



**CNEN/SP**

**ipen** Instituto de Pesquisas  
Energéticas e Nucleares

AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE  
DE SÃO PAULO

**INTERAÇÕES HIPERFINAS NO SÍTIO DO  $^{111}\text{Cd}$  EM  
ÓXIDOS DELAFOSSITE  $\text{ABO}_2$   
(A=Ag, Cu; B=Al, Cr, Fe, In, Nd e Y)**

**ROBERTA NUNES ATTILI FRANZIN**

Tese apresentada como parte dos requisitos  
para obtenção do grau de "Doutor em  
Ciências" na Área de Tecnologia Nuclear

Orientador:  
Dr. Rajendra Narain Saxena

**SÃO PAULO**

**1996**

**Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares**  
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**Interações Hiperfinas no Sítio do  $^{111}\text{Cd}$  em  
Óxidos Delafossite  $\text{ABO}_2$   
( $\text{A}=\text{Ag}, \text{Cu}$ ;  $\text{B}=\text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{In}, \text{Nd}$  e  $\text{Y}$ )**

**Roberta Nunes Attili Franzin**

Tese apresentada como parte  
dos requisitos para obtenção do  
Grau de "Doutor em Ciências"  
na Área de Tecnologia Nuclear

**Orientador: Dr. Rajendra Narain Saxena**

**São Paulo  
1996**



## **Comissão Examinadora**

Dr. Rajendra Narain Saxena (orientador)  
Dr. Alberto R. López García  
Dra. Maristela Olzon M. Dionysio de Souza  
Dr. Said R. Rabbari  
Dr. José Mestnik Filho

***Ao Renato***

## Agradecimentos

Gostaria de agradecer a todos que tiveram alguma participação neste trabalho e também àquelas pessoas que mesmo de uma maneira indireta tenham contribuído de alguma forma para a realização do mesmo. Em particular meus sinceros agradecimentos:

**Ao Prof. Dr. Rajendra Narain Saxena** pelo grande apoio e incentivo à minha ida para a Alemanha e pela minha orientação desde a iniciação científica.

**Ao Prof. Dr. Klaus-Peter Lieb** por tornar possível a realização deste trabalho no seu grupo de pesquisa do "II. Physikalisches Institut der Universität Göttingen" (Alemanha) e pela sua orientação.

**Ao Dr. Michael Uhrmacher** pelo seu constante apoio e incentivo, pelas frutíferas discussões e boas idéias, além das implantações do  $^{111}\text{In}$ .

À FAPESP e ao CNPq pelo suporte financeiro.

**Ao Dr. Axel Bartos** pela sugestão do trabalho.

**Ao Prof. Dr. Mamoru Mekata** pela preparação da maioria das amostras e discussão de parte dos resultados.

**Ao Dr. Lüder Ziegeler** pela preparação de algumas das amostras, pela preparação do material radioativo para as implantações, pelo bom clima de trabalho no laboratório de radioquímica e pelas ótimas aulas de alemão.

**Ao Sr. Detlef Purschke** pelas implantações do  $^{111}\text{In}$ .

**Ao Prof. Dr. Klaus Winzer** por tornar possível a realização das medidas de correlação angular perturbada a baixas temperaturas ( $T_m \leq 4,2\text{K}$ ).

**Ao Dr. Olaf Schulte** pelas análises por difração de raios X.

**Ao Dr. Peter Schaaf** pelas medidas de espectroscopia Mössbauer na amostra  $\text{CuFeO}_2$  e também pela amizade.

**Ao Dr. Artur Wilson Carbonari** pela amizade e apoio, e também por tornar possível as medidas de correlação angular perturbada com a  $^{111}\text{Ag}$  no IPEN.

**Ao grupo de correlação angular perturbada** M. Uhrmacher, Th. Wenzel, D. Lupascu, M. Neubauer, S. Habenicht e A. Bartos pelo bom clima de trabalho, colaboração e discussões.

**Aos funcionários das oficinas mecânica e de eletrônica do "II. Physikalisches Institut der Universität Göttingen"** pelos serviços prestados.

**A todos os amigos do "II. Physikalisches Institut der Universität Göttingen", em especial: Alejandro Crespo-Sosa, Christof Illgner e Matthias Niederdrenk** pelo carinho, apoio e amizade.

**Aos grandes amigos argentinos, brasileiros, alemães e de diversas outras nacionalidades residentes em Göttingen, em especial: Carlos, Malena, Rita, Manuela, Manuel e Christoph Jaster** pelo carinho, amizade e incentivo nos instantes mais difíceis.

**Aos amigos do IPEN** pelo incentivo e constante apoio, mesmo à distância.

**À Marlete** que mesmo longe, estava sempre presente, apoiando-me e incentivando-me.

**À minha querida família** que incentivou muito a minha formação e também a minha ida para a Alemanha.

**Aos meus pais Waldir e Marlene** pela paciência, compreensão e incentivo sempre, pela constante presença e dedicação, e sobretudo por tudo o que consegui ser.

**E finalmente ao Renato**, a quem devo muito mais do que um muito obrigada, gostaria de poder retribuir todo o amor, paciência e constante dedicação, principalmente nos últimos três anos. Sem você eu não teria chegado aqui!!!

*Roberta*

# INTERAÇÕES HIPERFINAS NO SÍTIO DO $^{111}\text{Cd}$ EM ÓXIDOS DELAFOSSITE $\text{ABO}_2$ ( $A=\text{Ag, Cu}$ ; $B=\text{Al, Cr, Fe, In, Nd e Y}$ )

Roberta Nunes Attili Franzin

## Resumo

Delafossites cristalizam em uma estrutura hexagonal de grupo espacial  $\bar{R}3m$  ou  $P6_3/mmc$ . Os cátions trivalentes  $B$  localizam-se no centro de octaedros regulares de Oxigênio, os quais são conectados por íons monovalentes  $A$ . As interações hiperfinas de dipolo magnético e quadrupolo elétrico do núcleo de prova  $^{111}\text{In}(\text{EC})^{111}\text{Cd}$  foram medidas nos sítios substitucionais dos cátions nos Delafossites  $\text{Cu}(\text{Al, CR, Fe, Nd, Y})\text{O}_2$  e  $\text{Ag}(\text{Cr, In})\text{O}_2$  via Correlação Angular  $\gamma$ - $\gamma$  Perturbada (CAP) [1]. Os átomos de prova foram introduzidos nas amostras via implantação iônica substituindo supostamente os elementos  $B$  na estrutura cristalina. Para comprovar este fato realizamos medidas de CAP com um segundo núcleo de prova  $^{111}\text{Ag} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$  nos materiais  $\text{AgCrO}_2$ ,  $\text{AgInO}_2$  e  $\text{CuFeO}_2$ . Tal ponta de prova foi introduzida nas amostras via difusão térmica e substituí os elementos  $A$  na estrutura Delafossite.

O objetivo do presente trabalho era estudar a variação do gradiente de campo elétrico (GCE) no sítio do  $^{111}\text{Cd}$  em função do tamanho do elemento  $B$ . Para vários dos compostos a dependência do GCE na ponta de prova com a temperatura foi medida no intervalo 12 K-1073 K. Pelo menos um GCE com simetria axial foi encontrado em cada composto. Seus parâmetros hiperfinos revelaram apenas uma fraca dependência com a temperatura das medidas  $T_m$ . Os resultados experimentais foram comparados com cálculos dos GCEs usando um modelo de cargas pontuais ("Point Charge Model - PCM") e discutidos em função de uma sistemática existente para óxidos binários [2]. Também discutimos estes resultados em função de uma correlação universal de gradientes de campo elétrico para o  $^{111}\text{Cd}$  em óxidos [3,4].

Além disso, a ordem antiferromagnética nos compostos  $\text{AgCrO}_2$ ,  $\text{CuCrO}_2$ ,  $\text{CuFeO}_2$  e  $\text{CuFe}_{0,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_2$  foi estudada abaixo das respectivas temperaturas de Néel. Devida à estrutura cristalina (planos bidimensionais de íons magnéticos com uma rede triangular) estes compostos apresentam frustração de spins. Medidas de CAP foram realizadas a 4,2 K e 12 K para

$\text{CuFeO}_2$ , 1,5 K e 4,2 K para  $\text{CuFe}_{0,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_2$  e 15 K para  $\text{AgCrO}_2$  e  $\text{CuCrO}_2$ . Para  $\text{CuFeO}_2$  que apresenta duas transições antiferromagnéticas foi observado apenas um leve amortecimento das funções de correlação angular abaixo das respectivas temperaturas de Néel, que é o resultado de um GCE dominante com um fraco campo magnético ( $B_{\text{hf}} \approx 0,3(1)$  T) [5]. Por outro lado, medidas de espectroscopia Mössbauer observam a 4,2 K um campo magnético intenso de 51,7 T [6] para este material. Este resultado surpreendente é explicado pela remoção da frustração de spins para íons de Fe primeiros vizinhos, causada pela impureza não magnética  $^{111}\text{Cd}$ . Comportamento similar é observado para  $\text{AgCrO}_2$ ,  $\text{CuCrO}_2$  e  $\text{CuFe}_{0,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_2$ , muito embora campos hiperfinos magnéticos para estes materiais não tenham sido estimados.

# HYPERFINE INTERACTIONS AT $^{111}\text{Cd}$ IN DELAFOSSITE OXIDES $\text{ABO}_2$ ( $\text{A}=\text{Ag,Cu}$ ; $\text{B}=\text{Al,Cr,Fe,In,Nd}$ and $\text{Y}$ )

Roberta Nunes Attili Franzin

## Abstract

Delafossites crystallize in a hexagonal layered structure which belongs to the space group  $R\bar{3}m$  or  $P6_3/mmc$ . The trivalent B cation sites are at the center of regular oxygen octahedra, which are connected by monovalent A ions. The magnetic dipole and electric quadrupole hyperfine interactions of the  $^{111}\text{In}(\text{EC})^{111}\text{Cd}$  probe at substitutional cation sites in the Delafossites  $\text{Cu}(\text{Al, Cr, Fe, Nd, Y})\text{O}_2$  and  $\text{Ag}(\text{Cr, In})\text{O}_2$  were measured using perturbed  $\gamma$ - $\gamma$  angular correlation (PAC) [1]. The  $^{111}\text{In}$  probes were introduced into the samples via ion implantation presumably substituting the B site elements in the Delafossite structure. To prove this fact we measured the compounds  $\text{AgCrO}_2$ ,  $\text{AgInO}_2$  and  $\text{CuFeO}_2$  using PAC with a second probe  $^{111}\text{Ag}\rightarrow^{111}\text{Cd}$ . Such a impurity was introduced into the samples via thermal diffusion and it substitutes the A site element in the crystal structure.

The aim of the present work was to investigate the variation of the electric field gradient (EFG) at  $^{111}\text{Cd}$  with the size of the B element. For several of the compounds the temperature dependence of the EFG at the probe site was measured in the temperature range of 12 K-1073 K. At least one EFG with axial symmetry was found in each compound. Its hyperfine parameters revealed only a weak dependence on the measuring temperature  $T_m$ . The experimental results were compared with calculations using the Point Charge Model (PCM) and discussed in terms of an observed systematics for binary oxides found in the literature [2]. We have also discussed such results in terms of an universal correlation between ionic and local electric field gradients found for the probe  $^{111}\text{Cd}$  in oxides [3,4].

Furthermore, the antiferromagnetic ordering in the compounds  $\text{AgCrO}_2$ ,  $\text{CuCrO}_2$ ,  $\text{CuFeO}_2$  and  $\text{CuFe}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$  was studied below their respective Néel temperatures. Due to the crystal structure (planes of magnetic ions with a triangular lattice) these compounds present spin frustration. PAC-measurements were performed at 4.2 K and 12 K for  $\text{CuFeO}_2$ , 1.5 K and 4.2 K

for  $\text{CuFe}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$  and at 15 K for  $\text{AgCrO}_2$  and  $\text{CuCrO}_2$ . For  $\text{CuFeO}_2$  which presents two antiferromagnetic transitions, only a slight damping of the  $R(t)$ -functions was observed below the Néel temperatures, as a result of the combined hf-interaction of the EFG and a weak magnetic field ( $B_{\text{hf}} \approx 0.3(1)$  T) [5]. On the other hand, a strong magnetic field of 51.7 T [6] has been observed at 4.2K in the Mössbauer Spectroscopy measurements. This surprising result is explained by the disappearance of the spin frustration for the next Fe-neighbours, caused by the non-magnetic solute impurity  $^{111}\text{Cd}$ . A similar behaviour is found for  $\text{AgCrO}_2$ ,  $\text{CuCrO}_2$  and  $\text{CuFe}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$  although the magnetic hyperfine fields for these materials have not been estimated.

# Índice

<b>Introdução</b> .....	<b>1</b>
<b>1. Óxidos Delafossite</b> .....	<b>3</b>
1.1 Estrutura Cristalina.....	3
1.2 Histórico e Propriedades dos Óxidos Delafossite .....	5
<b>2. Correlação Angular <math>\gamma</math>-<math>\gamma</math> Perturbada</b> .....	<b>9</b>
2.1 Introdução.....	9
2.2 Interações Quadrupolares Estáticas.....	11
2.3 Interações Magnéticas Estáticas.....	18
<b>3. Arranjo e Procedimento Experimental</b> .....	<b>22</b>
3.1 Arranjo Experimental .....	22
3.1.1 Espectrômetro <i>slow-fast</i> .....	22
3.1.2 Espectrômetro <i>fast-fast</i> .....	24
3.1.3 Facilidades para Variação de Temperatura.....	26
3.2 Procedimentos Experimentais.....	26
3.2.1 Confeção das Amostras .....	26
3.2.2 Tratamento de Dados .....	32
3.2.3 Características e Introdução do Núcleo Radioativo $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ .....	34
3.2.4 Tratamentos Térmicos.....	34
3.2.5 Medidas de Correlação Angular $\gamma$ - $\gamma$ Perturbada .....	40
3.2.5.a Medidas de CAP com a Ponta de Prova $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ ....	40
3.2.5.b Medidas de CAP com a Ponta de Prova $^{111}\text{Ag} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ ...58	
<b>4. Resultados Experimentais</b> .....	<b>62</b>
4.1 Resultados Obtidos para as Medidas dos Gradientes de Campo Elétrico .....	62
4.1.1 Medidas efetuadas com a Ponta de Prova $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ .....	62
4.1.2 Medidas efetuadas com a Ponta de Prova $^{111}\text{Ag} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ .....	70
4.2 Resultados Obtidos para as Medidas de Interações Elétrica e Magnética Combinadas .....	71

<b>5. Discussão dos Resultados</b> .....	<b>72</b>
5.1 Interação Quadrupolar Elétrica .....	72
5.1.1 Modelo de Cargas Puntuais ( <i>PCM</i> ).....	72
5.1.2 Localização da Ponta de Prova $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ .....	75
5.1.3 Discussão dos Resultados .....	78
5.2 Interações Elétrica e Magnética Combinadas.....	86
<b>6. Conclusão</b> .....	<b>94</b>
<b>Referências Bibliográficas</b> .....	<b>97</b>

## Lista de Tabelas

Tabela 3.I:	Tratamentos térmicos adotados após a implantação iônica do $^{111}\text{In}$ para os diferentes compostos Delafossite estudados	40
Tabela 3.II:	Tratamentos térmicos adotados para a difusão da $^{111}\text{Ag}$ nos compostos Delafossite estudados	60
Tabela 4.I:	Parâmetros hiperfinos experimentais obtidos no sítio do $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ à temperatura ambiente para os compostos Delafossite estudados.	63
Tabela 4.II:	Parâmetros hiperfinos experimentais obtidos no sítio do $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ para o composto Spinel $\text{CuAl}_2\text{O}_4$	64
Tabela 4.III:	Parâmetros hiperfinos experimentais obtidos no sítio do $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ para o composto Corundum $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	67
Tabela 4.IV:	Frequências quadrupolares e parâmetros de assimetria experimentais no sítio da $^{111}\text{Ag} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ para os compostos Delafossite $\text{AgCrO}_2$ , $\text{AgInO}_2$ e $\text{CuFeO}_2$	70
Tabela 5.I:	Cálculo de parâmetros hiperfinos utilizando PCM para os sítios A e B em Delafossites e resultados experimentais para $^{111}\text{In}$ e $^{111}\text{Ag}$	74
Tabela 5.II:	Parâmetros cristalinos para os Delafossites estudados	81
Tabela 5.III:	Cálculo de $V_{zz}$ pelo PCM para os sítios A e B em Delafossites e resultados experimentais para $^{111}\text{In}$ e $^{111}\text{Ag}$	85

## Lista de Figuras

Figura 1.1:	Estrutura cristalina do óxido Delafossite	4
Figura 1.2:	Coordenação do íon $A^{+1}$ na estrutura Delafossite	4
Figura 1.3:	Poliedro de coordenação do íon Oxigênio na estrutura Delafossite	4
Figura 1.4:	Representação da estrutura do óxido Delafossite	5
Figura 1.5:	Estrutura do óxido $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$	7
Figura 2.1:	Esquema do método de correlação angular	10
Figura 2.2:	Variação dos parâmetros hiperfinos do GCE em função do parâmetro de assimetria ( $\eta$ ) e da forma da amostra para um núcleo com spin $5/2$ no estado intermediário	12
Figura 2.3:	Desdobramento do estado intermediário $I=5/2$ devido a um GCE	14
Figura 2.4:	(a) Valores das amplitudes $S_{2n}$ , e (b) valores dos coeficientes $g_{0n}$ em função do parâmetro de assimetria $\eta$	15
Figura 2.5:	Variação do parâmetro de assimetria $\eta$ em função da razão $\omega_{02}/\omega_{01}$	17
Figura 2.6:	Variação das amplitudes $S_{2n}$ com diferentes direções de GCEs em metais cúbicos distorcidos	18
Figura 2.7:	Desdobramento do estado intermediário $I=5/2$ devido a um CHM	19
Figura 3.1:	Sistema eletrônico do espectrômetro <i>slow-fast</i>	23
Figura 3.2:	Sistema eletrônico do espectrômetro <i>fast-fast</i>	25
Figura 3.3:	Espectros de difração de raios X para (a) $\text{AgCrO}_2$ , (b) $\text{CuCrO}_2$ , (c) $\text{CuYO}_2$ , (d) $\text{CuFeO}_2$ e (e) $\text{CuFe}_{0,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_2$	30-31
Figura 3.4:	Espectro de coincidência em tempo	33
Figura 3.5:	Esquema de decaimento radioativo simplificado do $^{111}\text{In}$	34

Figura 3.6:	Seqüência de medidas de CAP no sítio do $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ em $\text{CuAlO}_2$ a 295 K com diferentes tratamentos térmicos	36
Figura 3.7:	Seqüência de medidas de CAP no sítio do $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ em $\text{CuNdO}_2$ a 295 K com diferentes tratamentos térmicos	37
Figura 3.8:	Seqüência de medidas de CAP no sítio do $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ em $\text{AgCrO}_2$ a 295 K com diferentes tratamentos térmicos	38
Figura 3.9:	Seqüência de medidas de CAP no sítio do $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ em $\text{AgInO}_2$ a 295 K com diferentes tratamentos térmicos	39
Figura 3.10:	Seqüência de medidas de CAP no sítio do $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ em $\text{CuAlO}_2$ com a temperatura das medidas variando entre 12 K e 710 K	43-44
Figura 3.11:	Seqüência de medidas de CAP no sítio do $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ em $\text{CuCrO}_2$ com a temperatura das medidas variando entre 15 K e 653 K	45-46
Figura 3.12:	Seqüência de medidas de CAP no sítio do $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ em $\text{CuFeO}_2$ com a temperatura das medidas variando entre 20 K e 1073 K	47-48
Figura 3.13:	Medidas de CAP no sítio do $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ em $\text{CuFeO}_2$ feitas a 295 K e 4,2 K em um espectrômetro <i>fast-fast</i> , e a 295 K e 12 K em um espectrômetro <i>slow-fast</i>	49
Figura 3.14:	Seqüência de medidas de CAP no sítio do $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ em $\text{CuYO}_2$ com a temperatura das medidas variando entre 14 K e 780 K	50-51
Figura 3.15:	Seqüência de medidas de CAP no sítio do $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ em $\text{CuFe}_{0,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_2$ com a temperatura das medidas variando entre 15 K e 295 K	52
Figura 3.16:	Seqüência de medidas de CAP no sítio do $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ em $\text{CuFe}_{0,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_2$ a 1,5 K, 4,2 K e 295 K	53

Figura 3.17:	Seqüência de medidas de CAP no sítio do $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ em $\text{AgCrO}_2$ com a temperatura das medidas variando entre 15 K e 853 K	54-55
Figura 3.18:	Seqüência de medidas de CAP no sítio do $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ em $\text{AgInO}_2$ com a temperatura das medidas variando entre 20 K e 295 K	56
Figura 3.19:	Medidas de CAP no sítio do $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ em $\text{AgInO}_2$ a 295 K e 476 K	57
Figura 3.20:	Medidas de CAP no sítio do $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ em $\text{AgInO}_2$ a 295 K com o cristal posicionado perpendicularmente e paralelamente ao plano dos detetores	57
Figura 3.21:	Esquema de decaimento radioativo simplificado da $^{111}\text{Ag}$	59
Figura 3.22:	Medidas de CAP no sítio da $^{111}\text{Ag} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ em (a) $\text{AgCrO}_2$ , (b) $\text{AgInO}_2$ e (c) $\text{CuFeO}_2$ realizadas a 295 K	61
Figura 4.1:	Seqüência de medidas de CAP no sítio do $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ no composto Spinel $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ com diferentes tratamentos térmicos e com a temperatura das medidas variando entre 295 K e 963 K	65-66
Figura 4.2:	Evolução das frequências quadrupolares experimentais com a temperatura das medidas para (a) $\text{CuAlO}_2$ , (b) $\text{CuCrO}_2$ , (c) $\text{CuFeO}_2$ , (d) $\text{CuYO}_2$ e (e) $\text{AgCrO}_2$ (os números referem-se às frações $f_i$ listadas na tabela 4.I)	69
Figura 4.3:	Medidas de CAP no sítio do $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ em $\text{CuFeO}_2$ a 295 K com a amostra posicionada perpendicularmente e paralelamente ao plano dos detetores	70
Figura 4.4:	Simulações de interações elétrica e magnética combinadas para $\text{CuFeO}_2$	71
Figura 5.1:	Espectro Mössbauer para $\text{CuFeO}_2$ a 295 K	77
Figura 5.2:	Fator $\beta$ versus a distância (Cátion-O) em óxidos (a) materias binários compilados na referência 2, (b) Delafossites (sítio B)	80

Figura 5.3:	Curvas de correlação universal de GCEs em óxidos (a) materiais binários compilados nas referências 3 e 4, (b) materiais binários e Delafossites	83
Figura 5.4:	Cela unitária magnética do MnO	88
Figura 5.5:	Direções de spins em um óxido cúbico antiferromagnético: somente os seis vizinhos mais próximos contribuem para o CHM no sítio da ponta de prova (círculo pontilhado central)	88
Figura 5.6:	Estrutura magnética de $\text{CuFeO}_2$ (a) abaixo de $T_{N2}=11$ K e (b) entre $T_{N1}=16$ K e $T_{N2}=11$ K (o representa os sítios paramagnéticos)	89
Figura 5.7:	(a) Frustração de spins na rede triangular e (b) sua remoção pela impureza $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$	92

# Introdução

Durante os últimos anos um grande número de diferentes óxidos têm sido estudados via *Correlação Angular  $\gamma$ - $\gamma$  Perturbada Diferencial em Tempo (CAP)*, a qual é uma técnica nuclear baseada na detecção de uma cascata gama proveniente de uma ponta de prova radioativa que é inserida no material que se deseja estudar. Comportamentos sistemáticos de Gradientes de Campo Elétrico (GCEs) e/ou Campos Hiperfinos Magnéticos (CHMs) nos sítios da ponta de prova têm sido obtidos. Os dados disponíveis na literatura para GCEs no sítio do  $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$  em diferentes compostos das classes de óxidos Bixbyite, Rutile, Corundum, Cuprite, Tenorite e Spinel foram compilados [2] resultando em uma sistemática mais ampla cuja discussão é baseada na comparação dos parâmetros hiperfinos obtidos experimentalmente com aqueles calculados através de um modelo de cargas pontuais (*Point Charge Model - PCM*). Nesses compostos, a ponta de prova radioativa substitui cátions que são primeiros vizinhos de íons de Oxigênio, de maneira que o GCE é influenciado pelo raio iônico do cátion que a ponta de prova substitui, parâmetro de rede do material ou a distância entre cátion e Oxigênio ( $d_{\text{Cátion-Oxigênio}}$ ). Com o intuito de elucidar a sistemática obtida a partir da compilação referida acima, a família de óxidos Delafossite foi investigada utilizando a ponta de prova  $^{111}\text{In(EC)}^{111}\text{Cd}$ . Além disso os resultados experimentais são também discutidos em função de uma correlação universal de GCEs no  $^{111}\text{Cd}$  para óxidos encontrada na literatura [3,4].

Alguns dos materiais estudados ( $\text{AgCrO}_2$ ,  $\text{CuCrO}_2$  e  $\text{CuFeO}_2$ ) apresentam um interessante comportamento magnético o qual nunca foi estudado via correlação angular. Devido à própria estrutura cristalina desta classe de óxidos, os compostos que tem Cr ou Fe na sua composição química são antiferromagnetos que apresentam frustração de spins. Tal fenômeno é bastante interessante e a técnica aqui utilizada apresenta grande potencial para a sua investigação.

A maior parte do trabalho experimental foi desenvolvido na Universidade de Göttingen (Alemanha), com colaboração da Universidade de Fukui (Japão). No próprio IPEN foram realizadas algumas medidas de CAP com a ponta de prova  $^{111}\text{Ag} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ .

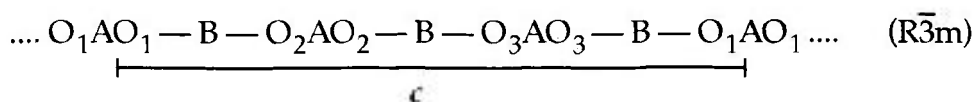
A tese está dividida em 6 capítulos onde se encontram detalhes da técnica utilizada e dos materiais estudados, procedimento experimental, apresentação e interpretação dos resultados, discussão e conclusão do trabalho. As equações apresentadas no texto seguem ordem por capítulo, seção e citação; e as figuras e tabelas seguem ordem por capítulo e citação.

# Capítulo 1

## Óxidos Delafossite

### 1.1. Estrutura Cristalina

Óxidos ternários com fórmula química  $A^{+1}B^{+3}O_2$  ( $A=Ag, Cu, Pd$  e  $Pt$ ;  $B=Al, Cr, Fe, Y, Nd$ , etc.) cristalizam na estrutura Delafossite cujo nome deriva do mineral Delafossite  $CuFeO_2$  [7]. A estrutura consiste de camadas hexagonais formada pelos íons  $A(Cu)$ ,  $B(Fe)$  e  $O$  com seqüência de empilhamento compacto como indicado na figura 1.1 [6]. Nesta estrutura os íons monovalentes ( $A^{+1}$ ) são coordenados por dois íons  $O^{2-}$  em um arranjo linear  $O-Cu-O$  paralelo ao eixo  $c$  da estrutura hexagonal (figura 1.2). Os íons  $B^{+3}$  são coordenados por seis  $O^{2-}$  em um arranjo octaédrico, e cada Oxigênio está circundado por um tetraedro formado por três íons  $B^{+3}$  e um  $A^{+1}$  (figura 1.3) [8]. Portanto, para os compostos com estrutura Delafossite  $ABO_2$  os números de coordenação são 2:6:4. A estrutura é altamente anisotrópica, podendo ser considerada como uma seqüência de camadas de íons monovalentes alternando-se com camadas de composição  $BO_2$  perpendiculares ao eixo  $c$  (figura 1.4) [8]. Os octaedros são unidos por suas bordas formando as camadas  $BO_2$ , cuja espessura corresponde à altura do octaedro. A estrutura (no caso da maioria dos compostos) pertence ao grupo espacial  $R\bar{3}m$  com parâmetros de rede  $a = 2,8-3,8 \text{ \AA}$  e  $c = 17-19 \text{ \AA}$ , mas alguns materiais são encontrados com grupo espacial  $P6_3/mmc$  e parâmetros de rede  $a = 2,8-3,6 \text{ \AA}$  e  $c = 11-13 \text{ \AA}$ . Esta estrutura é uma variante da fase R. A diferença entre ambos os grupos espaciais está no número de camadas de íons que são empilhados compactamente nas respectivas estruturas resultando, portanto, numa diferença no parâmetro de rede  $c$ . Para a fase R a seqüência de empilhamento é dada por:



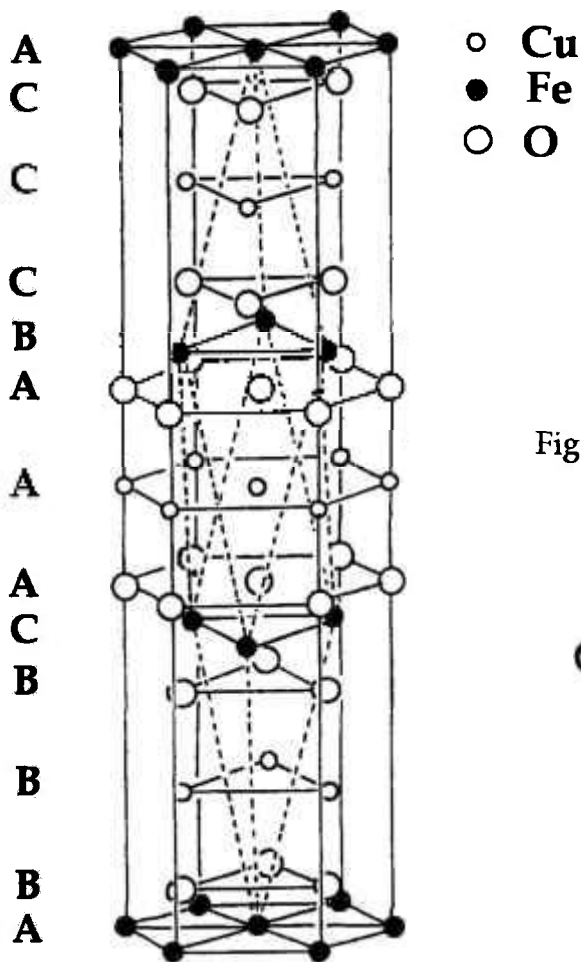


Figura 1.1: Estrutura cristalina do óxido Delafossite

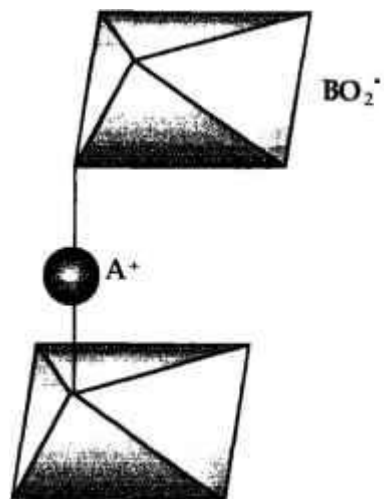


Figura 1.2: Coordenação do íon  $A^{+1}$  na estrutura Delafossite

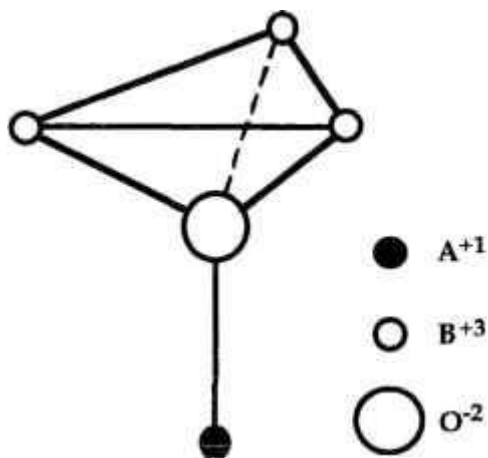
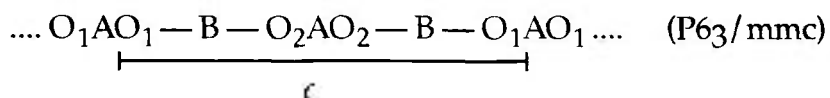


Figura 1.3: Poliedro de coordenação do íon Oxigênio na estrutura Delafossite

onde  $O_1$ ,  $O_2$  e  $O_3$  são os três tipos de planos de Oxigênio possíveis. Para o grupo espacial  $P6_3/mmc$  a seqüência de empilhamento é dada por:



Além da representação hexagonal, estes óxidos também podem ser descritos por uma rede romboédrica com a cela unitária contendo um  $ABO_2$  com A na posição  $(0,0,0)$ , B em  $(1/2, 1/2, 1/2)$  e O em  $\pm (x,x,x)$ , sendo  $x$  as coordenadas da posição do Oxigênio característica de cada composto.

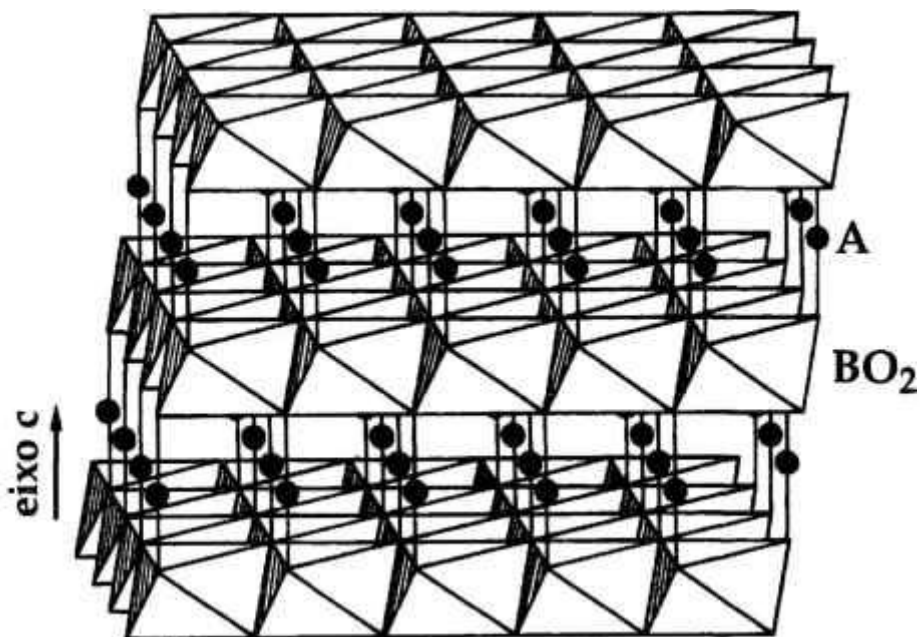


Figura 1.4: Representação da estrutura do óxido Delafossite

## 1.2. Histórico e Propriedades dos Óxidos Delafossite

Os Delafossites exibem algumas propriedades físicas interessantes, tanto do ponto de vista elétrico quanto do magnético, e eles têm sido estudados intensivamente desde a década de 70.

Esta família de óxidos foi investigada inicialmente nos anos 30 e 40 por Soller e Thompson [9] que determinaram a estrutura cristalina do material  $\text{CuFeO}_2$  produzido artificialmente, e em seguida por Pabst [7] que descobriu na natureza o mineral  $\text{CuFeO}_2$ . Na década de 70 Shannon et al. [10] sinterizaram vários óxidos da família Delafossite, bem como os caracterizaram via difração de raios X. Além disso eles estudaram a estrutura cristalina e propriedades de transporte de alguns materiais óxidos formados por metais nobres como  $\text{PtCoO}_2$ ,  $\text{PdCoO}_2$ ,  $\text{CuFeO}_2$ ,  $\text{AgFeO}_2$ , etc. [11,12]. Segundo esses autores a estrutura Delafossite é mais frequentemente encontrada quando o sítio A é  $\text{H}^+$  ( $\text{HCrO}_2$ ),  $\text{Cu}^+$  ( $\text{CuFeO}_2$ ) ou  $\text{Ag}^+$  ( $\text{AgFeO}_2$ ). Para estes íons a coordenação dupla de ânions era bem conhecida. Entretanto esta mesma coordenação para Paládio e Platina não era usual e a ocorrência desses elementos em composições com estrutura Delafossite não era esperada, uma vez que coordenação linear dupla nunca

havia sido observada para esses elementos. Dos estudos de propriedades de transporte eles concluíram que para compostos baseados no Paládio e Platina a condutividade elétrica era muito anisotrópica e alta ( $\sim 10^6 \text{ ohm}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) quando medida no plano *ab* do cristal e tal condutividade era muito incomum em óxidos. Tais materiais tinham comportamento metálico enquanto os Delafossites baseados na Prata e Cobre exibiam comportamento semiconductor com condutividade elétrica variando entre  $10^{-7}$  e  $10^1 \text{ ohm}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ . Eles explicaram esses resultados através de um modelo qualitativo baseado na química do material com estrutura Delafossite. Em continuação ao trabalho de Shannon, na década de 80, Benko e Koffyberg estudaram intensivamente alguns semicondutores como  $\text{CuFeO}_2$ ,  $\text{CuAlO}_2$ ,  $\text{CuYO}_2$ ,  $\text{CuCrO}_2$ , etc. para determinar suas características opto-eletrônicas e elétricas [13,14,15,16,17]. Segundo esses autores os compostos  $\text{Cu}^{+1}\text{B}^{+3}\text{O}_2$  são materiais com grande potencial para o uso em células solares.

A década de 90 está mais voltada para a exploração das propriedades magnéticas dos compostos Delafossite que possuem elementos com momento magnético como Fe ou Cr no sítio B da estrutura cristalina. Materiais como  $\text{CuFeO}_2$ ,  $\text{CuCrO}_2$  e  $\text{AgCrO}_2$  apresentam frustração de spins e nesses últimos anos tal fenômeno em redes triangulares antiferromagnéticas tem sido bastante estudado tanto do ponto de vista teórico como experimental. Neste caso chamamos de frustração de spin a impossibilidade dos spins em satisfazer todos os acoplamentos antiferromagnéticos na rede triangular. Compostos do tipo  $\text{ABO}_2$  com estrutura  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  (figura 1.5) [6] ou com estrutura Delafossite são candidatos promissores ao modelo de antiferromagnetos com redes triangulares ideais. Como visto nas figuras 1.1 e 1.5 as redes triangulares dos íons magnéticos  $\text{B}^{+3}$  são bem separadas por duas camadas de íons  $\text{O}^{-2}$  e uma camada de íons  $\text{A}^{+1}$  nestas estruturas. Além disso os íons  $\text{B}^{+3}$  formam uma rede romboédrica onde os spins em diferentes planos são frustrados. Conseqüentemente de considerações geométricas os momentos magnéticos nestes compostos são esperados como sendo altamente frustrados, tanto na mesma camada como entre camadas vizinhas. A estrutura do tipo  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  ocorre para compostos onde os íons  $\text{A}^{+}$  são metais alcalinos, enquanto que para Delafossites os íons monovalentes são  $\text{H}^{+}$ ,  $\text{Pt}^{+}$ ,  $\text{Pd}^{+}$  ou metais do grupo 1B da tabela periódica.

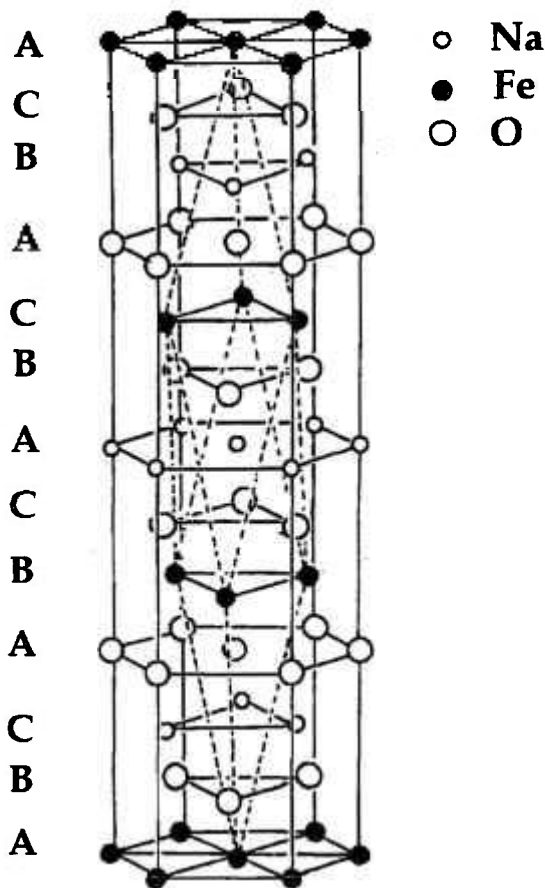


Figura 1.5: Estrutura do óxido  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>

A espectroscopia Mössbauer foi usada na investigação de CuFeO<sub>2</sub> por Apostolov em 1966 [18] e Muir et al. em 1967 [19], e mais tarde (1986) este material assim como outros compostos Delafossite foram estudados por Doumerc et al. [20]. Até então, com exceção desses autores, pouquíssima atenção havia sido dada às propriedades magnéticas dos compostos Delafossites, especialmente considerando a dependência do comportamento magnético e anisotropia da estrutura. Além disso algumas discrepâncias apareceram nos resultados obtidos por estes autores. Apostolov, quem estudou CuFeO<sub>2</sub> pela primeira vez via espectroscopia Mössbauer e difração de nêutrons, propôs uma estrutura magnética como sendo antiferromagnética e não colinear, com cela unitária magnética romboédrica a 4,2 K e temperatura de Néel em 25 K. Muir concluiu que a transição magnética ocorre a 19 K para uma fase antiferromagnética com uma estrutura formada pelo empilhamento de planos triangulares ferromagnéticos com spins colineares ao longo do eixo *c*. Já Doumerc et al. acharam  $T_N = 13$  K e sugeriram que os spins se arranjam antiferromagneticamente ao longo do plano *c*. Recentemente Mekata et al. [6] descobriram duas transições magnéticas sucessivas a  $T_{N1} = 16$  K e  $T_{N2} = 11$  K a

partir de medidas de difração de nêutrons [21,22]. A cela unitária magnética hexagonal pode ser reduzida a uma cela ortorrômbica abaixo de  $T_{N2}$ , enquanto que na fase de temperatura intermediária a cela unitária é monoclinica, mas a difração de nêutrons falha em discriminar a configuração dos momentos na estrutura. O modelo com configuração de momentos colineares ao longo do eixo  $c$  dá um melhor ajuste aos resultados experimentais. Além do estudo de  $\text{CuFeO}_2$  estes autores têm se dedicado à pesquisa de  $\text{AgCrO}_2$  [23], além de outras famílias de compostos que também apresentam frustração de spins [24,25]. O Delafossite  $\text{CuCrO}_2$  tem sido investigado por Kadowaki e colaboradores [26]. Para  $\text{AgCrO}_2$  e  $\text{CuCrO}_2$ , entretanto, não encontramos medidas de espectroscopia Mössbauer na literatura. Basicamente encontram-se medidas de difração de nêutrons e susceptibilidade magnética, bem como toda uma discussão sobre as estruturas magnéticas desses materiais que parecem ser diferentes daquela encontrada para  $\text{CuFeO}_2$ . Todavia os dados disponíveis na literatura não são conclusivos.

