



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ESTUDO DE INTERAÇÕES HIPERFINAS EM ÓXIDOS
PEROVSKITAS DO TIPO $\text{La}(\text{MT})\text{O}_3$ (MT = METAIS DE
TRANSIÇÃO Fe, Cr, Mn e Co)**

ASTROGILDO DE CARVALHO JUNQUEIRA

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

Orientador:
Dr. Artur Wilson Carbonari

São Paulo
2004

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

***ESTUDO DE INTERAÇÕES HIPERFINAS EM ÓXIDOS
PEROVSKITAS DO TIPO $\text{La}(\text{MT})\text{O}_3$ (MT = METAIS DE
TRANSIÇÃO Fe, Cr, Mn e Co)***

ASTROGILDO DE CARVALHO JUNQUEIRA

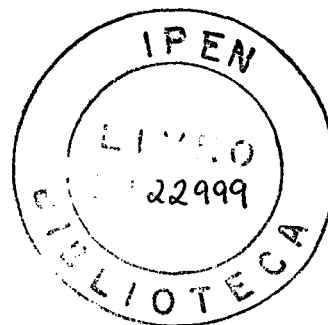
**Tese apresentada como parte dos requisitos
para obtenção do grau de Doutor em
Ciências na área de Tecnologia Nuclear –
Aplicações.**

ORIENTADOR:

Dr. ARTUR WILSON CARBONARI

SÃO PAULO

2004



COMISSÃO EXAMINADORA

Dr. Artur Wilson Carbonari (Orientador)

Dr. Hercílio Rodolfo Rechenberg (IF/USP)

Dr. Renato de Figueiredo Jardim (IF/USP)

Dr. Rajendra Narain Saxena (IPEN)

Dr. José Mestnik Filho (IPEN)

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todos que participaram de direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho. Em particular, agradeço:

Ao Dr. Artur Wilson Carbonari pela orientação sempre presente e competente que vem desde o mestrado, o que me permitiu adquirir um sólido conhecimento para minha formação e realização deste trabalho;

Ao Dr. Rajendra N. Saxena pela inúmeras discussões e esclarecimentos sobre a área de interações hiperfinas;

Ao Dr. José Mestnik Filho por outras tantas discussões que permitiram uma compreensão de diversos problemas surgidos ao longo deste trabalho;

Ao Mst. Eng. Cláudio Domenikan pelo suporte na parte de eletrônica;

Ao Laboratório de Caracterização Tecnológica da Escola Politécnica da USP cujo atendimento e presteza no serviço de difração de raios-X foram sempre elogiáveis;

Aos amigos do IPEN pelo apoio e incentivo;

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro através de bolsa de doutoramento processo nº 99/07068-0;

E finalmente à Sandra e a minha família, sem cujo apoio teria sido difícil chegar ao final de um trabalho tão exaustivo.

Gildo

ESTUDO DE INTERAÇÕES HIPERFINAS EM ÓXIDOS PEROVSKITAS DO TIPO $\text{La}(\text{MT})\text{O}_3$ (MT = METAIS DE TRANSIÇÃO Fe, Cr, Mn e Co)

Astrogildo de Carvalho Junqueira

RESUMO

Óxidos perovskitas do tipo ABO_3 têm estrutura ideal cúbica, sendo comuns distorções que provoquem mudança desta simetria para a ortorrômbica ou a romboédrica. Os sítios A localizam-se dentro de um dodecaedro de doze oxigênios e os B no interior de um octaedro regular constituído de oito oxigênios. As distorções ocorridas nestas estruturas produzem importantes mudanças e surgimento de novas propriedades elétricas, estruturais e magnéticas que instigam grande interesse tecnológico e científico. Neste trabalho, fabricamos amostras de $\text{La}(\text{MT})\text{O}_3$ (MT = Fe, Cr, Mn e Co) através de um processo químico conhecido como Sol-Gel e as analisamos por difração de raios-X. Realizamos em seguida medidas de Interações de Dipolo Magnético e Quadrupolo Elétrico com o uso dos núcleos de prova $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$, $^{181}\text{Hf} \rightarrow ^{181}\text{Ta}$ e $^{140}\text{La} \rightarrow ^{140}\text{Ce}$ substitucionalmente nos sítios A ou B através da técnica de Correlação Angular γ - γ Perturbada ^(1 - 4). As duas primeiras sondas foram inseridas nas soluções químicas durante o preparo das amostras e a última pela irradiação do La natural presente no material já preparado por nêutrons no reator do IPEN.

Um dos objetivos deste trabalho foi a análise da variação do Gradiente de Campo Elétrico (GCE) nos sítios A e B como função da temperatura, da estrutura cristalográfica ou das características do elemento metal de transição no sítio B. As medidas foram realizadas em intervalos de temperatura que variaram de 4 K até cerca de 1400 K, dependendo da estrutura. Os GCE colhidos revelaram uma dependência com o sítio de ocupação e com as sondas utilizadas nas diferentes estruturas. Estas medidas também permitiram a observação de fenômenos de transições de *spin* no sistema LaCoO_3 que confirmaram um dos modelos utilizados para a interpretação das propriedades de *spin* neste sistema. Efeitos de transição de fase cristalográfica nos sistemas com MT = Fe, Cr e Mn sobre os parâmetros hiperfinos também foram analisados.

Outro objetivo do trabalho foi efetuar medidas nas regiões antiferromagnéticas dos sistemas com MT = Fe, Cr e Mn usando os três núcleos radioativos. Os resultados das medidas de interações magnéticas mostraram forte influência do sítio ocupacional sobre o fenômeno conhecido como Campo Hiperfino Magnético Supertransferido para as três sondas. As medidas foram realizadas de cerca de 10 K até a temperatura de Néel de cada composto, a saber, $T_N \sim 740$ K, $T_N \sim 285$ K e $T_N \sim 142$ K para o LaFeO_3 , LaCrO_3 e LaMnO_3 , respectivamente.

HYPERFINE INTERACTIONS STUDIES IN PEROVSKITE OXIDES OF THE TYPE LaMO_3 ($M = \text{Fe, Cr, Mn and Co}$)

Astrogildo de Carvalho Junqueira

ABSTRACTS

ABO_3 -type perovskite oxides have ideal cubic structure and usually show distortions to the orthorhombic or rhombohedral symmetry. The A and B sites have 12-fold and 6-fold oxygen coordination, respectively. Distortions of the cubic structure give rise to new electric, structural and magnetic properties which have great technological and scientific interests. Magnetic dipole and electric quadrupole hyperfine interaction measurements were obtained using $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$, $^{181}\text{Hf} \rightarrow ^{181}\text{Ta}$ e $^{140}\text{La} \rightarrow ^{140}\text{Ce}$ radioactive nuclei substituting for the A or B sites via Perturbed Angular γ - γ Correlation technique^(1 - 4). LaMO_3 ($M = \text{Fe, Cr, Mn and Co}$) samples were prepared through the chemical route known as Sol-Gel technique and analyzed with x-ray diffraction. Both ^{111}In and ^{181}Hf nuclei were introduced in to the sample during the chemical procedure and the ^{140}La was obtained by irradiating with neutrons in the IPEN reactor the natural La present in the samples.

One of the aims of this work was the analysis of the Electric Field Gradient (EFG) in the A and B sites as function of temperature, crystal structure or the electronic characteristic of the transition metal in the B site. The temperature range of the measurements was about from 4 K to 1400 K. The experimental EFG showed to be dependent of the site occupation and the nuclear probe used in the measurements. Spin transition phenomena were also observed in LaCoO_3 samples, which confirmed a model used to interpret the spin properties in such compound. Crystallographic phase transition effects on the hyperfine parameters in perovskites where $M = \text{Fe, Cr and Mn}$ were also analyzed.

An additional aim of this work was to carry out measurements in the antiferromagnetic region of the systems with $M = \text{Fe, Cr and Mn}$ using the three radioactive nuclei. The results for the magnetic interaction measurements showed a strong influence of the substitutional sites in the supertransferred magnetic hyperfine field for all the three probe nuclei. The temperature ranges of the measurements varied from about 10 K up to the Néel Temperature of each compound, that is, $T_N \sim 740$ K, $T_N \sim 285$ K and $T_N \sim 142$ K for LaFeO_3 , LaCrO_3 and LaMnO_3 , respectively.

