD thesis, Unicamp, (2007).
- [107] E. Bittar. Estudos das propriedades magnéticas de novos compostos intermetálicos de terras raras. Master's thesis, Unicamp, (2006).
- [108] E. Beaurepaire and H. Bulou and F. Scheurer and J.-P. Kappler. *Magnetism and Synchrotron Radiation: New Trends*, volume 1. Springer, Proceedings in Physics, Berlin, (2010).
- [109] G. Balakrishnan, R. Nagarajan, S. K. Paghdar, L. C. Gupta, and R. Vijayaraghavan. *Physica B*, 165:227–228, (1990).
- [110] Muraya et al.,. *submitted to J. Phys.: Conference Series*, (2014).
- [111] P. Bordet, J. L. Hodeau, P. Wolfers, S. Miraglia, A. Benoit, M. Marezio, and J. P. Remeika. *Physica B*, B:359–361, (2005).
- [112] M. Gamza, W. Schnelle, A. Slebarski, U. Burkhardt, R. Gumeniuk, and H. Rosner. *J. Phys.: Condens. Matter*, 20(18):395208, (2008).
- [113] E. L. Thomasa, J. N. Millicana, E. K. Okudzetoa, and J. Y. Chan. *Comments Inorg. Chem.*, 27:1–39, (2006).
- [114] H. F. Liu, C. N. Kuo, C. S. Lue, K.-Z. Syu, and Y. K. Kuo. *Phys. Rev. B*, 88:115113, (2013).
- [115] T. Nasch, W. Jeitschko, and U. C. Rodewald. *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, 52:1023, (1997).
- [116] S. Jia, S.L. Bud'ko, G.D. Samolyuk, and P.C. Canfield. *Nature Physics*, 3(5):334–338, (2007).
- [117] S. Jia, N. Ni, S.L. Bud'ko, and P.C. Canfield. *Phys. Rev. B*, 80(10):104403, (2009).
- [118] M. S. Torikachvili, S. Jia, E. D. Mun, S. T. Hannahs, R. C. Black, W. K. Neils, D. Martien, S. L. Bud'ko, and P. C. Canfield. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 104:9960, (2007).
- [119] S. Jia, N. Ni, GD Samolyuk, A. Safa-Sefat, K. Dennis, H. Ko, G.J. Miller, S.L. Bud'ko, and P.C. Canfield. *Phys. Rev. B*, 77(10):104408, (2008).
- [120] T. Onimaru, K. T. Matsumoto, Y. F. Inoue, K. Umeo, Y. Saiga, Y. Matsushita, R. Tamuras, K. Nishimoto, I. Ishii, T. Suzuki, and T. Takabatake. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 70(3):033704, (2010).
- [121] M. van Veenendaal, J.B. Goedkoop, and B.T. Thole. *J. Appl. Phys. Phys. Rev. Lett.*, 78:1162, (1997).

-
- [122] O.V. Kovalev. *Representations of the Crystallographic Space Groups*. Gordon and Breach, Amsterdam, 2nd edition, (1993).
- [123] M. S. S. Brooks and B. Johansson. *Handbook of Magnetic Materials*, volume 7. Elsevier Science Publishers, Berlin, ed. k. buschow edition, (1993).
- [124] J. R. L. Mardegan, G. Fabbris, M. A. Avila, D. Haskel, and C. Giles. Magnetic properties of GdT_2Zn_{20} ($T = Fe$ and Co) series investigated by spectroscopy and x-ray diffraction. *in preparation*.