# Capítulo 2

## Correlação Angular $\gamma$ - $\gamma$ Perturbada

### 2.1. Introdução

A correlação angular  $\gamma$ - $\gamma$  perturbada diferencial em tempo (CAP) é um dos métodos de espectroscopia nuclear usado para o estudo de interações hiperfinas que tem sido bastante utilizado para investigação em física do estado sólido nos últimos anos. Com o intuito de caracterizar materiais em uma escala microscópica, a técnica de correlação angular mede seus campos internos com a ajuda de pontas de prova radioativas. Em geral, a radiação emitida por uma amostra radioativa tem distribuição isotrópica porque os spins de todos os núcleos emissores estão orientados ao acaso. Um padrão de radiação anisotrópico só pode ser observado a partir de um conjunto de núcleos que não estão orientados aleatoriamente no espaço. No caso da correlação angular, um alinhamento de spins pode ser obtido através da seleção de núcleos cujos spins apontam em uma direção preferencial. Em uma emissão sucessiva de dois raios gama, a direção do primeiro  $\gamma$  da cascata determina uma direção preferencial de spins e seleciona, portanto, um conjunto de spins nucleares de maneira que a segunda radiação da cascata mostra um padrão de radiação com correlação angular em relação a direção do primeiro raio gama, que pode ser anisotrópico. Interações entre os momentos nucleares do estado intermediário da cascata gama com campos magnéticos e/ou gradientes de campo elétrico externos resultam em uma precessão dos spins nucleares da ponta de prova, cuja frequência de precessão é proporcional ao(s) campo(s) no sítio da ponta de prova. A precessão dos spins devido às interações hiperfinas entre os momentos nucleares (dipolo magnético e/ou quadrupolo elétrico) da ponta de prova com campos extranucleares perturba a correlação angular normal caracterizando o sítio da ponta de prova no material. As informações obtidas

aqui são microscópicas e locais em sua natureza. A figura 2.1 mostra o esquema do método de correlação angular.

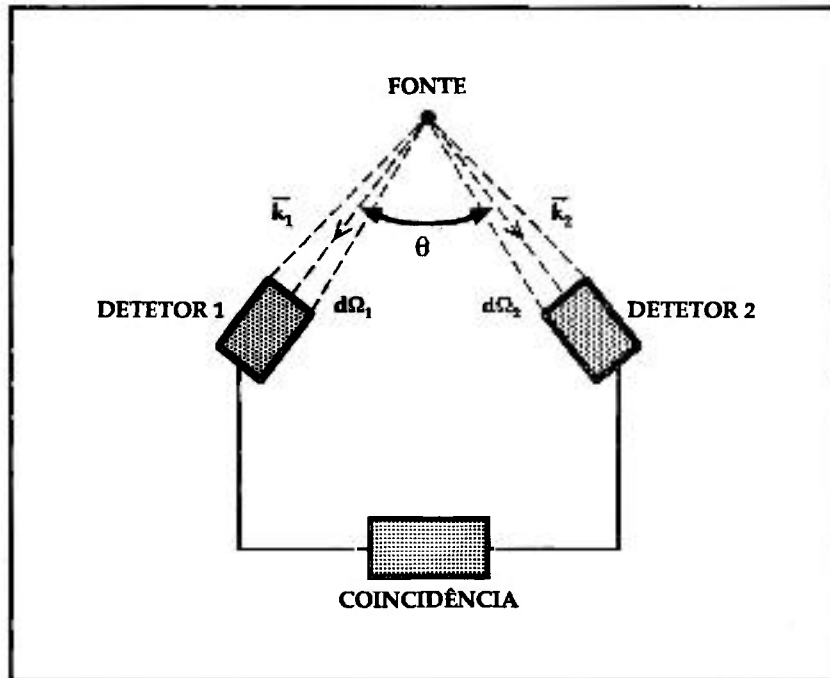


Figura 2.1: Esquema do método de correlação angular

O primeiro gama da cascata ( $\gamma_1$ ) é detetado em uma direção  $\vec{k}_1$ , enquanto o segundo gama ( $\gamma_2$ ) é detetado na direção  $\vec{k}_2$ , sendo  $\theta$  o ângulo formado entre os detectores. O  $\gamma_1$  popula um dado nível intermediário da ponta de prova, que é caracterizado por seu momento de quadrupolo elétrico  $Q$ , momento de dipolo magnético  $\mu$  e sua vida média  $\tau$ . Se a vida média desse estado intermediário é pequena ( $\sim 10^{-12}$  segundos), o tempo de interação entre o estado intermediário excitado da ponta de prova com sua vizinhança é pequeno e a direção dos spins não se altera sob a ação de campos extranucleares. Neste caso a função correlação angular observada é não perturbada e dada por:

$$W(\theta, 0) = \sum_k A_{kk} P_{kk}(\cos\theta) \quad (2.1.1)$$

$A_{kk}$  são coeficientes de correlação angular e  $P_k(\cos\theta)$  polinômios de Legendre de ordem  $k$ .

Para núcleos cujas vidas médias dos estados intermediários são maiores que  $10^{-9}$ s, as interações entre os momentos nucleares e campos extranucleares

causam uma modulação na função correlação angular, que passa a ser perturbada e é representada por:

$$W(\theta, t) = \sum_k G_{kk}(t) A_{kk} P_k(\cos \theta) \quad (2.1.2)$$

sendo  $G_{kk}(t)$  a função perturbação que traz toda a informação a respeito do sítio da ponta de prova. A forma de  $G_{kk}(t)$  depende do tipo da interação, que pode ser elétrica ou magnética e da forma da amostra (poli- ou monocristalina). Além disso as interações podem ser dinâmicas (dependentes do tempo) ou estáticas. No nosso caso elas são apenas estáticas, portanto descreveremos apenas as interações elétricas e magnéticas estáticas.

## 2.2. Interações Quadrupolares Estáticas

Aqui consideramos o gradiente de campo elétrico (GCE) medido via sua interação com o momento de quadrupolo  $Q$  do nível intermediário do núcleo de prova. Os parâmetros hiperfinos são usados para coletar informação a respeito da distribuição de carga ao redor do núcleo. O GCE é definido como a segunda derivada do potencial elétrico  $V(r)$  e é, portanto, um tensor simétrico de ordem dois, cujas nove componentes podem ser reduzidas aos três elementos diagonais  $V_{xx}$ ,  $V_{yy}$  e  $V_{zz}$  com a convenção  $|V_{zz}| \geq |V_{xx}| \geq |V_{yy}|$ . Usando a equação de Laplace  $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$ , o tensor diagonalizado é completamente descrito por dois parâmetros:  $V_{zz}$  que é a componente principal com maior autovalor e  $\eta$  o parâmetro de assimetria definido por:

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (0 \leq \eta \leq 1) \quad (2.2.1)$$

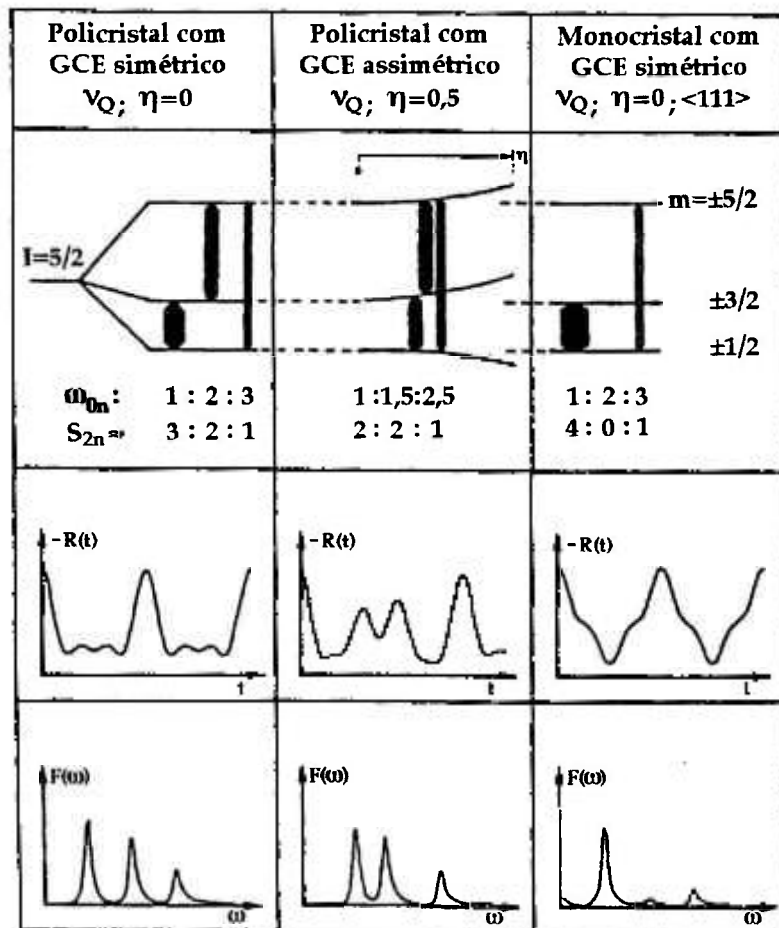
que expressa o desvio do tensor do caso de simetria axial ( $V_{xx} = V_{yy}$ ).

A Hamiltoniana que descreve a interação entre o tensor gradiente de campo elétrico e o momento de quadrupolo  $Q$  é dada por [27]:

$$H = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[ 3I_z^2 - I(I+1) + \frac{\eta}{2} (I_+^2 + I_-^2) \right] \quad (2.2.2)$$

onde  $I_z$ ,  $I_+$  e  $I_-$  são os operadores momento angular.

A orientação do campo e sua simetria são parâmetros importantes que determinam a forma final do fator de perturbação  $G_{kk}(t)$ . Portanto, a nossa discussão deve diferenciar entre amostras policristalinas (orientação do campo é aleatória) e monocristais (direção do campo é preferencial). A figura 2.2 ilustra diferentes condições da interação hiperfina no caso de um núcleo cujo spin do estado intermediário é  $5/2$  para amostras poli- e monocristalinas. Nesta figura  $F(\omega)$  é a transformada de Fourier da função  $R(t) \approx A_{22}G_{22}(t)$ . A equação (2.2.2) torna-se mais simples no caso de  $\eta=0$ . Os casos para  $\eta=0$  e  $\eta>0$  serão, então, descritos separadamente.



(a)

(b)

(c)

Figura 2.2: Variação dos parâmetros hiperfinos do GCE em função do parâmetro de assimetria ( $\eta$ ) e da forma da amostra para um núcleo com spin  $5/2$  no estado intermediário

- Amostras policristalinas e  $\eta=0$

Para gradientes de campo elétrico axialmente simétricos, a Hamiltoniana (2.2.2) contém somente elementos diagonais e as energias são dadas por:

$$E_m = \frac{3m^2 - I(I+1)}{4I(2I-1)} eQV_{zz} \quad (2.2.3)$$

onde os números quânticos  $m$  são os autovalores do operador  $I_z$  em (2.2.2).

A degenerescência na energia dos estados  $m$  implica na não equidistância na diferença de energia  $\Delta E$  (figura 2.3), o que significa que o desdobramento da energia depende do valor do spin  $I$  do estado intermediário. As diferenças de energia são:

$$\Delta E = E_m - E_{m'} = \frac{3eQV_{zz}}{4I(2I-1)} |m^2 - m'^2| \quad (2.2.4)$$

$\omega_0$  é a velocidade angular correspondente à menor frequência de precessão de spin observável e é dada por:

$$\omega_0 = \frac{3eQV_{zz}}{4I(2I-1)\hbar} \quad \text{para } I \text{ inteiro} \quad (2.2.5)$$

e

$$\omega_0 = \frac{6eQV_{zz}}{4I(2I-1)\hbar} \quad \text{para } I \text{ semi-inteiro} \quad (2.2.6)$$

e as outras velocidades angulares observáveis são múltiplos inteiros de  $\omega_0$ , sendo a velocidade angular quadrupolar dada por:

$$\omega_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)\hbar} \quad (2.2.7)$$

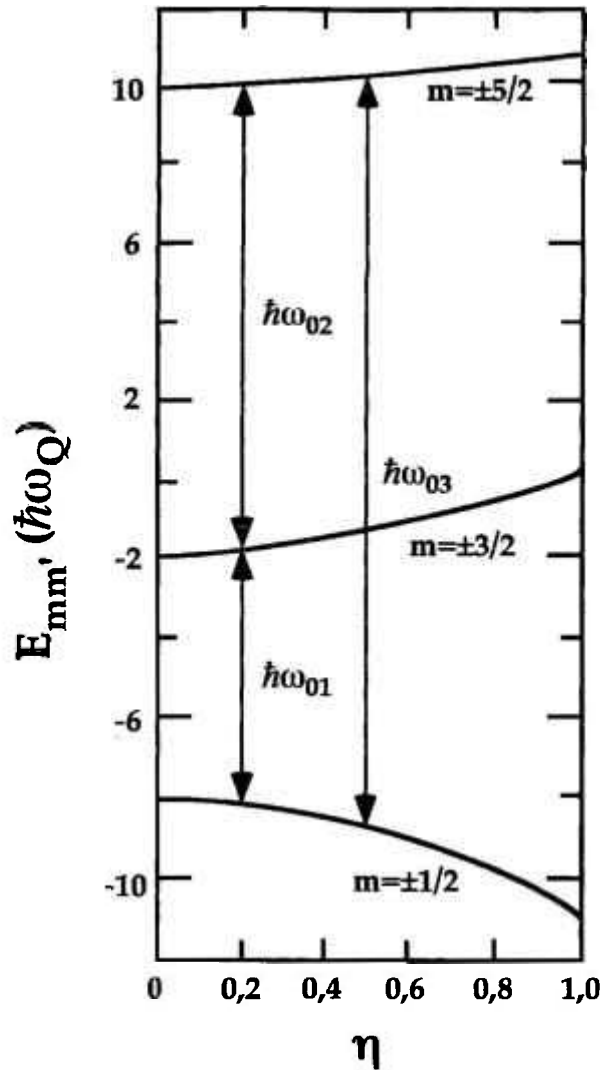


Figura 2.3: Desdobramento do estado intermediário  $I=5/2$  devido a um GCE

Neste caso o fator de perturbação  $G_{kk}(t)$  é dado por:

$$G_{kk}(t) = \sum_{n=0}^{n_{\text{máx}}} S_{kn} \cos(\omega_{0n}t) \quad (2.2.8)$$

Para núcleos com spin  $5/2$  para o nível intermediário e  $k_{\text{máx}}=2$ , observamos que três frequências ocorrem:  $\omega_{01}=\omega_0$ ,  $\omega_{02}=2\omega_0$  e  $\omega_{03}=3\omega_0$ , sendo que  $\omega_{03}=\omega_{01}+\omega_{02}$ . Neste caso as frequências de interação são harmônicas. Assim,  $G_{kk}(t)$  torna-se:

$$G_{22}(t) = S_{20} + S_{21} \cos \omega_{01}t + S_{22} \cos \omega_{02}t + S_{23} \cos \omega_{03}t \quad (2.2.9)$$

onde os coeficientes  $S_{2n}$  são as amplitudes das freqüências de transição, que dependem principalmente do spin do estado intermediário I e são normalizados a 1. Esses valores são tabelados e são funções de  $\eta$  (figura 2.4(a)) [28]. A figura 2.2(a) mostra o espectro em tempo  $-R(t)$  típico para o caso de amostra policristalina e  $\eta=0$  com sua transformada de Fourier e o desdobramento hiperfino característico do estado intermediário da ponta de prova. Devemos salientar que  $\omega_{0n}=g_{0n}(\eta)\nu_Q$ , sendo  $\nu_Q$  a freqüência quadrupolar definida pelo produto independente do spin dado por:

$$\nu_Q = \frac{eQV_{zz}}{h}, \quad (2.2.10)$$

e  $g_{0n}(\eta)$  são coeficientes que descrevem o desdobramento hiperfino do nível intermediário utilizado sob influência de um gradiente de campo elétrico e que são funções de  $\eta$  (figura 2.4(b)) [28].

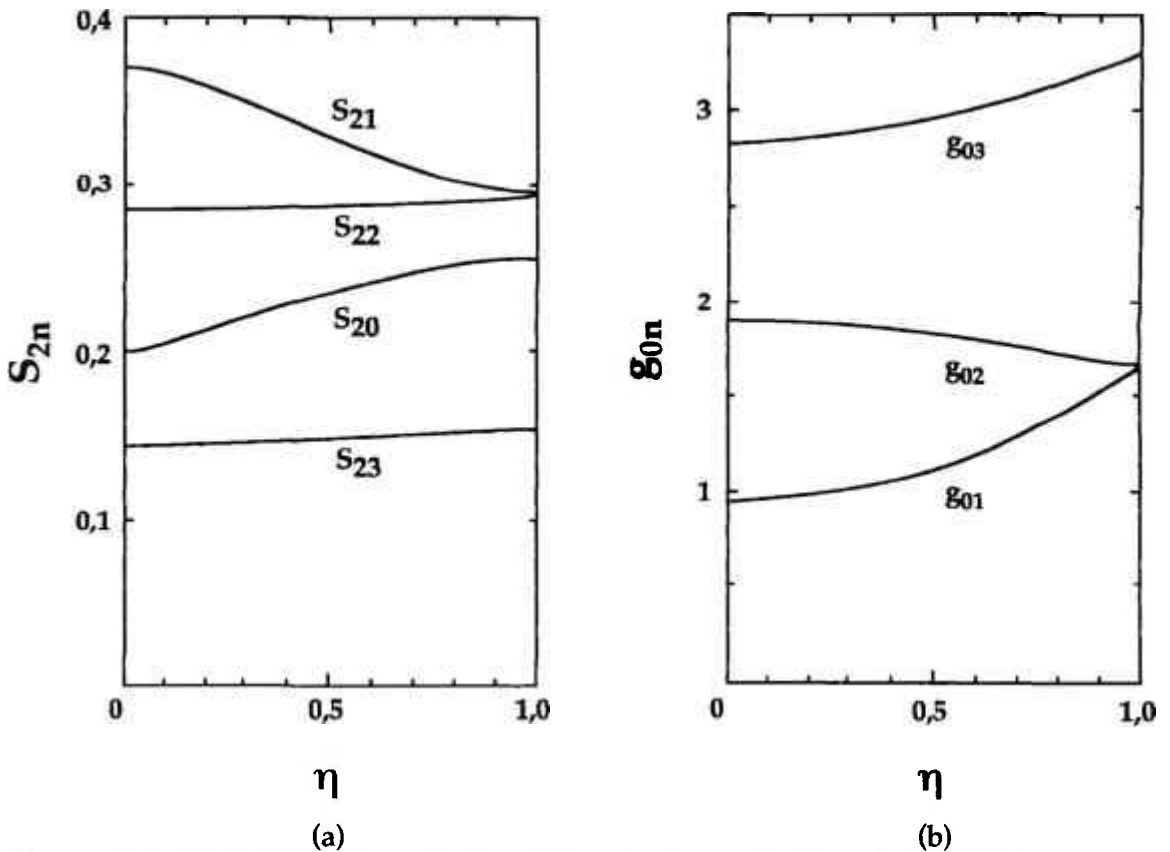


Figura 2.4: (a) Valores das amplitudes  $S_{2n}$ , e (b) valores dos coeficientes  $g_{0n}$  em função do parâmetro de assimetria  $\eta$

- **Amostra policristalina e  $\eta > 0$**

No caso de gradiente de campo elétrico não axial ( $\eta > 0$ ), a Hamiltoniana (2.2.2) deve ser diagonalizada para cada valor de  $\eta$ ; conseqüentemente as freqüências de transição  $\omega_{0n}$  e suas amplitudes  $S_{kn}$  mudam com  $\eta$ . A figura 2.2(b) mostra essa variação para um núcleo cujo spin do estado intermediário é 5/2.

Enquanto as amplitudes mostram uma fraca dependência com  $\eta$ , os valores absolutos para cada  $\omega_{0n}$  e especialmente suas razões variam drasticamente. Para  $\eta=1$  e  $I=5/2$  a freqüência  $\omega_{01}$  aumenta por um fator 1,76,  $\omega_{02}$  torna-se igual a  $\omega_{01}$  e devido a  $\omega_{01} + \omega_{02} = \omega_{03}$ , temos que  $\omega_{03} = 2\omega_{01}$ . Quando  $\eta > 0$  este fator é determinado pelo cálculo da razão  $\omega_{02}/\omega_{01}$  que é função de um valor correspondente de  $\eta$ . Esses dados são encontrados em tabelas que contém informações equivalentes à figura 2.5. Uma vez que conhecemos o valor de  $\eta$  podemos, então, calcular  $\nu_Q$  através de uma das diferenças de energia  $\Delta E_{mm'}$ . Nos casos de  $\eta=0$  e  $\eta=1$  as funções de perturbação são periódicas pois  $\omega_{02} = 2\omega_{01}$  e  $\omega_{02} = \omega_{01}$  respectivamente. Entretanto nos casos de valores intermediários de  $\eta$  as funções são não periódicas porque  $\omega_{02}$  não é um múltiplo inteiro de  $\omega_{01}$ , como pode ser observado para  $\eta=0,5$  na figura 2.2(b).

- **Amostra monocristalina e  $\eta=0$**

Para medidas em monocristais a aproximação é similar àquela usada para amostras policristalinas. A maior diferença está nos coeficientes  $S_{2n}$  na equação (2.2.9), que dependem da orientação do cristal em relação à direção dos eixos dos detetores e do parâmetro  $\eta$ , mas não das freqüências  $\omega_{0n}$ . A figura 2.2(c) mostra a interação hiperfina observada em um monocristal para  $\eta=0$ . As amplitudes são drasticamente alteradas de maneira que neste exemplo somente  $\omega_{01}$  e  $\omega_{03}$  são visíveis no espectro de tempo e na respectiva transformada de Fourier. Quando os eixos principais do GCE são paralelos aos eixos cristalográficos, valores apropriados para os coeficientes  $S_{2n}$  podem ser calculados usando os métodos que Wegner [29] e Butz [30] descrevem. Mas quando a orientação dos eixos principais não é conhecida o procedimento

envolve achar conjuntos de coeficientes  $S_{2n}$  que dão os melhores ajustes às funções de perturbação medidas. Usando monocristais a orientação do tensor gradiente de campo elétrico com respeito à rede cristalina pode, então, ser determinada através das amplitudes  $S_{2n}$ , veja por exemplo a figura 2.6 [27].

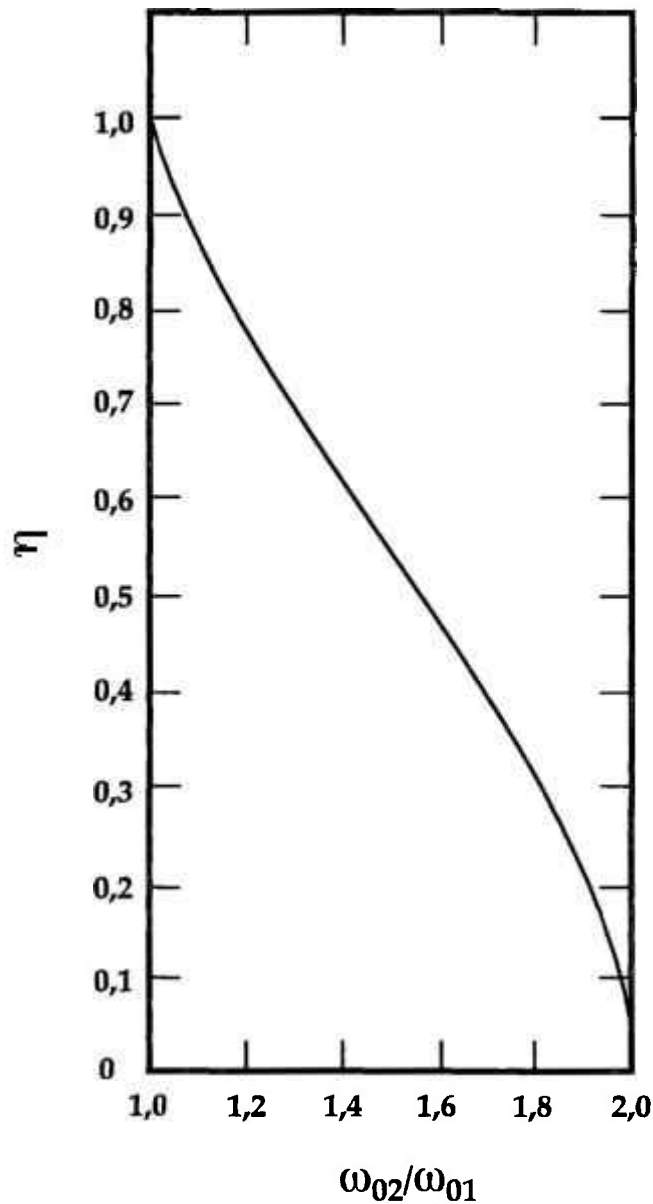


Figura 2.5: Variação do parâmetro de assimetria  $\eta$  em função da razão  $\omega_{02}/\omega_{01}$

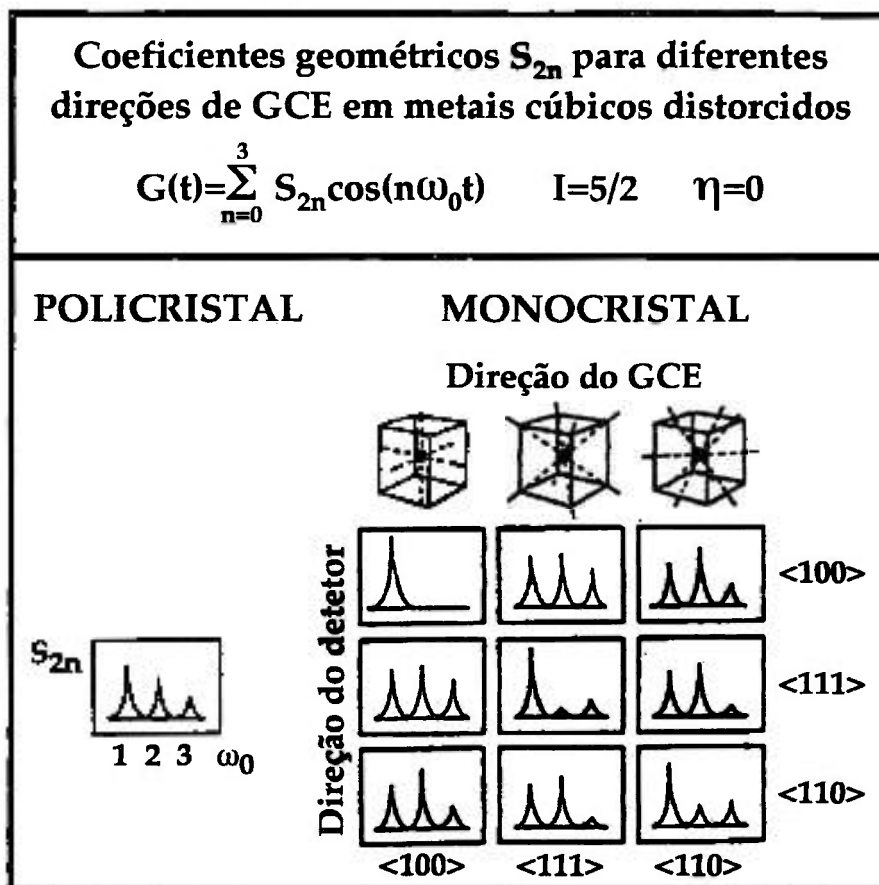


Figura 2.6: Variação das amplitudes  $S_{2n}$  com diferentes direções de GCEs em metais cúbicos distorcidos

### 2.3. Interações Magnéticas Estáticas

O fato do núcleo de prova apresentar momento magnético no seu estado intermediário leva à detecção de campos magnéticos presentes no sítio da ponta de prova. O campo magnético  $\vec{B}$  é sentido por um momento magnético  $\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I}$ , onde  $\gamma$  é a razão giromagnética dada por:

$$\gamma = \frac{g \mu_N}{\hbar} \quad (2.3.1)$$

sendo  $\mu_N$  o magneton nuclear e  $g$  o fator-g. Se considerarmos o campo magnético na direção do eixo  $z$ , a Hamiltoniana que descreve a interação entre o momento de dipolo magnético nuclear  $\vec{\mu}$  com o campo  $\vec{B}$  é:

$$H = -\vec{\mu}\vec{B} = -\gamma\hbar B_z I_z \quad (2.3.2)$$

e os autovalores  $E_m = -\gamma\hbar B_z m$  ( $m=-I, \dots, +I$ ) produzem o desdobramento Zeeman energeticamente equidistante. Na figura 2.7 pode-se observar tal desdobramento para um núcleo com spin  $5/2$  no estado intermediário. As transições ocorrem de modo que:

$$\Delta E = E_{m+1} - E_m = -\gamma\hbar B_z \quad (2.3.3)$$

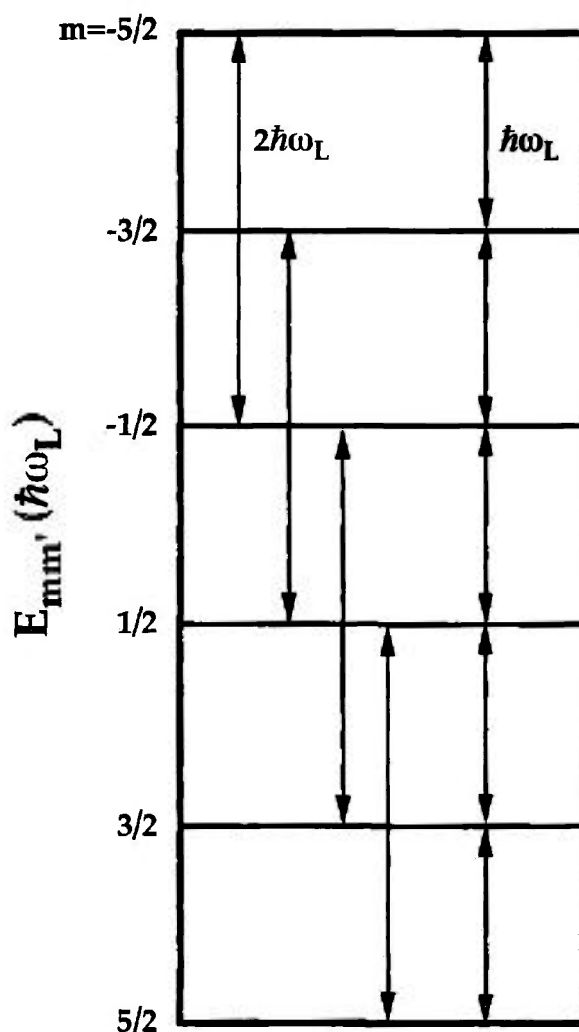


Figura 2.7: Desdobramento do estado intermediário  $I=5/2$  devido a um CHM

Neste caso a frequência de Larmor  $\omega_L$  caracteriza as transições para as quais  $\Delta m = \pm 1$  e  $2\omega_L$  caracteriza as transições para as quais  $\Delta m = \pm 2$ , sendo  $\omega_L$  dada por:

$$\omega_L = \frac{\Delta E}{\hbar} = -\gamma B_z = -\frac{g\mu_N B}{\hbar} \quad (2.3.4)$$

A frequência  $\omega_L$  entra na função correlação angular dependente do tempo  $W(\theta, t)$  através do fator de perturbação  $G_{kk}(t)$ .

Considerando uma amostra policristalina na ausência de campo magnético externo polarizador, o fator de perturbação  $G_{kk}(t)$  é escrito como [27]:

$$G_{kk}(t) = \frac{1}{2k+1} \sum_{N=-k}^k \cos(N\omega_L t) \quad (2.3.5)$$

Considerando  $k_{\text{máx}}=2$  e desprezando os coeficientes  $A_{44}$  ( $A_{44}G_{44}(t) \ll A_{22}G_{22}(t)$ ),  $G_{kk}(t)$  passa a ser:

$$G_{22}(t) = 0,2 + 0,4 \cos(\omega_L t) + 0,4 \cos(2\omega_L t) \quad (2.3.6)$$

A frequência  $\omega_L$  é observada através do período da curva de  $R(t)=A_{22}G_{22}(t)$  ( $T=2\pi/\omega_L$ ); conseqüentemente através da equação (2.3.4) o valor do campo hiperfino magnético é determinado.

Se um campo externo polarizador é aplicado, o sinal do campo magnético interno também pode ser medido, uma vez que os domínios magnéticos da amostra se alinham na direção do campo externo aplicado. Considerando que este campo é aplicado na direção perpendicular ao plano dos detetores, podemos escrever a função correlação angular como [27]:

$$W(\theta, t, \pm B) = 1 + \sum_{n=2}^{k=\text{máx}} b_n \cos[n(\theta \mp \omega_L t)] \quad (2.3.7)$$

onde  $\theta$  é o ângulo formado entre os detetores e os coeficientes  $b_n$  são calculados por relações bem determinadas [31] e que dependem dos coeficientes de correlação angular  $A_{kk}$ .

Podemos definir a taxa de contagem envolvendo coincidência entre duas radiações  $\gamma$  de uma cascata em um ângulo qualquer  $\theta_D$ :

$$R(t, \theta_D) = 2 \left[ \frac{W(\theta_D, t, +\vec{B}) - W(\theta_D, t, -\vec{B})}{W(\theta_D, t, +\vec{B}) + W(\theta_D, t, -\vec{B})} \right] \quad (2.3.8)$$

sendo  $W(\theta_D, t, \pm \vec{B})$  o número de coincidências em  $\theta = \theta_D$  com o sentido do campo magnético externo aplicado para cima (+) e para baixo (-).

Usando  $k_{\text{máx}}=2$  e  $\theta_D=3\pi/4$ , a expressão acima se reduz para:

$$R(t, \theta_D = 3\pi / 4) = -2b_2 \text{sen}(2\omega_L t) \quad (2.3.9)$$

Relacionando os sinais de  $R(t)$  e  $b_2$  é possível determinar, então, o sinal da frequência de Larmor.

# Capítulo 3

## Arranjo e Procedimento Experimental

Neste capítulo apresentamos os arranjos experimentais utilizados, bem como o procedimento experimental realizado para cada um dos oito diferentes compostos nas medidas de correlação angular gama-gama perturbada. Os materiais estudados são:  $\text{CuAlO}_2$ ,  $\text{CuCrO}_2$ ,  $\text{CuFeO}_2$ ,  $\text{CuNdO}_2$ ,  $\text{CuYO}_2$ ,  $\text{CuFe}_{0,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_2$ ,  $\text{AgCrO}_2$  e  $\text{AgInO}_2$ .

### 3.1. Arranjo Experimental

As medidas de correlação angular perturbada foram realizadas em dois tipos diferentes de espectrômetros. Para a coleta da maioria dos dados foi utilizado um espectrômetro convencional cujo princípio de funcionamento é baseado no sistema *slow-fast* de coincidência. Já, o segundo espectrômetro funciona com o sistema *fast-fast* [32]. A descrição detalhada de cada um dos espectrômetros encontra-se nas seções 3.1.1. e 3.1.2. respectivamente.

#### 3.1.1. Espectrômetro *slow-fast*

O espectrômetro com sistema *slow-fast* de coincidência é composto de quatro detetores cilíndricos de  $\text{NaI(Tl)}$  (Harshaw) acoplados a fotomultiplicadoras PHILIPS XP2020, posicionados em um ângulo de  $90^\circ$  entre si, associados à eletrônica convencional (figura 3.1). Este espectrômetro utiliza dois ramos para analisar os raios gama em tempo e energia. O sinal do tempo de chegada do raio gama ao detetor é discriminado em um ramo rápido ("fast") e o sinal proporcional à sua energia é analisado em um ramo lento ("slow"). O sinal da energia do pulso entra em um amplificador (construído no próprio

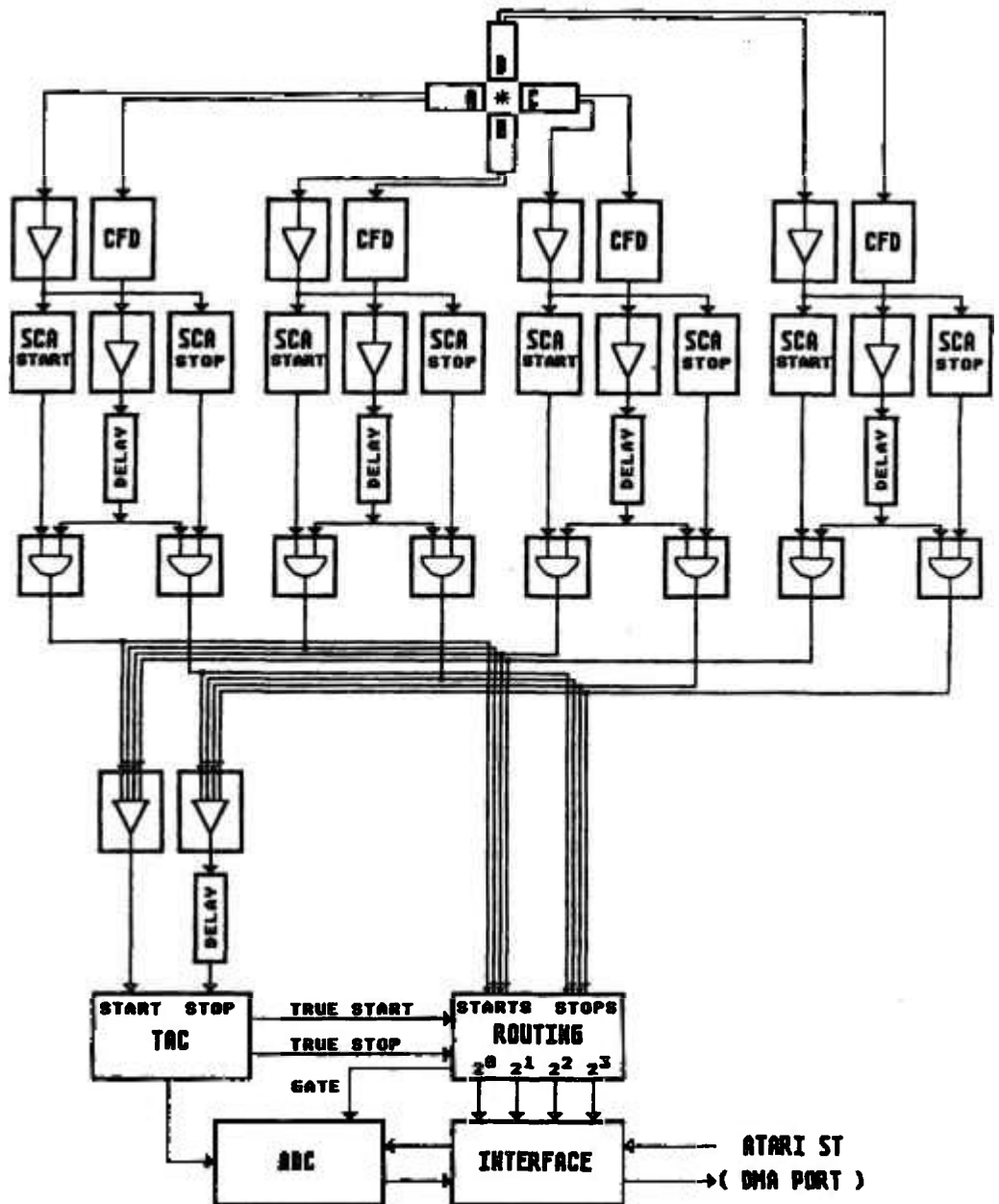


Figura 3.1: Sistema eletrônico do espectrômetro *slow-fast*

laboratório) onde é dividido em dois, os quais entram em dois diferentes monocanais (construídos no próprio laboratório) que discriminam os pulsos de *start* que correspondem ao primeiro raio gama da cascata da ponta de prova utilizada ( $^{111}\text{In}$ :  $E_{\gamma_1}=171$  keV) e *stop* que é o segundo gama desta mesma cascata ( $^{111}\text{In}$ :  $E_{\gamma_2}=245$  keV). Cada detetor coleta sinais de *start* e *stop* simultaneamente, de maneira que com quatro detetores extraímos doze espectros de coincidência distintos. O sinal relativo ao tempo é enviado para um discriminador "Constant Fraction (CFD)" (construção própria). Os pulsos de saída do CFD são

independentes das amplitudes dos pulsos de entrada no mesmo, e sofrem um atraso  $\approx 1\mu s$ , que corresponde ao tempo utilizado pelos monocanais para analisar o sinal relativo à energia do raio gama. Em seguida, os sinais de saída dos monocanais e do CFD são enviados a uma unidade de coincidência ORTEC. Como citado anteriormente, quatro detetores produzem um total de doze espectros de coincidência, sendo que todos os sinais de *start* e *stop* são enviados a um "Routing" (construído no próprio laboratório) que verifica as combinações dos pares de detetores que detetam  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$  provenientes do decaimento de um mesmo núcleo, e ao mesmo tempo a um "Mixer" (ORTEC AN308/NL), o qual envia a um "Time to Pulse Height Converter" (TPHC, ORTEC 467, 468) um sinal relativo aos pulsos de *start* e outro relativo aos pulsos de *stop*. O TPHC produz um sinal que é proporcional à diferença em tempo entre a emissão do primeiro e do segundo raio gama da cascata por um mesmo núcleo. O sinal vindo do TPHC é enviado a um ADC (SILENA 7411), ao mesmo tempo que os sinais de *start* e *stop* equivalentes a uma coincidência verdadeira são enviados ao "Routing" que endereça a combinação dos detetores responsáveis por tal coincidência. Os sinais vindos do "Routing" e do ADC vão para uma interface e daí para um microcomputador ATARI ST1040. Os dados são armazenados em disquetes e então transferidos para um computador  $\mu VAX$  onde são analisados. O tempo de resolução do sistema para este espectrômetro é 3,5 ns.