SUMÁRIO

	Página
Introdução.....	01
1. Óxidos Perovskitas	03
1.1 Óxidos perovskitas e a técnica de CAP.....	03
1.2 Estruturas Perovskitas e suas propriedades	05
1.3 Óxidos Perovskitas La(MT)O ₃ (MT = Fe, Cr, Mn e Co)	11
2. Técnica de Correlação Angular γ-γ Perturbada (CAP).....	13
2.1 Correlação Angular γ - γ não Perturbada	13
2.2 Correlação Angular γ - γ Perturbada	16
2.3 Interação de Quadrupolo Elétrico	16
2.3.1 Material Policristalino e $\eta = 0$	18
2.3.2 Material Policristalino e $\eta > 0$	20
2.3.3 Material Monocristalino $\eta = 0$	21
2.4 Interação Hiperfina Magnética	22
2.5 Interação Elétrico-magnética Combinada	24
2.6 Núcleos de Prova Radioativos	27
3. Arranjo e Procedimento Experimental.....	31
3.1 Preparação das Amostras	31
3.2 Aparato Experimental usado em laboratório	33
3.3 Caracterização das Estruturas Cristalinas	34
3.4 Introdução dos Núcleos de Provas Radioativos	34
3.5 Espectrômetro de Correlação Angular	35
3.5.1 Dispositivos Experimentais de Auxílio	35
3.5.2 Espectrômetro de Correlação Angular	36
3.6 Tratamento de dados das medidas de CAP	37

4. Resultados Experimentais	41
4.1 Análise de difração por Raios-X	41
4.2 Resultados das medidas de Correlação Angular γ - γ Perturbada	44
4.2.1 Medidas de Interação Quadrupolar Elétrica	44
4.2.1.1 Ponta de Prova $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$	44
4.2.1.2 Ponta de Prova $^{181}\text{Hf} \rightarrow ^{181}\text{Ta}$	59
4.2.2 Medidas de Interações Combinadas e Interações Magnéticas	72
4.2.2.1 Ponta de Prova $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$	72
4.2.2.2 Ponta de Prova $^{181}\text{Hf} \rightarrow ^{181}\text{Ta}$	75
4.2.2.3 Ponta de Prova $^{140}\text{La} \rightarrow ^{140}\text{Ce}$	77
5. Discussão e Análise dos Resultados	82
5.1 Interações Quadrupolares Elétricas.....	82
5.2 Interações Hiperfinas Magnéticas	97
6. Conclusão	103
Referências Bibliográficas	106

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1: ÓXIDOS PEROVSKITAS	PÁGINA
Figura 1.1: (a) Estrutura cúbica ideal de um óxido perovskita com o átomo A ocupando o centro do cubo; (b) Modelo cristalográfico de octaedros (BO ₆) formados por seis átomos de oxigênio circundando um átomo B.	6
Figura 1.2: Nos sistemas cristalinos La(MT)O ₃ , o orbital 3d do elemento MT é dupla e triplamente degenerado nos orbitais e _g e t _{2g} .	9
 CAPÍTULO 2: TÉCNICA DE CAP	
Figura 2.1: (a) Esquema simplificado de decaimento em cascata gama-gama. I - momento angular; M - Projeção do spin; E - energia; l - multipolaridade; m - projeção (b) Esquema simplificado de experimento CAP.	15
Figura 2.2: Esquema de medida da correlação angular e a forma de W(θ).	15
Figura 2.3: Precessão do padrão de radiação anisotrópica para um núcleo interagindo com campos externos eletromagnéticos.	17
Figura 2.4: Comportamento dos parâmetros hiperfinos do GCE em função do parâmetro de assimetria η para um núcleo com spin I=5/2 no estado intermediário para amostras com rede: (a) policristalina e η=0, (b) policristalina assimétrica e η = 0,5, (c) monocristalina e η = 0.	18
Figura 2.5: Desdobramento do estado intermediário I = 5/2 devido a um Campo Hiperfino Magnético	22
Figura 2.6: Campo Hiperfino Magnético (B) e Gradiente de Campo Elétrico (V _{zz}) em seus respectivos sistemas de coordenadas.	26
Figura 2.7: Diagrama para níveis de energia, I = 5/2, para interações hiperfinas quadrupolares elétricas com interações hiperfinas magnéticas fracas, quando γ = 0,25 e α = 0°.	26
Figura 2.8: Esquema simplificado do decaimento do Núcleo de Prova ¹¹¹ In → ¹¹¹ Cd.	29
Figura 2.9: Esquema simplificado do decaimento do Núcleo de Prova ¹¹¹ Hf → ¹¹¹ Ta.	29
Figura 2.10: Esquema simplificado do decaimento do Núcleo de Prova ¹⁴⁰ La → ¹⁴⁰ Ce.	30
 CAPÍTULO 3: ARRANJO E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAIS	
Figura 3.1: Esquema simplificado dos detectores BaF ₂ usados para as medidas CAP e o diagrama de blocos do sistema eletrônico para análise dos dados do espectrômetro.	38
Figura 3.2: Exemplo de espectros de um experimento PAC para medidas de GCE.	40
 CAPÍTULO 4: RESULTADOS EXPERIMENTAIS	
Figura 4.1: Espectro de difração de raios-X para o composto LaCrO ₃ .	42
Figura 4.2: Espectro de difração de raios-X para o composto LaFeO ₃ .	42
Figura 4.3: Espectro de difração de raios-X para o composto LaCoO ₃ .	43
Figura 4.4: Espectro de difração de raios-X para o composto LaMnO ₃ .	43
Figura 4.5: Espectros de perturbação e transformadas de Fourier para o sistema LaFeO ₃ com a ponta de prova ¹¹¹ Cd.	47
Figura 4.6: (a) Espectros de Perturbação no LaFeO ₃ com a sonda ¹¹¹ Cd para duas temperaturas de sinterização diferentes e (b) Variação da fração de sítios B ocupados pelas sondas com a temperatura de sinterização da amostra.	48
Figura 4.7: Parâmetros hiperfinos no sistema LaFeO ₃ com a sonda ¹¹¹ Cd acima da temperatura de ordenamento magnético.	49
Figura 4.8: Funções de perturbação e transformadas de Fourier para o sistema LaCrO ₃ com a ponta de prova ¹¹¹ Cd.	51
Figura 4.9: Parâmetros hiperfinos no sistema LaCrO ₃ com a sonda ¹¹¹ Cd acima da temperatura de ordenamento magnético.	52
Figura 4.10: Funções de perturbação e transformadas de Fourier para o sistema LaCoO ₃ com a ponta de prova ¹¹¹ Cd.	54
Figura 4.11: Parâmetros hiperfinos em função da temperatura no sistema LaCoO ₃ com a sonda ¹¹¹ Cd.	55
Figura 4.12: Funções de perturbação e transformadas de Fourier para o sistema LaMnO ₃ com	57

a ponta de prova ^{111}Cd .

- Figura 4.13:** Parâmetros hiperfinos das IQE principais nas fases ortorrômbica e romboédrica no LaMnO_3 com a sonda ^{111}Cd acima de T_N . 58
- Figura 4.14:** Funções de perturbação e transformadas de Fourier para o sistema LaFeO_3 com a ponta de prova ^{181}Ta . 61
- Figura 4.15:** Parâmetros hiperfinos no sistema LaFeO_3 com a sonda ^{181}Ta acima da temperatura de ordenamento magnético. 62
- Figura 4.16:** Funções de perturbação e transformadas de Fourier para o sistema LaCrO_3 com a ponta de prova ^{181}Ta . 64
- Figura 4.17:** Parâmetros hiperfinos da frequência principal no LaCrO_3 (^{181}Ta) acima da temperatura de ordenamento antiferromagnético. 65
- Figura 4.18:** Funções de perturbação e transformadas de Fourier para o sistema LaCoO_3 com a ponta de prova ^{181}Ta . 67
- Figura 4.19:** Parâmetros hiperfinos no sistema LaCoO_3 com a sonda ^{181}Ta acima da temperatura de ordenamento magnético. 68
- Figura 4.20:** Funções de perturbação e transformadas de Fourier para o sistema LaMnO_3 com a ponta de prova ^{181}Ta . 70
- Figura 4.21:** Parâmetros hiperfinos no sistema LaMnO_3 com a sonda ^{181}Ta acima da temperatura de ordenamento magnético. 71
- Figura 4.22:** Espectros de Perturbação obtidos na região de ordenamento magnético com a sonda ^{111}Cd do sistema LaFeO_3 . 73
- Figura 4.23:** Campo Hiperfino Magnético no sistema LaFeO_3 com a sonda ^{111}Cd localizada no sítio B, abaixo de $T_N \sim 740$ K. 73
- Figura 4.24:** Espectros de Perturbação obtidos na região de ordenamento antiferromagnético do sistema LaCrO_3 com a sonda ^{111}Cd . 74
- Figura 4.25:** Campo Hiperfino Magnético no sistema LaFeO_3 com a sonda ^{181}Ta localizada no sítio B, abaixo de $T_N \sim 740$ K. 76
- Figura 4.26:** Espectro de Perturbação no sistema LaFeO_3 conseguido com a sonda ^{140}Ce , na temperatura ambiente, no sítio A. 78
- Figura 4.27:** Espectro de Perturbação no sistema LaCrO_3 que obtivemos com a sonda ^{140}Ce no sítio A, na temperatura de 77 K. 79
- Figura 4.28:** Espectro de Perturbação no sistema LaCoO_3 obtido com a sonda ^{140}Ce no sítio A, na temperatura ambiente. 79
- Figura 4.29:** Campo Hiperfino Magnético no sistema LaMnO_3 com a sonda ^{140}Ce localizada no sítio A. 81

CAPÍTULO 5: DISCUSSÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

- Figura 5.1:** Comparação dos valores do V_{ZZ} das tabelas 5.2 e 5.3 nos sistemas romboédrico e ortorrômbico em função dos sítios A (La) e B (MT) da estrutura cristalina. 88
- Figura 5.2:** Comparação dos valores do V_{ZZ} das tabelas 5.2 e 5.3 em função dos sítios A (La) e B (MT) e das sondas utilizadas. Os valores indicados são as razões dos valores entre o V_{ZZ} do ^{181}Ta e o do ^{111}Cd . 89
- Figura 5.3:** Frequências Elétricas Quadrupolares principais nas respectivas regiões romboédricas de cada sistema medidas com as sondas ^{111}Cd e ^{181}Ta no sítio B. As linhas retas são os ajustes dos dados à função $\nu(T) = \nu_Q(0) \cdot (1 - \sigma T)$. 94
- Figura 5.4:** Comportamento da frequência quadrupolar no sistema LaCoO_3 na região em torno de 500 K. A reta tracejada é um ajuste linear dos dados entre 100 K e 435 K. 97
- Figura 5.5:** Campos Hiperfinos Magnéticos no LaFeO_3 obtidos com as sondas ^{181}Ta e ^{111}Cd no sítio B. A curva contínua é o ajuste dos dados entre 480 K e 730 K à função $B = C \cdot (1 - T/T_N)^\beta$. 98
- Figura 5.6:** Campo Hiperfino Magnético no LaMnO_3 obtido com a sonda ^{141}Ce . A curva sólida é um ajuste dos dados entre 90 K e 140 K à função $B = C \cdot (1 - T/T_N)^\beta$. 99

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 1: ÓXIDOS PEROVSKITAS	PÁGINA
Tabela 1.1: Raios iônicos e fatores de tolerância nas estruturas perovskitas estudadas, calculados pela equação 1.1. Na quarta coluna, as estruturas de cada sistema obtidas em literatura.	8
CAPÍTULO 3: ARRANJO E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAIS	
Tabela 3.1: Materiais de partida (e sua pureza) e atmosfera de sinterização (etapa e) usados na confecção das amostras perovskitas deste trabalho.	33
CAPÍTULO 4: RESULTADOS EXPERIMENTAIS	
Tabela 4.1: Parâmetros de rede obtidos neste trabalho e os de literatura a temperatura ambiente por difração de Raios-X. O fator S (item 3.3) para cada ajuste também é mostrado.	41
Tabela 4.2: Valores obtidos no ajuste das medidas no sistema LaFeO ₃ com a sonda ¹¹¹ Cd a cerca de 800 K.	46
Tabela 4.3: Valores ajustados das medidas no sistema LaFeO ₃ com a sonda ¹¹¹ Cd em 1253 K.	46
Tabela 4.4: Valores obtidos no ajuste das medidas no sistema LaCrO ₃ com a sonda ¹¹¹ Cd à temperatura ambiente.	50
Tabela 4.5: Valores ajustados das medidas no sistema LaCrO ₃ com a sonda ¹¹¹ Cd em 530 K.	50
Tabela 4.6: Valores obtidos no ajuste das medidas no sistema LaCoO ₃ com a sonda ¹¹¹ Cd a 548 K.	53
Tabela 4.7: Valores obtidos no ajuste das medidas no sistema LaCoO ₃ com a sonda ¹¹¹ Cd a 350 K.	53
Tabela 4.8: Valores obtidos no ajuste das medidas no sistema LaMnO ₃ com a sonda ¹¹¹ Cd a temperatura ambiente.	56
Tabela 4.9: Valores ajustados das medidas no sistema LaMnO ₃ com a sonda ¹¹¹ Cd em 611K.	56
Tabela 4.10: Valores obtidos no ajuste das medidas no sistema LaFeO ₃ com a sonda ¹⁸¹ Ta a 749 K.	60
Tabela 4.11: Valores obtidos no ajuste das medidas no sistema LaFeO ₃ com a sonda ¹⁸¹ Ta a 1241 K.	60
Tabela 4.12: Valores obtidos no ajuste das medidas no sistema LaCrO ₃ com a sonda ¹⁸¹ Ta a 295 K.	63
Tabela 4.13: Valores obtidos no ajuste das medidas no sistema LaCrO ₃ com a sonda ¹⁸¹ Ta a 659 K.	63
Tabela 4.14: Valores obtidos no ajuste das medidas no sistema LaCoO ₃ com a sonda ¹⁸¹ Ta na temperatura de 435 K.	66
Tabela 4.15: Valores obtidos no ajuste das medidas no sistema LaCoO ₃ com a sonda ¹⁸¹ Ta na temperatura de 370 K.	66
Tabela 4.16: Valores obtidos no ajuste das medidas no sistema LaMnO ₃ com a sonda ¹⁸¹ Ta na temperatura ambiente.	69
Tabela 4.17: Valores obtidos no ajuste das medidas no sistema LaMnO ₃ com a sonda ¹⁸¹ Ta em 720 K.	69
Tabela 4.18: Valores obtidos no ajuste das medidas no sistema LaFeO ₃ com a sonda ¹¹¹ Cd na temperatura ambiente.	72
Tabela 4.19: Valores obtidos no ajuste das medidas no sistema LaFeO ₃ com a sonda ¹⁸¹ Ta na temperatura ambiente.	75
Tabela 4.20: Valores obtidos no ajuste das medidas no sistema LaCrO ₃ com a sonda ¹⁸¹ Ta em 15 K.	76
Tabela 4.21: Valores obtidos no ajuste das medidas no sistema LaMnO ₃ com a sonda ¹⁸¹ Ta em 20 K.	77
Tabela 4.22: Valores obtidos no ajuste das medidas no sistema LaMnO ₃ com a sonda ¹⁴⁰ Ce a temperatura de 90 K.	81
CAPÍTULO 5: DISCUSSÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS	
Tabela 5.1: Localização por substituição das sondas radioativas ¹¹¹ Cd e ¹⁸¹ Ta nos sistemas	82

perovskitas estudados neste trabalho de acordo com a discussão do capítulo 4.	
Tabela 5.2: Valores do GCE obtidos com as sondas ^{111}Cd e ^{181}Ta nos três sistemas perovskita na fase ortorrômbica.	87
Tabela 5.3: Valores do GCE obtidos com as sondas ^{111}Cd e ^{181}Ta nos quatro sistemas na fase romboédrica.	87
Tabela 5.4: Região aproximada de valores experimentais dos parâmetros de assimetria no sítio do elemento Metal de Transição, nas duas diferentes regiões cristalográficas.	92
Tabela 5.5: Regiões aproximadas de valores experimentais dos parâmetros de assimetria no sítio do La, nas duas diferentes regiões cristalográficas.	93
Tabela 5.6: Valores do parâmetro σ do ajuste linear dos dados da figura 5.3 à função $v_Q(T) = v_Q(0) \cdot (1 - \sigma \cdot T)$ na região romboédrica no sítio B.	95
Tabela 5.7: Valores obtidos no ajuste da função para materiais magnéticos às medidas no sistema LaFeO_3 com a sonda ^{181}Ta entre 650 K e T_N .	98
Tabela 5.8: Valores obtidos no ajuste com a função $B = C \cdot (1 - T/T_N)^\beta$ das medidas no sistema LaMnO_3 com a sonda ^{140}Ce entre 105 K e 142 K.	99
Tabela 5.9: Valores do CHM obtidos com as três sondas nos sistemas perovskitas em função do sítio de ocupação. O valor do campo está em Tesla.	102

INTRODUÇÃO

Correlação Angular γ - γ Perturbada (CAP) é uma técnica de Interação Hiperfina que se baseia numa cascata gama proveniente de um núcleo de prova radioativo introduzido no material estudado. A perturbação do padrão de radiação emitido pelo núcleo – originado da interação entre seus momentos nucleares e os campos hiperfinos elétrico e magnético da densidade de cargas na vizinhança do sítio ocupado – permite obter informações locais da estrutura cristalina do material e da distribuição de cargas à sua volta. Desta forma, as informações obtidas são de ordem microscópica, possibilitando um estudo dos campos hiperfinos locais e da simetria cristalina em volta do sítio.

As estruturas perovskitas do tipo ABO_3 possuem uma diversidade de propriedades elétrica e magnética relacionadas a deformações de sua rede cristalina que podem ser causadas por tamanhos diferentes dos elementos em A ou B ou pela presença de dopantes com concentrações diferentes em A ou B. No entanto, os mecanismos causadores destas propriedades ainda são fonte de estudo para que se chegue a uma melhor compreensão de sua natureza.

Realizamos em nosso trabalho uma pesquisa sistemática das Interações Hiperfinas nos óxidos perovskitas $La(MT)O_3$ ($MT = Fe, Cr, Mn$ e Co) com o intuito de observar o comportamento dos parâmetros hiperfinos naqueles sistemas em função de propriedades cristalográficas e dos elementos constituintes do material. Obtivemos ao longo deste trabalho uma quantidade grande e interessante de dados experimentais, muitos deles mostrados em artigos publicados⁽¹⁻⁴⁾. Fizemos uso pela primeira vez, até o ponto em que temos informações da literatura, de três núcleos de prova para um estudo detalhado das interações Hiperfinas. As medidas de CAP foram feitas numa região ampla de temperatura, o que permitiu vasculhar tanto as regiões com ordenamento magnético – através das interações hiperfinas magnéticas – como aquelas em havia somente interações hiperfinas elétricas.

Esta tese é composta de seis capítulos que mostram os detalhes do trabalho realizado. O primeiro capítulo descreve os óxidos perovskitas e suas propriedades, além de justificar a necessidade do uso de nossa técnica no estudo destes materiais. No segundo capítulo é feito um resumo da teoria de Correlação Angular e dada uma descrição dos núcleos de prova radioativos. No capítulo três descrevemos o arranjo e o procedimento experimentais para a confecção das amostras e a realização das medidas. Em seguida, no capítulo quatro, mostramos os resultados experimentais obtidos para, em seguida, no capítulo cinco, fazer uma discussão e análise destes dados. Finalmente, no capítulo seis, concluimos nosso trabalho.