### 3.1.2. Espectrômetro *fast-fast*

Neste tipo de espectrômetro as informações de tempo e energia são obtidas simultaneamente em um CFD. O espectrômetro consiste de quatro detetores cônicos de  $BaF_2$  (Harshaw) acoplados a fotomultiplicadoras PHILIPS XP2020Q, também posicionados a  $90^\circ$  entre si; um módulo CFD/Routing (contendo quatro janelas duplas do CFD e a unidade interface+Routing), um TPHC (ORTEC 467), um ADC (SILENA 7411) e um microcomputador ATARI ST1040. Veja esquema eletrônico na figura 3.2.

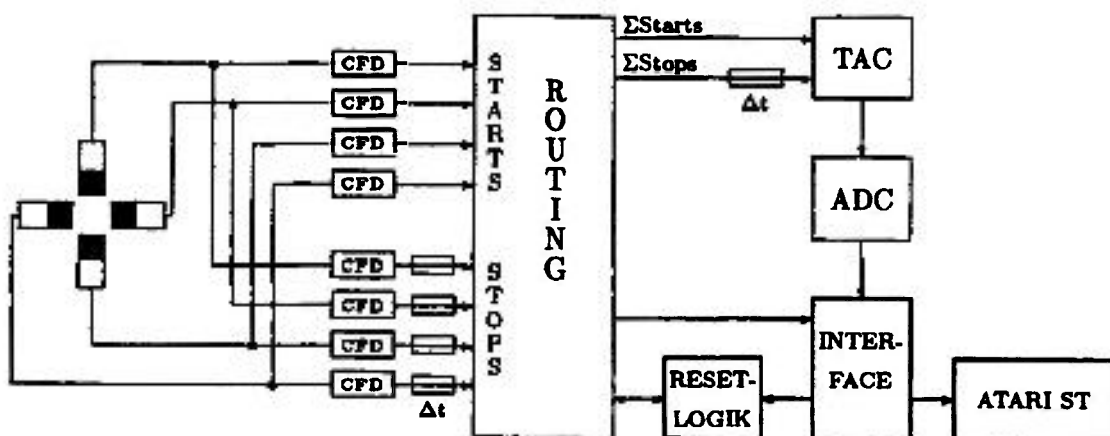


Figura 3.2: Sistema eletrônico do espectrômetro *fast-fast*

Um pulso do anodo contendo a informação precisa do tempo e energia é obtido do detetor e esse sinal é transferido para um CFD. Aqui, a informação de tempo é convertida em um pulso lógico digital ECL ("Emitter Coupled Logic"), enquanto a amplitude (informação da energia) é selecionada em um dos dois níveis ajustáveis de discriminação de energia ("janelas"), o que informa a energia do pulso (*start* ou *stop*). O sinal de ECL, o qual agora contém informações precisas sobre o tempo e energia é transferido para o "Routing+interface", que endereça a combinação de detetores que coletaram os sinais de *start* e *stop* e envia estes sinais para as correspondentes entradas do TPHC. O sinal de saída é transferido para um ADC, onde a diferença em tempo entre ambos os sinais é convertida em um número binário. Este número é mandado de volta ao "Routing+Interface" onde a correspondente combinação de detetores convertida é somada binariamente. Finalmente estes dados são enviados ao computador ATARI que recebe a chegada do sinal e zera o "Routing". O tempo de resolução do espectrômetro *fast-fast* é 1,5 ns.

O laboratório dispõe de três espectrômetros "slow-fast" e dois "fast-fast". Além disso, existem todas as facilidades para medidas a altas e baixas temperaturas, sendo possível realizar medidas numa faixa entre 12 K e 1300 K.

### 3.1.3. Facilidades para variação de temperatura

Para medidas entre 12 K e 295 K utilizamos um circuito fechado convencional de gás hélio Leybold. No caso das medidas efetuadas a 4,2 K e 1,5K foi utilizado um criostato de vidro espelhado onde era introduzido He líquido. Este por sua vez estava inserido em uma garrafa também de vidro espelhado onde era colocado Nitrogênio líquido com a finalidade de diminuir a troca de calor do He com o meio ambiente. Quando da medida a 1,5 K, o criostato de He líquido foi acoplado à uma bomba de vácuo responsável pela queda da pressão e, conseqüentemente, da temperatura. As medidas nas temperaturas 1,5 K e 4,2 K foram efetuadas no Instituto de Física de Baixas Temperaturas da Universidade de Göttingen por não termos essas facilidades disponíveis.

Nas medidas realizadas na faixa de temperatura 400K-1300K, utilizamos fornos convencionais acoplados à câmara de vácuo no espectrômetro.

## 3.2. Procedimentos Experimentais

### 3.2.1. Confeção das amostras

As amostras  $\text{CuCrO}_2$ ,  $\text{CuFeO}_2$ ,  $\text{CuNdO}_2$ ,  $\text{CuFe}_{0,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_2$  e  $\text{AgCrO}_2$  foram produzidas no Japão na Universidade de Fukui. O composto  $\text{AgInO}_2$  foi preparado no Instituto de Química da Universidade de Göttingen e os materiais  $\text{CuAlO}_2$  e  $\text{CuYO}_2$  foram preparados no próprio Instituto de Física da mesma universidade. Os procedimentos utilizados foram basicamente o de reações de estado sólido, onde os óxidos constituintes eram misturados e aquecidos em atmosfera controlada. Todos os materiais foram analisados por difração de raios X. Em geral as amostras não apresentaram fase Delafossite pura. Segue abaixo a descrição da confecção de cada composto:

- $\text{CuAlO}_2$

Este material foi preparado de acordo com o procedimento descrito na referência 33. O composto foi feito calcinando-se uma mistura de  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (pureza maior que 99,9%) nas devidas proporções em um cadinho de

alumina a 1050 °C durante quatro dias em ar. O material não reagente foi removido por lixiviação em 1N de HNO<sub>3</sub> a 100 °C durante dois dias. Nos espectros de raios X foram encontradas fases adicionais à do Delafossite, não sendo possível distinguir entre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> devido à superposição das reflexões características dessas fases no espectro de raios X.

- **CuCrO<sub>2</sub>**

Pastilhas contendo uma mistura de Cu<sub>2</sub>O (pureza 99,5%) e Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (pureza 99,98%) foram aquecidas em ar a 1020 °C por 2 dias. O produto foi pulverizado e prensado novamente na forma de pastilha. O processo de aquecimento foi repetido. A pastilha foi novamente pulverizada e a fração não reagente foi dissolvida em 1N de HNO<sub>3</sub>. Análise por difração de raios X mostra fase simples do respectivo Delafossite.

- **CuFeO<sub>2</sub>**

Pastilhas de uma mistura de Cu<sub>2</sub>O (pureza 99,5%) e α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (pureza 99,9%) em razão molar 3:1 foram seladas em um tubo de sílica evacuado, que foi aquecido a 1020 °C durante dois dias. A fração não reagente foi dissolvida em 1N de HNO<sub>3</sub> e este procedimento foi repetido várias vezes até que o padrão de difração de raios X apresentasse fase simples do Delafossite.

- **CuNdO<sub>2</sub>**

Pastilhas feitas com uma mistura de Cu<sub>2</sub>O (pureza 99,5%) e Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (pureza 99,9%) foram aquecidas a 900 °C durante um dia em fluxo de gás Argônio (pureza 99,9%) com vazão 0,3 l/minuto. O produto foi pulverizado e a seguir prensado na forma de pastilhas, as quais foram novamente aquecidas como já descrito acima. O padrão de raios X mostra uma mistura de fases contendo CuNdO<sub>2</sub>, óxidos de Cobre (CuO e Cu<sub>2</sub>O) e Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

- **CuYO<sub>2</sub>**

Este material foi preparado segundo a descrição da referência 34. Foi feita uma mistura de Cu<sub>2</sub>O e Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em proporções estequiométricas, que foi

sinterizada através de aquecimento a 1000 °C em ar durante um dia em um tubo de alumina. Este produto foi, então, aquecido a 1100 °C em fluxo de N<sub>2</sub> durante quatro dias. O excesso de material não reagente foi removido por lixiviação em amônia aquosa por dois dias. O produto final mostra uma fase adicional de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no espectro de raios X.

- **CuFe<sub>0,9</sub>Al<sub>0,1</sub>O<sub>2</sub>**

Pastilhas de uma mistura estequiométrica de CuFeO<sub>2</sub> e CuAlO<sub>2</sub> na forma de pó foram sinterizadas em vácuo em um tubo de sílica a 1080 °C durante dois dias. Para este material não se encontra ficha de padrão de raios X da ASTM, entretanto analisamos as amostras por difração de raios X antes e depois das medidas de correlação angular e respectivos tratamentos térmicos e não foram observadas alterações nos respectivos difratogramas.

- **AgCrO<sub>2</sub>**

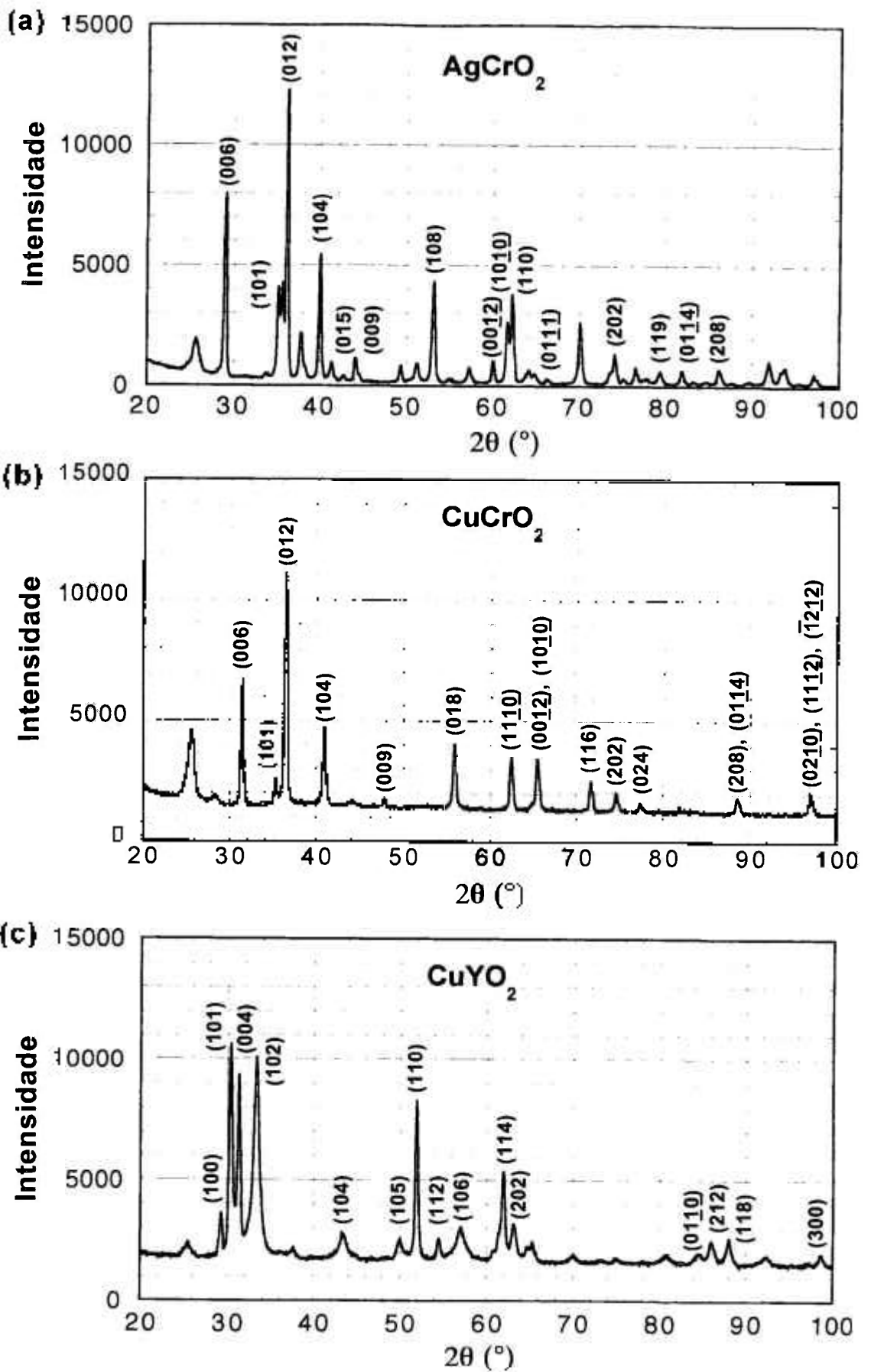
Uma mistura de Ag (pureza 99,0%) e Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (pureza 99,98%) na forma de pó foi aquecida a 650 °C por um dia em fluxo de gás Oxigênio (pureza 99,9%) com vazão de aproximadamente 0,3 l/minuto. A parte não reagente foi removida por 1N de HNO<sub>3</sub> e 1N de NH<sub>4</sub>OH sucessivamente. Muito embora este processo tenha sido repetido várias vezes, a análise por difração de raios X mostra a presença de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> juntamente com a fase Delafossite AgCrO<sub>2</sub>.

- **AgInO<sub>2</sub>**

Este composto foi obtido na forma de minúsculos monocristais. Cabe aqui salientar que sua preparação não é trivial devido às altas pressões de Oxigênio necessárias para a ocorrência da reação. Os cristais de AgInO<sub>2</sub> foram obtidos segundo descrito na referência 35, através do aquecimento de ~ 1g de uma mistura estequiométrica de Ag<sub>2</sub>O e In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em 5g de uma solução aquosa de NaOH a 580 °C durante quatro dias, resfriando para 450 °C na razão 10 °C/h e em seguida removendo-se a fonte de calor. A reação foi feita em um tubo de Ouro dentro de uma autoclave sob alta pressão parcial de Oxigênio (200.10<sup>6</sup> Pa) para prevenir reação com o tubo e decomposição do Ag<sub>2</sub>O. Pequenos monocristais ( ~ 0,2 mm de diâmetro e 0,05 mm de espessura) levemente amarelados foram obtidos. Os cristais foram lavados com grande quantidade de

água para remover a solução NaOH adsorvida. Análise por difração de raios X mostra fase simples do material.

Na figura 3.3 encontram-se alguns espectros de difração de raios X para alguns dos materiais estudados. Os picos não indexados nos difratogramas apresentados na figura correspondem às fases adicionais encontradas em cada caso. A reflexão observada à aproximadamente  $25^\circ$  em todos os espectros deve-se a fita adesiva onde os pós das amostras eram fixados para a realização das análises por difração de raios X.



(Figura 3.3: continuação na próxima página)

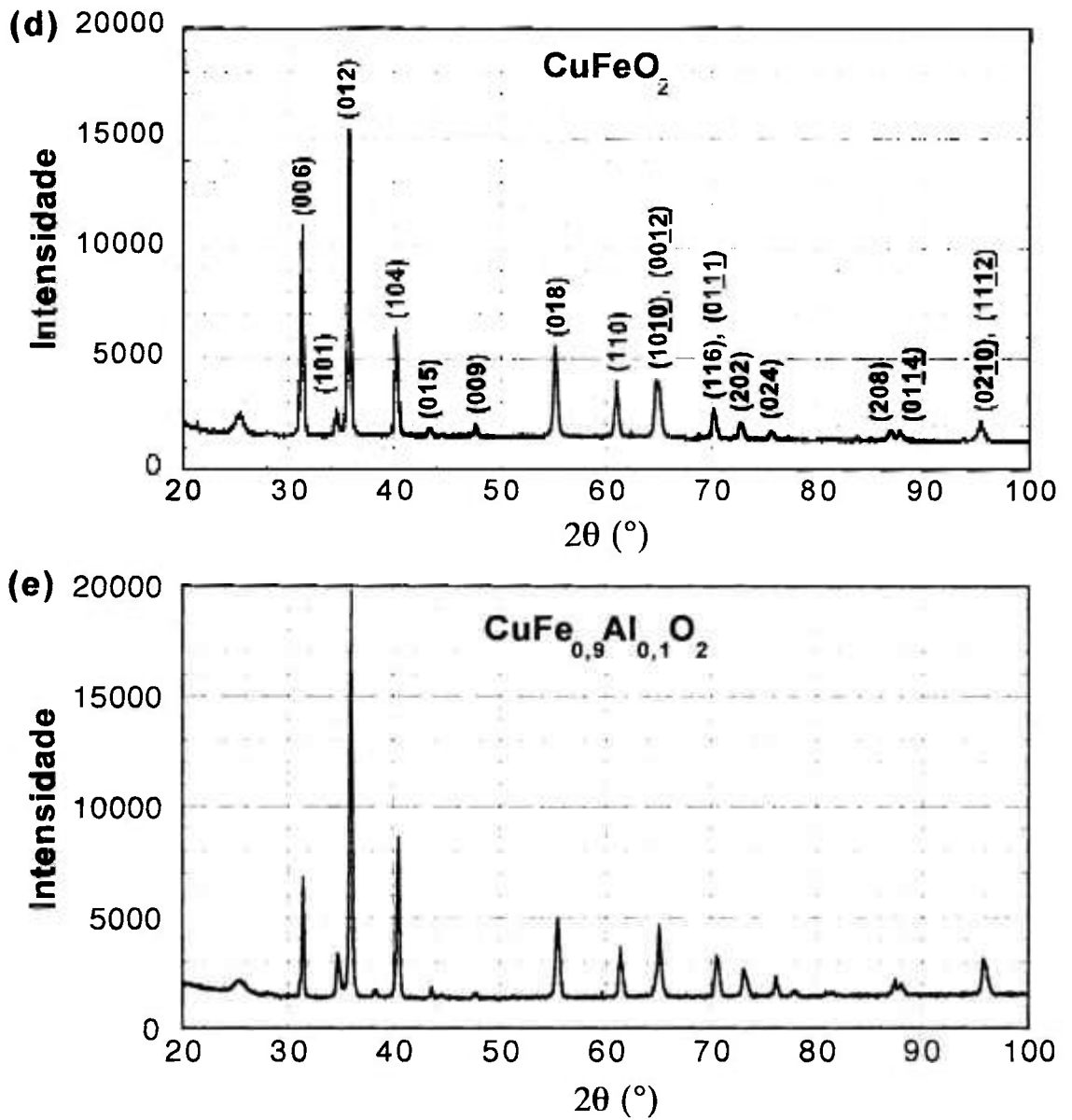


Figura 3.3: Espectros de difração de raios X para (a) AgCrO<sub>2</sub>, (b) CuCrO<sub>2</sub>, (c) CuYO<sub>2</sub>, (d) CuFeO<sub>2</sub> e (e) CuFe<sub>0,9</sub>Al<sub>0,1</sub>O<sub>2</sub>

### 3.2.2. Tratamento de dados

Para cada um dos espectros de coincidência em tempo medidos, determina-se o canal zero (posição do "prompt") e subtraem-se as coincidências acidentais, que são aquelas correspondentes à detecção de dois raios  $\gamma$  ( $\gamma_1$  e  $\gamma_2$ ) provenientes do decaimento de núcleos radioativos diferentes. Estas coincidências acidentais são calculadas pela média aritmética das contagens armazenadas nos canais da região anterior ao canal zero ( $t=0$ ) e posterior ao canal  $t \approx 850$  ns, que equivale a aproximadamente dez meias vidas do estado intermediário da cascata gama do  $^{111}\text{Cd}$ . A função de cada espectro em tempo é dada por:

$$N_{ij} = W(\theta_{ij}, t) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (3.2.2.1)$$

sendo  $\tau$  a vida média do estado intermediário do núcleo de prova utilizado. A figura 3.4 mostra um espectro de coincidência em tempo. No caso das medidas efetuadas em Göttingen a função de perturbação é obtida através da média geométrica dos quatro espectros em tempo formados a partir dos conjuntos de detectores posicionados a  $180^\circ$  entre si e dos oito espectros obtidos com os detectores a  $90^\circ$ . Para as medidas efetuadas no IPEN foram obtidos apenas oito espectros de coincidência em tempo e a média geométrica é feita a partir de quatro espectros formados dos conjuntos de detectores posicionados a  $180^\circ$  entre si, e quatro espectros obtidos com os detectores a  $90^\circ$ . A função de perturbação é, então, dada por:

$$R(t) = 2 \left[ \frac{N(180^\circ, t) - N(90^\circ, t)}{N(180^\circ, t) + 2N(90^\circ, t)} \right] = A_{22}^{\text{efet}} \sum_I f_i G_{22}^i(t) \quad (3.2.2.2)$$

Considerando as interações quadrupolares estáticas, as curvas experimentais obtidas pela função acima são ajustadas pela função teórica de  $G_{22}(t)$  dada pela equação (2.2.8) multiplicada por um fator exponencial que considera a distribuição do gradiente de campo elétrico como sendo Lorentziana ( $a=1$ ) ou Gaussiana ( $a=2$ ), e também por um fator  $d(\omega, \tau_R)$  que considera o amortecimento de  $G_{22}(t)$  devido ao tempo de resolução finito ( $\tau_R$ ) do aparato:

$$G_{22}(t) = \sum_i f_i \sum_{n=0}^3 S_{2n}(\eta) \cos[g_{2n}(\eta)v_Q t] \exp[-(g_{2n}(\eta)\delta t)^a / a]. \quad (3.2.2.3)$$

$$d[g_{2n}(\eta)v_Q t, \tau_R]$$

sendo  $f_i$  as frações atribuídas a cada GCE e  $\delta$  o parâmetro que dá a largura da distribuição de frequência. O fator que leva em conta o tempo de resolução finito do aparato é dado por [36]:

$$d(\omega, \tau_R) = -(\omega\tau_R)^2 / 16 \ln 2 \quad (3.2.2.4)$$

Em relação aos espectros que mostram interações elétrica e magnética combinadas, não foram realizados ajustes. Apenas para  $\text{CuFeO}_2$  foi feita uma simulação que estima o valor do campo hiperfino magnético para um determinado GCE. É importante salientar que a análise de espectros de interações combinadas medidos via CAP é muito complicada e a exatidão nas frequências de interação torna-se problemática. O programa de simulação calcula a função perturbação para um campo hiperfino magnético orientado ao acaso e um GCE simétrico ( $\eta=0$ ) também orientado ao acaso, tanto em relação ao plano dos detetores como em relação ao CHM. Maiores detalhes são encontrados na referência 37.

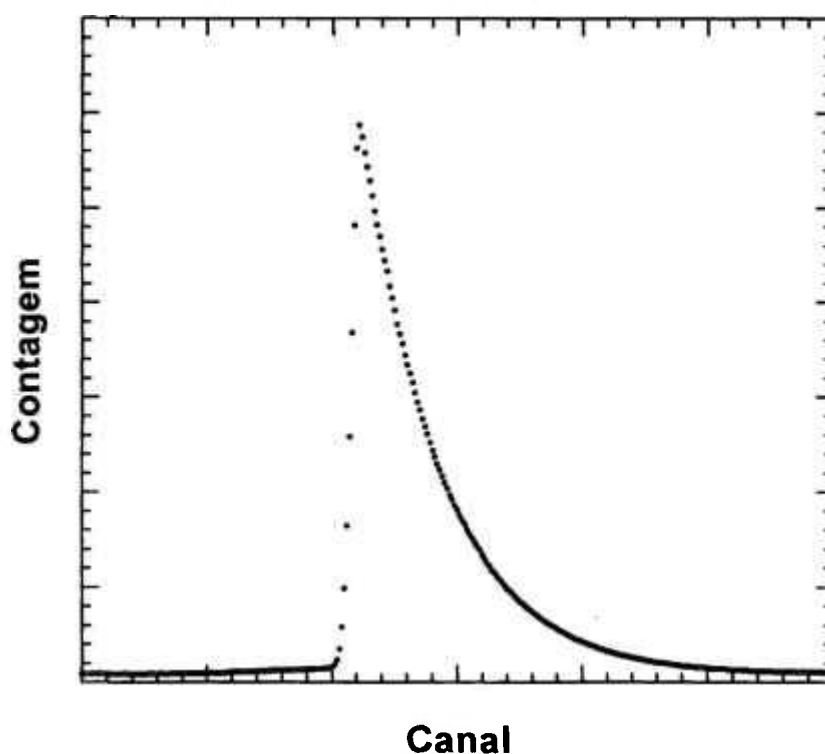


Figura 3.4: Espectro de coincidência em tempo

### 3.2.3. Características e introdução do núcleo radioativo $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$

Todos os compostos estudados com exceção de  $\text{AgInO}_2$  foram obtidos na forma policristalina. Para as medidas de correlação angular perturbada, as amostras eram prensadas na forma de pastilhas e, então, submetidas à implantação iônica de  $^{111}\text{In}$ ; sendo a dose da ordem de  $10^{12}$  íons implantados com energia de 400 keV. As implantações eram feitas no implantador de íons (IONAS) da universidade de Göttingen.

Nas medidas realizadas utilizamos o nível isomérico  $5/2^+$  do  $^{111}\text{Cd}$ , cuja meia vida é 85 ns, momento de quadrupolo  $Q=0,83(13)$  b e momento de dipolo magnético  $\mu=-0,7656(25)$   $\mu_N$ . A ponta de prova padrão é o  $^{111}\text{In}$  que decai para o  $^{111}\text{Cd}$  segundo o esquema de decaimento abaixo representado [38,39]. O  $^{111}\text{In}$  decai com uma meia vida de 2,81 dias via captura eletrônica para o estado excitado  $7/2^+$  do  $^{111}\text{Cd}$ , o qual através da cascata  $\gamma$  171-245 keV decai para o estado fundamental  $1/2^+$  via o estado intermediário  $5/2^+$ . O coeficiente  $A_{22}$  da cascata  $\gamma$ - $\gamma$  é  $A_{22}=-0,18$  [27].

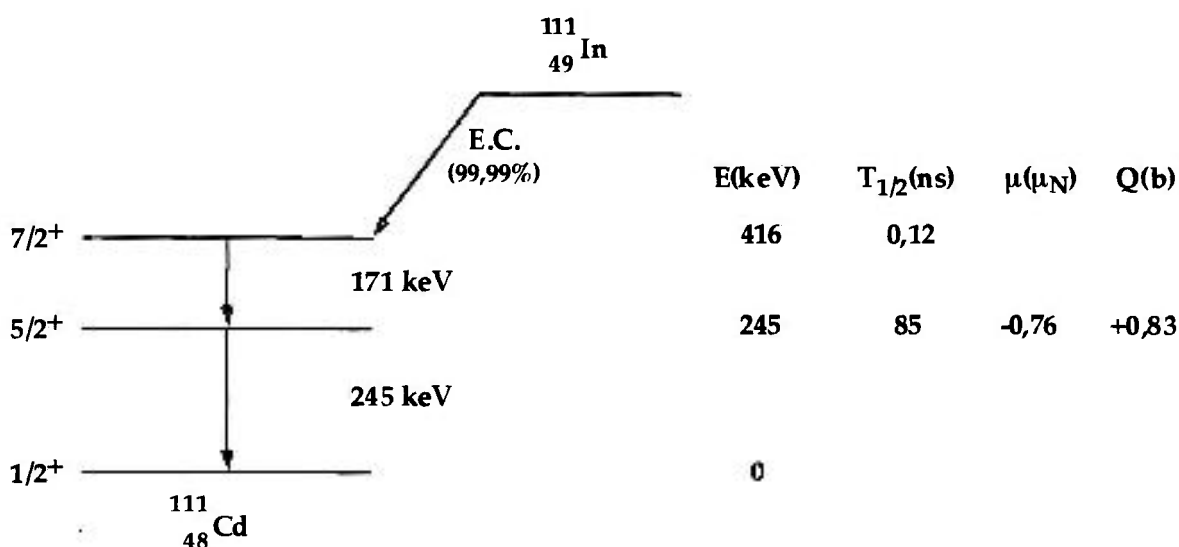


Figura 3.5: Esquema de decaimento radioativo simplificado do  $^{111}\text{In}$

### 3.2.4. Tratamentos térmicos

Após a implantação da ponta de prova radioativa nas amostras, estas eram tratadas termicamente com a finalidade de remover danos de radiação. Os tratamentos térmicos ("annealings") adotados foram determinados empiricamente para cada composto. Para isso foi feita uma seqüência de tratamentos térmicos e medidas de correlação angular alternados. Para cada

seqüência de tratamento térmico foi fixado um tempo de "annealing" e determinada a atmosfera de gás adequada, variando, então, a temperatura. Observando os espectros de  $R(t)$  foi escolhido o melhor procedimento para eliminar os danos de radiação. Sequências de medidas de CAP a 295 K em função dos "annealings" são mostradas nas figuras 3.6, 3.7, 3.8 e 3.9 para os compostos  $\text{CuAlO}_2$ ,  $\text{CuNdO}_2$ ,  $\text{AgCrO}_2$  e  $\text{AgInO}_2$ .

Para os materiais  $\text{CuAlO}_2$ ,  $\text{CuCrO}_2$ ,  $\text{CuFeO}_2$ ,  $\text{CuNdO}_2$ ,  $\text{CuYO}_2$  e  $\text{CuFe}_{0,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_2$  os tratamentos térmicos foram feitos em atmosfera de Nitrogênio. Este gás foi escolhido para os tratamentos térmicos dos compostos baseados no Cobre devido ao fato de sabermos da literatura [40] que para o material  $\text{CuAlO}_2$  não ocorre decomposição quando este composto é aquecido até 1200 K nesta atmosfera. Conseqüentemente adotamos o  $\text{N}_2$  para a atmosfera dos "annealings" de todos os materiais baseados no Cobre e verificamos que, de fato, estes compostos não se desintegram ao serem aquecidos sob a atmosfera deste gás.

No caso de  $\text{AgCrO}_2$  o annealing foi feito inicialmente em fluxo de  $\text{N}_2$ , mas posteriormente os tratamentos térmicos foram feitos em ar ou fluxo de Oxigênio. Para este composto podemos observar (figura 3.8) que o "annealing" inicial em atmosfera de Nitrogênio causou a decomposição do material a 573 K. A 673 K observamos algumas oscilações no espectro de  $R(t)$  o que parece ser uma recomposição do composto. Assim, na tentativa de recuperar totalmente o Delafossite fizemos duas etapas de 24 e 10 horas de tratamentos térmicos em fluxo de  $\text{O}_2$ . A amostra foi analisada por difração de raios X e observou-se a mesma composição do material quando preparado, o que evidencia que após a decomposição em  $\text{N}_2$ , o material se recompôs em  $\text{AgCrO}_2$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  após o tratamento térmico em alta temperatura sob fluxo de  $\text{O}_2$ . A partir disso, adotamos como procedimento usual tratamentos térmicos realizados em ar para os compostos baseados na Ag. Para  $\text{AgInO}_2$  os tratamentos térmicos também foram feitos em presença de ar a fim de evitar decomposição.

A tabela 3.I resume os tratamentos térmicos adotados para cada composto.

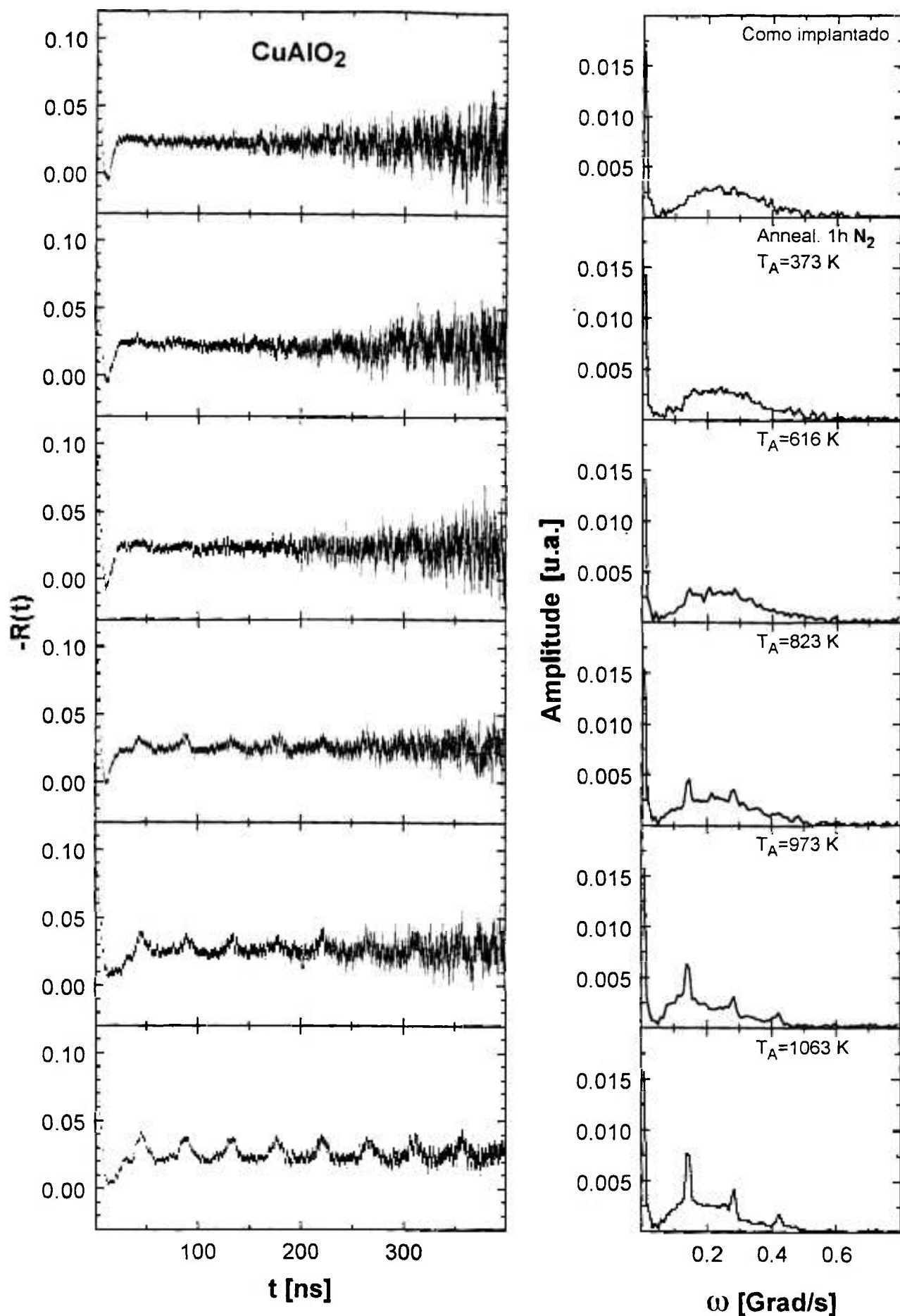


Figura 3.6: Seqüência de medidas de CAP no sítio do  $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$  em  $\text{CuAlO}_2$  a 295 K com diferentes tratamentos térmicos

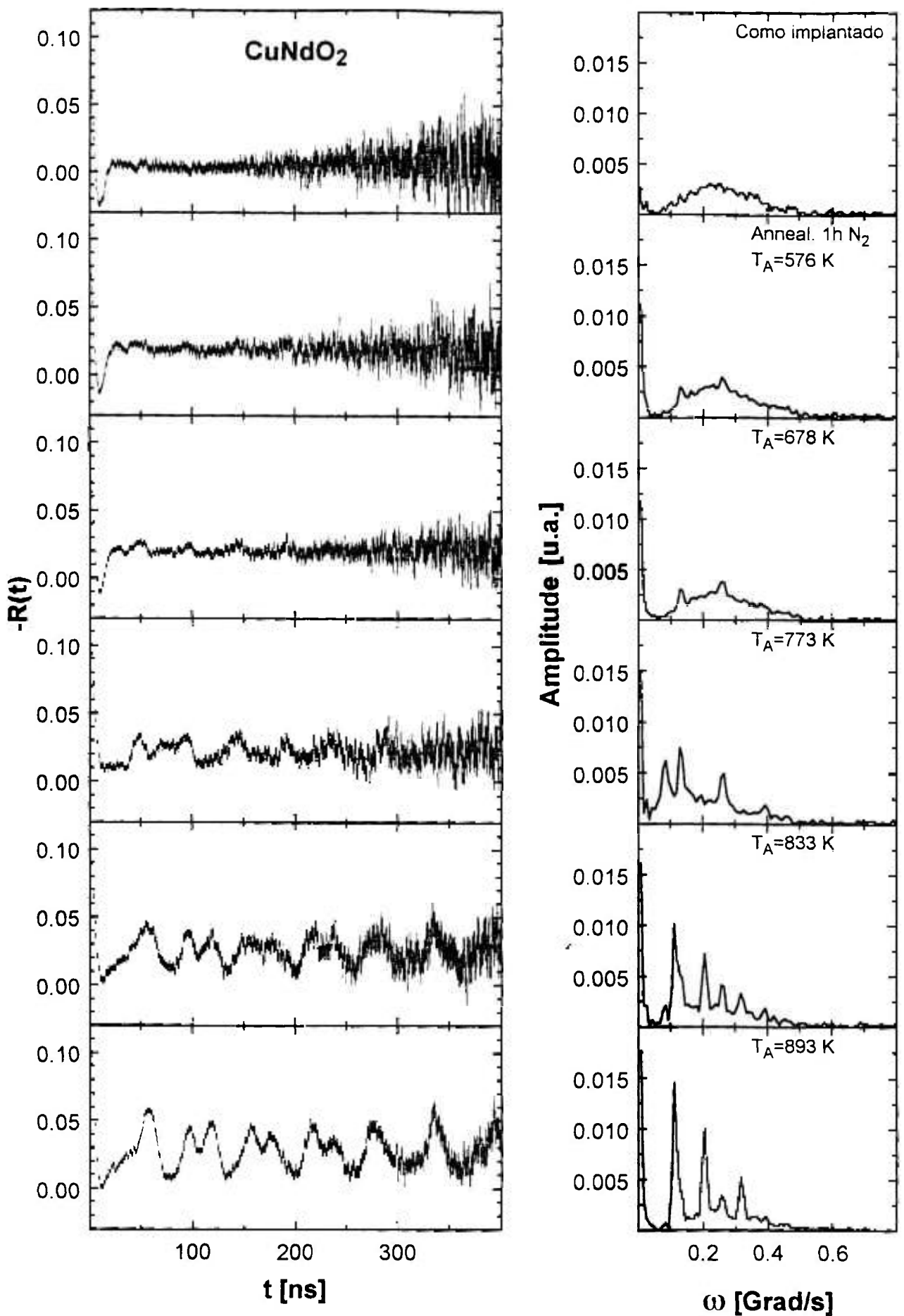


Figura 3.7: Seqüência de medidas de CAP no sítio do  $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$  em  $\text{CuNdO}_2$  a 295 K com diferentes tratamentos térmicos