1. ÓXIDOS PEROVSKITAS

1.1 ÓXIDOS PEROVSKITAS E A TÉCNICA DE CAP

Cerâmicas perovskitas do tipo ABO_3 são materiais de variada aplicação tecnológica devido às suas propriedades elétricas e magnéticas e que por isso vêm recebendo também grande atenção da comunidade científica nestas últimas décadas. Enquanto, geralmente, uma dada estrutura cristalina está associada a uma propriedade elétrica ou magnética específica, as perovskitas abrangem características físicas desde isolantes até semicondutores⁽⁵⁾; transições de fase isolante para condutora em função da temperatura⁽⁵⁾; cristais ferroelétricos^(6,7), condutores semelhantes a metais e supercondutores de alto T_C ⁽⁸⁾; propriedade de Magnetoresistência Gigante (alteração da resistência elétrica num material devido à aplicação de um campo magnético)^(9,10); entre outras. Apesar de toda atenção dispensada ao estudo desta família de materiais, ainda não se chegou a um entendimento definitivo sobre os mecanismos que dão origem a esta gama de propriedades nas perovskitas. Os estudos realizados até o momento, no entanto, permitiram relacionar grande parte das propriedades fundamentalmente a variações nas redes cristalinas destas estruturas, impulsionadas pelo desvio do tamanho relativo dos íons nos sítios A ou B ou pela introdução de dopantes que substituem parcialmente os átomos A ou B numa dada proporção.

Como materiais cerâmicos, a família mais geral das perovskitas é constituída de elementos metálicos e não-metálicos, tendo uma forma ideal descrita pela estequiometria ABX_3 e estrutura cúbica formada pelos elementos A, B e X na proporção 1:1:3. Os átomos A e B são cátions metálicos, em que o átomo A é o maior deles e pode ser formado por uma grande variedade de elementos, tais como Bário, Potássio e elementos terras-raras. O átomo B pode ser constituído por um número ainda maior de elementos, cerca da metade da tabela periódica, inclusive os metais de transição. O átomo X, por sua vez, pode ser um membro da família dos halogêneos, como Flúor, Cloro, Bromo ou oxigênio. Neste último caso, estes materiais são chamados Óxidos Perovskitas, com fórmula ABO_3 , justamente os materiais que investigamos neste trabalho, mais particularmente o grupo de óxidos Lantanídeos / Metais de Transição (3d), isto é, $A = La$ e $B = Cr, Mn, Fe$ e Co . Estes sistemas vêm recebendo muita atenção nas últimas décadas

para estudos de propriedades estruturais, elétricas e magnéticas. O interesse por estes materiais aumentou significativamente após a descoberta de supercondutividade com alto T_c ⁽⁸⁾ e magneto-resistência gigante próxima à temperatura ambiente⁽¹⁰⁾.

Na busca de uma compreensão mais aprofundada dos mecanismos subjacentes à propriedades das perovskitas, faz-se necessária uma investigação mais ampla destes materiais com o objetivo de revelar detalhes sobre o seu comportamento. As técnicas de Interações Hiperfinas são ideais para o estudo das propriedades elétricas e magnéticas das perovskitas por fornecerem indícios sobre o ambiente local ao redor de um determinado sítio da rede cristalina do material. Entre elas, em especial, há a técnica de Correlação Angular γ - γ Perturbada (CAP), que consiste no estudo das interações entre os Momentos Quadrupolar Elétrico ou de Dipolo Magnético de um núcleo de prova (como por exemplo, $^{181}\text{Hf} \rightarrow ^{181}\text{Ta}$ ou $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$, dois dos núcleos aqui utilizados) inserido no material e os Campos Hiperfinos Elétrico e Magnético gerados pela distribuição de cargas na vizinhança do sítio em que se encontra o núcleo. Esta técnica é especialmente adequada para o estudo das perovskitas por: a) permitir a investigação de diferentes tipos de compostos; b) poder utilizar diferentes núcleos de prova com valências variadas que substituem diferentes sítios do cristal e 3) dar informações sobre os campos hiperfinos locais e a simetria pontual ao redor do núcleo de prova.

Para sítios cristalinos de simetria cúbica, numa interação quadrupolar elétrica, os valores do Gradiente de Campo Elétrico (GCE) e do parâmetro de assimetria η (relacionado com a simetria em volta do sítio) obtidos pela técnica se anulam. No entanto, as distorções que ocorrem nas perovskitas fazem surgir valores não-nulos do GCE e η , permitindo relaciona-los com as propriedades cristalográficas destes óxidos, como também permitem uma investigação das interações combinadas (interações magnética e elétrica que ocorrem simultaneamente num sítio). Desta forma, fizemos uma investigação microscópica das estruturas $\text{La}(\text{MT})\text{O}_3$ (MT = Fe, Cr, Mn e Co) com a técnica de CAP, sendo usados como núcleos de prova o $^{140}\text{La} \rightarrow ^{140}\text{Ce}$, $^{181}\text{Hf} \rightarrow ^{181}\text{Ta}$ e o $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$, que ocuparam por substituição, conforme os resultados que serão discutidos, os sítios A ou B, ou ambos simultaneamente, nos sistemas perovskitas aqui estudados. Investigamos a variação com a temperatura do GCE e do Campo Hiperfino Magnético (CHM), assim como dos outros parâmetros hiperfinos relacionados. Nas amostras com ordenamento magnético medimos o CHM e correlacionamos os resultados encontrados com o comportamento das propriedades

características de cada composto na tentativa de entender os mecanismos microscópicos que dão origem aos fenômenos anteriormente discutidos.

1.2 ESTRUTURAS PEROVSKITAS E SUAS PROPRIEDADES

Como mencionado, a estrutura cristalográfica ideal dos óxidos perovskitas ABO_3 tem simetria cúbica, com o átomo maior A localizado no centro de cada célula unitária, os átomos B ocupando os oito vértices de cada célula e os oxigênios as doze posições médias de cada aresta. Na figura 1.1(a) é mostrado um esquema da estrutura perovskita ideal como descrita acima. No entanto, as distorções que comumente ocorrem na estrutura ideal devido às diferenças nos tamanhos relativos dos raios iônicos dos elementos conduzem a estrutura a uma conseqüente deformação da sua rede cúbica, de forma mais geral para sistemas com simetria ortorrômbica ou romboédrica. São justamente estas deformações as responsáveis pelas diversas propriedades discutidas anteriormente, tornando-os materiais altamente práticos para aplicação tecnológica.

Além de se desviar da estrutura ideal, as perovskitas podem também se desviar da composição ideal ABO_3 pela dopagem dos sítios A ou B, que podem ser ocupados por dois ou mais tipos de cátions. Um exemplo deste fenômeno é o sistema $LaCoO_3$, que é uma perovskita que se comporta como material semicondutor⁽¹¹⁾. Porém, esta propriedade muda drasticamente com a dopagem de Sr no sítio do La, obtendo-se uma série “contínua” de compostos $[La_{1-x}Sr_x]CoO_3$ (em que os colchetes indicam o elemento Sr ocupando os sítios A numa proporção x). A dopagem aumenta a magnetização e torna o sistema metálico para valores de x maiores que 0,2⁽¹¹⁾.

Outra maneira de visualizar a estrutura é como um conjunto de octaedros formados de seis átomos de oxigênio em volta de um átomo B, conforme figura 1.1(b). Desta perspectiva, os átomos A estão envoltos por oito octaedros contendo um átomo B em seu centro. O modelo octaédrico é útil para se entender grande parte das distorções nas perovskitas, que podem ser vistas como conseqüência das torções ou inclinações dos octaedros (BO_6) devido à relação desigual entre os tamanhos dos íons constituintes do material. Assim, para alguns sistemas distorcidos, o átomo B pode ficar ligeiramente deslocado de sua posição original, dando origem a uma polaridade elétrica no cristal⁽⁷⁾. Além do mais, a direção do deslocamento pode ser alterada simplesmente pela aplicação de um campo elétrico adequado. Desta maneira, é possível armazenar energia e liberá-la

posteriormente com a remoção do campo elétrico, pois os átomos retornam ao seu sítio original.

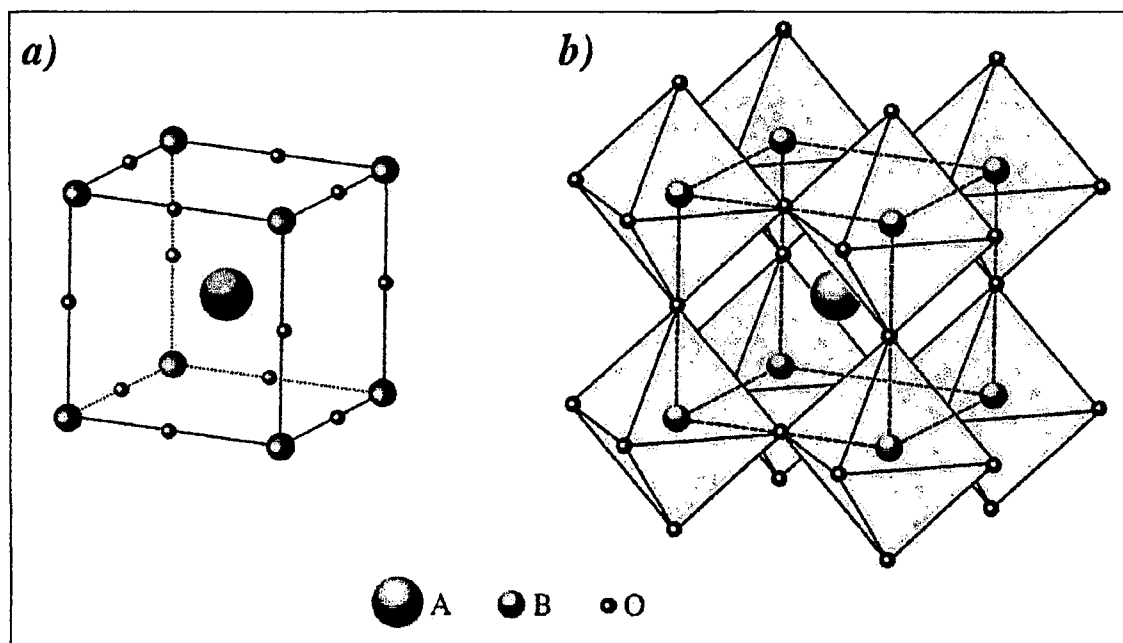


Figura 1.1: (a) Estrutura cúbica ideal de um óxido perovskita com o átomo A ocupando o centro do cubo; (b) Octaedros (BO_6) formados por seis átomos de oxigênio circundando um átomo B.

Para as estruturas perovskitas distorcidas, pode-se esperar uma certa tolerância de preenchimento da célula unitária pelos íons de diferentes tamanhos, propriedade que pode ser expressa por um fator de tolerância t' ⁽¹²⁾, calculado num sistema perovskita ABO_3 pela expressão:

$$t' = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (1.1)$$

em que r_A , r_B e r_O são os raios iônicos dos elementos A, B e O, respectivamente. Este fator possui valor unitário para íons de tamanho ideal numa estrutura cúbica. No entanto, estruturas perovskitas poderiam ainda ocorrer para valores no intervalo $0,89 < t' < 1,02$ ⁽¹³⁾.

Assim, para raios iônicos que divergem do ideal, o fator de tolerância t' torna-se diferente da unidade, ocorrendo comumente distorções para a estrutura romboédrica ou para a ortorrômbica. Se t' tem valor próximo da unidade, pode haver uma leve distorção

para a estrutura romboédrica devido a uma rotação do octaedro BO_6 , enquanto para valores mais afastados da unidade surge uma estrutura ortorrômbica. Os valores obtidos em literatura para os raios iônicos dos elementos usados nos sistemas desse trabalho são mostrados na tabela 1.1, juntamente com os valores calculados para t' a partir da equação 1.1 em cada estrutura correspondente.

Podemos notar, conforme tabela 1.1, que o íon ocupando o sítio A, o La^{3+} , é maior que os íons no sítio B em cada sistema, conforme o modelo ideal de perovskita, em que o átomo A é o maior dos metais, pois possui número de coordenação doze neste sistema (o átomo B tem número de coordenação seis). No entanto, os fatores de tolerância indicam que os sistemas cristalinos não são cúbicos, como se pode ver ainda na mesma tabela. Podemos fazer esta verificação calculando o valor ideal do raio iônico do íon B nos sistemas LaBO_3 , para que $t' = 1$. Usando os valores da tabela, o raio iônico ideal do cátion B deveria ser $r_B = 0,552 \text{ \AA}$. Desta forma, comparando os valores dos raios de cada íon B com o valor calculado, verificamos que todos são maiores que o valor ideal. Esperamos, portanto, para cada sistema $\text{La}(\text{MT})\text{O}_3$ neste trabalho, distorções para outras estruturas cristalográficas de simetrias diferentes da cúbica. E, realmente, foi o que ocorreu, de acordo com as informações da literatura dadas na tabela e pelas medidas experimentais deste trabalho que confirmam o fato. Para os óxidos cujos fatores t' são mais próximos da unidade, os sistemas cristalinos mostram-se romboédricos (LaCoO_3) e para aqueles cujos valores estão mais afastados da unidade (LaCrO_3 , LaMnO_3 e LaFeO_3), sistemas ortorrômbicos.

Para os sistemas em que ocorre dopagem, o efeito é o aumento ou diminuição do raio iônico médio dos elementos que ocupam o sítio proporcionalmente à fração de substituição do elemento dopante, levando a uma alteração do valor do fator de tolerância. Com isto, além das distorções esperadas, podem ocorrer transições de fase. É o que ocorre, de fato, no sistema ortorrômbico LaCrO_3 dopado com a concentração x de estrôncio no sítio do La, $[\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x]\text{CrO}_3$, em que $r_{\text{Sr}^{2+}} = 1,440 \text{ \AA}$ ⁽¹⁴⁾, portanto maior que o raio do La. O sistema não-dopado é ortorrômbico. Contudo, para concentrações crescentes de Sr, o raio médio dos íons no sítio A se torna maior, aumentando proporcionalmente o valor de t' , o que faz surgir uma transição para a fase romboédrica a baixas temperaturas à medida que aumenta a concentração de Sr ⁽¹⁵⁾.

Tabela 1.1: Raios iônicos ^(ref. 14) e fatores de tolerância nas perovskitas estudadas, calculados por eq. 1.1. Na quarta coluna, as estruturas de cada sistema obtidas em literatura (ver referências item 1.3).

Íon	Raio Iônico (Å)	Fator Tolerância	Sistema Cristalino
O ²⁻	1,400	*	*
La ³⁺	1,360	*	*
Cr ³⁺	0,615	0,969	Ortorrômbico
Mn ³⁺	0,645	0,954	Ortorrômbico
Fe ³⁺	0,645	0,954	Ortorrômbico
Co ³⁺	0,610	0,971	Romboédrico

As estruturas perovskitas podem apresentar tanto ordenamento ferromagnético como antiferromagnético dos cátions nos sítios B. Os ordenamentos antiferromagnéticos mais simples, e também referentes aos sistemas aqui estudados, são os chamados de tipo A e G⁽¹³⁾. O primeiro tipo é o adotado pelo sistema LaMnO₃ e o segundo pelos sistemas LaFeO₃ e LaCrO₃. O tipo A consiste de planos ferromagnéticos (formados pelos sítios B alinhados num mesmo sentido) acoplados alternadamente em sentidos opostos na direção [001]. Nesta estrutura, cada sítio B possui seis primeiros vizinhos magnéticos: quatro deles num mesmo plano ferromagnético, portanto com mesmo alinhamento, e dois com alinhamentos opostos. Os sítios A têm como primeiros vizinhos magnéticos oito cátions em sítios B: quatro deles alinhados num mesmo sentido em um plano ferromagnético e o restante em sentido oposto em outro plano ferromagnético. O tipo G possui planos ferromagnéticos alinhados em sentidos alternados na direção [111], com os sítios B possuindo seis primeiros vizinhos magnéticos alinhados num mesmo sentido. O sítio A tem como primeiros vizinhos magnéticos oito sítios B, alternadamente orientados em sentidos opostos, resultando em quatro vizinhos num sentido e outros quatro no sentido oposto.

A compreensão das propriedades estruturais nos sistemas perovskitas torna-se muito importante, na medida em que as propriedades magnéticas estão diretamente relacionadas com as direções das ligações químicas e, portanto, com as distorções ocorridas nas estruturas cristalinas desses materiais. As funções de onda quânticas para os elétrons, ou orbitais, quando ligadas a um núcleo atômico num sistema perovskita pela força de Coulomb, têm várias formas. Um átomo de transição (nd) no cristal perovskita

tem como vizinhos, como já descrito, seis íons de oxigênio O^{2-} (formando o octaedro BO_6). Este octaedro dá origem ao potencial de campo cristalino que divide o orbital d em dois subníveis, um triplamente e o outro duplamente degenerado. Os orbitais do nível triplamente degenerado, chamados t_{2g} , estão entre os oxigênios vizinhos e os orbitais do nível duplamente degenerado, denominados e_g , têm suas direções apontadas diretamente para os oxigênios, como podemos observar na figura 1.2. Este fato faz os orbitais e_g , que estão na direção dos íons de oxigênio (funções de onda $d_{x^2-y^2}$ e $d_{3z^2-r^2}$), sofrerem uma maior repulsão eletrônica e possuindo, como consequência, uma energia muito maior em comparação àquela dos orbitais t_{2g} apontando entre os íons de oxigênio (d_{xy} , d_{yz} , d_{zx}).

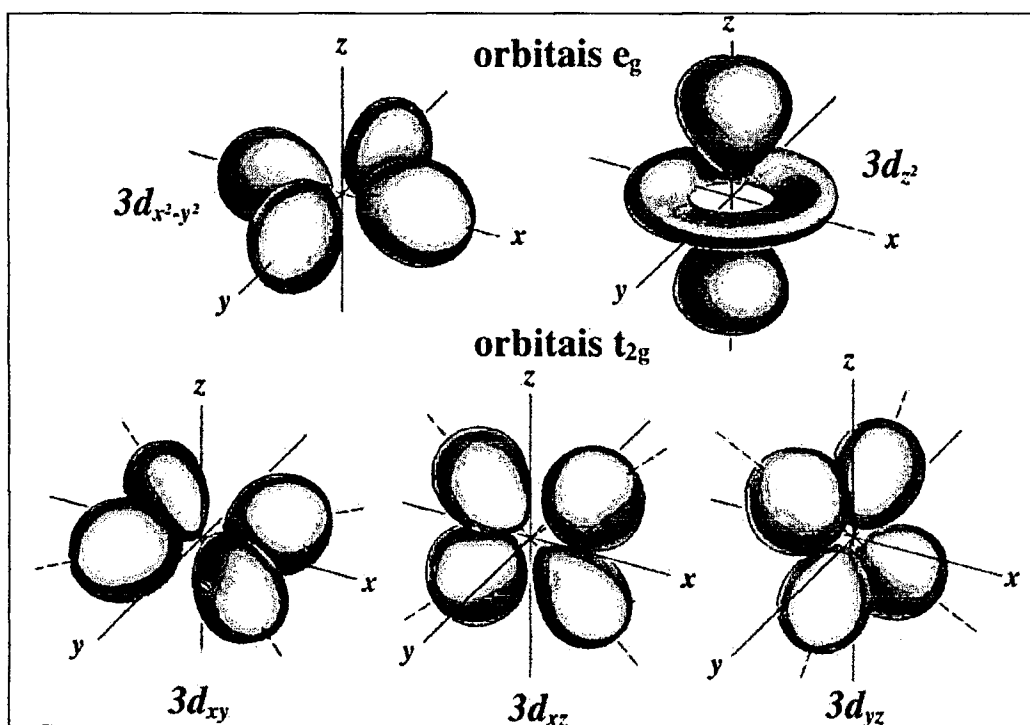


Figura 1.2: Nos sistemas cristalinos $La(MT)O_3$, o orbital $3d$ do elemento MT é dupla e triplamente degenerado nos orbitais e_g e t_{2g} .