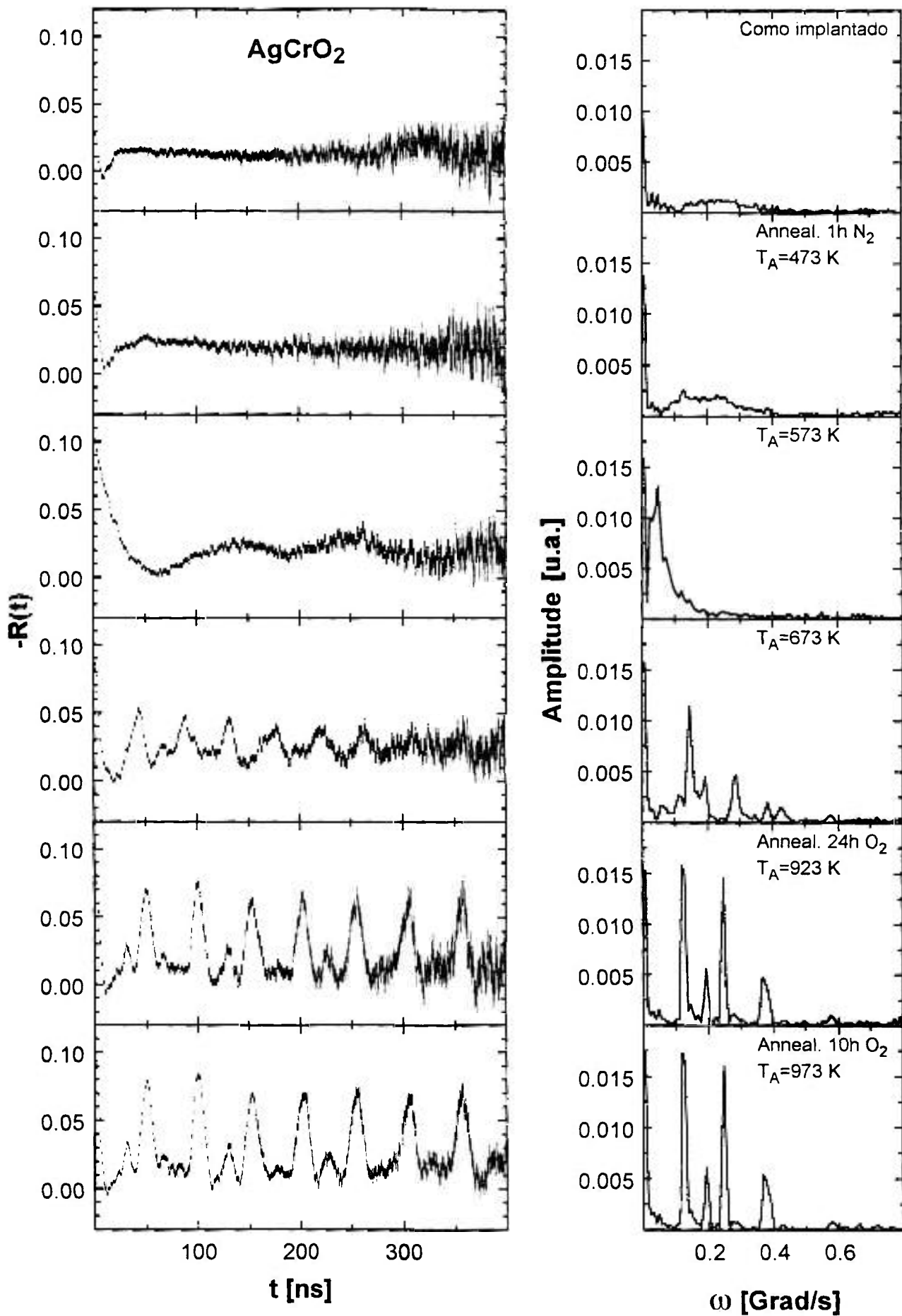


Figura 3.8: Sequência de medidas de CAP no sítio do  $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$  em  $\text{AgCrO}_2$  a 295 K com diferentes tratamentos térmicos

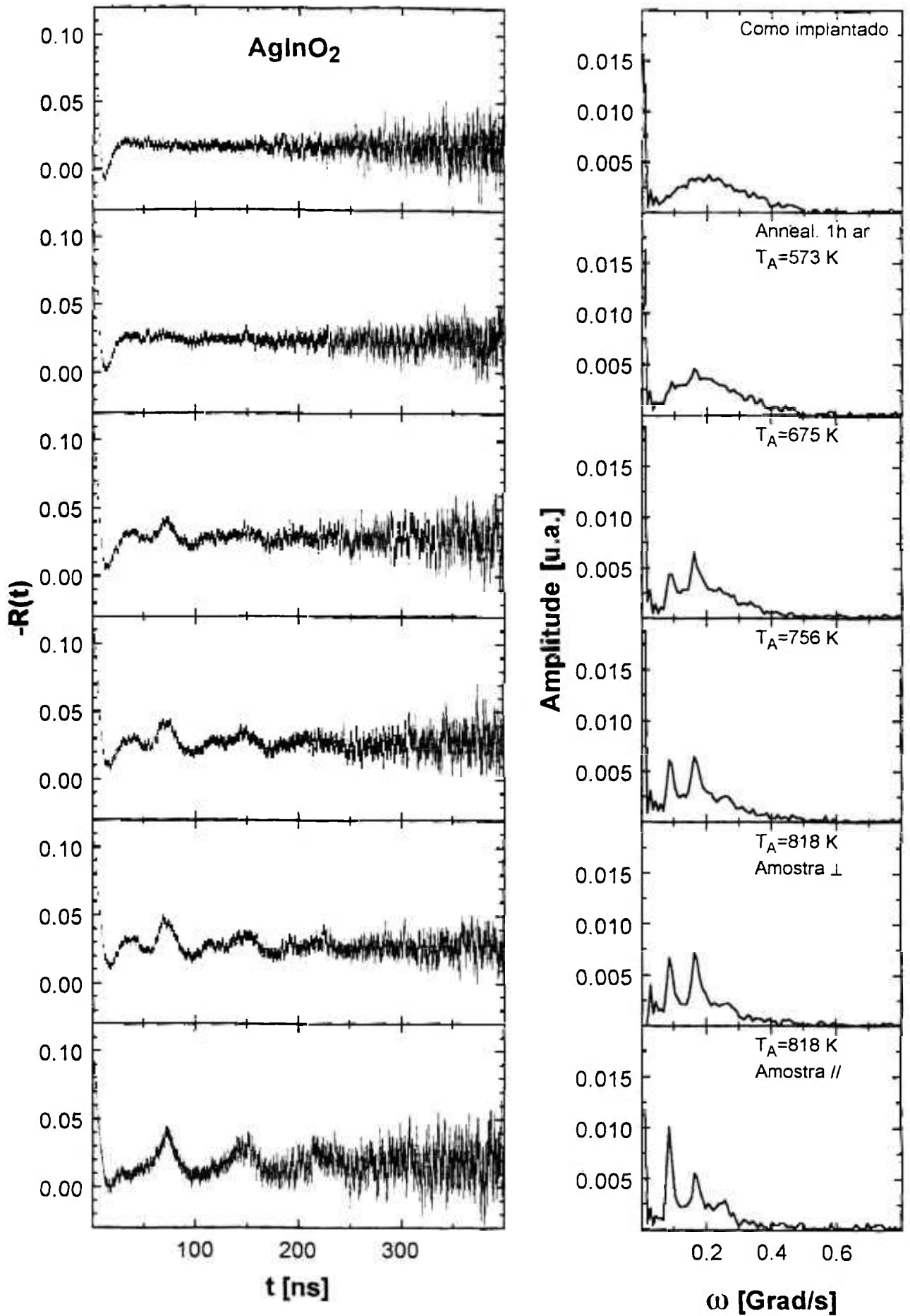


Figura 3.9: Sequência de medidas de CAP no sítio do  $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$  em  $\text{AgInO}_2$  a 295 K com diferentes tratamentos térmicos

Composto	Temperatura (K)	Tempo (h)	Atmosfera
CuAlO <sub>2</sub>	1063	1	N <sub>2</sub>
CuCrO <sub>2</sub>	711	1	N <sub>2</sub>
CuFeO <sub>2</sub>	655	1	N <sub>2</sub>
CuNdO <sub>2</sub>	773	1	N <sub>2</sub>
CuYO <sub>2</sub>	840	1	N <sub>2</sub>
CuFe <sub>0,9</sub> Al <sub>0,1</sub> O <sub>2</sub>	763	1-4	N <sub>2</sub>
AgCrO <sub>2</sub>	674	2	ar
AgInO <sub>2</sub>	818	1	ar

Tabela 3.I: Tratamentos térmicos adotados após a implantação iônica do <sup>111</sup>In para os diferentes compostos Delafossites estudados

### 3.2.5. Medidas de correlação angular $\gamma$ - $\gamma$ perturbada

#### 3.2.5.a. Medidas de CAP com a ponta de prova <sup>111</sup>In $\rightarrow$ <sup>111</sup>Cd

Medidas de correlação angular  $\gamma$ - $\gamma$  perturbada diferencial em tempo foram efetuadas em diversas temperaturas para os Delafossites CuAlO<sub>2</sub>, CuCrO<sub>2</sub>, CuFeO<sub>2</sub>, CuYO<sub>2</sub>, CuFe<sub>0,9</sub>Al<sub>0,1</sub>O<sub>2</sub>, AgCrO<sub>2</sub> e AgInO<sub>2</sub>.

Para o composto CuAlO<sub>2</sub> foram realizadas medidas entre 12 K e 710 K e os espectros de R(t) e suas respectivas transformadas de Fourier são mostradas na figura 3.10. As medidas entre 12 K e 295 K para todos os compostos foram efetuadas utilizando o sistema fechado de gás hélio. É possível observar que os espectros de R(t) variam muito pouco com a temperatura neste caso.

Para CuCrO<sub>2</sub> as medidas foram feitas entre 15 K e 653 K. Este material apresenta uma transição antiferromagnética a 25 K e com exceção do espectro medido abaixo desta temperatura (15 K) também observamos que praticamente não existe dependência dos parâmetros hiperfinos com a temperatura da medida. É interessante salientar que para a medida efetuada a 15 K não há variação dos valores das frequências de transição, isto é, os picos correspondentes a estas frequências no espectro de Fourier não mudam de posição, existe apenas um alargamento desses picos que correspondem a um aumento no parâmetro  $\delta$ . A seqüência de espectros é mostrada na figura 3.11.

No caso de  $\text{CuFeO}_2$  as medidas foram realizadas no intervalo 4,2 K-1073 K. Este composto apresenta duas transições antiferromagnéticas ( $T_{N1}=16$  K;  $T_{N2}=11$  K). A figura 3.12 mostra a seqüência de medidas para temperaturas acima de 20 K, enquanto a figura 3.13 mostra as medidas efetuadas abaixo das duas transições antiferromagnéticas precedidas das medidas realizadas à temperatura ambiente. É importante salientar que a medida a 4,2 K foi efetuada em He líquido utilizando-se um espectrômetro *fast-fast*, enquanto a medida a 12 K foi feita em um sistema que usa circuito fechado de gás He com um espectrômetro *slow-fast*. É por esse motivo que apresentamos dois espectros à temperatura ambiente, um medido com o espectrômetro *fast-fast* e outro medido com o *slow-fast*. As medidas feitas abaixo das temperaturas de transição mostram amortecimento das funções  $R(t)$ . No intervalo 20 K-973 K não há variações dos espectros com a temperatura e para as medidas acima de 973 K surge um segundo GCE, o qual desaparece para medidas subseqüentes realizadas à temperaturas inferiores.

Para o composto  $\text{CuNdO}_2$  foram efetuadas apenas medidas à temperatura ambiente. Aliás, os espectros apresentados na figura 3.7 representam o programa de "annealing". Medidas para mais duas amostras foram realizadas. Entretanto para todas elas observamos decomposição do composto.

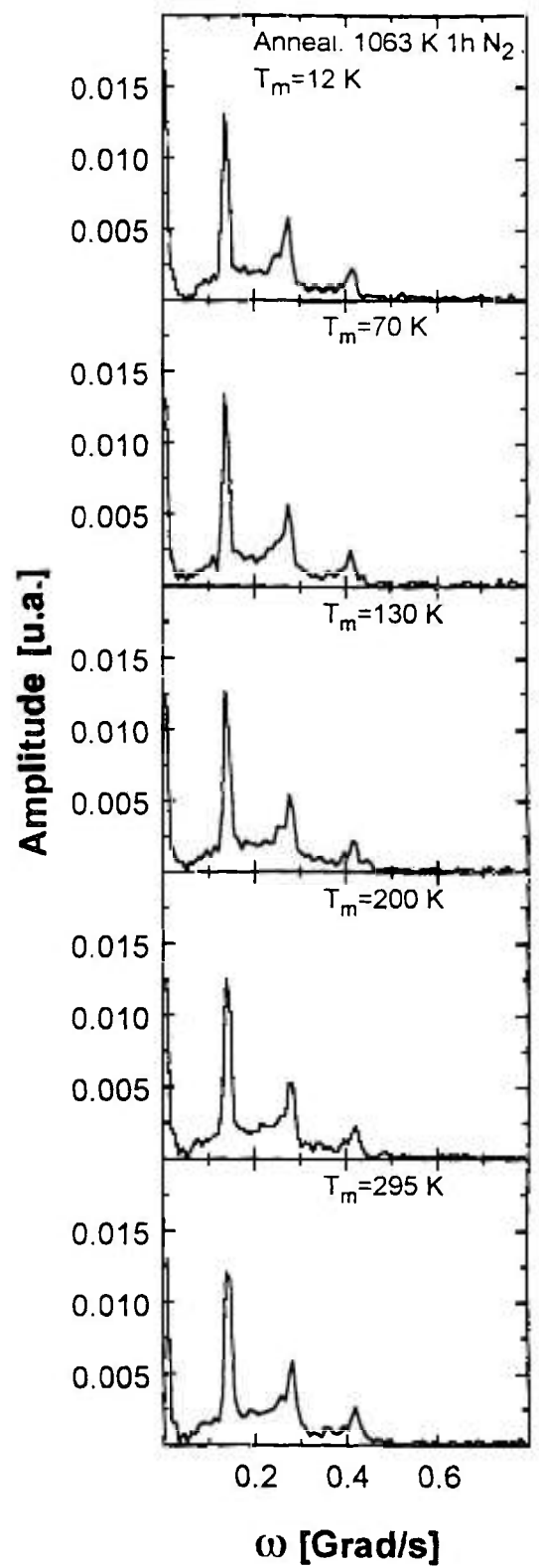
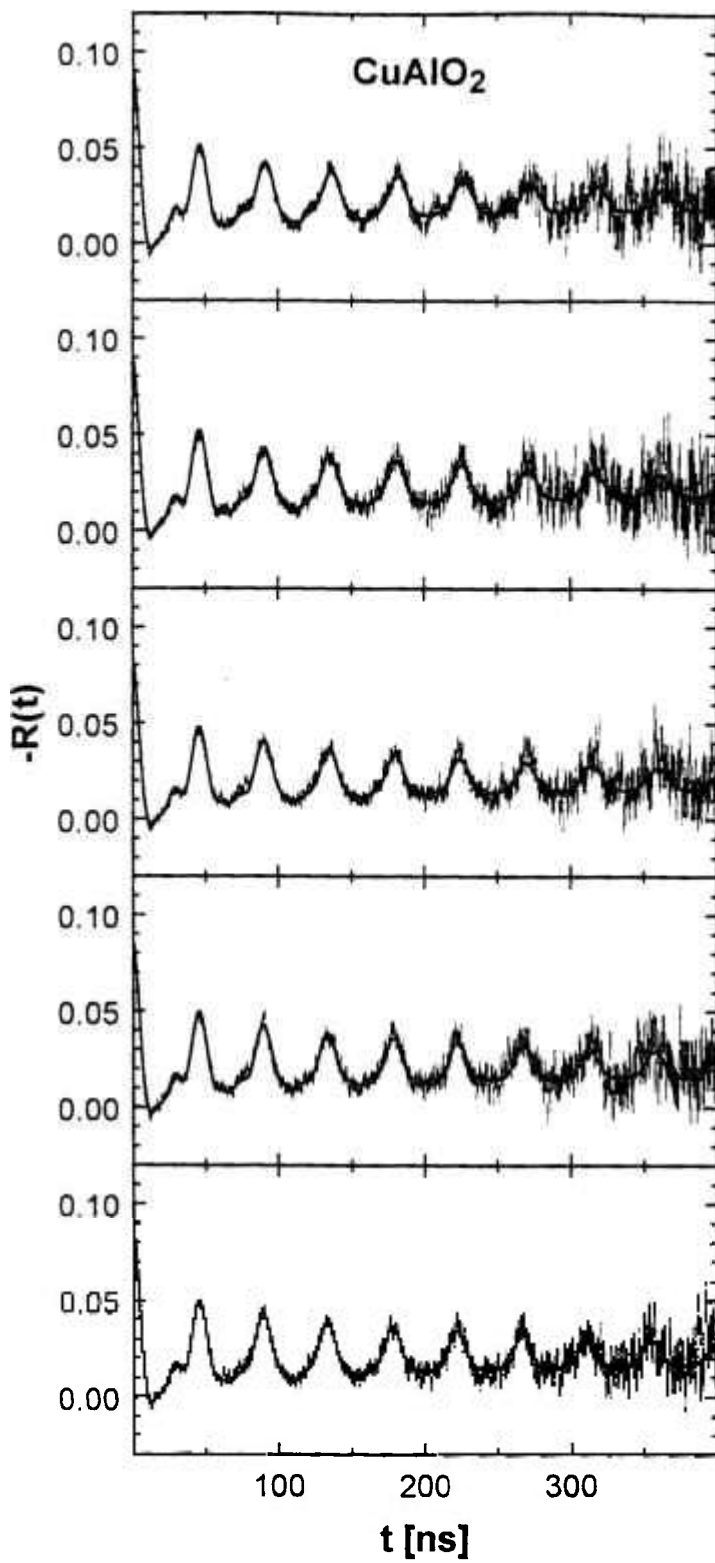
Para  $\text{CuYO}_2$  o intervalo de temperatura das medidas de CAP é 14K-780K (figura 3.14). Aqui a dependência com a temperatura também é fraca.

No caso de  $\text{CuFe}_{0,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_2$  realizamos medidas entre 1,5 K e 295 K (figuras 3.15 e 3.16). A medida a 1,5 K foi feita em He líquido à baixa pressão. A figura 3.15 mostra as medidas de 15 K a 295 K onde não foram observadas variações dos espectros de  $R(t)$  com a temperatura e a figura 3.16 mostra as medidas a 1,5 K e 4,2 K, e as respectivas medidas à temperatura ambiente precedentes. No caso da figura 3.16 observamos um leve amortecimento dos espectros a baixas temperaturas quando comparados com aqueles a 295 K.

Para  $\text{AgCrO}_2$  as medidas de CAP variaram entre 15 K e 853 K (figura 3.17). Este composto também apresenta uma transição antiferromagnética ( $T_N=24$  K) e o espectro de  $R(t)$  a 15 K mostra uma forte dependência com a temperatura da medida. Muito embora a temperatura de transição seja 24 K, observamos até aproximadamente 50 K uma dependência com a temperatura.

E finalmente o composto  $\text{AgInO}_2$  foi medido entre 20 K e 476 K. Devido ao fato deste composto ser monocristalino e a amostra não ter sido posicionada identicamente nas medidas a altas e baixas temperaturas, observamos diferenças nos espectros. A figura 3.18 mostra os espectros de 20 K a 295 K, a figura 3.19 mostra os espectros a 295 K e 476 K e a figura 3.20 mostra os espectros a 295 K com a amostra posicionada perpendicular e paralelamente ao plano dos detetores. É importante dizer que a amostra não foi orientada preferencialmente. Todas as medidas com exceção à última (figura 3.20) foram feitas com o cristal posicionado perpendicularmente ao plano dos detetores.

Os resultados experimentais são discutidos em detalhes no capítulo 4.



(Figura 3.10: continuação na próxima página)

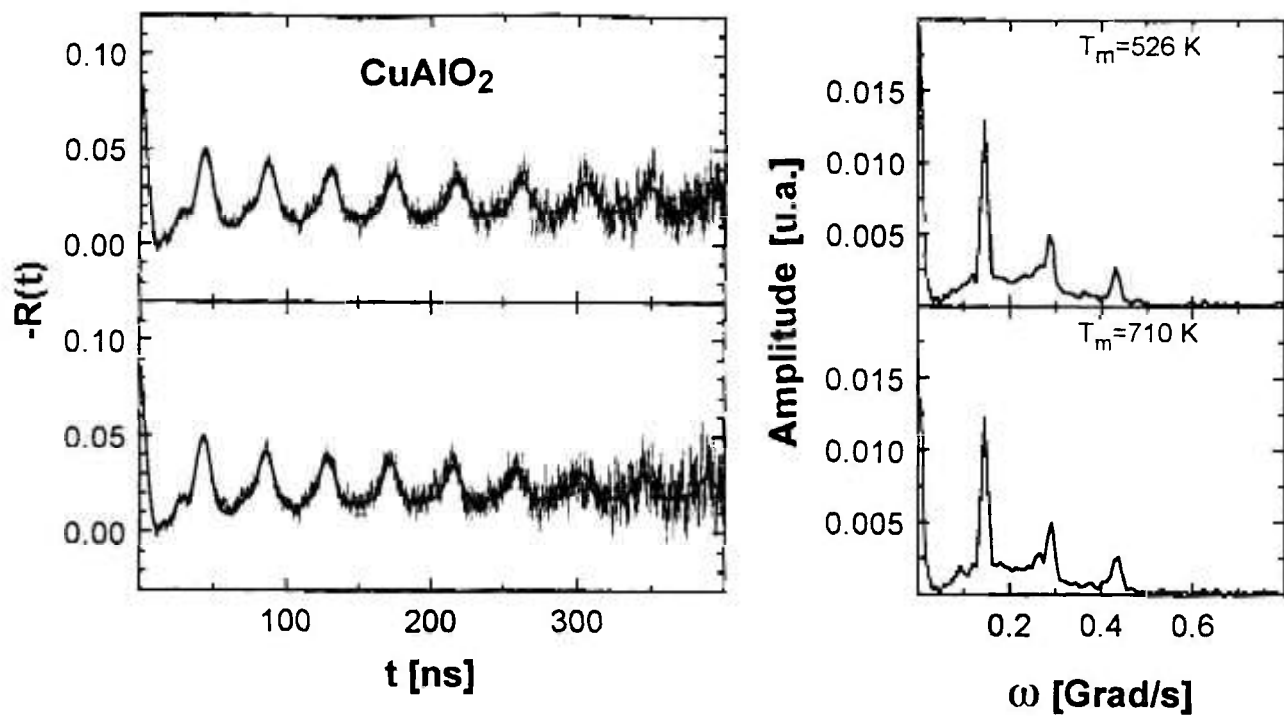
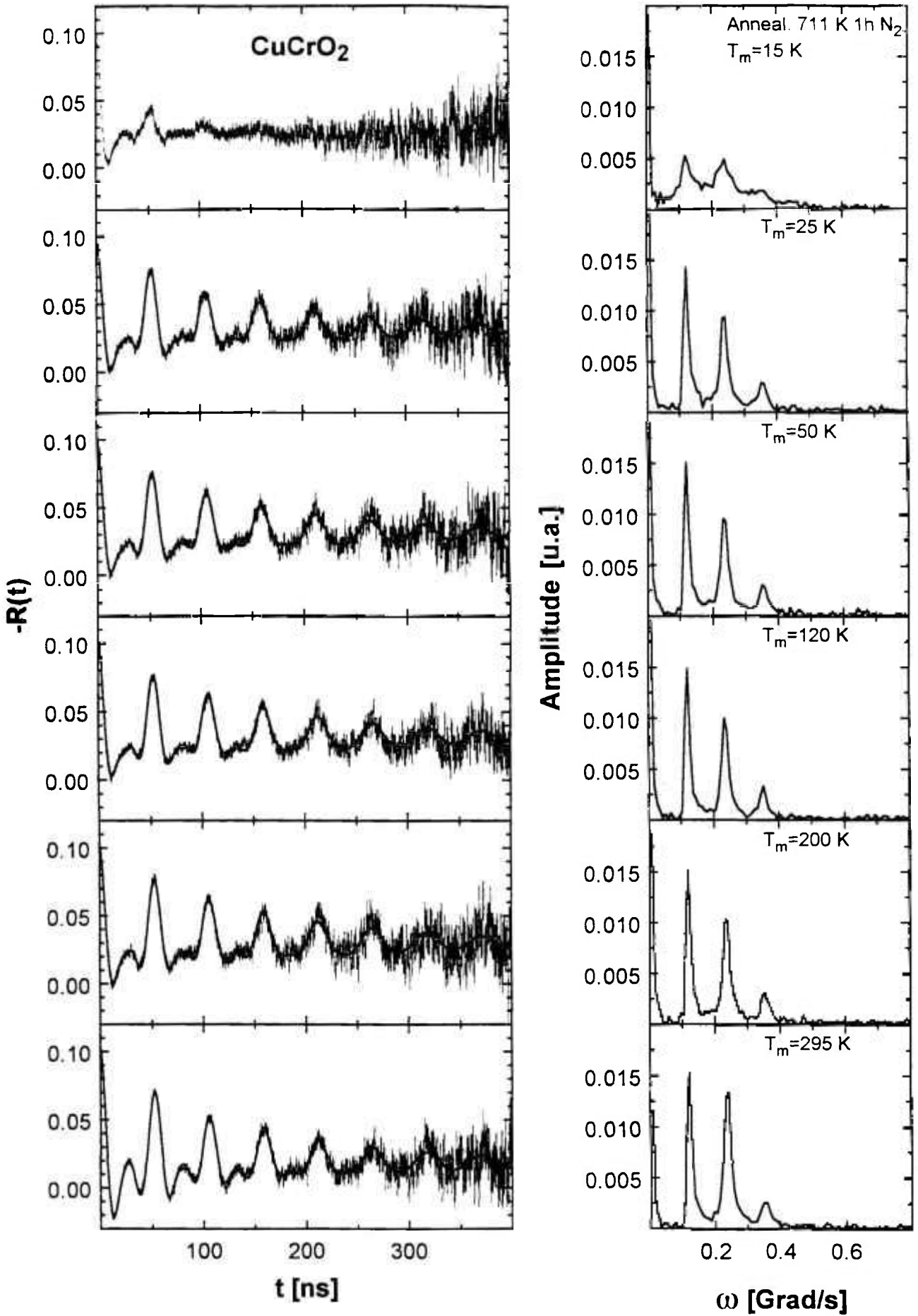


Figura 3.10: Sequência de medidas de CAP no sítio do  $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$  em  $\text{CuAlO}_2$  com a temperatura das medidas variando entre 12 K e 710 K



(Figura 3.11: continuação na próxima página)

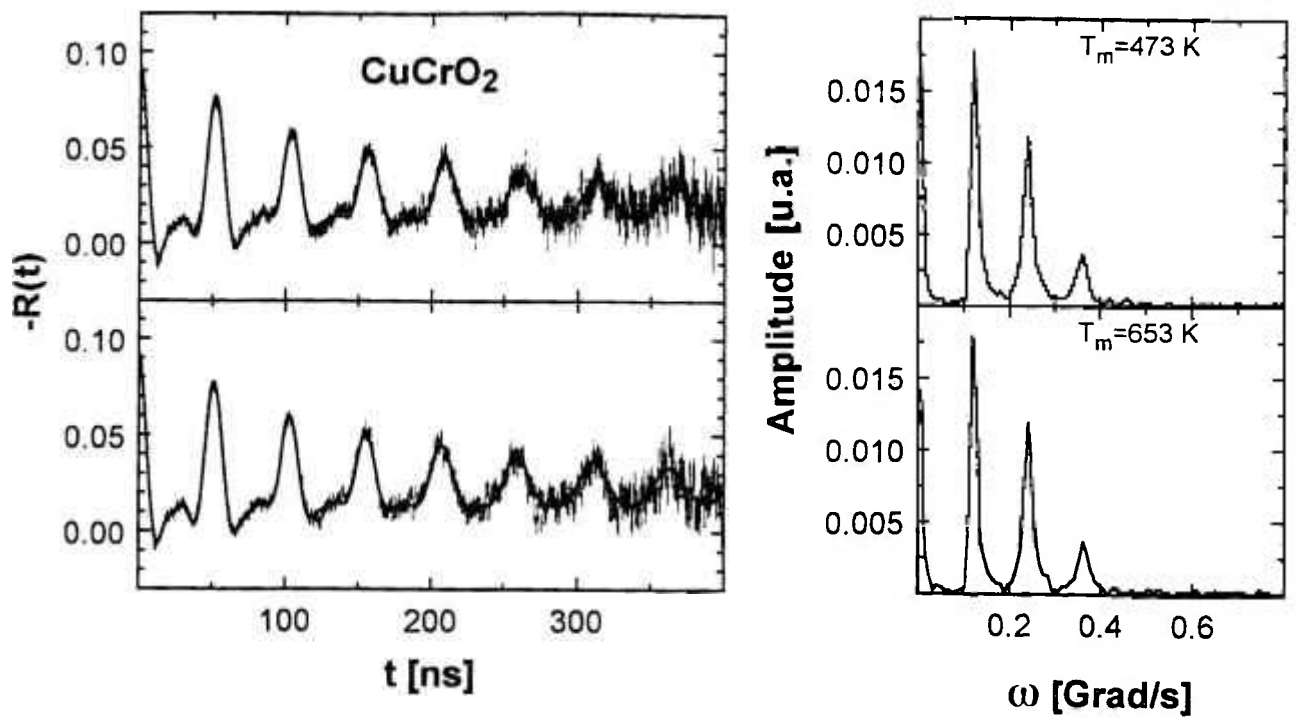
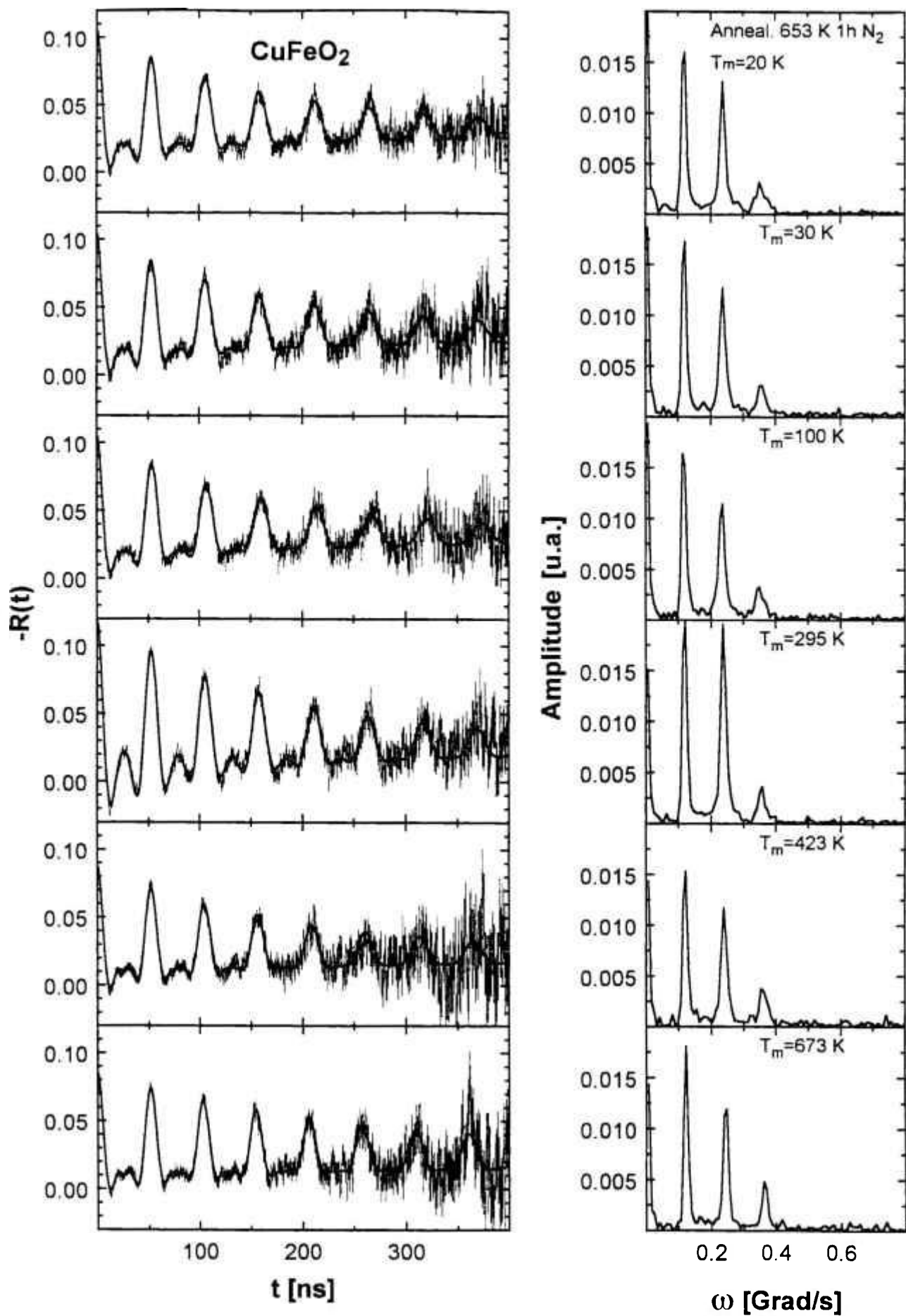


Figura 3.11: Seqüência de medidas de CAP no sítio do  $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$  em  $\text{CuCrO}_2$  com a temperatura das medidas variando entre 15 K e 653 K



(Figura 3.12: continuação na próxima página)

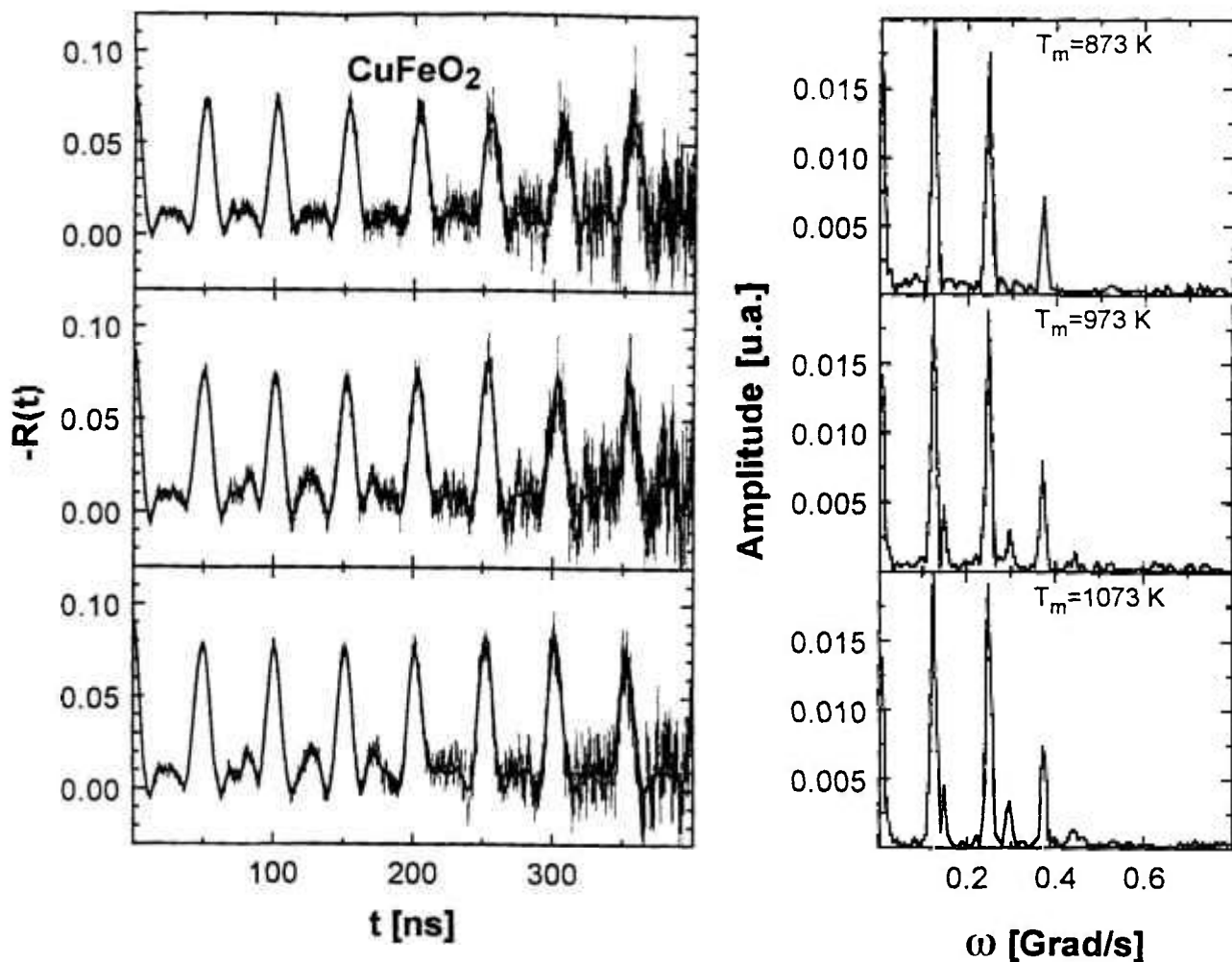


Figura 3.12: Seqüência de medidas de CAP no sítio do  $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$  em  $\text{CuFeO}_2$  com a temperatura das medidas variando entre 20 K e 1073 K

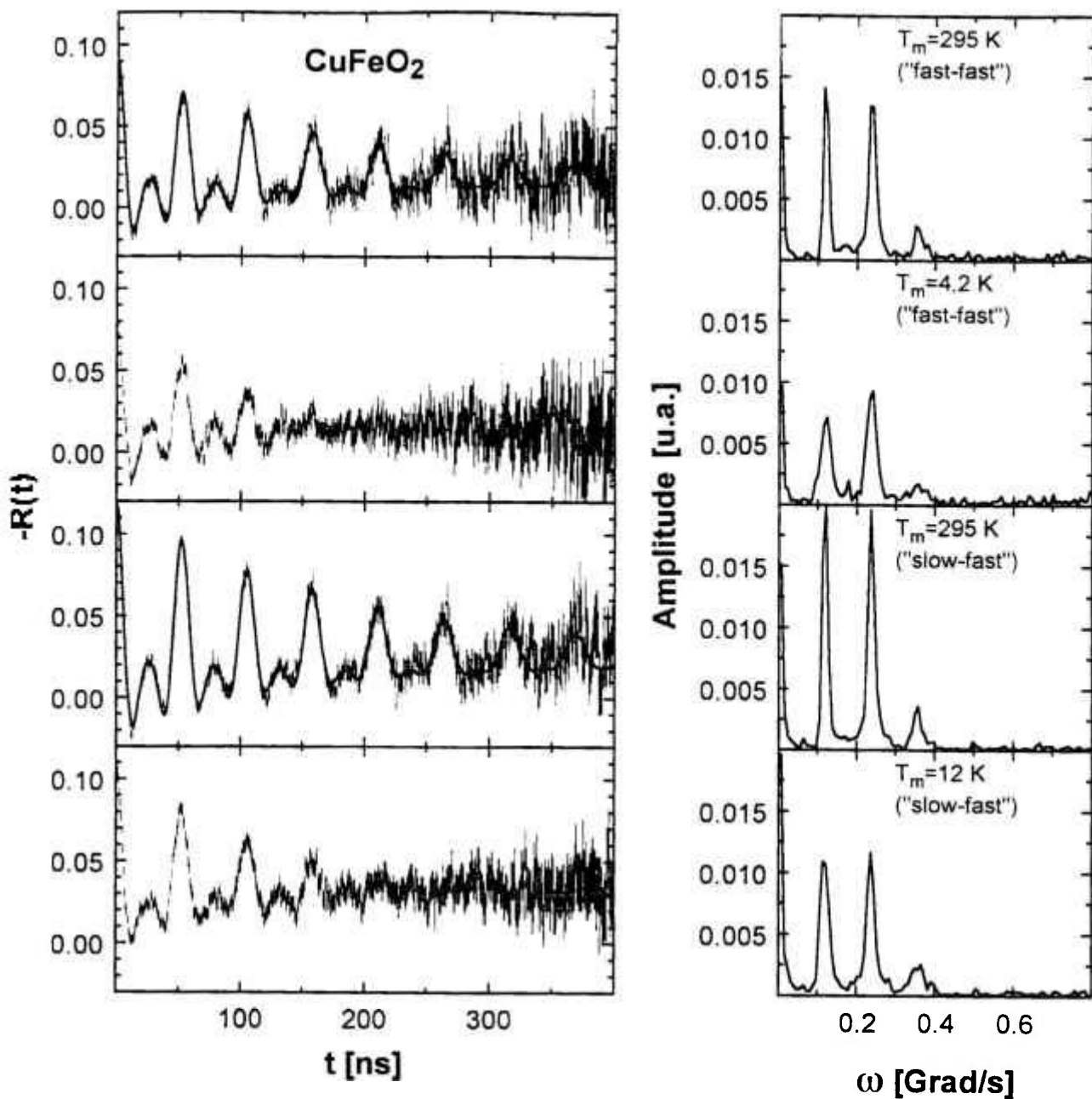
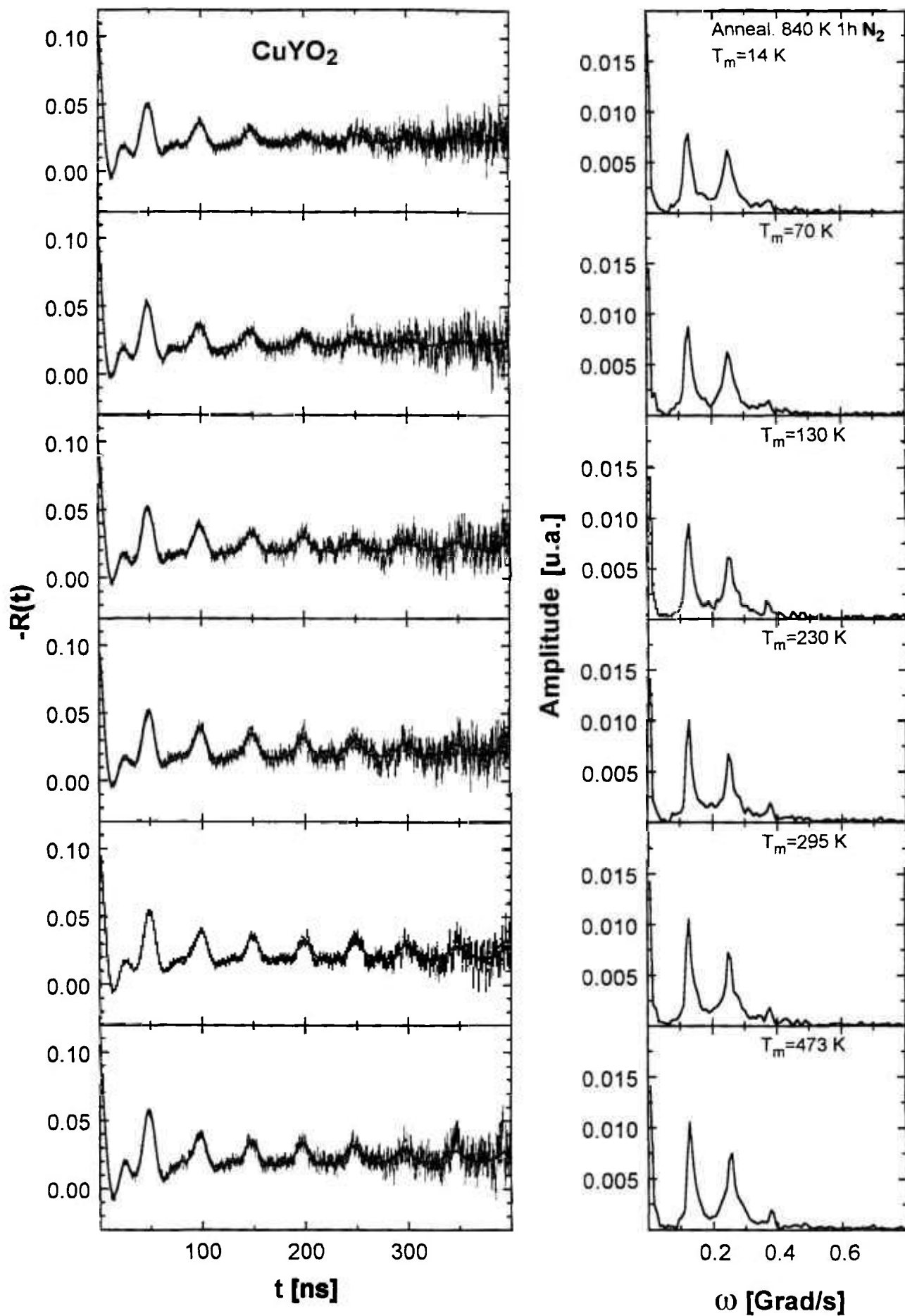