Para visualizarmos a distribuição de elétrons nestes orbitais, tomemos como exemplo o sistema $LaFeO_3$, no qual o íon Fe^{3+} tem configuração d^5 , com estado de *spin* alto. De acordo com as regras de Hund, cada elétron ocupa um subnível e todos os *spins* estão emparelhados, resultando então no *spin* total $S = 5/2$, com três elétrons preenchendo

cada orbital $t_{2g}^{\uparrow\uparrow\uparrow}$ e dois cada $e_g^{\uparrow\uparrow}$. Da mesma forma, o processo de transferência de densidade de *spin* que ocorre de um átomo magnético através dos oxigênios pelo processo de supertransferência (*superexchange*) também depende dos ângulos de ligação⁽¹⁶⁾. Estas interações consistem na polarização de *spin* das camadas fechadas do metal de transição por átomos magnéticos na vizinhança através dos átomos não-magnéticos de oxigênio. Como resultado, surgem densidades de *spins* desemparelhados no orbital mais externo *d*, criando um campo hiperfino no núcleo ocupando o sítio B.

Para uma visualização mais detalhada dos campos supertransferidos sobre as medidas de CAP, consideremos ainda o sistema LaFeO_3 em que existem impurezas diamagnéticas compostas por pontas de prova Cd^{2+} nestes sistemas, como ocorre nas medidas de CAP. Tomemos três átomos $\text{Fe}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Cd}^{2+}$, supondo que o núcleo de prova ocupe, por substituição, o sítio do Fe^{3+} . Conforme discutido acima, o íon de ferro tem dois elétrons ocupando o orbital e_g de *spin* \uparrow . A função ligante do orbital 2p do oxigênio contém dois elétrons de *spins* opostos $\uparrow\downarrow$. A transferência de carga do elétron de *spin* \downarrow (p_σ) do oxigênio para o orbital do ferro d_σ resulta numa quantidade de densidade de *spins* desemparelhados (f_σ) no orbital p_σ . Os dois elétrons deste orbital p_σ contribuem para a covalência ânion-cádmio, isto é, para a transferência de carga para a função externa não-preenchida do cádmio, $p_\sigma \rightarrow 5s$. Uma certa quantidade extra de carga eletrônica com *spin* \uparrow é transferida para o orbital 5s do cádmio devido à densidade de *spins* desemparelhados no orbital ligante p_σ . O princípio de Pauli requer que o ligante $|p_\sigma\rangle$ e os orbitais fechados $|ns\rangle$ do cádmio sejam ortogonais, o que causa uma “mistura” da função $|p_\sigma\rangle$ com o orbital $|ns\rangle$ do cádmio proporcional à integral de sobreposição (*overlapping*) $\langle p_\sigma|ns\rangle$. Este processo conduz à densidade de *spins* desemparelhados nas camadas ocupadas 1s, 2s, 3s e 4s do cádmio proporcional a f_σ . Como consequência, a “fração” de *spins* desemparelhados no cádmio aponta na mesma direção daquela do *spin* no íon magnético na vizinhança. A transferência de densidade de *spin* contribui com os campos hiperfinos no sítio B. Estes campos aumentam proporcionalmente com o quadrado do cosseno dos ângulos de ligação B – O – B, sendo a transferência de *spin* mais favorável para ângulos próximos de 180° ^(16,17). Desta forma, nos sistemas perovskitas ideais em que o ângulo B – O – B aproxima-se de 180° e o ângulo A – O – B de 90° , temos que para um núcleo de prova substituindo o íon no sítio A haverá pouca transferência de densidade de *spin* do íon em B para o orbital *s* do núcleo de prova, pois devido ao ângulo de ligação haverá uma sobreposição menor entre o orbital *p* do oxigênio com os orbitais *s* do núcleo de prova, decorrendo um campo hiperfino

pequeno. Contudo, para o núcleo de prova no sítio B, uma grande densidade de *spin* será transferida para seus orbitais, dando origem a um campo hiperfino magnético muito maior.

1.3 ÓXIDOS PEROVSKITAS $\text{La}(\text{MT})\text{O}_3$ ($\text{MT} = \text{Cr, Co, Fe, Mn}$)

O sistema LaCrO_3 é paramagnético⁽¹⁵⁾ e apresenta uma transição de fase da estrutura ortorrômbica ($Pbnm$) para a romboédrica em cerca de 540 K⁽¹⁸⁾, com a fase romboédrica pertencente ao grupo espacial $R\bar{3}c$. O sistema também apresenta uma transição antiferromagnética a $T_N = 282$ K⁽¹⁵⁾. Os sistemas são isolantes a temperatura ambiente, apresentando propriedades de condução em sistemas dopados por Mg, Ca ou Sr⁽¹⁹⁾. As dopagens têm como efeito o incremento das propriedades de magnetização e a redução da temperatura de Néel (T_N) em função do aumento da concentração do dopante, ocorrido possivelmente pelo aumento do número de íons Cr^{4+} e diminuição de Cr^{3+} ⁽¹⁵⁾. O íon Cr^{3+} tem estrutura eletrônica $[\text{Ar}]3d^3$ e configuração eletrônica $t_{2g}^3 e_g^0$, $S = 3/2$.

O LaCoO_3 é um sistema distorcido para uma estrutura romboédrica de grupo espacial $R\bar{3}c$ abaixo de aproximadamente 550 K e supostamente $R\bar{3}$ acima deste valor⁽²⁰⁾. Este é um sistema singular por ser semicondutor não-magnético a baixas temperaturas, sofrendo uma transição para um estado paramagnético próximo a 90 K e para um metálico acima de 500K⁽²⁰⁾. Apesar de todos os estudos feitos, ainda existe uma controvérsia sobre a transição a 90 K ser ou não uma transição de estado não-magnético do Co de estado de baixo *spin* ($t_{2g}^6 e_g^0$, $S = 0$) para um estado de alto *spin* ($t_{2g}^4 e_g^2$, $S = 2$)^(11,20).

O LaMnO_3 é um sistema com valência mista $\text{Mn}^{3+} / \text{Mn}^{4+}$ e conhecido por apresentar estruturas não-estequiométricas $\text{La}(\text{Mn}^{+3}\text{Mn}^{+4})\text{O}_{3+\delta}$, em que δ está relacionado com o surgimento de vacâncias de cátions na estrutura para compensar o excesso de carga resultante da presença dos íons de valência quatro. Dependendo da concentração iônica de Mn^{4+} , as amostras apresentam diferentes estruturas cristalinas a temperatura ambiente. A estrutura cristalina obtida está intimamente relacionada às condições de preparação para confecção da amostra⁽²¹⁾: ortorrômbica ou romboédrica, dependendo do tratamento térmico ser feito em ar ou outro gás. Foi relatada a ocorrência de Magneto-resistência Gigante (MRG) no sistema dopado não-estequiométrico $(\text{LaBa})\text{MnO}_{3+\delta}$ ⁽¹⁰⁾ e ordenamento magnético nos compostos dopados $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ⁽²²⁾. O fenômeno de MRG parece ser fortemente influenciado pela substituição de íons de diferentes raios iônicos no sítio A no LaMnO_3 . Nestes casos, é importante que a razão $\text{Mn}^{3+} / \text{Mn}^{4+}$ mantenha-se $\approx 7/3$, que é

ideal para a ocorrência de Interações Magnéticas e o comportamento metálico resultante do mecanismo de supertroca⁽²³⁾. Ademais, esta razão também é muito sensível à estequiometria de oxigênio⁽²⁴⁾. Também são importantes os comprimentos de ligação La – O e Mn – O, relacionados com o fator de tolerância t' . Portanto, os parâmetros críticos nestes sistemas parecem ser: 1) o raio iônico médio dos átomos ocupantes do sítio A; 2) a razão Mn^{3+} / Mn^{4+} e 3) o fator de tolerância t' . O sistema puro $LaMnO_3$ (no qual somente os íons Mn^{3+} estão presentes) é antiferromagnético abaixo de $T_N = 140$ K, apresentando comportamento semicondutor em toda região de temperatura⁽²⁵⁾. O íon Mn^{3+} tem estrutura eletrônica $3d^4$ com configuração $t_{2g}^3 e_g^1$, $S = 2$. Outro aspecto importante nestas estruturas é o fato dos íons de manganês dar lugar a fenômenos peculiares relacionados com o chamado efeito Jahn-Teller (JT)⁽¹³⁾. Entre estes fenômenos está uma distorção dos octaedros em volta do sítio B que degenera os níveis de energia do orbital 3d do íon, o que leva a um rebaixamento de sua energia.