Figura 3.13: Medidas de CAP feitas a 295 K e 4,2 K em um espectrômetro *fast-fast*, e a 295 K e 12 K em um espectrômetro *slow-fast* no sítio do  $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$  em  $\text{CuFeO}_2$



(Figura 3.14: continuação na próxima página)

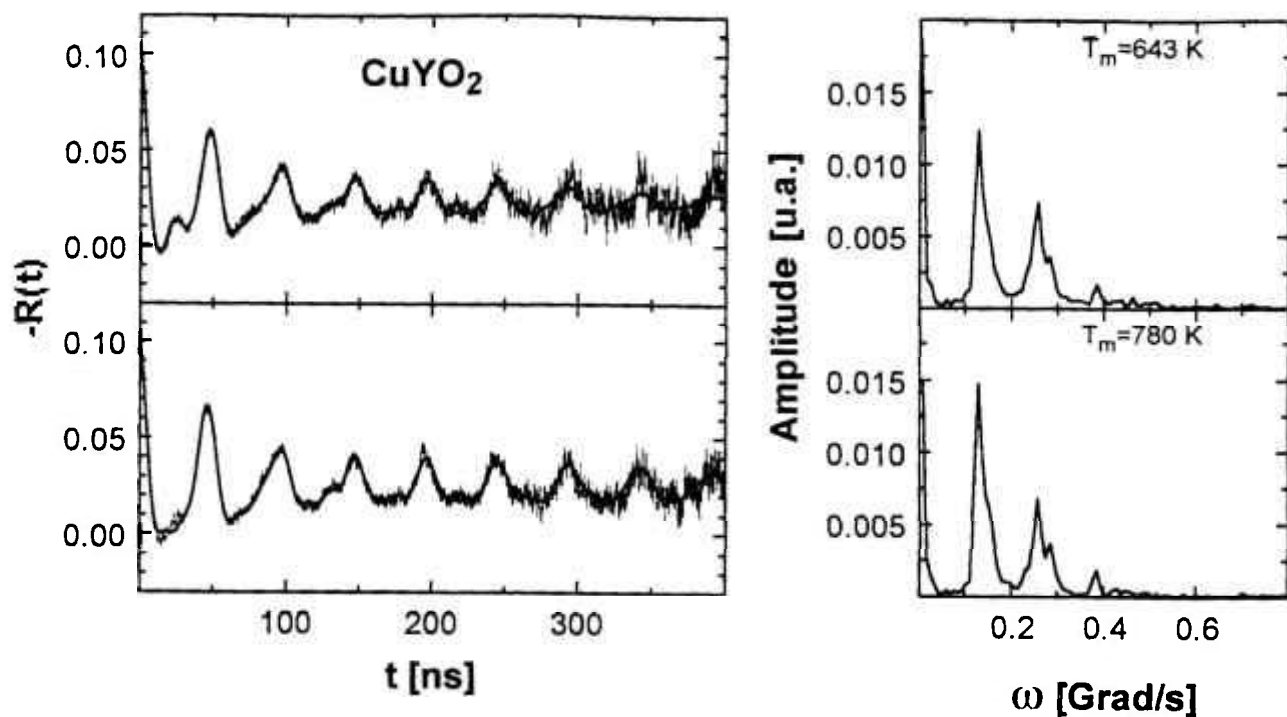


Figura 3.14: Seqüência de medidas de CAP no sítio do  $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$  em  $\text{CuYO}_2$  com a temperatura das medidas variando entre 14 K e 780 K

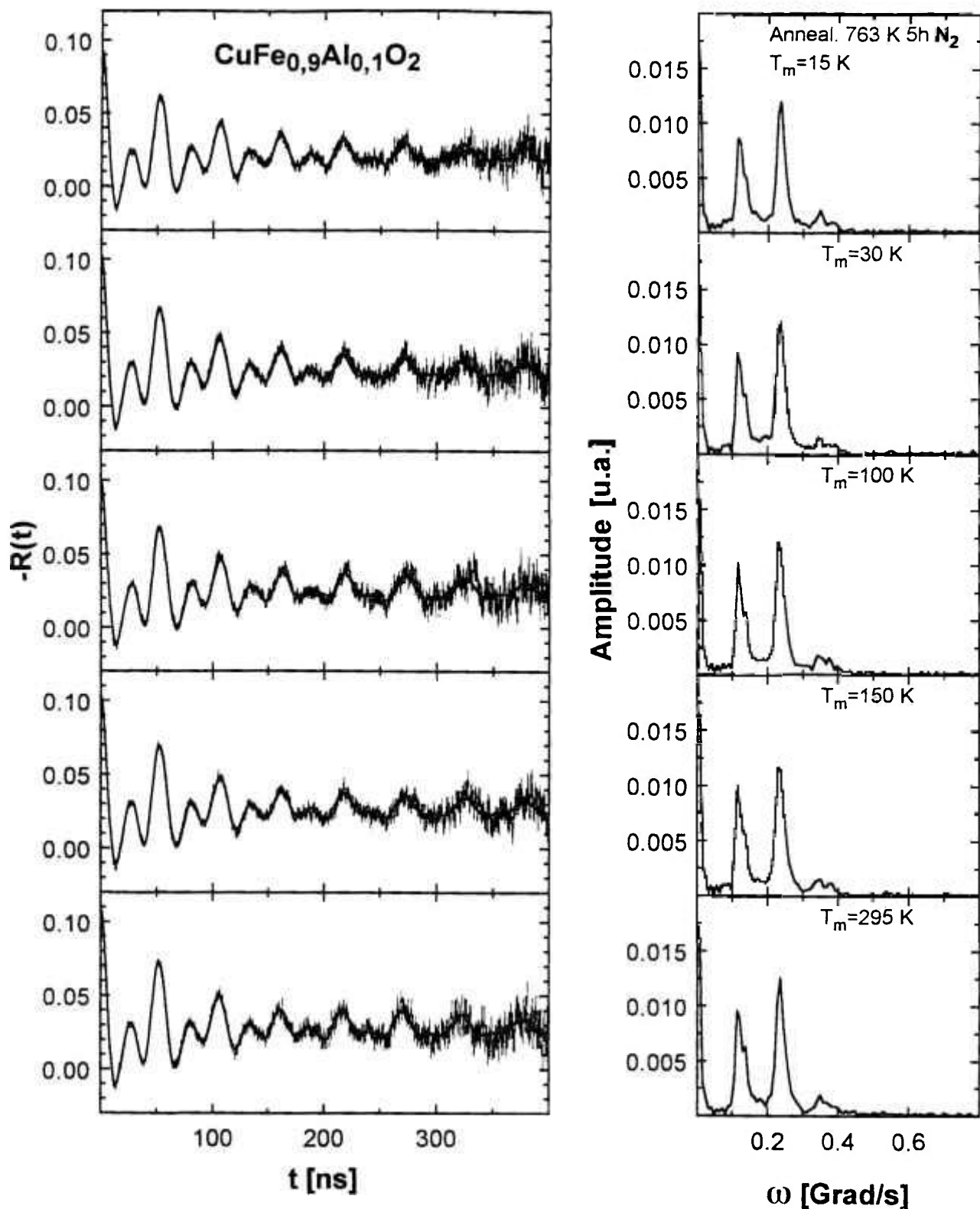


Figura 3.15: Seqüência de medidas de CAP no sítio do  $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$  em  $\text{CuFe}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$  com a temperatura das medidas variando entre 15 K e 295 K

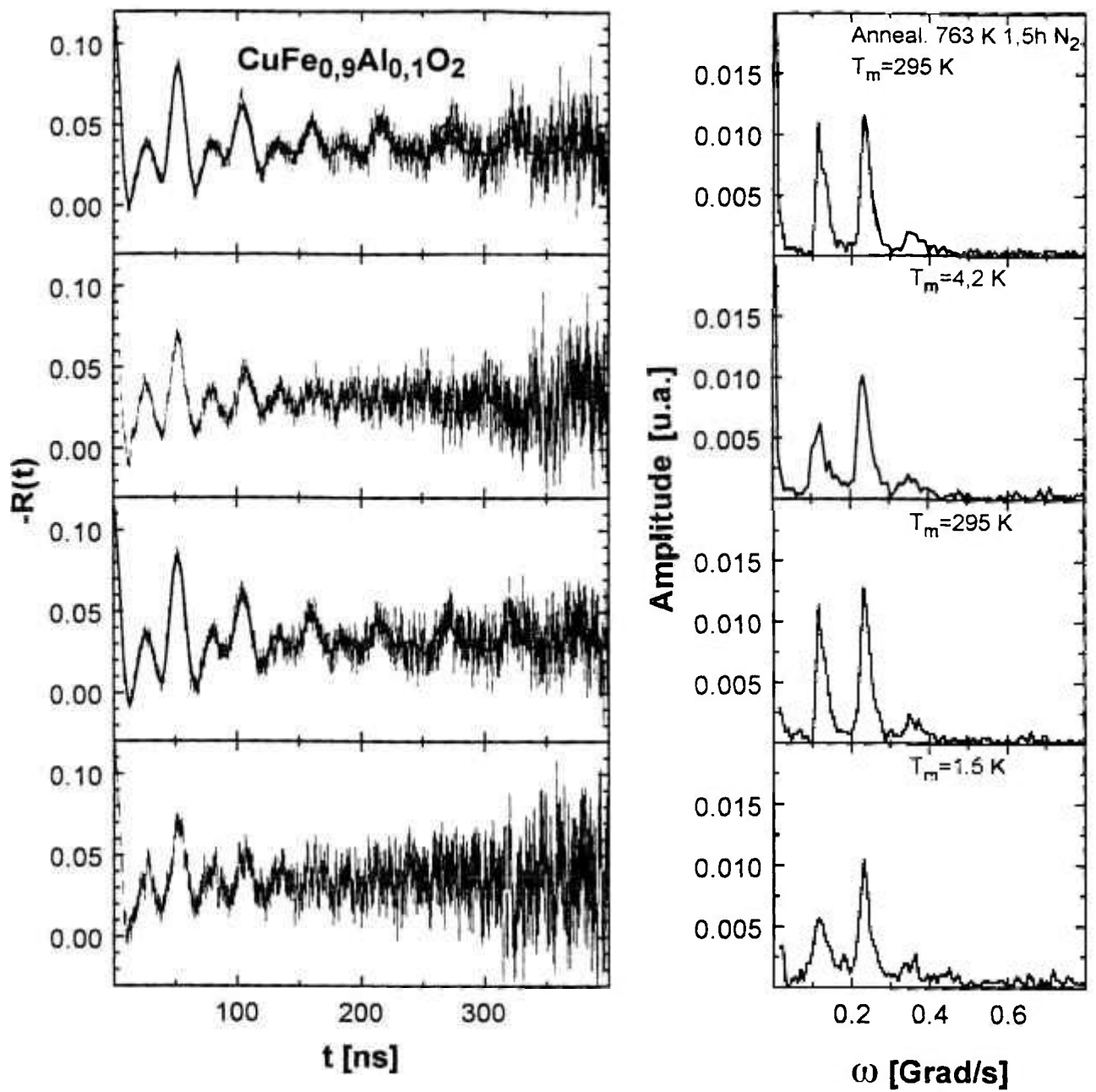
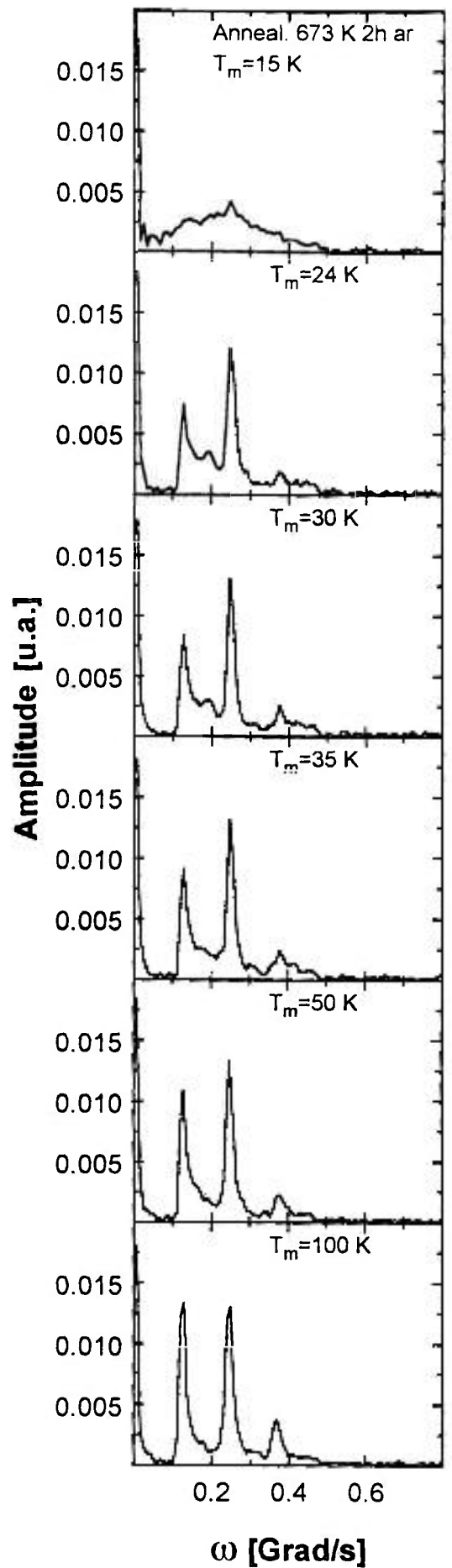
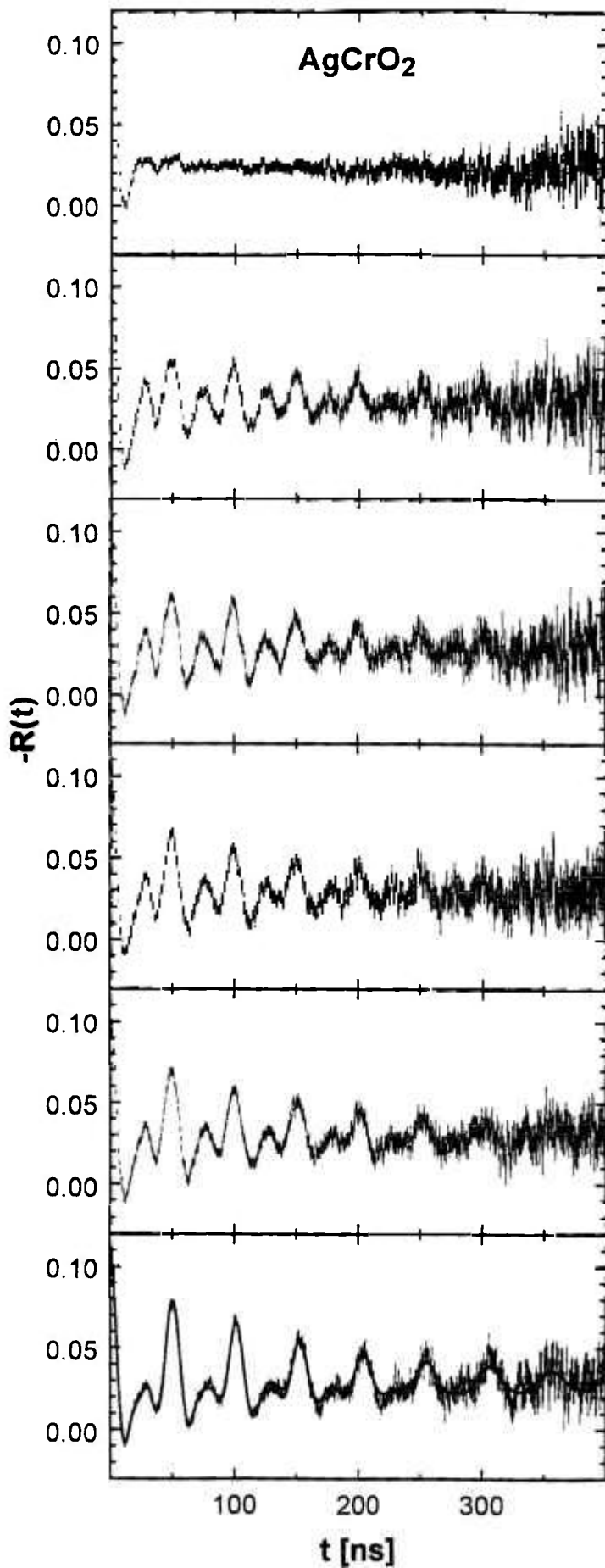


Figura 3.16: Sequência de medidas de CAP no sítio do  $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$  em  $\text{CuFe}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$  a 1,5 K, 4,2 K e 295 K



(Figura 3.17: continuação na próxima página)

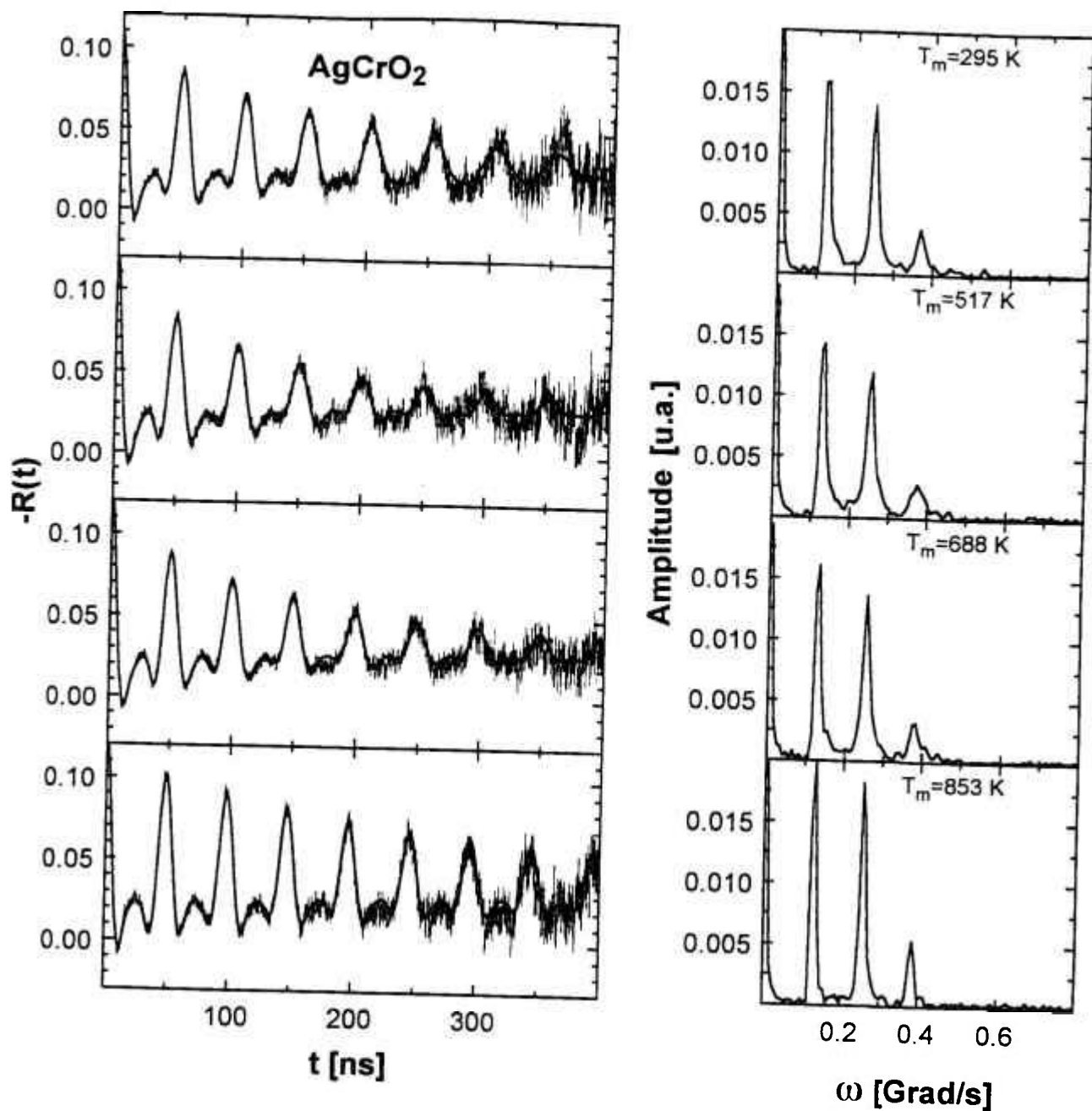


Figura 3.17: Sequência de medidas de CAP no sítio do  $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$  em  $\text{AgCrO}_2$  com a temperatura das medidas variando entre 15 K e 853 K

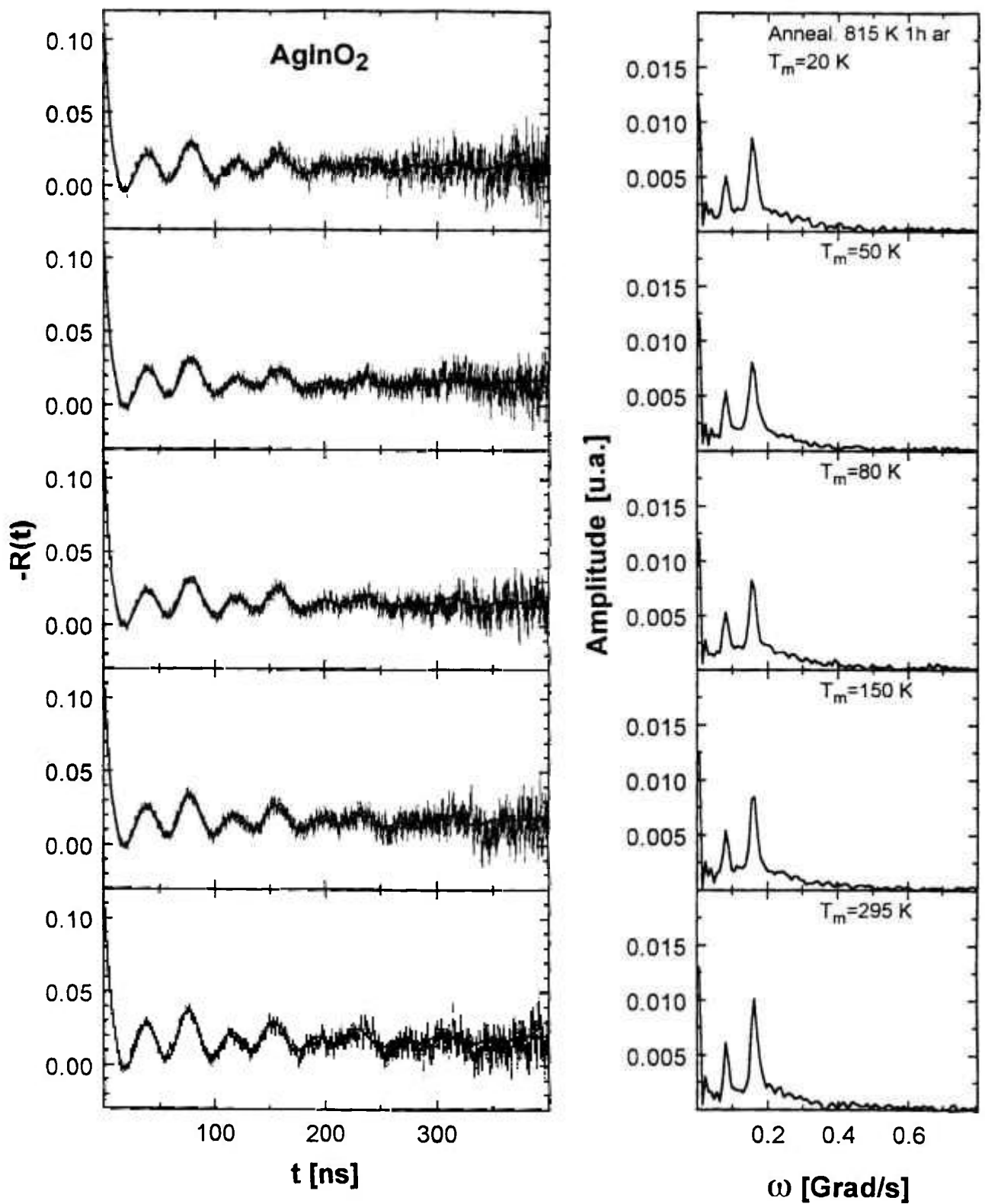


Figura 3.18: Seqüência de medidas de CAP no sítio do  $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$  em  $\text{AgInO}_2$  com a temperatura das medidas variando entre 20 K e 295 K

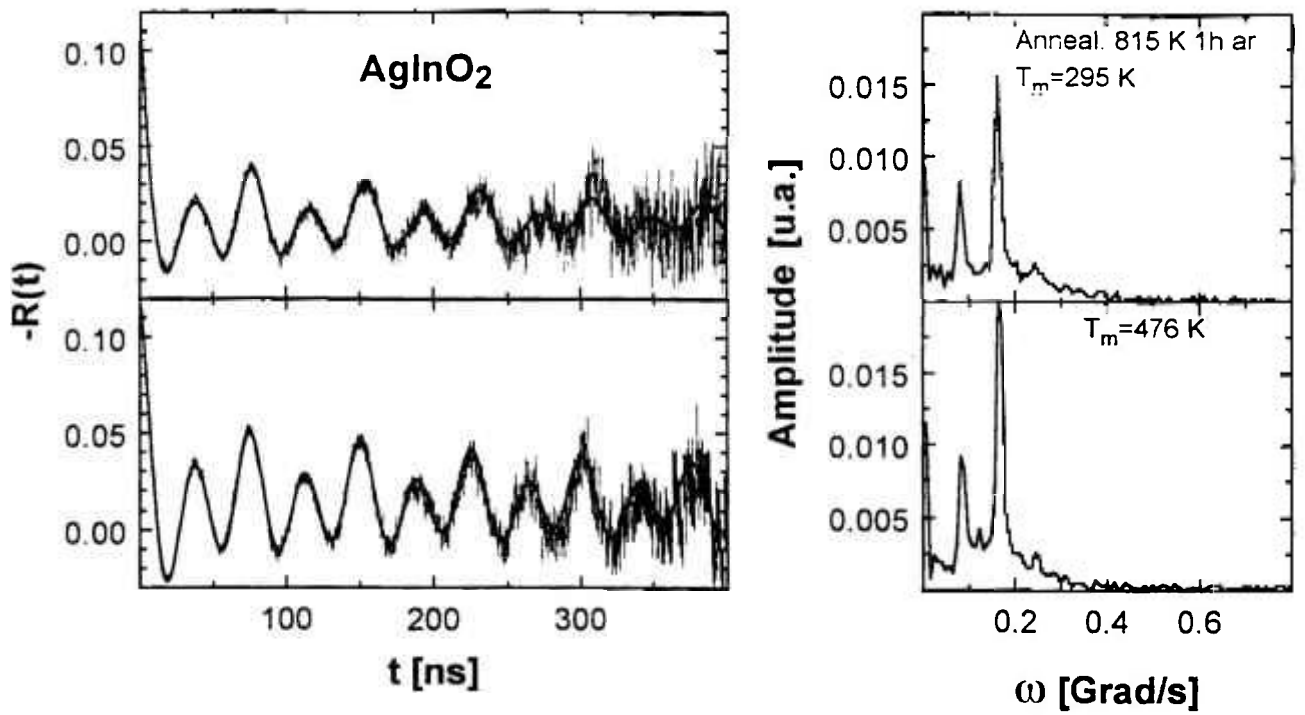


Figura 3.19: Medidas de CAP no sítio do  $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$  em  $\text{AgInO}_2$  a 295 K e 476 K

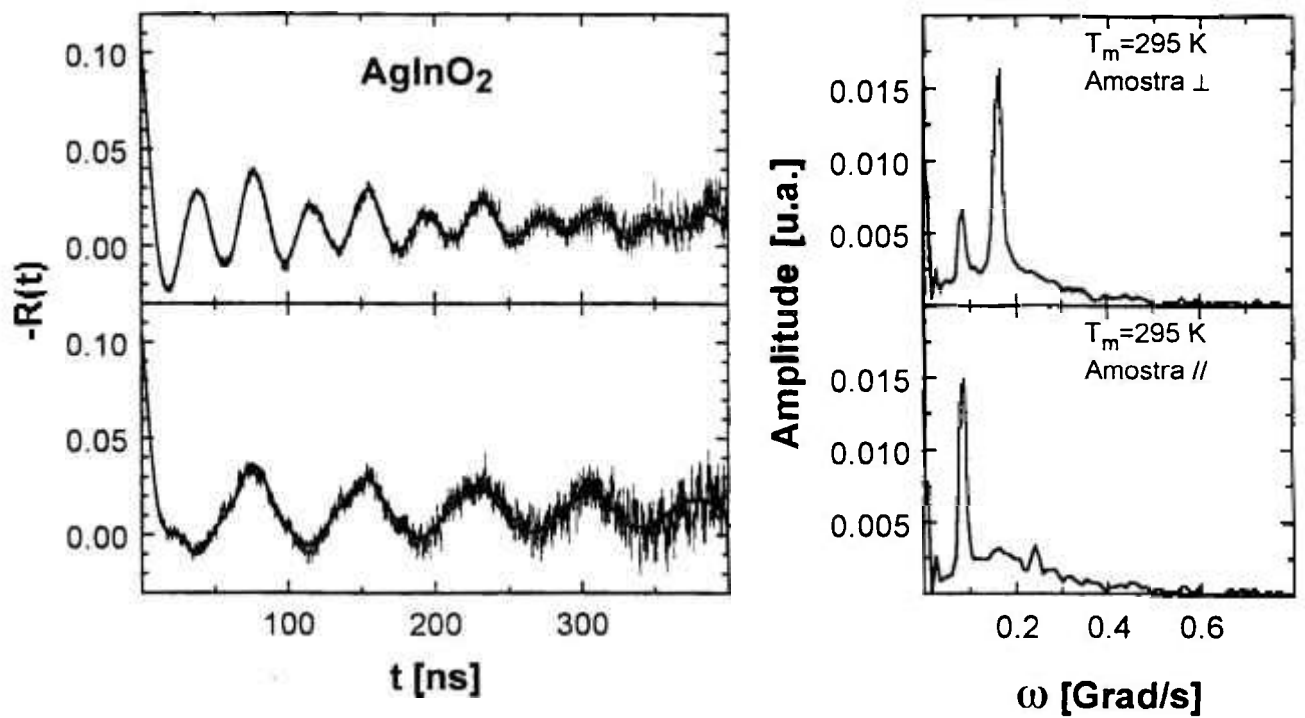


Figura 3.20: Medidas de CAP no sítio do  $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$  em  $\text{AgInO}_2$  a 295 K com o cristal posicionado perpendicularmente e paralelamente ao plano dos detetores

### 3.2.5.b. Medidas de CAP com a ponta de prova $^{111}\text{Ag} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$

Devido ao fato de termos dúvidas quanto à localização da ponta de prova  $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$  nos óxidos Delafossite, realizamos medidas de CAP com a ponta de prova  $^{111}\text{Ag} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$  nos materiais  $\text{AgCrO}_2$ ,  $\text{AgInO}_2$  e  $\text{CuFeO}_2$ . Ambos os núcleos  $^{111}\text{In}$  e  $^{111}\text{Ag}$  decaem para o estado fundamental  $1/2^+$  via o mesmo estado intermediário  $5/2^+$  do  $^{111}\text{Cd}$ . Uma vez que ambos os núcleos decaem para o  $^{111}\text{Cd}$  e que certamente a  $^{111}\text{Ag}$  substitui íons de Ag nos compostos  $\text{AgCrO}_2$  e  $\text{AgInO}_2$ , podemos comparar diretamente os resultados experimentais obtidos para o sítio A com a  $^{111}\text{Ag}$  e supostamente o sítio B com o  $^{111}\text{In}$ , com os cálculos efetuados pelo modelo de cargas pontuais e, portanto, termos uma prova experimental da localização da ponta de prova  $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ .

Convém aqui explicar que a dúvida em relação à posição da ponta de prova nos Delafossites deve-se não somente ao fato desta família de óxidos ter dois sítios de cátion na estrutura cristalina, mas também devido ao fato das frequências quadrupolares e parâmetros de assimetria obtidos para  $\text{CuFeO}_2$ ,  $\text{CuCrO}_2$  e  $\text{AgCrO}_2$  serem similares aqueles obtidos nos casos dos óxidos Cuprite  $\text{Cu}_2\text{O}$  ( $\nu_Q=124(1)$  MHz,  $\eta=0$ ) [41] e  $\text{Ag}_2\text{O}$  ( $\nu_Q=129(4)$  MHz,  $\eta=0$ ) [42], levando à suposição de que o In estaria se localizando nos sítios do Cu e Ag nos Delafossites. É interessante salientar que tanto nos óxidos  $\text{Cu}_2\text{O}$  e  $\text{Ag}_2\text{O}$ , como nos Delafossites, os íons Cu e Ag são coordenados linearmente por dois íons de Oxigênio e as distâncias Cu-O e Ag-O são praticamente as mesmas nas duas famílias de óxidos.

Essas medidas foram realizadas no IPEN utilizando um espectrômetro convencional do tipo *slow-fast* com quatro detectores de  $\text{BaF}_2$  (tempo de resolução: 0,8 ns). Nesse caso, a função perturbação é o resultado de apenas oito espectros de coincidência. O núcleo radioativo  $^{111}\text{Ag}$  foi produzido via decaimento do  $^{111\text{m}}\text{Pd}$  e  $^{111}\text{Pd}$  que foram obtidos pela reação nuclear  $^{110}\text{Pd}(n,\gamma)^{111\text{m}}\text{Pd}$  e  $^{111}\text{Pd}$ , irradiando-se pequenos pedaços de Pd natural ( $\approx 100$  mg) durante 64 horas em um fluxo de  $1 \times 10^{13}$  n/cm<sup>2</sup>s no reator IEA-R1 do IPEN. Os isótopos  $^{111\text{m}}\text{Pd}$  e  $^{111}\text{Pd}$  de meias-vidas curtas (5,5 h e 22 min respectivamente) decaem para a  $^{111}\text{Ag}$  cuja meia vida é mais longa (7,45 d). Esta por sua vez decai para o estado fundamental do  $^{111}\text{Cd}$  via o esquema de decaimento representado na figura 3.21 [38].

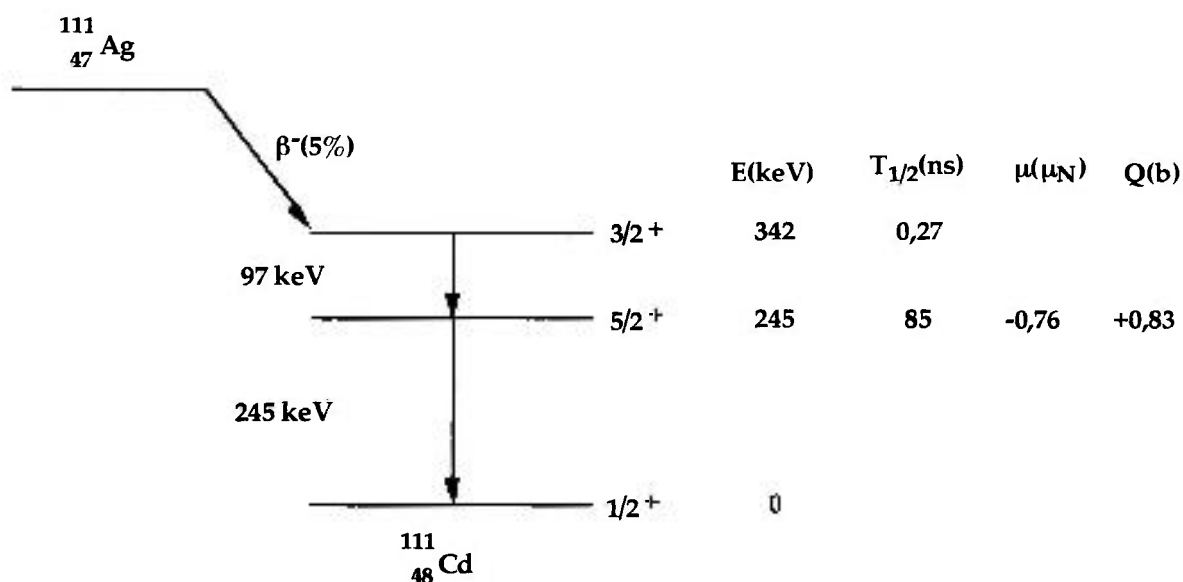


Figura 3.21: Esquema de decaimento radioativo simplificado da  $^{111}\text{Ag}$

A Prata foi separada quimicamente do Paládio e obtida na forma de uma solução que foi difundida termicamente nas amostras. As etapas da separação química seguem descritas abaixo:

1. Dissolução do Pd em uma mistura de ~200 μl de HNO<sub>3</sub> e 600 μl de HCl concentrados em um béquer,
2. Aquecimento desta solução em um aquecedor até a secura completa,
3. Introdução de 250 μl de HCl concentrado no béquer seguido de aquecimento até a secura completa da solução,
4. Dissolução do PdCl<sub>2</sub> em 250 μl de HCl concentrado no becker e passagem desta solução por uma coluna de resina de troca iônica Bio-Rad AG 1-X8, forma Cl<sup>-</sup> (100-200 mesh). Durante a passagem da solução (~20 a 30 gotas por minuto) a coluna era lavada continuamente com HCl concentrado,
5. Coleta de parte da solução advinda da coluna em um béquer,
6. Introdução de 500 μl de HNO<sub>3</sub> concentrado nesta solução e aquecimento até a secura completa,
7. Introdução de 50 μl de uma solução de AgNO<sub>3</sub> (~300 μg de Ag) e 300 μl de HNO<sub>3</sub> concentrado no béquer e aquecimento até a secura completa,
8. Introdução de 5 gotas (~ 10μl cada) de H<sub>2</sub>O deionizada e secura da solução sob radiação infravermelho,

9. Repetição da etapa 8,

10. Introdução de mais 3 gotas de H<sub>2</sub>O deionizada no béquer, finalizando o processo. Esta solução era, então, colocada sobre as amostras e secada sob lâmpada infravermelho.

Após todas estas etapas as amostras eram tratadas termicamente em fornos convencionais para a difusão da ponta de prova radioativa nas mesmas, conforme descrito na tabela 3.II.

Composto	Temperatura (K)	Atmosfera	Tempo (h)
AgCrO <sub>2</sub>	623	ar	2,5
AgInO <sub>2</sub>	823	ar	1,5
CuFeO <sub>2</sub>	673	N <sub>2</sub>	1,5
	1073		2,0
	1173		5,0

Tabela 3.II: Tratamentos térmicos adotados para a difusão da <sup>111</sup>Ag nos compostos Delafossite estudados

As figuras 3.22 (a), (b) e (c) mostram as funções de perturbação e suas respectivas transformadas de Fourier para AgCrO<sub>2</sub>, AgInO<sub>2</sub> e CuFeO<sub>2</sub> respectivamente. Todas essas medidas foram realizadas à temperatura ambiente. Principalmente no caso de AgInO<sub>2</sub> a estatística do espectro de R(t) é bastante baixa devido à amostra ser muito pequena e conseqüentemente não conseguimos introduzir na mesma muita atividade.

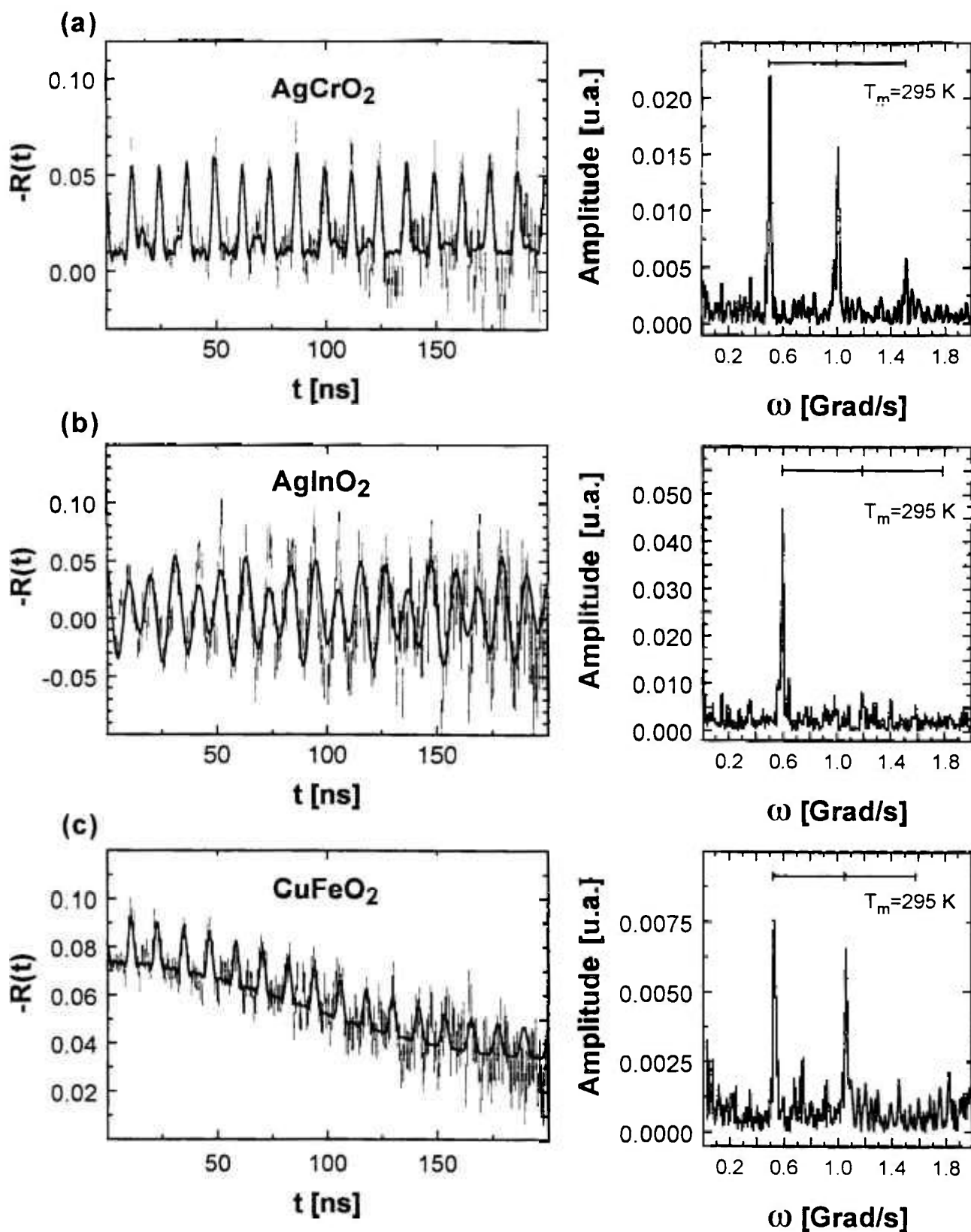


Figura 3.22: Medidas de CAP no sítio da  $^{111}\text{Ag} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$  em (a)  $\text{AgCrO}_2$ , (b)  $\text{AgInO}_2$  e (c)  $\text{CuFeO}_2$  realizadas a 295 K

# Capítulo 4

## Resultados Experimentais

Os resultados dos experimentos de correlação angular perturbada descritos na seção 3.2.5. são aqui apresentados em dois itens distintos. Primeiramente descrevemos os resultados obtidos para as medidas de GCEs para o  $^{111}\text{In}$  e a  $^{111}\text{Ag}$  e, posteriormente, descrevemos os resultados obtidos para as interações elétrica e magnética combinadas nos casos de  $\text{CuCrO}_2$ ,  $\text{CuFeO}_2$ ,  $\text{CuFe}_{0,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_2$  e  $\text{AgCrO}_2$ .

### 4.1. Resultados Obtidos para as Medidas dos Gradientes de Campo Elétrico

#### 4.1.1. Medidas efetuadas com a ponta de prova $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$

As medidas de CAP revelaram a presença de até no máximo três sítios para cada material. Em vários dos compostos Delafossite as análises de raios X revelaram contaminações de fases adicionais que são ou óxidos constituintes ou produtos de decomposição. Usando os parâmetros hiperfinos de GCEs no  $^{111}\text{Cd}$  em vários óxidos conhecidos da literatura, identificamos algumas das fases extras via CAP em concordância com as análises de difração de raios X. Outros GCEs podem ser atribuídos a transições de fase ou danos de radiação, mas estes não serão discutidos em detalhes. A tabela 4.I mostra os parâmetros hiperfinos obtidos para todos os compostos à temperatura ambiente, com as respectivas interpretações das fases adicionais encontradas.

Composto	i	f <sub>i</sub> (%)	v <sub>Q</sub> (MHz)	δ (MHz)	η	Interpretação
CuAlO <sub>2</sub>	1	36(7)	150,0(2,5)	2,2(1,0)	0	Delafossite (sítio B)
	2	28(10)	130(23)	20(6)	0,8(3)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e/ou CuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
	3	36(10)	139(3)	8,5(3,5)	0,30(7)	
CuCrO <sub>2</sub>	1	56(6)	126,0(1,4)	4,7(1,5)	0	Delafossite (sítio B)
	2	44(7)	131(11)	19(7)	0,31(12)	Dano de radiação?
CuFeO <sub>2</sub>	1	100(6)	124,6(1,1)	0,6(3)	0	Delafossite (sítio B)
	1*	71(11)	131(1)	0,2(1)	0	Delafossite (sítio B)
	2*	29(6)	157(6)	0,8(2)	0	Transição de fase?
CuNdO <sub>2</sub>	1	25(6)	140(4)	3,6	0	Delafossite (sítio B)
	2	40(7)	89(10)	13(6)	0	?
	3	35(7)	278(25)	98(27)	0	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>a</sup>
CuYO <sub>2</sub>	1	35(7)	134(2)	4(2)	0	Delafossite (sítio B)
	2	45(8)	84(13)	24(12)	0,8(3)	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>b</sup>
	3	20(7)	148(5)	5(2)	0	
AgCrO <sub>2</sub>	1	78(5)	131(1)	4(1)	0	Delafossite (sítio B)
	2	12(5)	152(9)	11(5)	0	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>c</sup>
	3	10(5)	202(5)	33(7)	0	
AgInO <sub>2</sub> <sup>*</sup>	1	-	91(6)	4	0	Delafossite (sítio B)
	2	-	120(11)	63(19)	0,5	?
AgInO <sub>2</sub> <sup>*</sup>	1	-	86(1)	3(1)	0,15	Delafossite (sítio B)
	2	-	91(18)	40(21)	0,00(6)	Delafossite (sítio B)
CuFe <sub>0,9</sub> Al <sub>0,1</sub> O <sub>2</sub>	1	80(5)	125(1)	3,7(9)	0	<sup>111</sup> Cd no sítio do Fe
	2	20(7)	136,5(2,5)	7(2)	0,24(6)	?

<sup>a</sup> Referência [43]

<sup>b</sup> Referência [44]

<sup>c</sup> Referência [45,46]

\* Medida realizada a 973 K

• Amostra 1

• Amostra 2

Tabela 4.I: Parâmetros hiperfinos experimentais no sítio do <sup>111</sup>In→<sup>111</sup>Cd obtidos à temperatura ambiente para os compostos Delafossite estudados

No caso de  $\text{CuAlO}_2$  os sítios 2 e 3 correspondem às fases adicionais observadas no espectro de difração de raios X, que não puderam ser distingüidas entre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  devido ao fato das reflexões encontradas serem características desses dois materiais. Entretanto não foram encontradas na literatura medidas de CAP no sítio do  $^{111}\text{Cd}$  para o composto Spinel  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ . Com a finalidade de checar as fases extras, tentamos produzir tal composto, porém também não obtivemos um material puro. Além do Spinel foram encontrados traços de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Cu}_2\text{O}$  antes e depois das medidas de correlação angular. Alguns espectros de CAP para este material se encontram na figura 4.1. Podemos observar que existe uma forte dependência do GCE com a temperatura da medida para este material. A tabela abaixo mostra os resultados dos ajustes para as medidas a 295 K, 873 K e 963 K.

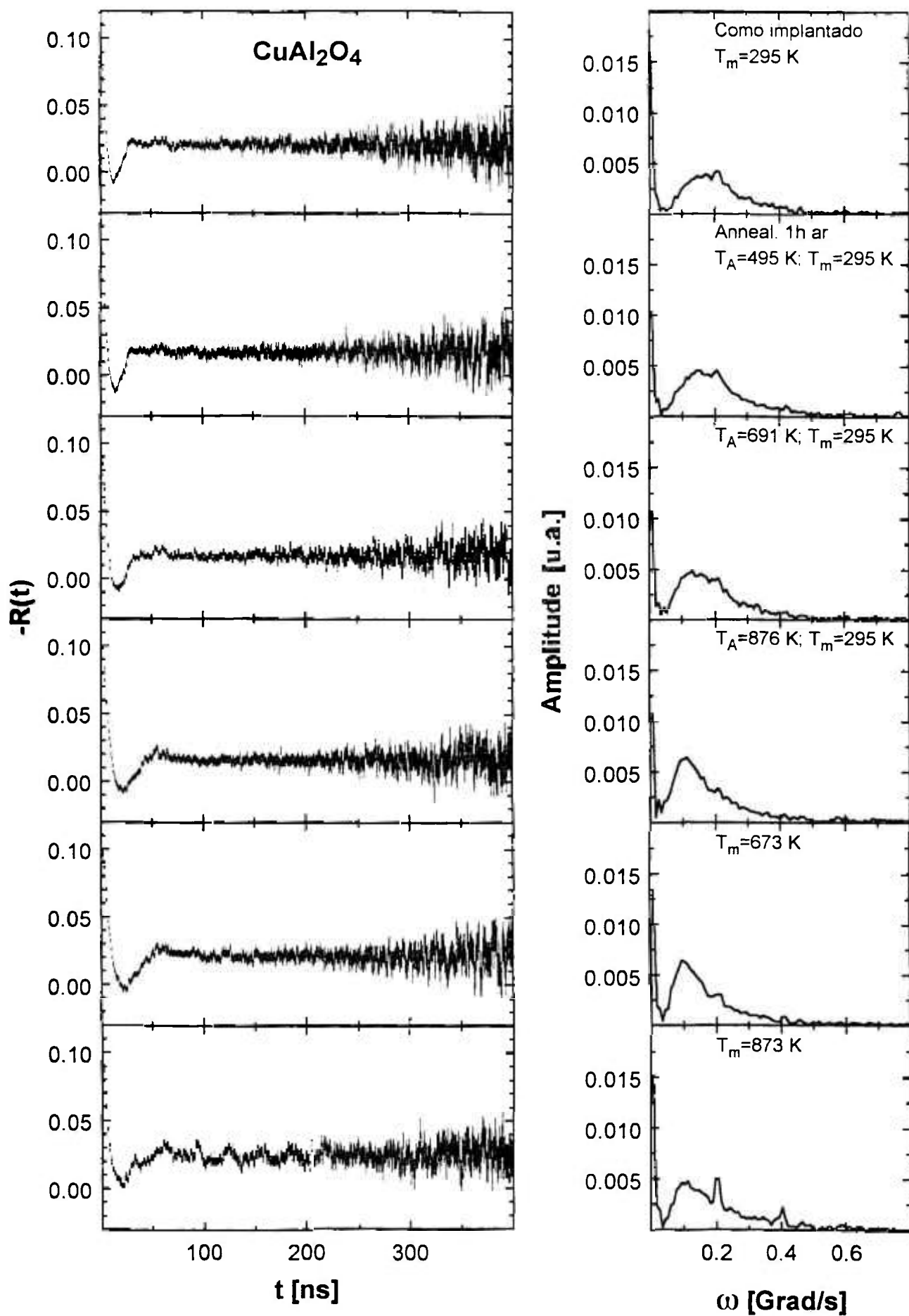
$T_m$ (K)	i	$f_i$ (%)	$\nu_Q$ (MHz)	$\delta$ (MHz)	$\eta$
295	1	2(1)	222(2)	5	0
	2	98(2)	134(5)	76(2)	0,26(5)
873	1	11(5)	214(1)	4	0
	2	89(2)	132(5)	71(2)	0,31(6)
963	1	16(4)	215(1)	2	0
	2	84(3)	136(6)	67(2)	0,34(6)

Tabela 4.II: Parâmetros hiperfinos experimentais obtidos no sítio do  $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$  para o composto Spinel  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$

Nota-se a partir dos resultados acima que a fração 2 encontrada para o Spinel pode corresponder à fração 3 observada para o Delafossite  $\text{CuAlO}_2$ . Para certeza absoluta desse fato medidas para tal material na fase pura deveriam ter sido efetuadas, entretanto isso não foi possível, uma vez que não conseguimos obter o composto na fase pura.

Para  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  existe um trabalho na literatura [47], onde encontram-se três sítios para o  $^{111}\text{Cd}$ . Os parâmetros atribuídos a cada um deles estão listados na tabela 4.III.

Observando os valores desta tabela, notamos que a fração 3 encontrada para  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  pode corresponder à fração 2 encontrada para o Delafossite. Entretanto, estes autores atribuem apenas a fração 1 como representando átomos de  $^{111}\text{In}$  nos sítios substitucionais do Al na rede cristalina. A natureza da fração 2 é incerta mas pode ser correlacionada com o crescimento de clusters



(Figura 4.1: continuação na próxima página)

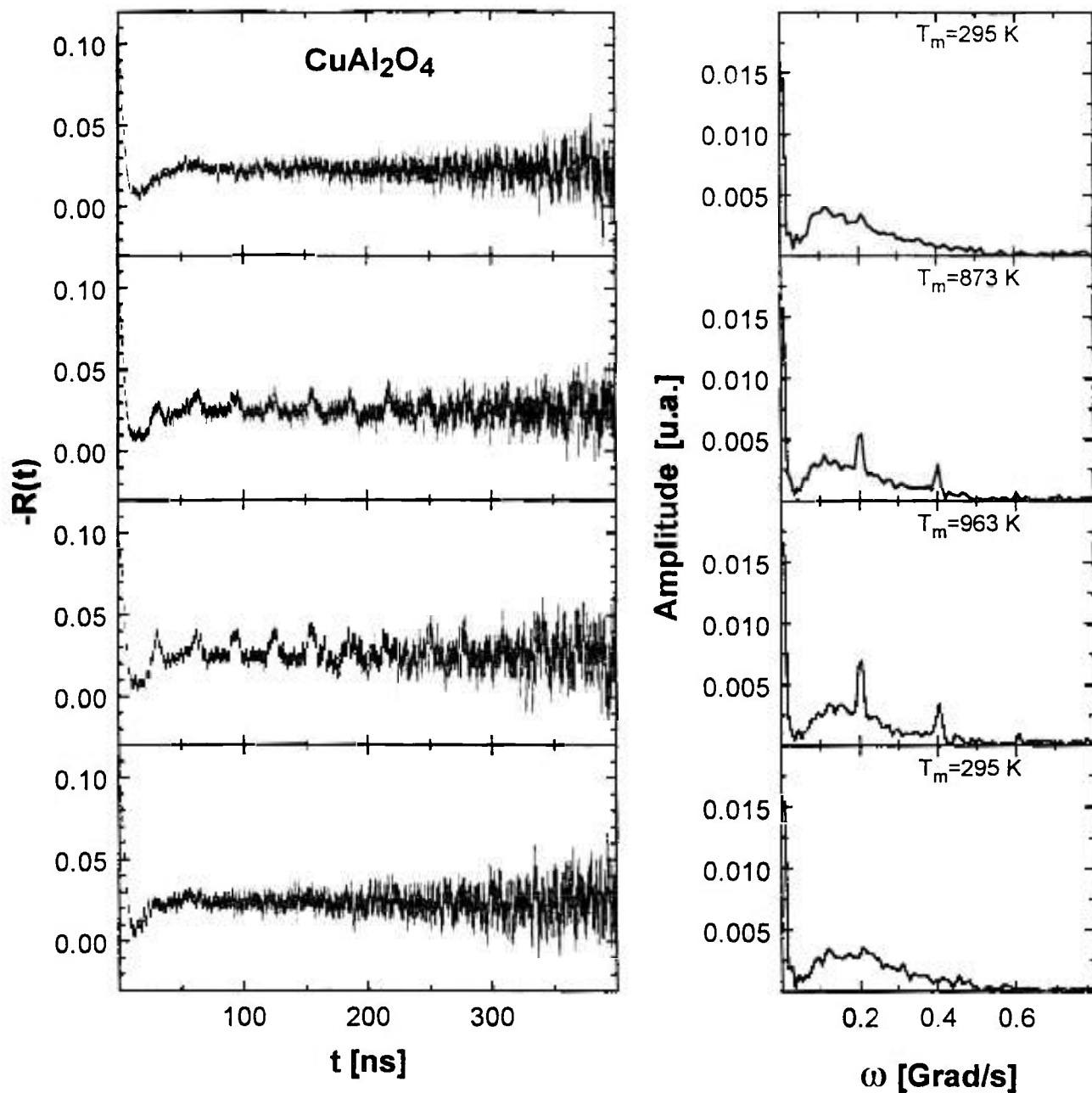


Figura 4.1: Seqüência de medidas de CAP no sítio do  $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$  no composto Spinel  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  com diferentes tratamentos térmicos e com a temperatura das medidas variando entre 295 K e 963 K

Índio-vacância após o início da difusão do In, e a fração 3 pode representar átomos de prova em uma região amorfa da alumina. Maiores detalhes são encontrados na própria referência. Devido a todas essas incertezas não podemos afirmar com segurança a natureza das frações 2 e 3 encontradas para  $\text{CuAlO}_2$ .

$T_m$ (K)	i	$f_i$ (%)	$\nu_Q$ (MHz)	$\delta$ (MHz)	$\eta$
295	1	52(2)	192(2)	24(2)	0,28(2)
	2	25(7)	80(4)	46(16)	0,17(13)
	3	23(7)	137(4)	64(23)	0,88(9)

Tabela 4.III: Parâmetros hiperfinos experimentais obtidos no sítio do  $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$  para o composto Corundum  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

No caso de  $\text{CuCrO}_2$  56% dos átomos sentem um GCE bem definido que corresponde ao  $^{111}\text{Cd}$  substituindo os íons de Cr na rede cristalina. A fração 2 ( $\approx 44\%$ ) deve corresponder a danos de radiação, ou ainda a sítios imperfeitos da rede cristalina. É importante lembrar que as análises por difração de raios X para este composto apresentam fase simples do Delafossite antes e após as medidas de correlação angular.

O composto  $\text{CuFeO}_2$  apresenta um único GCE que corresponde aos íons de  $^{111}\text{Cd}$  no sítio substitucional do Fe. No caso das medidas acima de 973 K surge um segundo GCE bem definido que desaparece nas medidas à temperatura ambiente subsequentes, levando a crer que tal GCE pode ser devido a uma transição de fase.

Considerando o composto  $\text{CuNdO}_2$ , os resultados apresentados na tabela 4.I correspondem ao espectro que indica annealing a 773 K durante 1 hora (figura 3.7). Neste caso, a fração 1 é atribuída à fase Delafossite, a fração 2 não foi identificada e a fração 3 corresponde à  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  [43]. Este material já não apresentava fase Delafossite pura antes dos tratamentos térmicos utilizados. Várias tentativas foram feitas para obter um tratamento térmico satisfatório, entretanto não obtivemos sucesso e medidas de CAP com variação de temperatura não foram realizadas.

Os espectros correspondentes à  $\text{CuYO}_2$  foram ajustados com 3 GCEs, sendo o primeiro deles (fração 1) atribuído à fase Delafossite e os dois restantes (frações 2 e 3) correspondentes à  $\text{Y}_2\text{O}_3$  [44].

Em relação à  $\text{AgCrO}_2$  também foram ajustados três GCEs bem definidos, sendo um deles atribuído ao  $^{111}\text{Cd}$  substituindo íons  $\text{Cr}^{+3}$  na fase Delafossite, e os outros dois são característicos do  $^{111}\text{Cd}$  substituindo os íons  $\text{Cr}^{+3}$  no composto  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [44,46].

Para  $\text{AgInO}_2$  foram encontrados dois GCEs, um bem definido ( $\delta_1=4\%$ ) que corresponde ao  $^{111}\text{Cd}$  no sítio do In na estrutura cristalina e outro com distribuição larga de frequência ( $\delta_2\approx 52\%$ ) que pode ser devido ao  $^{111}\text{Cd}$  substituindo sítios imperfeitos na rede cristalina, ou ainda danos de radiação.

No caso de  $\text{CuFe}_{0,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_2$  encontramos dois sítios distintos para o  $^{111}\text{Cd}$ . A fração 1 corresponde ao  $^{111}\text{Cd}$  substituindo os sítios do Fe no composto. Podemos verificar que os parâmetros hiperfinos obtidos correspondem àqueles do  $\text{CuFeO}_2$ . Já a segunda fração não foi identificada. Não existem na literatura dados de difração de raios X para este material.

Dos espectros de correlação angular perturbada obtidos para os vários óxidos Delafossite estudados e mostrados no capítulo anterior, podemos observar que existe uma variação muito pequena dos parâmetros hiperfinos com a temperatura das medidas. A figura 4.2 mostra como variou a frequência quadrupolar para alguns dos compostos investigados. Outro fato interessante de se observar nestes espectros é que para a maioria dos materiais encontramos efeito de textura, que pode ser melhor visualizado nas transformadas de Fourier dos respectivos espectros de CAP. Podemos notar que para a maioria dos materiais as razões das amplitudes das três frequências de transição  $\omega_{01}$ ,  $\omega_{02}$  e  $\omega_{03}$  não são típicas de materiais policristalinos [28]. A figura 4.3 mostra duas medidas de CAP para uma pastilha de  $\text{CuFeO}_2$  à temperatura ambiente com a amostra colocada em duas posições diferentes em relação ao plano dos detetores e a textura pode ser claramente observada uma vez que os espectros mudam suas formas drasticamente. Muito embora os compostos pareçam ser pós muito finos, os materiais apresentam textura após serem prensados na forma de pastilhas e tratados termicamente.

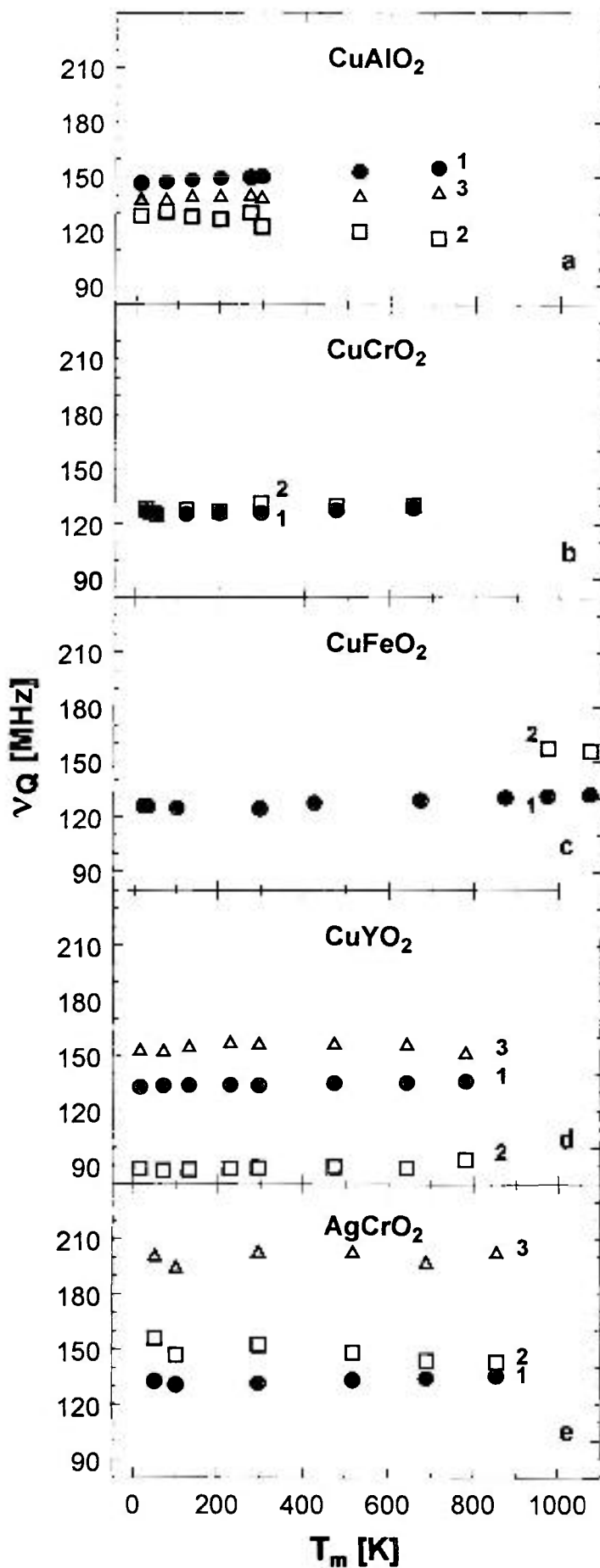


Figura 4.2: Evolução das frequências quadrupolares experimentais com a temperatura das medidas para (a)  $\text{CuAlO}_2$ , (b)  $\text{CuCrO}_2$ , (c)  $\text{CuFeO}_2$ , (d)  $\text{CuYO}_2$  e (e)  $\text{AgCrO}_2$  (os números referem-se às frações  $f_i$  listadas na tabela 4.I)

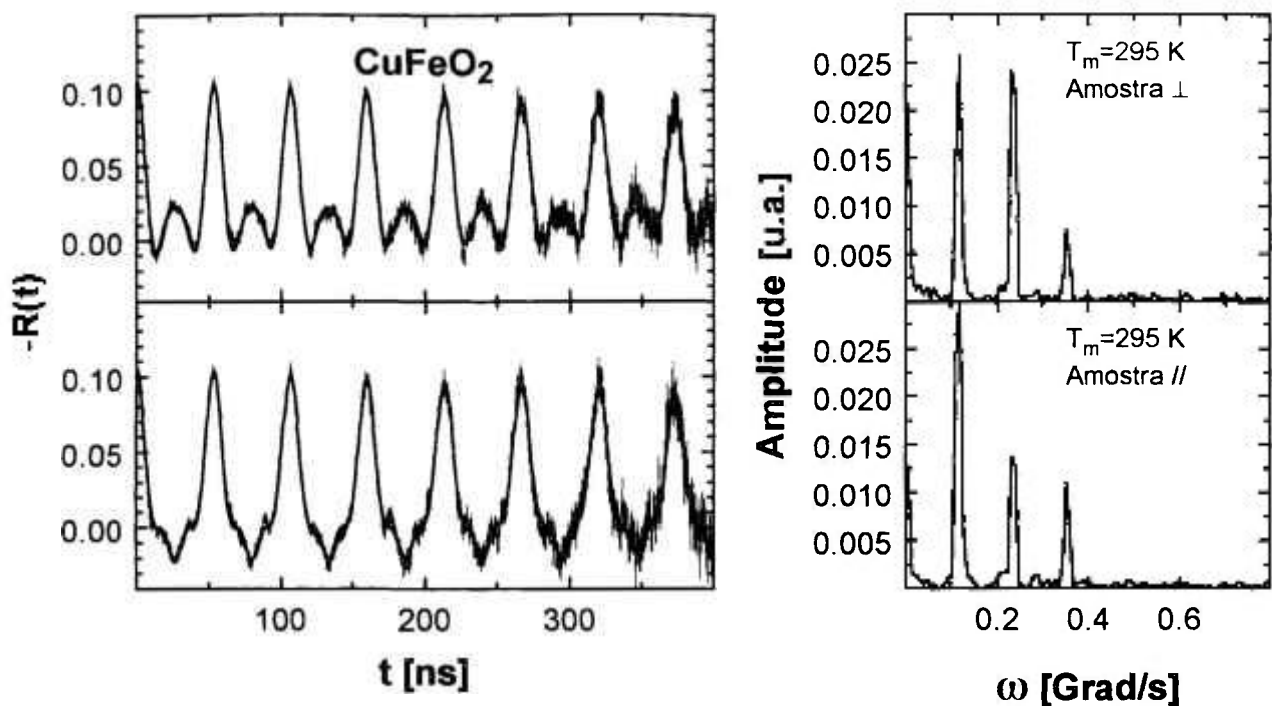


Figura 4.3: Medidas de CAP no sítio do  $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$  em  $\text{CuFeO}_2$  a 295 K com a amostra posicionada perpendicularmente e paralelamente ao plano dos detetores

#### 4.1.2. Medidas efetuadas com a ponta de prova $^{111}\text{Ag} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$

Os espectros de CAP obtidos para  $\text{AgCrO}_2$ ,  $\text{AgInO}_2$  e  $\text{CuFeO}_2$  à temperatura ambiente foram ajustados com um gradiente de campo elétrico estático. Vale a pena lembrar que o composto  $\text{AgInO}_2$  é um monocristal e devido ao fato da amostra ter sido colocada em uma determinada posição em relação ao plano dos detetores no espectrômetro, não é possível observarmos as três frequências de transição  $\omega_{01}$ ,  $\omega_{02}$  e  $\omega_{03}$  no espectro de Fourier da figura 3.22(b). Os resultados obtidos para as frequências quadrupolares e parâmetros de assimetria estão listados na tabela 4.IV.

Composto	$\nu_Q$ (MHz)	$\eta$
$\text{AgCrO}_2$	534,2(4)	0
$\text{AgInO}_2$	629(6)	0
$\text{CuFeO}_2$	561(1)	0

Tabela 4.IV: Frequências quadrupolares e parâmetros de assimetria experimentais no sítio da  $^{111}\text{Ag} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$  para os compostos Delafossite  $\text{AgCrO}_2$ ,  $\text{AgInO}_2$  e  $\text{CuFeO}_2$

## 4.2. Resultados Obtidos para as Medidas de Interações Elétrica e Magnética Combinadas

Como já citado anteriormente, os espectros medidos abaixo das respectivas temperaturas de Néel dos compostos  $\text{AgCrO}_2$ ,  $\text{CuCrO}_2$ ,  $\text{CuFeO}_2$  e  $\text{CuFe}_{0,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_2$  não foram ajustados. Apenas para  $\text{CuFeO}_2$ , que apresenta um único gradiente de campo elétrico ( $v_Q \approx 125$  MHz) com simetria axial, foi feita uma simulação de acordo com a referência 37 que estima um campo hiperfino magnético de 0,3 (1) tesla, sendo a frequência de Larmor correspondente 4,0(1,3) MHz. Campos hiperfinos magnéticos mais intensos iriam dividir o primeiro pico da transformada de Fourier como pode ser visto nos espectros de Fourier simulados que são mostrados na figura 4.4.

Para os materiais  $\text{AgCrO}_2$ ,  $\text{CuCrO}_2$  e  $\text{CuFe}_{0,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_2$  não foram feitas simulações devido ao fato destes compostos apresentarem mais do que um GCE, o que torna problemática a simulação. Entretanto, pelo menos no caso de  $\text{CuFe}_{0,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_2$  observa-se através do espectro de CAP que o CHM não é muito diferente daquele estimado para  $\text{CuFeO}_2$ . Nos outros dois casos, os CHMs parecem mais intensos, porém não arriscamos uma estimativa. Além disso, os compostos baseados no Cromo apresentam estrutura magnética diferentes de  $\text{CuFeO}_2$ , o que deve ocasionar a diferença na magnitude dos campos magnéticos. Detalhes são discutidos no próximo capítulo.

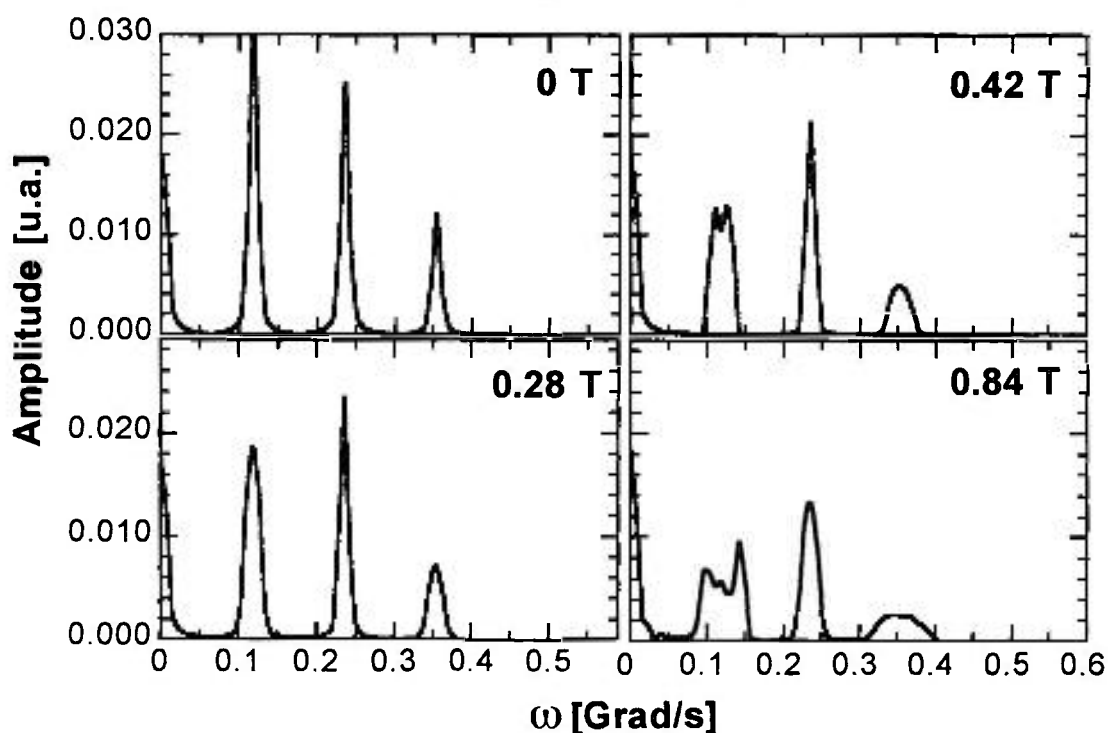


Figura 4.4: Simulações de interações elétrica e magnética combinadas para  $\text{CuFeO}_2$

# Capítulo 5

## Discussão dos Resultados

A discussão dos resultados está dividida em duas partes. Na primeira delas são discutidos os resultados obtidos experimentalmente para os gradientes de campo elétrico nos compostos Delafossite e o cálculo de GCEs através de um modelo mais conhecido como *Modelo de Cargas Puntuais* ("Point Charge Model - PCM"). Para isso introduzimos inicialmente o modelo, em seguida discutimos a localização da ponta de prova nos materiais e, então, fazemos a comparação dos resultados experimentais com os calculados por PCM e também com uma sistemática de GCEs já existente para diversos óxidos [2]. Também discutimos os nossos resultados em função de uma correlação universal para os GCEs no sítio do  $^{111}\text{Cd}$  em óxidos [3,4]. Na segunda parte discutimos o comportamento magnético apresentado pelos compostos baseados no Cr e Fe.

### 5.1. Interação Quadrupolar Elétrica

#### 5.1.1. Modelo de cargas puntuais (PCM)

A maneira mais simples de calcular o potencial e o gradiente de campo elétrico em um cristal consiste em considerar as cargas iônicas formais dos cátions e ânions como sendo cargas puntuais nos respectivos sítios da rede cristalina. O modelo leva em conta apenas a interação coulombiana das cargas puntuais na rede. O cálculo do GCE é baseado na soma de toda a contribuição iônica dentro de uma esfera de raio  $R_L$  ao redor do átomo de prova. Sendo assim a soma para o cálculo da componente principal do GCE é dada por:

$$V_{ij}^{\text{ext}} = \sum_{\mathbf{k}} e_{\mathbf{k}} \frac{3 \cos^2 \theta_{\mathbf{k}} - 1}{r_{\mathbf{k}}^3} \forall r \leq R_L \quad (5.1.1.1)$$

e o parâmetro de assimetria é calculado por:

$$\eta = \frac{1}{V_{ij}^{\text{ext}}} \sum_{\mathbf{k}} \frac{e_{\mathbf{k}}^3 \sin^2 \theta_{\mathbf{k}} \cos 2\varphi_{\mathbf{k}}}{r_{\mathbf{k}}^3} \quad (5.1.1.2)$$

onde  $e_{\mathbf{k}}$  é a carga iônica formal e  $r_{\mathbf{k}}$ ,  $\theta_{\mathbf{k}}$  e  $\varphi_{\mathbf{k}}$  são as coordenadas esféricas da carga  $e_{\mathbf{k}}$ . A convergência da soma da rede é obtida para  $R_L > 30 \text{ \AA}$ . Nos nossos cálculos usamos  $R_L = 50 \text{ \AA}$ .

Se a distorção da camada eletrônica do átomo de prova devido ao campo cristalino externo não é considerada em um cálculo de campo auto-consistente, ela deve ser levada em conta pelos "Antishielding factors ( $\gamma_{\infty}$ )" [48,49,50]. Esses fatores descrevem o aumento do GCE devido a cargas distantes e têm sido calculados para vários átomos [50]. O GCE calculado é, então, expresso por:

$$V_{ij}^{\text{núcleo}} = (1 - \gamma_{\infty}) V_{ij}^{\text{ext}} \quad (5.1.1.3)$$

onde  $V_{ij}^{\text{ext}}$  é o GCE produzido pelas cargas externas no sítio da ponta de prova. O valor de  $\gamma_{\infty}$  para o  $^{111}\text{Cd}$  é -29,27 [50].

É interessante notar que o cálculo depende das posições dos íons na rede cristalina e a imprecisão na determinação das posições atômicas implica na incerteza do mesmo. As diferentes coordenadas encontradas na literatura para os materiais têm um grande efeito nos parâmetros hiperfinos calculados. Este fato foi explorado por A. Bartos [51], por exemplo, para o refinamento das posições atômicas de certos compostos. Erros nos dados estruturais são problemas comuns nos cálculos por PCM em óxidos. As coordenadas cristalográficas usadas nos cálculos foram extraídas da literatura [10,33,34,35,52,53]. No caso do composto  $\text{CuNdO}_2$  o cálculo de cargas pontuais foi feito usando as coordenadas calculadas de acordo com a referência 54, porque esses valores não foram encontrados na literatura. Os possíveis erros nos parâmetros hiperfinos calculados foram estimados calculando o GCE para os valores  $p - \Delta p$ ,  $p$  e  $p + \Delta p$  de cada parâmetro cristalino (parâmetros de rede e coordenadas dos íons na rede cristalina)  $p \pm \Delta p$ . Para cada combinação de  $p$ , foi feito um cálculo que dava um valor de  $\nu_Q$  e  $\eta$ . Como resultado obtivemos

uma distribuição gaussiana de  $\nu_Q$ . Os valores médios dessas distribuições foram obtidos e suas larguras foram adotadas como sendo os respectivos erros. Para os materiais  $\text{CuNdO}_2$  e  $\text{AgCrO}_2$  os erros no cálculo de  $\nu_Q$  não foram estimados porque os erros nas coordenadas dos íons de Oxigênio nas respectivas estruturas não são conhecidos. No caso do composto  $\text{CuYO}_2$  ( $R\bar{3}m$ ) este erro não foi calculado por não ser de interesse. Apenas calculamos o valor da frequência quadrupolar para este material com este grupo espacial para verificarmos se o fato do grupo espacial ser  $R\bar{3}m$  ou  $P6_3/mmc$  afetaria o valor da frequência quadrupolar.

A tabela 5.I mostra os resultados dos cálculos para as frequências quadrupolares  $\nu_Q$  efetuados para os sítios A e B dos compostos Delafossite, bem como os resultados experimentais obtidos para as pontas de prova  $^{111}\text{In}$  e  $^{111}\text{Ag}$ .