E, finalmente, o sistema ortorrômbico $LaFeO_3$ apresenta ordem antiferromagnética abaixo de $T_N \sim 740$ K⁽²⁶⁾. É um sistema com distorção do octaedro FeO_6 na direção do eixo-c responsável pelo desvio do ângulo de supertroca Fe – O – Fe de 180° para cerca de 157° ⁽¹⁷⁾. O aumento da sobreposição de orbitais eletrônicos, resultantes de grandes ângulos de ligação entre os íons de Fe e O, resulta em correspondentes aumentos de interações de supertroca, elevando os valores de T_N nestes compostos. O íon Fe^{3+} tem valência $3d^5$ e configuração $t_{2g}^3 e_g^2$, com $S = 5/2$.

2. CORRELAÇÃO ANGULAR PERTURBADA (CAP)

A Correlação Angular existente entre radiações nucleares (α , β e γ) emitidas por núcleos radioativos já é um fato bem estabelecido em Espectroscopia Nuclear. Ela surge como conseqüência das conservações do momento angular e da paridade do núcleo. A sua aplicação em outras áreas que não a de Física Nuclear é feita aproveitando-se as perturbações ocorridas na Correlação por interações eletromagnéticas externas ao núcleo radioativo, que podem dar informações das propriedades do núcleo e da distribuição eletrônica da vizinhança. É o caso particular de um núcleo radioativo que decai em cascata gama-gama $I_i \rightarrow I \rightarrow I_f$ inserido num sítio de uma rede cristalina, cujo momento nuclear intermediário I interage com os campos elétrico e magnético externos. Este é o princípio utilizado pela técnica de Correlação Angular γ - γ Perturbada (CAP).

A primeira experiência de CAP foi realizada em 1951 por Frauenfelder *et al.* ^(27,28). Desde então, a técnica vem sendo largamente empregada em vários campos de estudo como, por exemplo, na química e na física de estado sólido. A primeira discussão teórica sobre CAP foi feita em 1940 por Hamilton ⁽²⁹⁾. Posteriormente, a teoria, tratada inicialmente por Goertzel em 1946 ⁽³⁰⁾, foi desenvolvida por muitos autores, entre eles Alder *et al.* ^(31,32), Abragam e Pound ⁽³³⁾ e Frauenfelder *et al.* ⁽³⁴⁾. Atualmente, a teoria de CAP já é bem dominada, assim como a instrumentação usada nos experimentos bem desenvolvida. Por isto, talvez a principal tarefa na realização dos experimentos seja a de inserir as pontas de prova radioativas no material a ser investigado e determinar sua localização dentro da estrutura cristalina. A seguir, faremos um resumo da teoria, abordando os aspectos mais importantes para sua compreensão. Exposições mais aprofundadas do tema podem ser encontradas em literatura ⁽³⁵⁻³⁷⁾.

2.1 CORRELAÇÃO ANGULAR γ - γ NÃO PERTURBADA

O princípio básico da Correlação Angular é que, para fótons oriundos de um mesmo núcleo radioativo, existe uma dependência do ângulo θ entre o eixo de *spin* nuclear e a direção de emissão da radiação, expressa através da função de probabilidade de emissão $W(\theta)$. Para um conjunto de núcleos radioativos dispostos aleatoriamente no

espaço, o padrão de radiação (isto é, a distribuição espacial das intensidades de radiação) que surge é, nesta situação, isotrópico. No entanto, a observação de um padrão de radiação anisotrópico de um tal conjunto só será possível se todos os núcleos tiverem seus eixos alinhados na mesma direção, como ocorre numa situação de baixas temperaturas com a aplicação de campos magnéticos intensos, provocando o alinhamento dos núcleos.

Para a realização das medidas de CAP, no entanto, a observação deste padrão anisotrópico de radiação ocorrerá pela seleção de um conjunto de núcleos alinhados numa direção de observação escolhida. Efetivamente, isto pode ser feito em um decaimento em cascata $\gamma_1\text{-}\gamma_2$, no qual o primeiro fóton γ_1 registrado determina uma direção preferencial k_1 , selecionando assim um conjunto de núcleos de eixos alinhados naquela direção, de tal forma que a detecção dos segundos fótons γ_2 (num ângulo θ em relação à direção do primeiro fóton) das cascatas apresentará um padrão de radiação anisotrópico.

Na fig. 2.1 é mostrado um esquema simplificado de decaimento em cascata $\gamma_1\text{-}\gamma_2$. O estado inicial $|I_i, M_i\rangle$ decai, por emissão de um fóton γ_1 , para um estado intermediário de vida curta $|I, M\rangle$ e em seguida para o estado final $|I_f, M_f\rangle$ por emissão de γ_2 . O primeiro fóton é emitido numa direção k_1 e o segundo na direção k_2 .

Um esquema simplificado de um experimento de CAP para detecção dos fótons é mostrado na fig. 2.2. O primeiro fóton é registrado pelo detector 1 e o segundo pelo detector 2 (que pode ser construído para mudar livremente de posição), separados pelo ângulo θ . Após a detecção, é feita uma contagem por coincidência através de eletrônica apropriada. Com a mudança de posição do detector 2 é possível fazer uma varredura das contagens em função de θ para se obter a função Correlação Angular, como mostra a figura 2.2.

Para cada par de fótons $\gamma_1\text{-}\gamma_2$ de uma mesma cascata, a correlação entre eles fornece uma função probabilidade $W(k_1, k_2) = W(\theta)$ para o ângulo entre as direções k_1 e k_2 dos fótons emitidos, num dado elemento de ângulo sólido $d\Omega$, que será dada pela teoria de Correlação Angular como:

$$W(\theta) = \sum_k A_{kk} P_k(\cos\theta) \quad (2.1)$$

com $P_k(\cos\theta)$ o k -ésimo polinômio de Legendre; $0 < k < \min(2I, 2L_1, 2L_2)$ e A_{kk} os coeficientes de correlação angular $\gamma\text{-}\gamma$. Estes coeficientes são escritos da seguinte maneira:

$$A_{kk} = A_k(\gamma_1) \cdot A_k(\gamma_2) \quad (2.2)$$

Os termos $A_k(\gamma_1)$ e $A_k(\gamma_2)$ dependem somente dos momentos angulares envolvidos na primeira e segunda transições, respectivamente. Mas, em muitos casos, a expressão para a probabilidade pode ser simplificada usando-se somente os primeiros parâmetros A_{22} e A_{44} (normalizados em relação a A_{00}), tal que:

$$W(\theta) = 1 + A_{22}P_2(\cos \theta) + A_{44}P_4(\cos \theta) \quad (2.3)$$

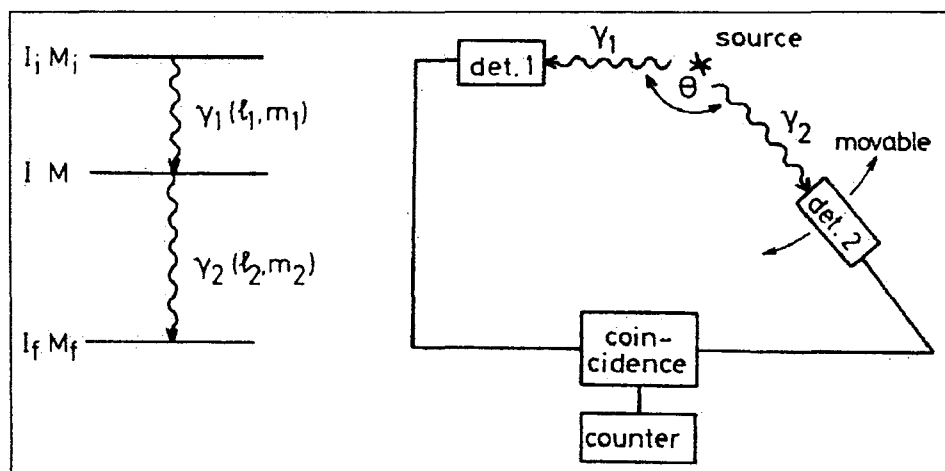


Figura 2.1: (a) Esquema simplificado de decaimento em cascata gama-gama. I - momento angular; M - projeção do spin; E - energia; l - multipolaridade; m - projeção (b) Esquema simplificado de experimento CAP.

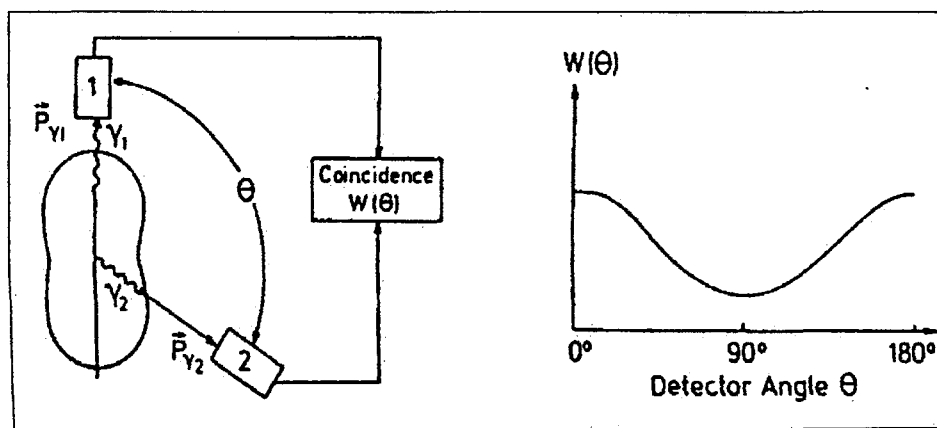


Figura 2.2: Esquema de medida da correlação angular e a forma de $W(\theta)$.