Composto	Sítio A		Sítio B		$^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$		$^{111}\text{Ag} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$	
	$ \nu_Q $ (MHz)	$\eta$	$ \nu_Q $ (MHz)	$\eta$	$ \nu_Q $ (MHz)	$\eta$	$ \nu_Q $ (MHz)	$\eta$
$\text{CuAlO}_2$	889(2)	0	69(3)	0	150,0(2,5)	0	-	-
$\text{CuCrO}_2$	902(45)	0	58(36)	0	126,0(1,4)	0	-	-
$\text{CuFeO}_2$	923(12)	0	40(16)	0	124,6(1,1)	0	561(1)	0
$\text{CuNdO}_2$	952	0	239	0	140(4)	0	-	-
$\text{CuYO}_2$ ( $R\bar{3}m$ )	955	0	200	0	-	-	-	-
$\text{CuYO}_2$ ( $P6_3/mmc$ )	941(20)	0	210(15)	0	134(2)	0	-	-
$\text{AgCrO}_2$	664	0	48	0	131(1)	0	534,2(4)	0
$\text{AgInO}_2$	638(6)	0	92(11)	0	91(6)	0	629(6)	0

Tabela 5.I: Cálculo de parâmetros hiperfinos utilizando PCM para os sítios A e B em Delafossites e resultados experimentais para  $^{111}\text{In}$  e  $^{111}\text{Ag}$

No caso da maioria dos compostos óxidos iônicos o PCM é uma boa aproximação, entretanto para compostos com grande contribuição covalente nas ligações este modelo parece falhar no cálculo dos parâmetros hiperfinos.

### 5.1.2. Localização da ponta de prova $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$

Antes de iniciarmos a discussão dos resultados em si, devemos discutir a posição da ponta de prova. Como já comentado anteriormente, os óxidos delafossite têm dois sítios distintos para os cátions na sua estrutura cristalina e, portanto, devemos atribuir os GCEs obtidos ao  $^{111}\text{Cd}$  substituindo um determinado sítio. Os argumentos utilizados para o  $^{111}\text{Cd}$  substituindo o sítio B nesses compostos são distintos.

- **Argumentos químicos**

O elemento A com valência +1 é coordenado linearmente por dois íons de Oxigênio, enquanto o elemento B com valência +3 ocupa o centro de um octaedro regular de Oxigênio. Infelizmente nós não podemos distinguir entre os dois sítios a partir da simetria do GCE, uma vez que ambos produzem um parâmetro de assimetria  $\eta=0$ , como observado experimentalmente. Portanto, necessitamos de argumentos adicionais para a localização da ponta de prova. Evidentemente não existem dúvidas a esse respeito no caso do composto contendo In ( $\text{AgInO}_2$ ). Durante a meia-vida de 2,83 d os íons  $^{111}\text{In}$  ocupam o sítio B na rede. No seu decaimento por captura eletrônica, eles transmutam para o  $^{111}\text{Cd}$ . O primeiro raio gama da cascata usada para as medidas de CAP é atrasado somente  $\sim 120$  ps ( $T_{1/2}$  do nível à 416 keV na figura 3.5); portanto é razoável excluir a possibilidade de uma mudança na posição da ponta de prova durante este período de tempo tão curto e também durante a cascata gama subsequente. Se discutirmos agora, os sítios do  $^{111}\text{In}$  nos outros materiais Delafossite, precisamos coletar argumentos extras. Do ponto de vista químico, os íons trivalentes  $^{111}\text{In}$  deveriam substituir apenas os elementos  $\text{B}^{+3}$ . Este comportamento tem sido observado nos casos de outras famílias de óxidos. Nos precursores dos supercondutores a altas temperaturas com estrutura  $\text{M}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  (M=Sc, In, Y, Yb, Lu, Ho e Tb) [51], as pontas de prova  $^{111}\text{In}$  foram achadas como substituindo apenas os íons  $\text{M}^{+3}$  e não os íons  $\text{Cu}^{+2}$ . Esta família está relacionada com os Delafossites pelo menos no caso de  $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ , que pode ser reduzido a  $\text{CuYO}_2$ . Outro exemplo é o material  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , o qual tem dois sítios de cátions distintos não equivalentes na rede cristalina; um com coordenação octaédrica e outro com coordenação tetraédrica. Aqui, o  $^{111}\text{In}$  foi considerado como substituindo apenas os íons  $\text{Ga}^{+3}$  dos sítios octaédricos [55]. E finalmente o próprio supercondutor a alta temperatura  $\text{YBaCuO}$  que é um óxido bastante complexo com vários sítios de cátions com valências diferentes

deve ser mencionado. Através de medidas de CAP, bem como experimentos de channeling detalhados, foi sugerido que os íons  $^{111}\text{In}$  substituem apenas os íons  $\text{Y}^{+3}$  [56]. Além disso, identificamos os GCEs das fases adicionais  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  e  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  nos materiais  $\text{AgCrO}_2$ ,  $\text{CuYO}_2$  e  $\text{CuNdO}_2$ , caracterizando que o  $^{111}\text{Cd}$  situa-se nos sítios do Cr, Y e Nd.

- **Comparação entre medidas de espectroscopia Mössbauer e correlação angular perturbada em  $\text{CuFeO}_2$**

Compostos baseados no Fe podem ser analisados via espectroscopia Mössbauer usando  $^{57}\text{Fe}$ . Medidas foram feitas em  $\text{CuFeO}_2$  à temperatura ambiente para comparar os GCEs obtidos com o  $^{57}\text{Fe}$  e  $^{111}\text{Cd}$ . A figura 5.1 mostra o espectro obtido. Nesta medida o sítio do  $^{57}\text{Fe}$  no composto  $\text{CuFeO}_2$  é evidente. Se a ponta de prova utilizada nas medidas de CAP substitui o  $\text{Fe}^{+3}$  na estrutura cristalina do Delafossite, as frações externas do GCE

$$V_{zz}^{\text{ext}} = \frac{V_{zz}}{(1 - \gamma_{\infty})} \quad (5.1.1.4)$$

devem ser similares em ambos os experimentos. À temperatura ambiente, o espectro de absorção de  $\text{CuFeO}_2$  é caracterizado por um "quadrupole splitting"  $\Delta = eQV_{zz}c/2\hbar\omega_0 = 0,62(1)$  mm/s e um "isomer shift"  $\delta = 0,39(1)$  mm/s. Usando o momento de quadrupolo  $Q=0,160(8)$  b [57] para o estado 14,4 keV do  $^{57}\text{Fe}$  e o fator de Sternheimer  $\gamma_{\infty}(^{57}\text{Fe})=-9,14$  [58], nós chegamos ao valor  $V_{zz}^{\text{ext}} = 3,67(20) \times 10^{20}$  V/m<sup>2</sup>. A partir das medidas de CAP e usando o momento de quadrupolo  $Q=0,83(13)$  b [38,39] e  $\gamma_{\infty}(^{111}\text{Cd})=-29,27$  [50], nós obtemos  $V_{zz}^{\text{ext}} = 2,05(32) \times 10^{20}$  V/m<sup>2</sup>. Como ambos os valores são da mesma ordem de grandeza, nós sugerimos que o  $^{111}\text{Cd}^{+2}$  localiza-se no sítio do Fe.

- **Antiferromagnetismo em  $\text{AgCrO}_2$ ,  $\text{CuCrO}_2$  e  $\text{CuFeO}_2$**

Além dos argumentos lançados acima, um suporte adicional para o  $^{111}\text{Cd}$  substituindo o sítio B dos óxidos Delafossite vem das medidas realizadas abaixo das respectivas temperaturas de Néel para  $\text{AgCrO}_2$ ,  $\text{CuCrO}_2$  e  $\text{CuFeO}_2$ . Deve ficar claro que aqui só estamos utilizando o antiferromagnetismo como um argumento para o conhecimento da localização da ponta de prova, sendo que a discussão do magnetismo apresentado por esses materiais encontra-se na

seção 5.2. Experimentos de CAP a 4,2 K para  $\text{CuFeO}_2$  e a 15 K para  $\text{CuCrO}_2$  e  $\text{AgCrO}_2$  mostram amortecimento da função perturbação  $R(t)$ , consistente com medidas de interações elétrica e magnética combinadas. Acreditamos que esta interação combinada origina-se devido à impureza  $^{111}\text{Cd}$  substituir os íons de  $\text{Fe}^{+3}$  e  $\text{Cr}^{+3}$  na rede cristalina.

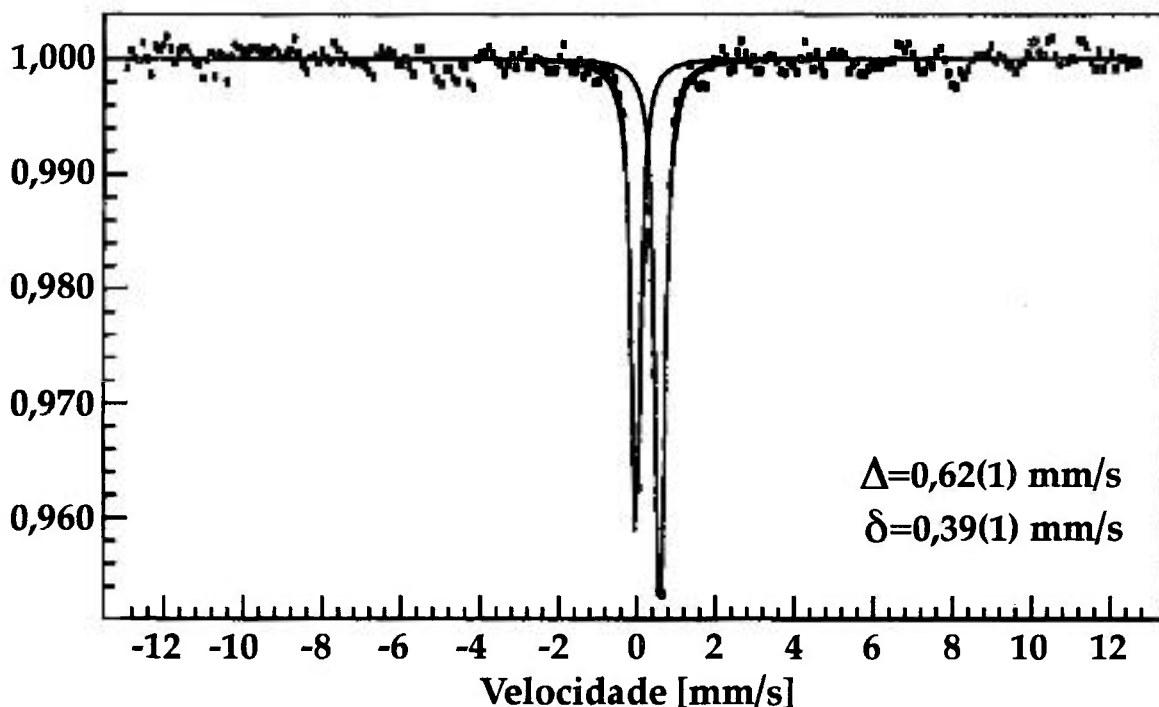


Figura 5.1: Espectro Mössbauer para  $\text{CuFeO}_2$  a 295 K

- **Modelo de Cargas Puntuais**

Um outro argumento baseia-se na comparação dos resultados obtidos experimentalmente para os GCEs nos Delafossites, com os cálculos feitos pelo modelo de cargas puntuais. Na tabela 5.I, observam-se os valores calculados para as frequências quadrupolares e parâmetros de assimetria feitos para os sítios A e B nos materiais estudados. Como já comentado acima, o parâmetro de assimetria não dá uma boa indicação para o sítio da ponta de prova, uma vez que tanto o sítio A, como o B sentem um GCE simétrico. Em relação à frequência quadrupolar, o único composto para o qual há concordância entre teoria e experimento é  $\text{AgInO}_2$  considerando o sítio B como a localização da ponta de prova. Para os outros compostos não há concordância, entretanto, os valores calculados para o sítio A são muito maiores que os valores experimentais. Isto leva à conclusão de que o sítio B é o mais provável à

localização da ponta de prova. Os motivos pelos quais não há concordância entre teoria e experimentos são discutidos na seção 5.1.3.

- **Medidas de CAP com Ag no sítio A dos compostos  $\text{AgCrO}_2$ ,  $\text{AgInO}_2$  e  $\text{CuFeO}_2$**

Com a finalidade de tentarmos provar experimentalmente a localização da ponta de prova  $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$  nos óxidos Delafossite, fizemos medidas de CAP utilizando a ponta de prova  $^{111}\text{Ag} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ , conforme descrito no capítulo 3. Os resultados experimentais, assim como os cálculos teóricos via PCM encontram-se na tabela 5.I. Podemos verificar que para os dois materiais baseados na Ag, os valores obtidos experimentalmente para as frequências quadrupolares são muito próximos daqueles calculados pelo modelo de cargas pontuais para o sítio A. Aliás, no caso de  $\text{AgInO}_2$  o modelo funciona perfeitamente para os dois sítios. Além disso, o parâmetro de assimetria experimental zero também é consistente com a coordenação do sítio A na estrutura cristalina. Assim, essas medidas foram de importância definitiva para o conhecimento exato do sítio da ponta de prova  $^{111}\text{In}$ , conseguindo provar experimentalmente que o  $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$  situa-se nos sítios B dos materiais estudados com estrutura Delafossite.

### 5.1.3. Discussão dos resultados

É claro da discussão prévia que os dados disponíveis oferecem uma asserção definitiva sobre a localização da ponta de prova  $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ , portanto nossa discussão é baseada no fato desta impureza posicionar-se no sítio B dos compostos estudados.

Durante os últimos anos tem sido medido um grande número de GCEs para o  $^{111}\text{Cd}$  em sítios substitucionais de cátions em óxidos metálicos. Em todos esses compostos os íons de Oxigênio são primeiros vizinhos à ponta de prova radioativa. Portanto, espera-se que o GCE experimental seja influenciado pelo raio iônico do cátion, parâmetro de rede ou a distância entre cátion e Oxigênio. Para testar essa dependência, gradientes de campo elétrico em óxidos que têm a mesma estrutura cristalográfica mas diferentes parâmetros de rede têm sido comparados. É neste sentido que os óxidos Delafossite foram estudados. Os resultados da compilação dos GCEs em óxidos feita por Wiarda e colaboradores [2] estão condensados na figura 5.2(a). Um fator  $\beta$  definido pela relação

$\beta = v_Q^{\text{exp}} / v_Q^{\text{ext}}(\text{PCM})$  está graficado em função da distância (Cd-O). Sendo assim, no caso de concordância entre teoria e experimento, esta relação deveria corresponder ao fator  $(1-\gamma_\infty)$  para o  $^{111}\text{Cd}$  ( $\gamma_\infty = -29,27$  [50]), e os resultados deveriam, portanto, se agrupar ao longo da linha pontilhada que corresponde a este valor. Para  $d(\text{Cd-O}) \geq 2,1 \text{ \AA}$  quase todos os resultados experimentais estão dentro da faixa  $19 \leq \beta \leq 36$ . O Fator médio ponderado  $\beta = 32(2)$  para essas distâncias maiores está em razoável acordo com o valor teórico  $(1-\gamma_\infty) = 30,27$ . Para distâncias menores os resultados se dividem em dois ramos, um com alto valor de  $\beta$  ( $\approx 85$ ) e outro com valores abaixo de 10. A distância crítica de  $2,1 \text{ \AA}$  tem uma fácil interpretação. É simplesmente a soma dos raios de Shannon [59] do  $\text{O}^{2-}$  e  $\text{Cd}^{+2}$ . Para distâncias menores existe uma sobreposição das camadas eletrônicas e conseqüentemente surgem contribuições eletrônicas adicionais aos GCEs que devem ser consideradas.

Para comparar os gradientes de campo elétrico medidos nos Delafossites com aqueles obtidos via PCM, foram feitos cálculos usando o fator  $(1-\gamma_\infty) = 30,27$  e as coordenadas cristalográficas encontradas na literatura. Todos os resultados dos cálculos do modelo de cargas pontuais já foram apresentados na tabela 5.I. Uma primeira comparação com os resultados experimentais mostra que somente o composto  $\text{AgInO}_2$  tem os parâmetros hiperfinos reproduzidos corretamente. É óbvio que estamos considerando o sítio B como sendo o sítio da ponta de prova  $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ . Todos os outros cálculos não concordam com os experimentos por um fator até 3. Na referência 2 foi proposto que a distância (Cd-O) deve ser maior ou igual a  $2,1 \text{ \AA}$  para que haja concordância. Essas distâncias no caso dos Delafossites estão listadas na tabela 5.II, assim como os parâmetros de rede da cela hexagonal e as posições dos íons de Oxigênio  $z(\text{O})$  em cada caso; e podemos observar que esta condição é preenchida somente para  $\text{AgInO}_2$ ,  $\text{CuYO}_2$  e  $\text{CuNdO}_2$ .

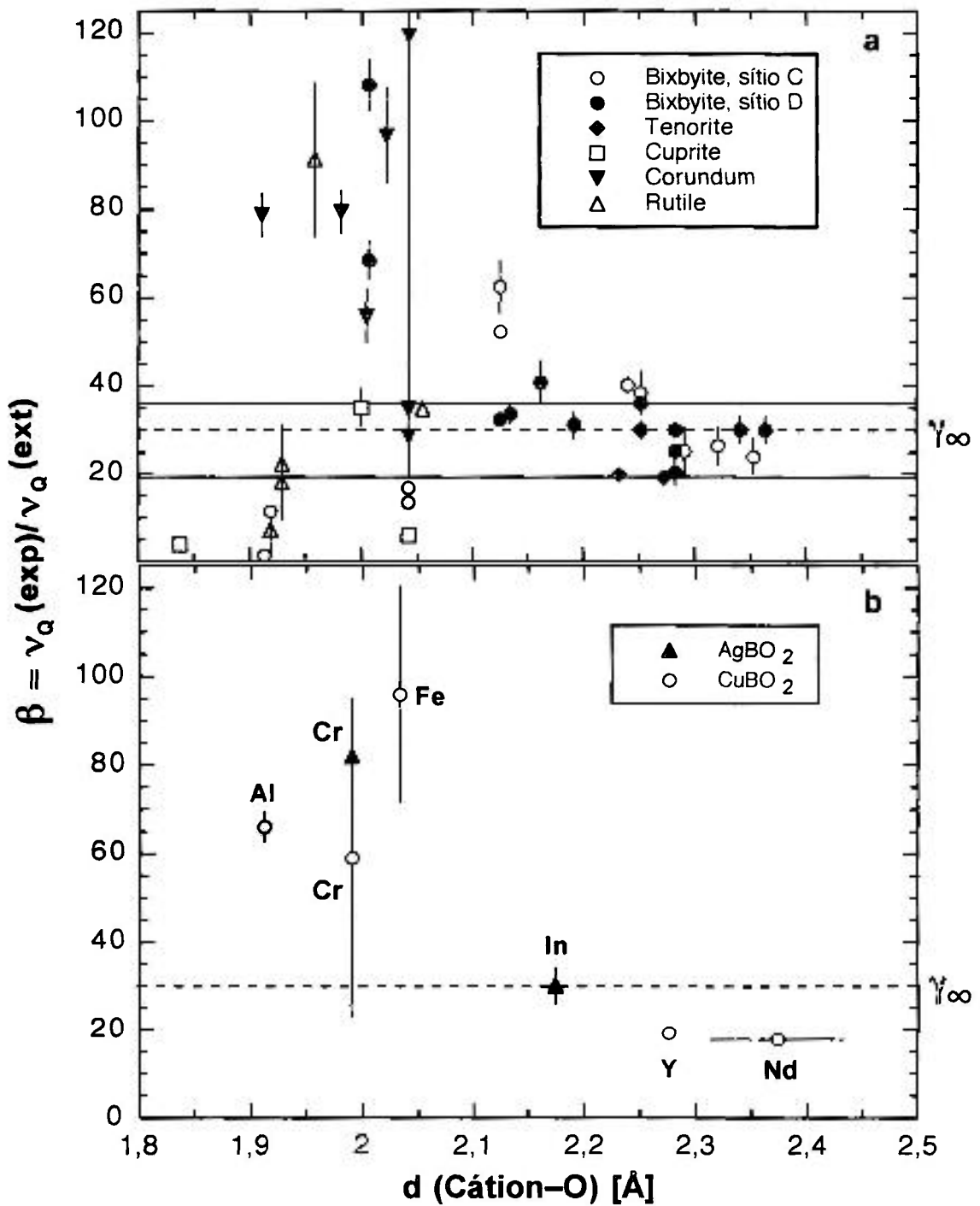


Figura 5.2: Fator  $\beta$  versus a distância (Cátion-O) em óxidos (a) materiais binários compilados na referência 2, (b) Delafossites (sítio B)

Composto	$d(\text{A-O})$ (Å)	$d(\text{B-O})$ (Å)	a (Å)	c (Å)	z(O)	Ref
CuAlO <sub>2</sub>	1,861(1)	1,912(1)	2,8604(7)	16,953(5)	0,10979	33
CuCrO <sub>2</sub>	1,85(4)	1,99(2)	2,97470(14)	17,1015(5)	0,108(12)	52
CuFeO <sub>2</sub>	1,835(8)	2,033(4)	3,0351(1)	17,166(2)	0,1066(5)	11
CuNdO <sub>2</sub>	1,8402 <sup>a</sup>	2,3745 <sup>a</sup>	3,71(4)	17,10(0)	0,1076 <sup>b</sup>	60
CuYO <sub>2</sub>	1,835(12)	2,276(5)	3,5206(1)	11,418(1)	0,0893(11)	34
AgCrO <sub>2</sub>	2,07 <sup>a</sup>	1,99 <sup>a</sup>	2,985	18,51	0,1119	53
AgInO <sub>2</sub>	2,076(8)	2,174(4)	3,2768(7)	18,878(7)	0,1100(4)	35

<sup>a</sup> calculado por PCM.

<sup>b</sup> calculado de acordo com a referência 54.

Tabela 5.II: Parâmetros cristalinos para os Delafossites estudados

De fato, o composto AgInO<sub>2</sub> é o único caso onde o modelo concorda com o experimento. Nos outros dois casos, existe a probabilidade da existência de erros nas posições cristalográficas dos íons, o que ocasionaria erros nos cálculos.

Com a finalidade de comparar os resultados obtidos para os Delafossites com a hipótese lançada pelos autores da referência 2, nós graficamos na figura 5.2(b) nossos resultados da mesma maneira que foi graficado na figura 5.2(a). Obtivemos uma correlação muito similar entre o fator  $\beta$  e  $d(\text{Cátion-O})$ . Se adicionássemos nossos dados à figura 5.2(a), todos os pontos cairiam no ramo com alto valor de  $\beta$  para distâncias menores que 2,1 Å. Isto nos conduz imediatamente a duas conclusões importantes. Na figura 5.2(a) foram coletados os resultados obtidos para diferentes classes de óxidos. Observando este gráfico, notamos que as diferentes classes de óxidos parecem se localizar em certas regiões do mesmo, Bixbyites encontram-se mais aglomerados na região onde  $\beta \approx 30$ , enquanto a maioria dos compostos com estrutura do tipo Corundum apresentam altos valores de  $\beta$  e assim sucessivamente. Portanto, dúvidas permaneceram no sentido da causa da variação de  $\beta$  ser devido à estrutura cristalina dos compostos ou realmente devido ao comprimento da ligação  $d(\text{cátion-O})$ . Os resultados obtidos para os Delafossites parecem solucionar esta dúvida. A mesma estrutura cristalina se estende sobre toda a região do comprimento da ligação  $d(\text{cátion-O})$  e a divisão de  $\beta$  em dois ramos não

aparece, o que é bastante razoável, de maneira que para a mesma estrutura cristalina a superposição das camadas eletrônicas deve proceder de maneira contínua. A segunda conclusão importante pode, então, ser delineada. Na referência 2 foi proposto que a covalência na ligação seria a causa da variação de  $\beta$ . Alguns Delafossites parecem apresentar ligações covalentes como já foi apontado na literatura [8,12,20], levando-nos a concluir que de fato, a covalência é a razão pela qual o fator  $\beta$  aumenta ou reduz. Esta conclusão é reforçada ainda mais pelas medidas efetuadas com a  $^{111}\text{Ag}$  no sítio A dos compostos  $\text{AgCrO}_2$ ,  $\text{AgInO}_2$  e  $\text{CuFeO}_2$ . Embora estes experimentos tenham sido preliminares, é claro para nós que os valores obtidos experimentalmente para as freqüências quadrupolares dos materiais baseados na Ag são muito próximos daqueles calculados pelo modelo de cargas pontuais, e se observarmos as distâncias (Ag-O) na tabela 5.II para esses compostos, verificamos que estas são muito próximas de 2,1 Å. Já no caso de  $\text{CuFeO}_2$  esta distância é 1,835 Å, e o valor medido discorda do cálculo reforçando as conclusões delineadas acima.

Uma outra discussão interessante surge da comparação dos nossos resultados com uma correlação universal de gradientes de campo elétrico no sítio do  $^{111}\text{Cd}$  para óxidos binários encontrada na literatura [3,4] e observada na figura 5.3 (a). Tal correlação foi baseada na correlação universal de GCEs existente para metais [61,62]. Rentería e colaboradores apresentam uma correlação bem definida entre as contribuições local e iônica para os gradientes de campo elétrico obtidos experimentalmente em semicondutores e isolantes, isto é, eles consideram que o GCE no sítio da ponta de prova tem essas duas origens, e não apenas a contribuição da rede cristalina como é considerado no modelo de cargas pontuais. A contribuição local deve-se à deformação dos orbitais de valência do átomo de prova e a contribuição iônica deve-se aos íons da rede que são considerados como cargas pontuais. Assim, foi encontrada uma correlação entre as contribuições locais e iônicas do GCE para vários óxidos já estudados com a ponta de prova  $^{111}\text{Cd}$ . O GCE pode, então, ser escrito como:

$$V_{zz}^{\text{exp}} = (1 - \gamma_{\infty}) V_{zz}^{\text{ext}} + V_{zz}^{\text{local}} \quad (5.1.3.1)$$

A componente iônica do GCE tem dois termos: um devido à distribuição espacial dos íons na rede cristalina ( $V_{zz}^{\text{ext}}$ ) e o outro que surge devido à deformação do caroço do átomo de prova. A contribuição iônica pode ser calculada por um modelo de cargas pontuais e a deformação do caroço devido ao GCE externo é levada em conta pelo fator de Sternheimer  $\gamma_{\infty}$ .

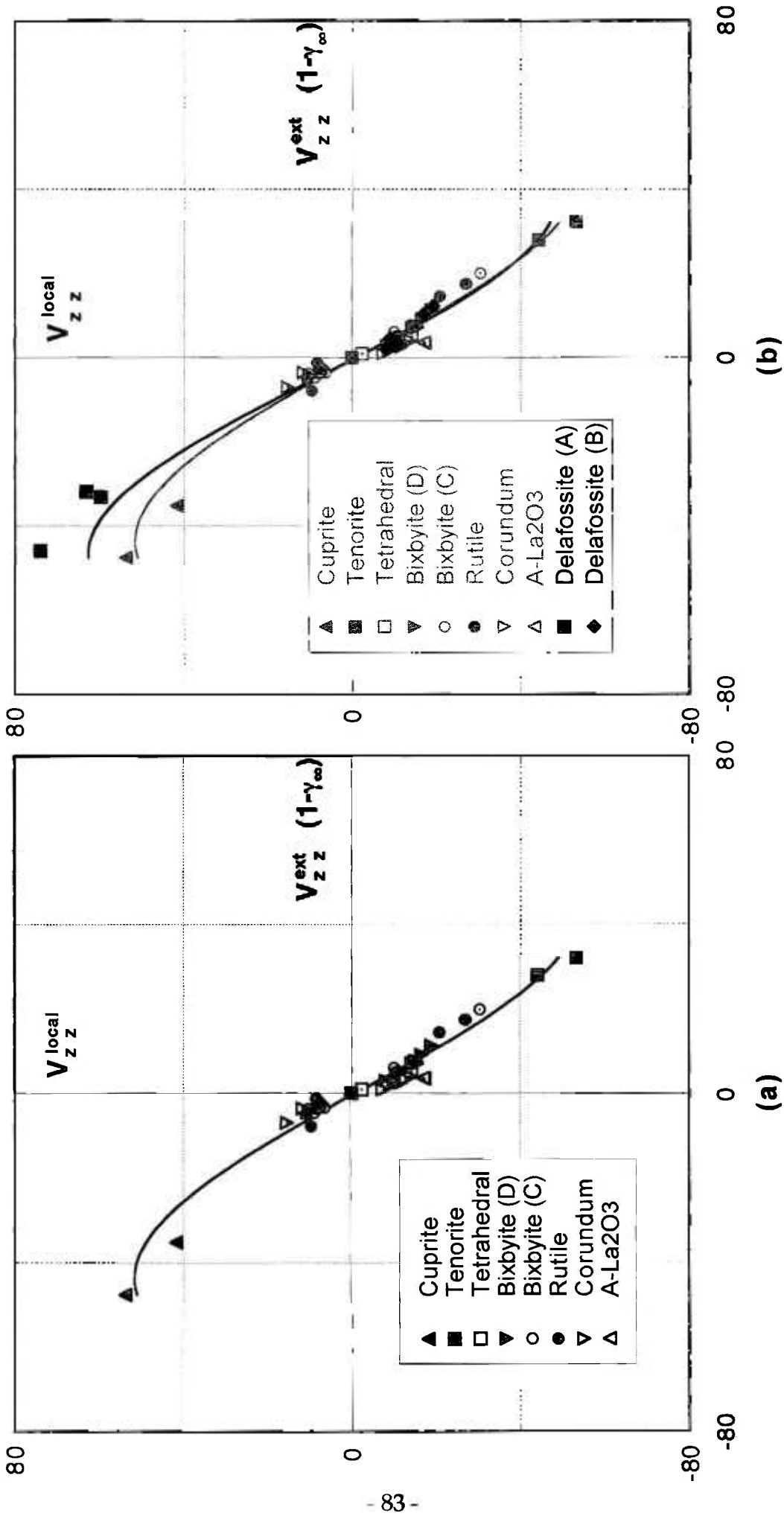


Figura 5.3: Curvas de correlação universal de GCEs em óxidos (a) materiais binários compilados nas referências 3 e 4, e (b) óxidos binários e Delafossites

A contribuição local é obtida através da diferença:

$$V_{ZZ}^{\text{local}} = V_{ZZ}^{\text{exp}} - (1 - \gamma_{\infty})V_{ZZ}^{\text{ext}} \quad (5.1.3.2)$$

Portanto, para que essa diferença seja correta, é necessário que tenhamos conhecimento do sinal do gradiente de campo elétrico. Entretanto, o sinal do GCE não pode ser obtido em um experimento de CAP a menos que a polarização do estado intermediário seja determinada e isso não tem sido feito pelo menos nos casos de óxidos binários. Para extrair, então, a informação da contribuição local ( $V_{ZZ}^{\text{local}}$ ) do GCE a partir da equação acima, ambos os sinais positivo e negativo para  $V_{ZZ}^{\text{exp}}$  devem ser levados em conta para cada óxido. A ambigüidade do sinal pode ser eliminada, entretanto, se considerarmos que a proximidade dos elétrons de valência da ponta de prova comparado com as distâncias dos íons externos, faz com que o termo local dê uma maior contribuição ao GCE, isto é,  $|V_{ZZ}^{\text{local}}| > |V_{ZZ}^{\text{ext}}(1 - \gamma_{\infty})|$ . Dessa maneira é possível deduzir os sinais dos GCEs medidos sem ambigüidade. Nessa correlação dos óxidos, assim como na dos metais, além da contribuição local ser maior em valores absolutos que a contribuição iônica elas têm sinais opostos e a curva revela que a contribuição local mostra uma dependência quase linear com a contribuição iônica sugerindo a seguinte parametrização:

$$V_{ZZ}^{\text{local}} = -k(1 - \gamma_{\infty})V_{ZZ}^{\text{ext}} \quad (5.1.3.3)$$

sendo  $k$  uma constante com valor aproximadamente 2 para  $-25 < (1 - \gamma_{\infty})V_{ZZ}^{\text{ext}} < 25$

Inspirados nesse comportamento fenomenológico, calculamos a contribuição local para o GCE em Delafossites. Devido ao fato da correlação universal para óxidos ter sido feita em função de  $V_{ZZ}$  e não exatamente da frequência quadrupolar  $\nu_Q$ , achamos coerente mostrar, agora, os resultados experimentais e os valores calculados pelo PCM em termos de  $V_{ZZ}$ . Esses valores podem ser observados na tabela 5.III. Os valores experimentais de  $V_{ZZ}$  estão em módulo, enquanto que os resultados dos cálculos de PCM para ambos os sítios mostram os sinais das componentes  $V_{ZZ}$  obtidos nos mesmos. Nos casos das medidas efetuadas para o sítio A atribuímos os sinais dos GCEs medidos como sendo positivos para que a contribuição local fosse em valores absolutos maior que a contribuição iônica. Para as medidas efetuadas no sítio B, atribuímos os sinais dos GCEs medidos como sendo negativos para que todos os materiais estudados obedecessem a mesma condição. Esses resultados foram,

então, adicionados à curva de correlação universal como pode ser observado na figura 5.3 (b). Note nesta figura que os pontos em preto correspondem aos Delafossites (sítios A e B) e a curva em preto corresponde à correlação com os novos dados. Estas curvas na figura 5.3 (a) e (b) são ajustes de polinômios para mostrar, apenas, a tendência da organização dos pontos. A curva de correlação obtida para óxidos mostra muita similaridade com aquela obtida para metais por Raghavan e colaboradores [61,62]. Tal similaridade era inesperada uma vez que os elétrons livres são considerados os principais agentes da contribuição local do GCE em metais e esta sistemática refere-se a semicondutores e isolantes, que têm baixa densidade de elétrons de condução. Um detalhe importante da curva é o fato dos pontos se localizarem em 5 grupos de acordo com a simetria dos íons de Oxigênio que são os vizinhos mais próximos à ponta de prova [3,4]. Para o sítio B dos Delafossites a coordenação é octaédrica, isto é, ao redor do sítio B existem seis íons de Oxigênio formando um octaedro regular com a mesma simetria que ocorre para o sítio D em Bixbyites, e os nossos pontos coincidem com os pontos existentes para estes materiais no gráfico. Para o sítio A, a coordenação é dupla e linear e os pontos dos Delafossites encontram-se próximos dos materiais  $\text{Cu}_2\text{O}$  e  $\text{Ag}_2\text{O}$  que têm a mesma coordenação.

Composto	Sítio A		Sítio B		$^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$		$^{111}\text{Ag} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$	
	$V_{zz}^{\text{ext}}$ ( $10^{21}$ V/m <sup>2</sup> )	$\eta$	$V_{zz}^{\text{ext}}$ ( $10^{21}$ V/m <sup>2</sup> )	$\eta$	$ V_{zz}^{\text{ext}} $ ( $10^{21}$ V/m <sup>2</sup> )	$\eta$	$ V_{zz}^{\text{ext}} $ ( $10^{21}$ V/m <sup>2</sup> )	$\eta$
$\text{CuAlO}_2$	-1,46	0	0,11	0	0,25	0	-	-
$\text{CuCrO}_2$	-1,48	0	0,10	0	0,21	0	-	-
$\text{CuFeO}_2$	-1,52	0	0,07	0	0,20	0	0,92	0
$\text{CuNdO}_2$	-1,57	0	0,39	0	0,23	0	-	-
$\text{CuYO}_2$ (P63/mmc)	-1,55	0	0,35	0	0,22	0	-	-
$\text{AgCrO}_2$	-1,09	0	0,08	0	0,22	0	0,88	0
$\text{AgInO}_2$	-1,05	0	0,15	0	0,15	0	1,03	0

Tabela 5.III: Cálculo de  $V_{zz}$  pelo PCM para os sítios A e B em Delafossites e resultados experimentais para  $^{111}\text{In}$  e  $^{111}\text{Ag}$

Nesse contexto a contribuição principal para o GCE local surge da deformação da nuvem de elétrons de valência da ponta de prova que é

determinada pela distribuição geométrica dos íons de Oxigênio primeiros vizinhos, isto é, a deformação da nuvem eletrônica ao redor da ponta de prova devido às forças eletrostáticas repulsivas entre íons e elétrons têm sua forma e magnitude determinada principalmente pela vizinhança de íons de Oxigênio. A determinação experimental dos sinais dos GCEs seria de grande importância para checar a sistemática proposta por Rentería e colaboradores. Além da correlação universal empírica mostrada na figura 5.3.(a) [3], esses autores calcularam por métodos de química quântica a componente local do GCE, e por modelo de cargas pontuais a componente iônica do GCE, e obtiveram uma correlação muito similar àquela obtida empiricamente [4]

## 5.2. Interações Elétrica e Magnética Combinadas

Medidas de CAP em sistemas ordenados magneticamente são fáceis para analisar se não existem interações combinadas, como no caso de redes cúbicas sem defeitos. Estas condições são encontradas em ferromagnetos como Fe, Co e Ni, e também em muitos monóxidos que cristalizam na estrutura NaCl como NiO [37,63,64], CoO [65,66], FeO [67] e MnO [68,69]. O fato de átomos de prova não magnéticos darem acesso à informações de campos hiperfinos magnéticos que agem nos sítios de cátions substitucionais em compostos antiferromagnéticos abaixo de suas temperaturas de Néel ( $T_N$ ) é bastante interessante e não muito conhecido. Na maioria dos casos o forte acoplamento antiferromagnético nestes compostos é devido à supertransferência da densidade de spins entre os cátions magnéticos via os íons de Oxigênio intermediários. Nas medidas de correlação angular os antiferromagnetos cúbicos mostram um comportamento similar ao dos materiais ferromagnéticos. Abaixo da temperatura de Néel (na fase antiferromagnética) os átomos de prova nos sítios substitucionais dos cátions sentem um campo hiperfino magnético que tem uma dependência com a temperatura de acordo com a lei de Curie-Weiss modificada:

$$\omega_L(T) / \omega_{L0} = (1 - T / T_N)^\gamma \quad (5.2.1)$$

sendo  $\gamma$  um expoente crítico que descreve o comportamento do sistema próximo ao ponto crítico e  $\omega_{L0}$  a frequência de Larmor para  $T=0$ . Tais medidas levam a determinação dos parâmetros  $T_N$  e  $\gamma$ . Para muitos óxidos cúbicos antiferromagnéticos o valor experimental de  $\gamma$  é aproximadamente 0,38 [65,70,71], que é o valor teórico esperado para um magneto de Heisenberg 3d. É

bastante curioso determinar campos hiperfinos magnéticos em sistemas antiferromagnéticos. Portanto precisamos inicialmente demonstrar porque as pontas de prova usadas em CAP observam este campo magnético em sistemas não frustrados. As figuras 5.4 e 5.5 devem nos auxiliar nesta demonstração. A figura 5.4 representa a cela unitária magnética do MnO somente com os cátions que formam a rede fcc na estrutura NaCl com suas direções de spin. A figura 5.5 também descreve a estrutura cristalina de um antiferromagneto cúbico sendo que o átomo pontilhado central representa o átomo de prova, o qual é uma impureza não magnética e substitui um cátion magnético. As três primeiras representações nesta figura (a, b e c) mostram que os quatro cátions primeiros vizinhos em cada plano cancelam seus spins, de maneira que em 3 dimensões os 12 primeiros vizinhos têm seus spins cancelados, mas os 6 cátions segundos vizinhos (figura 5.5 (d)) têm seus spins paralelos produzindo um campo hiperfino magnético na ponta de prova. De fato somente estes cátions estão ligados diretamente via íons de Oxigênio à ponta de prova. Assim, é possível observar um campo magnético nestes antiferromagnetos.

Na última década redes triangulares tornaram-se os mais interessantes antiferromagnetos devido ao fato de apresentarem frustração de spins, independentemente da rede ser bi- ou tridimensional. Desde então, vários materiais têm sido pesquisados com a finalidade de se estudar este fenômeno. Delafossites são materiais que possuem redes triangulares bidimensionais e, portanto, são objetos deste tipo de pesquisa.

Como já mencionado anteriormente, nós usamos os compostos  $\text{AgCrO}_2$ ,  $\text{CuCrO}_2$ ,  $\text{CuFeO}_2$  e  $\text{CuFe}_{0,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_2$  para o nosso estudo via CAP.

Para o protótipo dos delafossites  $\text{CuFeO}_2$  existem medidas de difração de nêutrons, susceptibilidade magnética e espectroscopia Mössbauer na literatura [6]. Os resultados mais recentes de difração de nêutrons e susceptibilidade magnética mostram duas transições magnéticas sucessivas a  $T_{N1}=16$  K e  $T_{N2}=11$  K. A cela unitária magnética hexagonal ( $4a \times 4a \times 2c$ ) é reduzida para uma cela ortorrômbica na fase de baixa temperatura, enquanto que na fase de temperatura intermediária a cela unitária é monoclinica. A cela unitária ortorrômbica ( $\sqrt{2}a \times 2a \times 2c$ ) da fase de baixa temperatura tem 24 momentos magnéticos de  $\text{Fe}^{+3}$  distribuídos em 6 planos  $c$ . Já a cela unitária da fase de temperatura intermediária (monoclinica:  $\sqrt{7}a \times \sqrt{7}a \times 2c$ ,  $\gamma = 141,78^\circ$ ) contém 30 momentos magnéticos de  $\text{Fe}^{+3}$  em 6 planos  $c$ , sendo que 1/5 dos momentos permanecem na fase paramagnética causando uma estrutura parcialmente desordenada.

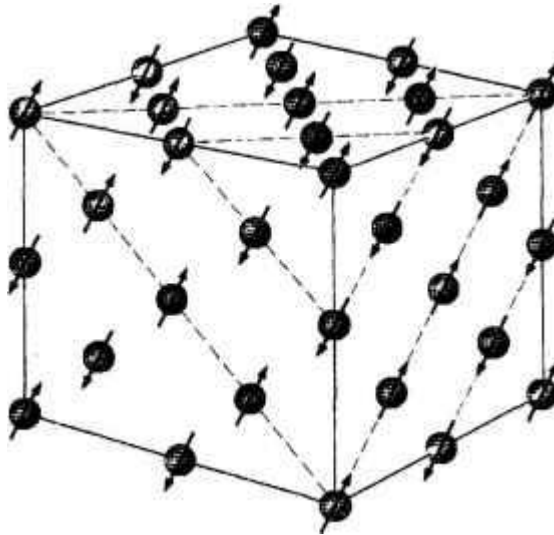


Figura 5.4: Cella unitária magnética do MnO

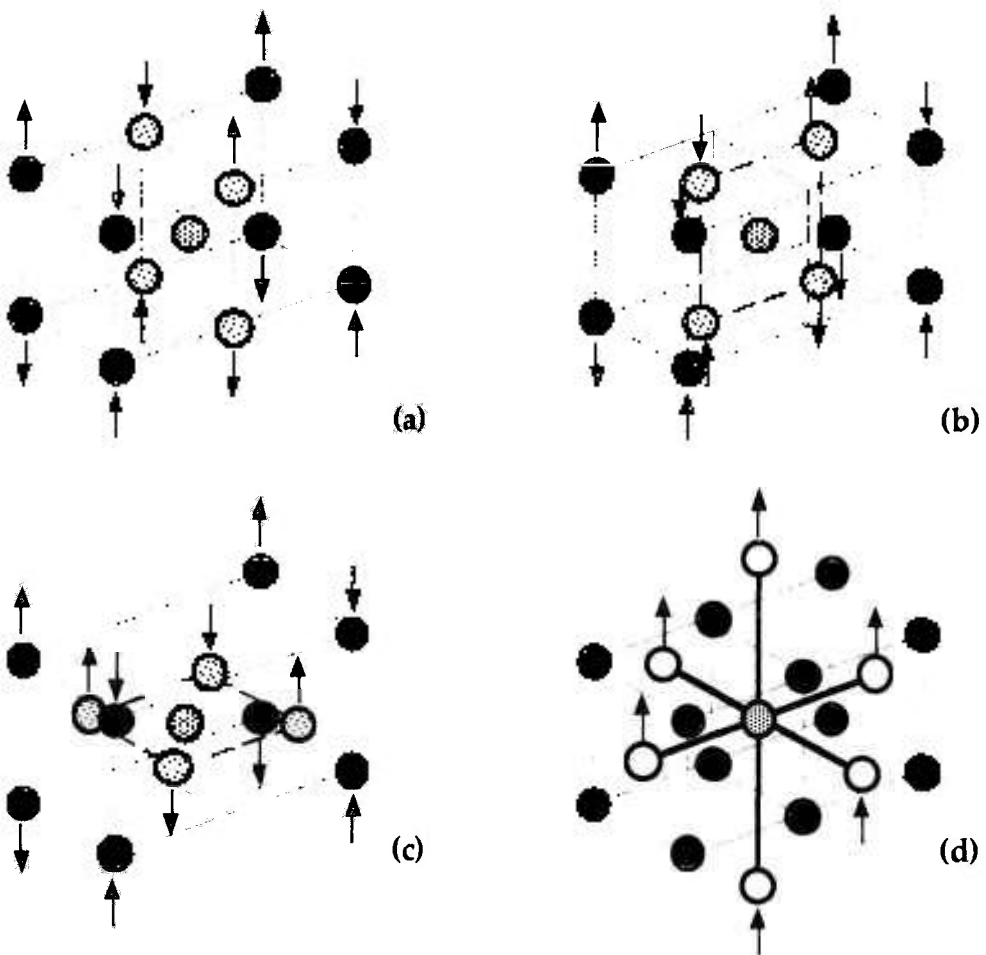


Figura 5.5: Direções de spins em um oxido cúbico antiferromagnético: somente os seis vizinhos mais próximos contribuem para o CHM no sítio da ponta de prova (círculo pontilhado central)

Os momentos são colineares com o eixo  $c$  (figuras 5.6 (a) e (b)), e para ambas as estruturas os planos  $c$  são empilhados de maneira a maximizar os acoplamentos antiferromagnéticos entre planos adjacentes. Medidas de espectroscopia Mössbauer feitas a 4,3 K para este composto mostram um campo magnético interno de 51,7 T que é o valor típico para o íon  $\text{Fe}^{3+}$  em óxidos.

Nos casos de  $\text{CuCrO}_2$  e  $\text{AgCrO}_2$  as temperaturas de Néel são 25 K e 24 K respectivamente, porém a transição de fase na temperatura crítica é muito menos distinta para  $\text{AgCrO}_2$ . Isto é interpretado como a indicação de uma ordem de curto alcance bem desenvolvida nos planos triangulares bidimensionais que permanece até  $\approx 80$  K [23]. Para esses dois materiais são encontradas referências apenas para medidas de difração de nêutrons e susceptibilidade magnética, sendo as suas estruturas magnéticas determinadas por uma cela unitária hexagonal que consiste de 3 camadas com estrutura de spin  $ac-120^\circ$ . Isto é, os spins dispõem-se helicoidalmente em relação ao eixo  $c$  nestas camadas e não colinearmente ao eixo  $c$  como em  $\text{CuFeO}_2$ . Mas no caso de  $\text{AgCrO}_2$  esta estrutura é deformada.

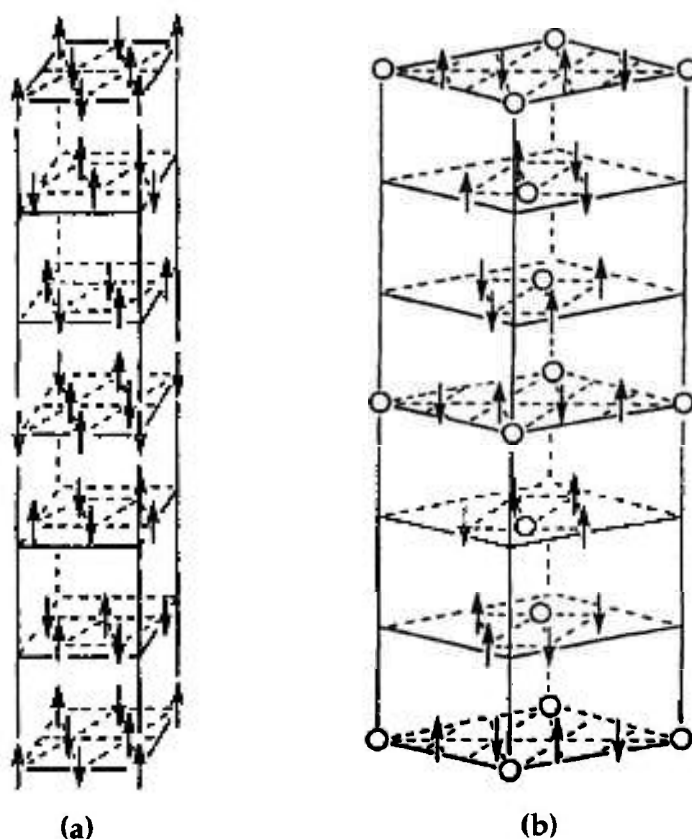


Figura 5.6: Estrutura magnética de  $\text{CuFeO}_2$  (a) abaixo de  $T_{N2}=11$  K e (b) entre  $T_{N1}=16$  K e  $T_{N2}=11$  K (O representa os sítios paramagnéticos)

Para  $\text{CuFe}_{0,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_2$  nada se encontra na literatura. É importante salientar que para este composto não se conhece nem a temperatura de transição. Fizemos uma medida de susceptibilidade magnética, mas o resultado não é claro deixando muitas dúvidas a respeito do valor  $\approx 14,2$  K medido. De qualquer maneira este valor é consistente se considerarmos o fato de que um aumento na concentração de impurezas causa decréscimo da temperatura de Néel como foi observado para outro composto que apresenta frustração de spin ( $\text{CsCoCl}_3$  [24,25]). Devemos lembrar que para  $\text{CuFeO}_2$  que seria o material não dopado as temperaturas de transição são 16 K e 11 K.

Nos espectros de  $R(t)$  obtidos para  $\text{CuFeO}_2$  abaixo das duas transições magnéticas ( figura 3.13), observamos um leve amortecimento da função  $R(t)$  sendo que este é menos pronunciado entre  $T_{N2}$  e  $T_{N1}$ . Também se observa este amortecimento para os espectros de  $\text{CuFe}_{0,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_2$  medidos a 4,2 K e 1,5 K (figura 3.16). O mesmo comportamento foi observado para  $\text{AgCrO}_2$  e  $\text{CuCrO}_2$  (figuras 3.17 e 3.11), entretanto nestes dois casos o amortecimento é visivelmente mais forte. Tanto para  $\text{CuFeO}_2$  como para  $\text{CuCrO}_2$  e  $\text{CuFe}_{0,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_2$  os espectros obtidos em temperaturas imediatamente maiores que as respectivas temperaturas de Néel (veja o espectro medido a 20 K para  $\text{CuFeO}_2$  na figura 3.12, 25 K para  $\text{CuCrO}_2$  na figura 3.11 e 15 K para  $\text{CuFe}_{0,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_2$  na figura 3.15) apresentam os mesmos parâmetros hiperfinos obtidos nos espectros medidos à temperatura ambiente em cada caso. Já para  $\text{AgCrO}_2$  observamos claramente o amortecimento abaixo de  $T_N = 24$  K, mas acima da temperatura de Néel até 50 K a forma do espectro difere visivelmente do espectro medido à temperatura ambiente (figura 3.17). Medidas entre 50 e 100 K não foram feitas de maneira que não podemos delinear o comportamento da amostra entre essas duas temperaturas. Conseqüentemente os espectros obtidos entre a temperatura de transição 24 K e 50 K não puderam ser ajustados apenas com gradientes de campo elétrico.

Das medidas feitas para  $\text{CuFeO}_2$ ,  $\text{CuCrO}_2$ ,  $\text{CuFe}_{0,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_2$  e  $\text{AgCrO}_2$  podemos concluir imediatamente que para os quatro materiais os espectros de CAP mudam suas formas claramente nas temperaturas onde a ordem magnética aparece ou muda, isto é, observamos um campo magnético local. O alargamento das frequências de transição dos GCEs pode ser visto facilmente no espectros de Fourier, o que pelo menos nos casos de  $\text{CuFeO}_2$  e  $\text{CuFe}_{0,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_2$  deve ser o resultado de uma interação combinada de um gradiente de campo elétrico dominante e um campo magnético fraco. Usando a

aproximação da referência 37 nós estimamos um campo magnético  $\approx 0,3(1)$  T para o  $\text{CuFeO}_2$  a 4,2 K. Campos hiperfinos mais intensos causariam a divisão do primeiro pico da transformada de Fourier como pôde ser visto nos espectros de Fourier simulados (figura 4.4). O comportamento para  $\text{CuFe}_{0,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_2$  é muito similar, mas estimativas do campo hiperfino magnético para este material não foram feitas. Neste caso, assim como para  $\text{AgCrO}_2$  e  $\text{CuCrO}_2$  não foi possível fazer estas estimativas principalmente devido ao fato da existência dos GCEs das fases extras. O campo hiperfino magnético estimado para  $\text{CuFeO}_2$  no sítio do  $^{111}\text{Cd}$  usando CAP é surpreendentemente fraco. Considerando que o  $^{111}\text{Cd}$  substitui íons de  $\text{Fe}^{+3}$ , que formam camadas de íons de Fe na estrutura cristalina, poderíamos esperar que o campo magnético fosse da mesma ordem daquele no sítio do  $^{111}\text{Cd}$  em ferro metálico (38,2 T [70,71]). Em outros compostos iônicos cúbicos ( $\text{MnO}$ ,  $\text{NiO}$ ) os campos medidos estão em torno de 17 T-19 T [37,63,64,68], e para óxidos antiferromagnéticos com simetria não cúbica como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{CuO}$  os campos hiperfinos no  $^{111}\text{Cd}$  oscilam entre 2,7 T e 7 T, ainda uma ordem de grandeza maior que o campo observado na rede frustrada.

O fato de ser observado um campo magnético intenso para o  $^{57}\text{Fe}$  usando espectroscopia Mössbauer é claro uma vez que aqui a impureza apresenta momento magnético. Entretanto, o fato do campo hiperfino magnético no  $^{111}\text{Cd}$  em materiais antiferromagnéticos que apresentam frustração de spins ser muito menor do que em outros compostos antiferromagnéticos não frustrados é curioso. Propomos uma explicação muito simples para o fraco campo magnético observado nos compostos estudados com a impureza não magnética  $^{111}\text{Cd}$  via CAP. Para auxiliar nesta explicação utilizamos a figura 5.7.

A parte (a) desta figura representa a camada dos íons de  $\text{Fe}^{+3}$  no delafossite  $\text{CuFeO}_2$  com as direções de spin dispostas ao longo dos hexágonos. Tomando o hexágono destacado na figura observamos que a direção do spin do átomo central no hexágono não é definida pelos seis vizinhos diretos, de maneira que mesmo o spin sendo "up" ou "down", o sistema continua sendo frustrado. Como esse sítio é equivalente a qualquer outro sítio do Ferro, todas as direções de spin não são previsíveis, embora cada plano seja ordenado antiferromagneticamente. Se uma impureza não magnética substitui o átomo central do hexágono, por exemplo, (veja figura 5.7(b)) os seis vizinhos imediatos podem se ordenar antiferromagneticamente facilmente. A frustração é, então, localmente removida pela impureza não magnética e nenhum campo

magnético é observado na medida de CAP. Foi calculado para  $\text{CsCoCl}_3$  na referência 72, que tal configuração ao redor de uma impureza reduz a energia total do sistema levando a um estado mais estável. Por enquanto nós propomos que a técnica de CAP usando uma impureza não magnética apenas observa esse fenômeno microscopicamente. O campo magnético residual observado deve ser ocasionado por interações que não desaparecem no mesmo plano ou entre planos. Nos casos de  $\text{AgCrO}_2$  e  $\text{CuCrO}_2$  está claro que os campos magnéticos são mais intensos que para os delafossites baseados no Ferro, mas isto pode ser devido à própria estrutura magnética desses materiais ser diferente.

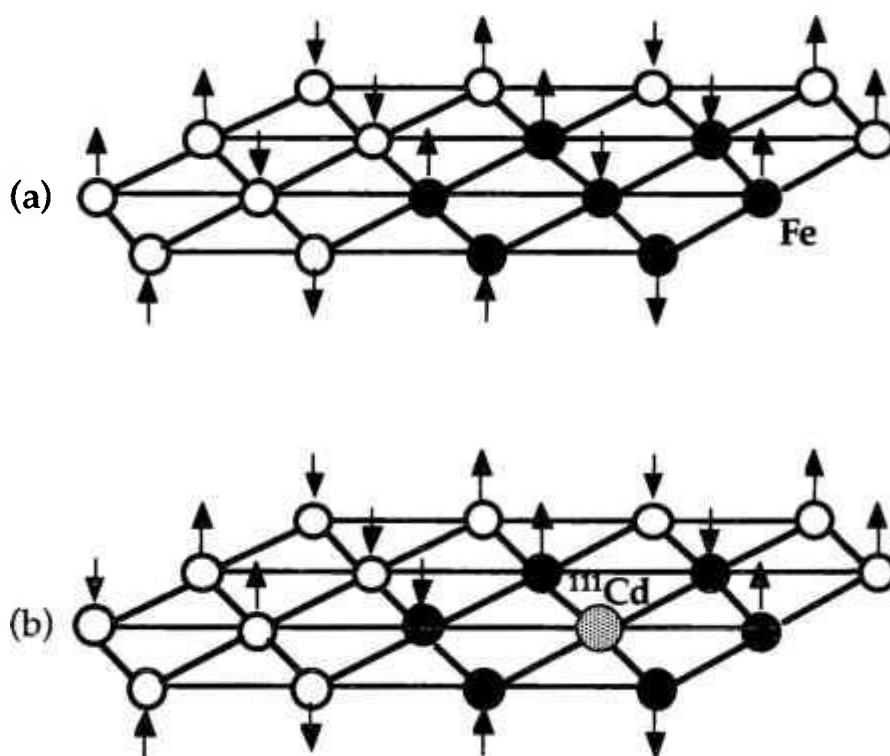


Figura 5.7: (a) Frustração de spins na rede triangular e (b) sua remoção pela impureza  $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$

É claro para nós que os dados disponíveis não são suficientes para esclarecermos o fenômeno, e que muitas medidas de CAP devem ainda ser feitas com esses e outros materiais que apresentam frustração de spin para que se tenha acesso à compreensão deste complicado ordenamento magnético. Também temos claro em mente que para uma compreensão total é necessário e fundamental um programa de análise dos espectros que apresentem interações combinadas. No momento consideramos este um fator bastante limitante, além, é claro, dos dispositivos exigidos para medidas a baixas temperaturas.

Seria de fundamental importância realizar medidas desde temperaturas bem abaixo das temperatura de Néel até as respectivas temperaturas de transição, com passos muito pequenos para um estudo detalhado do comportamento do campo magnético. Também acreditamos que comparações com medidas de espectroscopia Mössbauer, onde a ponta de prova não remove a frustração de spins, seriam bastante interessantes.

# Capítulo 6

## Conclusão

Para determinar as interações hiperfinas no sítio da impureza  $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$  introduzida nos Delafossites  $\text{CuAlO}_2$ ,  $\text{CuCrO}_2$ ,  $\text{CuFeO}_2$ ,  $\text{CuFe}_{0,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_2$ ,  $\text{CuNdO}_2$ ,  $\text{CuYO}_2$ ,  $\text{AgCrO}_2$  e  $\text{AgInO}_2$  através de implantação iônica, foram realizadas medidas de correlação angular gama-gama perturbada em uma larga faixa de temperatura para a maioria dos compostos investigados. Em todos os materiais pelo menos um gradiente de campo elétrico com simetria axial foi observado, o qual não tem praticamente dependência com a temperatura. A ponta de prova radioativa situa-se no sítio B de tais compostos. A localização desta ponta de prova foi amplamente discutida em função de diversos argumentos físicos e químicos coletados, além de uma medida de espectroscopia Mössbauer para  $\text{CuFeO}_2$ ; entretanto medidas de CAP com o núcleo radioativo  $^{111}\text{Ag} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$  foram de importância definitiva para o conhecimento da localização do  $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$  na estrutura cristalina. Considerando, então, o sítio B para a ponta de prova  $^{111}\text{In}$ , os gradientes de campo elétrico obtidos para Delafossites foram discutidos em termos de um modelo conhecido como "Point Charge Model - PCM", que calcula o GCE razoavelmente bem para compostos puramente iônicos ( $d(\text{Cd-O}) \geq 2,1 \text{ \AA}$ ). Os parâmetros de assimetria são muito bem reproduzidos pelo modelo, entretanto as magnitudes das frequências quadrupolares experimentais não puderam ser reproduzidas pelo PCM exceto para  $\text{AgInO}_2$ . Nos casos de  $\text{CuYO}_2$  e  $\text{CuNdO}_2$  (sítios B) que também apresentam  $d(\text{Cd-O}) \geq 2,1 \text{ \AA}$  a concordância não é perfeita mas aqui muito provavelmente deve existir imprecisão nas posições dos íons de Oxigênio encontradas na literatura, sendo que o cálculo é muito sensível a pequenas variações dessas posições. Os resultados aqui obtidos dão um novo suporte para as conclusões traçadas por Wiarda e colaboradores a partir da sistemática de óxidos binários apresentada na referência 2. Estes resultados concordam com esta sistemática razoavelmente bem confirmando a hipótese lançada por aqueles autores de que a covalência na ligação Cd-O é a responsável pela variação do fator  $\beta = v_Q^{\text{exp}} / v_Q^{\text{ext}}$  em função do comprimento desta ligação.

Os resultados obtidos para a  $^{111}\text{Ag}$  nos materiais  $\text{AgCrO}_2$ ,  $\text{AgInO}_2$  e  $\text{CuFeO}_2$  também dão suporte à esta conclusão.

Os nossos resultados foram ainda discutidos em função de uma correlação universal de gradientes de campo elétrico no sítio do  $^{111}\text{Cd}$  para óxidos [3,4], similar à correlação universal obtida para metais por Raghavan et al. [61,62]. Rentería e colaboradores consideram que além de uma contribuição iônica, existe uma contribuição local para o gradiente de campo elétrico devida aos elétrons de valência da ponta de prova. Infelizmente as nossas medidas de CAP não fornecem o sinal de GCE, entretanto se considerarmos os GCEs experimentais medidos para o sítio B como sendo negativos, a correlação entre a contribuição iônica e local concorda com aquela obtida nas referências 3 e 4. É interessante salientar que Bixbyites (sítio D) e Delafossites (sítio B) têm a mesma simetria para o sítio do  $^{111}\text{Cd}$ , isto é, em Bixbyites o Cd situa-se em um octaedro de Oxigênio com a mesma simetria puntual daquele encontrado para o sítio B em Delafossites; e ambas as famílias estão aglomeradas ao redor da mesma região na curva de correlação. Para o sítio A dos Delafossites assumimos que os GCEs medidos são positivos e os pontos também se localizam ao redor da curva de correlação universal. Estes materiais situam-se próximos de outros materiais que apresentam a mesma coordenação para o sítio do  $^{111}\text{Cd}$ . Sendo assim, é interessante observar que os grupos de materiais com a mesma coordenação para o sítio do  $^{111}\text{Cd}$  encontram-se aglomerados em certas regiões da curva de correlação, enquanto que os grupos com diferentes coordenações dos íons de Oxigênio para o sítio do  $^{111}\text{Cd}$  estão dispostos ao longo da curva de correlação universal, de maneira que o GCE total diminui à medida que os íons de Oxigênio primeiros vizinhos aumenta, isto é, à medida que o número de coordenação aumenta. Seria de importância fundamental a medida dos sinais dos gradientes de campo elétrico para os diferentes materiais onde as magnitudes dos GCEs já são conhecidas para que fosse verificada a parametrização estabelecida nas referências 3 e 4, como ocorreu no caso dos metais.

No caso das medidas feitas na fase antiferromagnética dos materiais  $\text{AgCrO}_2$ ,  $\text{CuCrO}_2$ ,  $\text{CuFeO}_2$  e  $\text{CuFe}_{0,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_2$  nós observamos para todos os compostos interações combinadas. Isto é baseado no fato dos espectros mudarem suas formas imediatamente nas respectivas temperaturas de Néel. No caso de  $\text{CuFeO}_2$  uma simulação de interação combinada estima um campo magnético extremamente fraco combinado com um GCE dominante. A explicação para este fato baseia-se na remoção da frustração de spins pela

impureza radioativa não magnética. Nos casos de  $\text{AgCrO}_2$ ,  $\text{CuCrO}_2$  e  $\text{CuFe}_{0,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_2$  também observamos um alargamento das frequências de transição nos respectivos espectros de Fourier, consistente com a observação de interação combinada. Nestes três casos, porém, simulações não foram feitas não sendo possível estimarmos as magnitudes dos mesmos. É importante salientar que essas são as primeiras medidas de CAP em sistemas frustrados na literatura e que vários outros experimentos com esses e outros materiais devem ser feitos para um completo conhecimento do efeito da impureza usada em correlação angular na frustração de spins.

## Referências Bibliográficas

- [1] ATTILI, R.N.; UHRMACHER, M.; LIEB, K.P.; MEKATA, M.; SCHWARZMAN, E.; ZIEGELER, L. Electric-field gradients at  $^{111}\text{Cd}$  in delafossite oxides  $\text{ABO}_2$  (A=Ag, Cu; B=Al, Cr, Fe, In, Nd, Y). *Phys. Rev. B*, v. 53, p. 600-608, 1996.
- [2] WIARDA, D.; UHRMACHER, M.; BARTOS, A.; LIEB, K.P. Electric field gradients at  $^{111}\text{Cd}$  in binary oxides. *J. Phys.: Cond. Matter*, v. 5, p. 4111-4124, 1993.
- [3] RENTERÍA, M.; MASSOLO, C.P.; BIBILONI, A.G. Electric field gradients in semiconductors and insulators: empirical correlation found in binary oxides. *Mod. Phys. Lett. B*, v. 6, p. 1819-1825, 1992.
- [4] WHET, R.; FABRICIUS, G.; WEISSMANN, M.; RENTERÍA, M.; MASSOLO, C.P.; BIBILONI, A.G. Electric-field gradient in binary oxides at the  $^{111}\text{Cd}$  impurity site. *Phys. Rev. B*, v. 49, p. 14939-14944, 1994.
- [5] UHRMACHER, M.; ATTILI, R.N.; LIEB, K.P.; WINZER, K.; MEKATA, M. PAC-Measurements in 2D spin-frustrated  $\text{CuFeO}_2$ . *Phys. Rev. Lett.*, v. 76, p. 4829-4832, 1996.
- [6] MEKATA, M.; YAGUCHI, N.; TAKAGI, T.; SUGINO, T.; MITSUDA, S.; YOSHIZAWA, H.; HOSOITO, N.; SHINJO, T. Successive magnetic ordering in  $\text{CuFeO}_2$  - A new type of partially disordered phase in a triangular lattice antiferromagnet -. *J. Phys. Soc. Jpn.*, v. 62, p. 4474-4487, 1993.
- [7] PABST, A. Crystal structure and density of delafossite. *Am. Mineralogist*, v. 23, p. 175-176, 1938.
- [8] DOUMERC, J.P.; AMMAR, A.; WICHAINCHAI, A.; POUCHARD, M.; HAGENMULLER, P. Sur quelques nouveaux composés de structure de type delafossite. *J. Phys. Chem. Solids*, v. 48 p. 37-43, 1987.
- [9] SOLLER, W.; THOMPSON, The crystal structure of cuprous ferrite. *J. Bull. Am. Phys. Soc.*, v. 10, p. 17, 1935.
- [10] SHANNON, R.D.; ROGERS, D.B.; PREWITT, C.T. Chemistry of noble metal oxides. I. Syntheses and properties of  $\text{ABO}_2$  delafossite compounds. *Inorg. Chem.*, v. 10, p. 713-718, 1971.
- [11] PREWITT, C.T.; SHANNON, R.D.; ROGERS, D.B. Chemistry of noble metal oxides. II. Crystal structures of  $\text{PtCoO}_2$ ,  $\text{PdCoO}_2$ ,  $\text{CuFeO}_2$  and  $\text{AgFeO}_2$ . *Inorg. Chem.*, v. 10, p. 719-723, 1971.
- [12] ROGERS, D.B.; SHANNON, R.D.; PREWITT, C.T. Chemistry of noble metal oxides. III. Electrical transport properties and crystal chemistry of  $\text{ABO}_2$  compounds with the delafossite structure. *Inorg. Chem.*, v. 10, p. 723-727, 1971.

- [13] BENKO, F.A.; KOFFYBERG, F.P. Opto-electronic properties of *p*- and *n*-type delafossite,  $\text{CuFeO}_2$ . *J. Phys. Chem. Solids*, v. 48, p. 431-434, 1987.
- [14] DORDOR, P.; CHAMINADE, J.P.; WICHAINCHAI, A.; MARQUESTAUT, E.; DOUMERC, J.P.; POUCHARD, M.; HAGENMULLER, P.; AMMAR, A. Crystal growth and electrical properties of  $\text{CuFeO}_2$  single crystals. *J. Solid. Stat. Chem.*, v. 75, p. 105-112, 1988.
- [15] BENKO, F.A.; KOFFYBERG, F.P. Opto-electronic properties of  $\text{CuAlO}_2$ . *J. Phys. Chem. Solids*, v. 45, p. 57-59, 1984.
- [16] BENKO, F.A.; KOFFYBERG, F.P. The optical bandgap and band-edge positions of semiconducting *p*-type  $\text{CuYO}_2$ . *Can. J. Phys.*, v. 63, p. 1306-1308, 1985.
- [17] BENKO, F.A.; KOFFYBERG, F.P. Preparation and opto-electronic properties of semiconducting  $\text{CuCrO}_2$ . *Mat. Res. Bull.*, v. 21, p. 753-757, 1986.
- [18] APOSTOLOV, A. *Godisnik na Sofia Univ.*, v. 59, p. 47, 1966; *C.R. Acad. Bulg. Sci.*, v. 22, p. 11, 1969.
- [19] MUIR Jr., A.H.; WIEDERSICH, H. an Investigation of  $\text{CuFeO}_2$  by the Mössbauer effect. *J. Phys. Chem. Solids*, v. 28, p. 65-72, 1967.
- [20] DOUMERC, J.P.; WICHAINCHAI, A.; AMMAR, A.; POUCHARD, M.; HAGENMULLER, On magnetic properties of some oxides with delafossite structure. *P. Mat. Res. Bull.*, v. 21, p. 745-752, 1986.
- [21] MITSUDA, S.; YOSHIZAWA, H.; YAGUCHI, N.; MEKATA, M. Neutron diffraction study of  $\text{CuFeO}_2$ . *J. Phys. Soc. Jpn.*, v. 60, p. 1885-1889, 1991.
- [22] MEKATA, M.; YAGUCHI, N.; TAKAGI, T.; MITSUDA, S.; YOSHIZAWA, H. Magnetic ordering in delafossite  $\text{CuFeO}_2$ . *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 104-107, p. 823-824, 1992.
- [23] OOHARA, Y.; MITSUDA, S.; YOSHIZAWA, H.; YAGUCHI, N.; KURIYAMA, H.; ASANO, T.; MEKATA, M. Magnetic phase transition in  $\text{AgCrO}_2$ . *J. Phys. Soc. Jpn.*, v. 63, p. 847-850, 1994.
- [24] MEKATA, M.; AJIRO, Y.; ADACHI, K. Spin frustration in  $\text{CsCoCl}_3$ . *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 54-57, p. 1267-1268, 1986.
- [25] MEKATA, M.; ONOE, S.; KURIYAMA, H.; STERNLIEB, B.J.; UEMURA, Y.; NAGAMINE, K.  $\mu\text{SR}$  study of hexagonal  $\text{ABX}_3$ . *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 104-107, p. 825-826, 1992.
- [26] KADOWAKI, H.; KIKUCHI, H.; AJIRO, A. Neutron powder diffraction study of the two-dimensional triangular lattice antiferromagnet  $\text{CuCrO}_2$ . *J. Phys.: Cond. Matter*, v. 2, p. 4485-4493, 1990.
- [27] WICHERT, Th.; RECKNAGEL, E. Perturbed Angular Correlation. In: GONSER, U. (ed.) *Microscopic Methods in Metal*. Topics in current physics n°40, Springer-Verlag, 1986, Cap. 11, p. 317-364.

- [28] KAJFOSZ, J. Technical Report No858/PM, Inst. of Nucl. Phys. Cracow, Krakau 1973
- [29] WEGNER, D. Calculated perturbed angular correlations for  $^{111}\text{In}$  doped cubic single crystals. *Hyp. Interac.*, v. 23, p. 179-210, 1985.
- [30] BUTZ, T. Analytic perturbation functions for static interactions in perturbed angular correlations of  $\gamma$ -rays. *Hyp. Interac.*, v. 52, p. 189-228, 1989.
- [31] STEFFEN, R.M.; FRAUENFELDER, H. The influence of extranuclear fields on the angular correlation. In: KARLSSON, E.; MATHIAS, E.; SIEGBAHN, K. (eds.). *Perturbed Angular Correlation*, Amsterdam, North Holland, 1964, Cap. 1, p. 3-89
- [32] BARTOS, A.; SCHEMMERLING, K.; WENZEL, Th.; UHRMACHER, M. A compact TDPAC spectrometer. *Nucl. Instr. and Meth.*, v. A330, p. 132-139, 1993.
- [33] ISHIGURO, T.; KITAZAWA, A.; MIZUTANI, N.; KATO, M. Single-crystal growth and crystal structure refinement of  $\text{CuAlO}_2$ . *J. Solid. Stat. Chem.*, v. 40, p. 170-174, 1981.
- [34] ISHIGURO, T.; ISHIZAWA, N.; MIZUTANI, N.; KATO, M. A new delafossite-type compound  $\text{CuYO}_2$ . *J. Solid. Stat. Chem.*, v. 49, p. 232-236, 1983.
- [35] KÖHLER, B.U.; JANSEN, M. Synthesis and crystal structure of  $\text{AgInO}_2$ . *J. Solid. Stat. Chem.*, v. 71, p. 566-569, 1987.
- [36] ROGERS, J.D.; VASQUEZ, A. Data reduction in perturbed angular correlation experiments. *Nucl. Instr. and Meth.*, v. 130, p. 539-541, 1975.
- [37] WENZEL, Th.; UHRMACHER, M.; LIEB, K.P. Point defects in  $\text{NiO}$  observed via perturbed angular correlation spectroscopy. *J. Phys. Chem. Solids*, v. 55, p. 683-697, 1994.
- [38] LEDERER, C.M.; SHIRLEY, U.S. (eds.). *Table of isotopes*. 7. ed. New York, Wiley, 1978, p.521.
- [39] SCHATZ, G.; WEIDINGER, A. *Nukleare Festkörper Physik*. 2. ed. Teubner, Stuttgart, 1992, p.96.
- [40] ISHIGURO, T.; ISHIZAWA, N.; MIZUTANI, N.; KATO, M. High temperature structural investigation of the Delafossite type compound  $\text{CuAlO}_2$ . *J. Solid. Stat. Chem.*, v. 41, p. 132-137, 1982.
- [41] BARTOS, A.; BOLSE, W.; LIEB, K.P.; UHRMACHER, M. Electric field gradients of  $^{111}\text{Cd}$  in the copper oxides  $\text{CuO}$  and  $\text{Cu}_2\text{O}$ . *Phys. Lett. A*, v. 130, p. 177-181, 1988.
- [42] BOLSE, W.; UHRMACHER, M.; KESTEN, J. The EFG of the In-O-bond  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AgO}$  and  $\text{Ag}_2\text{O}$ . *Hyp. Interac.*, v. 35, p. 931-934, 1987.
- [43] LUPASCU, D.; ALBOHN, J.; SHITU, J.; BARTOS, A.; KRÓLAS, K.; UHRMACHER, M.; LIEB, K.P. Electric field gradients of  $^{111}\text{Cd}$  in the

- hexagonal (A-phase)  $\text{La}_2\text{O}_3$  and  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  sesquioxides. *Hyp. Interact.*, v. 80, p. 959-963, 1993.
- [44] BARTOS, A.; LIEB, K.P.; PASQUEVICH, A.F.; UHRMACHER, M.; ISOLDE Collaboration. Scaling of the electric field gradient of  $^{111}\text{Cd}$  impurities in the bixbyite oxides of Y, Sc, Dy and Yb. *Phys. Lett. A*, v. 157, p. 513-518, 1991.
- [45] KESTEN, J.; UHRMACHER, M.; LIEB, K.P. Hyperfine interactions of  $^{111}\text{Cd}$  impurities in  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . *Hyp. Interac.*, v. 59, p. 309-312, 1990.
- [46] NEUBAUER, M.; BARTOS, A.; LIEB, K.P.; LUPASCU, D.; UHRMACHER, M.; WENZEL, Th. Dynamic hyperfine interaction in  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  observed via PAC. *Europhys. Lett.*, v. 29(2), p. 175-180, 1995.
- [47] KESTEN, J. The electric field gradient of  $^{111}\text{Cd}$  in an  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  single crystal. *Hyp. Interac.*, v. 52, p. 17-27, 1989.
- [48] COHEN, M. H.; REIF, F. *Solid State Physics*. Academic Press, New York, 1957, v. 5, p. 322.
- [49] DELGARNO, A. Atomic polarizabilities and shielding factors. *Adv. Phys.*, v.11, p. 281-315, 1962.
- [50] FEIOCK, F.D.; JOHNSON, W.R. Atomic susceptibilities and shielding factors. *Phys. Rev.*, v. 187, p. 39-50, 1969.
- [51] BARTOS, A.; UHRMACHER, A.; ZIEGELER, L.; LIEB, K.P. Electric fields gradients at  $^{111}\text{Cd}$  in  $\text{M}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  cuprates (M=Sc, Y, In, Lu, Yb, Ho, Tb). *J. All. Comp.*, v. 179, p. 307-320, 1992.
- [52] DANNHAUSER, W.; VAUGHAN, A.P. The crystal structure of cuprous chromite. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 77, p. 896-897, 1955.
- [53] GEHLE, E.; SABROWSKY, H. Zur Darstellung und Kristallstruktur von  $\text{AgCrO}_2$ . *Z. Naturforsch.*, v. 30b, p. 659-661, 1975.
- [54] ISHIGURO, T.; ISHIZAWA, N.; MIZUTANI, N.; KATO, M. Deformation of the octahedral layers in the delafossite type compounds. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, v. 92, p. 25-28, 1984.
- [55] PASQUEVICH, A.F.; UHRMACHER, M.; ZIEGELER, L.; LIEB, K.P. Hyperfine interactions of  $^{111}\text{Cd}$  in  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . *Phys. Rev. B*, v. 48, p. 10052-10062, 1993.
- [56] BARTOS, A.; UHRMACHER, M. Perturbed-angular-correlation experiments with  $^{111}\text{In}$  in  $\text{M}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (M=Y, Yb): The Cu(1)-site puzzle. *Phys. Rev. B*, v. 48, p. 7478-7485, 1993.
- [57] DUFEK, P.; BLAHA, P.; SCHWARZ, K. Determination of the nuclear quadrupole moment of  $^{57}\text{Fe}$ . *Phys. Rev. Lett.*, v. 75, p. 3545-3548, 1995.
- [58] STERNHEIMER, R.M. Quadrupole antishielding factor of ions. *Phys. Rev.*, v. 130, p. 1423-1425, 1963.
- [59] SHANNON, R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst. A*, v. 32, p. 751-767, 1976.

- [60] HAAS, H.; KORDES, E. Cu<sup>1+</sup>-haltig Doppeloxide mit seltenen Erdmetallen. *Z. Kristallogr.*, v. 129, p. 259-270, 1969.
- [61] RAGHAVAN, R.S.; KAUFMANN, E.N.; RAGHAVAN, P. Universal correlation of electronic and ionic field gradients in noncubic metals. *Phys. Rev. Lett.*, v. 34, p. 1280-1283, 1975.
- [62] RAGHAVAN, P.; KAUFMANN, E.N.; RAGHAVAN, R.S.; ANSALDO, E.J.; NAUMANN, R.A. Sign and magnitude of the quadrupole interaction of <sup>111</sup>Cd in noncubic metals: Universal correlation of ionic and electronic field gradients. *Phys. Rev. B*, v. 13, p. 2835-2847, 1976.
- [63] BOLSE, W.; UHRMACHER, M.; LIEB, K.P. Oxidation in the system InNi observed with PAC. *Hyp. Interac.*, v. 35, p. 631-634, 1987.
- [64] RINNEBERG, H.H.; SHIRLEY, D.A. Supertransferred hyperfine interaction: Perturbed angular correlation of <sup>111</sup>Cd<sup>m</sup> in antiferromagnetic NiO, CoO and MnO. *Phys. Rev. B*, v. 13, p. 2138-2144, 1976.
- [65] INGLOT, Z.; WEGNER, D.; LIEB, K.P. Hyperfine interaction of <sup>111</sup>Cd in antiferromagnetic cobalt oxide. *Hyp. Interac.*, v. 50, p. 785-790, 1989.
- [66] WENZEL, Th.; UHRMACHER, M.; LIEB, K.P. Defects in CoO perturbed angular correlation spectroscopy of equilibrium and frozen-in defects. *Phil. Mag. A*, v. 72, p. 1099-1120, 1995.
- [67] INGLOT, Z.; WIARDA, D.; LIEB, K.P.; WENZEL, Th.; UHRMACHER, M. Defects in Fe<sub>1-x</sub>O and Fe<sub>1-x</sub>O → Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> phase transition studied by the perturbed angular correlation method. *J. Phys.:Condens. Matter*, v. 3, p. 4569-4585, 1991.
- [68] WIARDA, D. *Zur Hyperfeinwechselwirkung in den Manganoxiden und in β-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Göttingen (Alemanha): 1992. Tese (Doutoramento) - II. Physikalisches Institut der Universität Göttingen.
- [69] BARTOS, A.; WIARDA, D.; INGLOT, Z.; LIEB, K.P.; UHRMACHER, M.; WENZEL, Th. Magnetic phase transitions in transitional metal oxides studied with perturbed angular correlations. *Int. Jour. Mod. Phys. B*, v. 7, p. 357-362, 1993.
- [70] PLEITER, F.; HOHENEMSER, C.; ARENDS, A. Stage III recovery in iron: at 200 or 500 K? *Hyp. Interac.*, v. 10, p. 691-694, 1981.
- [71] NEUBAUER, M.; LIEB, K.P.; SCHAAF, P.; UHRMACHER, M. *Phys. Rev. B*, a ser publicado, 1996.
- [72] MEKATA, M.; TATSUMI, T.; NAKASHIMA, T.; ADACHI, K.; AJIRO, Y. Non-magnetic impurity effect on the spin frustration in CsCoCl<sub>3</sub>. *J. Phys. Soc. Jpn.*, v. 56, p. 4544-4550, 1987.