2.2 CORRELAÇÃO ANGULAR γ - γ PERTURBADA

Até este ponto, o decaimento do núcleo em cascata foi discutido numa região sem perturbações de campos eletromagnéticos externos. Estes, quando existem, provocam uma precessão do *spin* nuclear do estado intermediário em torno do eixo de simetria, devido às interações dos Momentos Nucleares do estado intermediário com o Campo Hiperfino Magnético ou com Gradiente de Campo Elétrico. A rotação provoca, por conseguinte, uma precessão no padrão de radiação anisotrópica, como pode ser visto na figura 2.3.

Como resultado das interações, ocorre uma modificação na função correlação angular, que passa a ser perturbada, sendo dada pela expressão:

$$W(\theta, t) = \sum_k G_{kk}(t) A_{kk} P_k(\cos \theta) \quad (2.4)$$

na qual o termo $G_{kk}(t)$ é a função perturbação que depende da interação ser elétrica ou magnética.

2.3 INTERAÇÃO DE QUADRUPOLO ELÉTRICO

Para este tipo de interação, a perturbação é diretamente influenciada pela forma da amostra (poli ou monocristalina), trazendo informações a respeito do sítio da ponta de prova. Elas também podem ser do tipo dinâmica (dependente do tempo) ou estática, que, a princípio, é o caso observado nos experimentos realizados neste trabalho.

A interação entre o Gradiente de Campo Elétrico (CGE) e o Momento de Quadrupolo Elétrico Q , ambos de natureza tensorial, provoca uma precessão deste último, como foi exposto no capítulo anterior, o que permite obter informações sobre a distribuição de cargas elétricas ao redor do sítio da ponta de prova. O tensor GCE é definido como a segunda derivada do potencial eletrostático $V_{x_i x_j} = \partial^2 \varphi / \partial x_i \partial x_j$ $\{x_i = x, y, z\}$, sendo descrito por um tensor com nove componentes que podem ser reduzidos aos três elementos da diagonal V_{xx} , V_{yy} e V_{zz} , com a convenção $|V_{xx}| \leq |V_{yy}| \leq |V_{zz}|$. Conforme capítulo anterior (item 1.1), o GCE pode ser descrito por dois parâmetros apenas, normalmente a maior componente V_{zz} e pelo parâmetro de assimetria η , definido pela equação:

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (2.5)$$

Com a desigualdade das componentes de V_{nn} acima, mais a equação de Laplace $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$, os valores de η restringem-se ao intervalo $0 \leq \eta < 1$. Em amostras com simetrias axiais, a direção da componente principal V_{zz} coincide com o eixo de simetria, tornando o tensor GCE diagonal com $V_{xx} = V_{yy}$ e, portanto, $\eta = 0$.

A Hamiltoniana da interação quadrupolar, dada pelo produto dos tensores GCE e Momento de Quadrupolo elétrico, é escrita como:

$$H = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[3I_z^2 - I(I+1) + \frac{\eta}{2} (I_+^2 + I_-^2) \right] \quad (2.6)$$

com e a carga elementar e I_z , I_+ e I_- os operadores de momento angular.

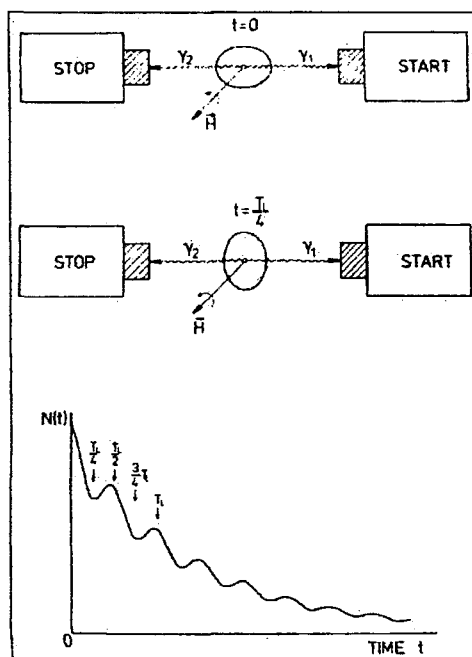


Figura 2.3: Precessão do padrão de radiação anisotrópica para um núcleo interagindo com campos externos eletromagnéticos.

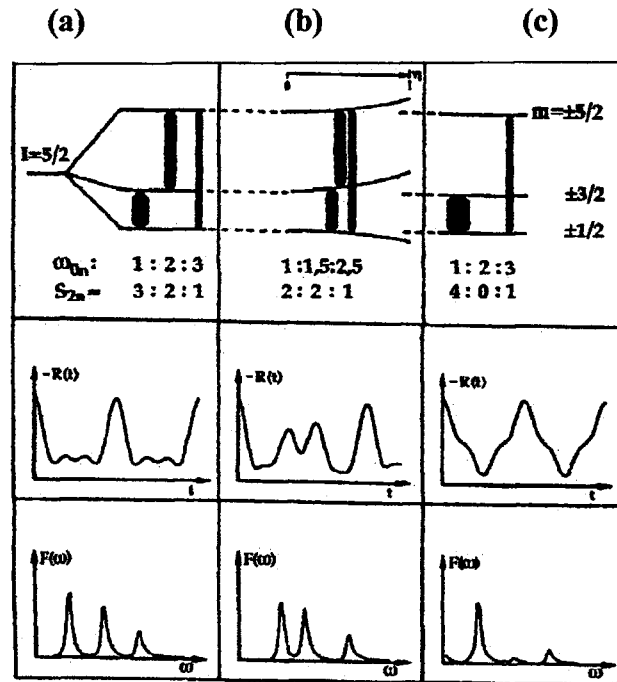


Figura 2.4: Comportamento dos parâmetros hiperfinos do GCE em função do parâmetro de assimetria η para um núcleo com spin $I=5/2$ no estado intermediário para amostras com rede: (a) policristalina e $\eta=0$, (b) policristalina assimétrica e $\eta = 0,5$, (c) monocristalina e $\eta = 0$.

Será feita, a partir deste ponto, uma distinção entre amostras policristalinas (orientação de campo aleatório) e monocristais (que possuem uma orientação particular de campo), pois a forma do fator de perturbação $G_{kk}(t)$ é influenciada pela orientação do campo e pela simetria das redes cristalinas. Além do mais, como a equação acima se torna mais simples para GCE axialmente simétricos ($\eta = 0$), casos com $\eta = 0$ e $\eta > 0$ serão tratados separadamente. A figura 2.4 ilustra as separações de níveis resultantes destas condições para o caso particular $I = 5/2$.

2.3.1 - Material Policristalino e $\eta = 0$

Para este caso, um GCE axialmente simétrico, a hamiltoniana da equação 2.6 contém somente elementos diagonais, resultando nas energias:

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

E as diferenças de energias entre os níveis serão, portando, dadas por:

$$\Delta E = E_i - E_j = \frac{3eQV_{zz}}{4I(2I-1)}(i^2 - j^2)$$

A partir desta expressão obtêm-se os valores mínimos da frequência de precessão:

$$\omega_0 = \frac{3eQV_{zz}}{4I(2I-1)\hbar} \quad \text{para } I \text{ inteiro} \quad (2.7)$$

e

$$\omega_0 = \frac{6eQV_{zz}}{4I(2I-1)\hbar} \quad \text{para } I \text{ semi-inteiro} \quad (2.8)$$

com as outras frequências observáveis sendo múltiplos inteiros destes valores. A chamada frequência quadrupolar ω_Q se relaciona com ω_0 como:

$$\omega_0 = 6\omega_Q \quad \text{para } I \text{ semi-inteiro}$$

e

$$\omega_0 = 3\omega_Q \quad \text{para } I \text{ inteiro}$$

Por definição, a constante de acoplamento quadrupolar é dada na seguinte forma:

$$v_Q = \frac{eQV_{zz}}{h} \quad (2.9)$$

que é usada normalmente como medida da interação de quadrupolo elétrica, sendo utilizada neste trabalho muitas vezes como medida do valor do GCE.

E o fator de perturbação na equação 2.4 é encontrado como sendo

$$G_{kk}(t) = \sum_{n=0}^{n \max} s_{kn} \cos \omega_{0n} t \quad (2.10)$$

com s_{kn} as amplitudes das freqüências de transição, que dependem diretamente do *spin* I do estado intermediário.

A figura 2.4a mostra a separação de níveis, o espectro $R(t)$ obtido do fator de perturbação e a transformada de Fourier para $I = 5/2$ e $k_{\max} = 2$. Ocorrem nesta situação três freqüências: $\omega_{01} = \omega_0$; $\omega_{02} = 2\omega_0$ e $\omega_{03} = 3\omega_0$, com $\omega_{03} = \omega_{01} + \omega_{02}$, de tal forma que o fator de perturbação torna-se

$$G_{22}(t) = S_{20} + S_{21} \cos \omega_0 t + S_{22} \cos 2\omega_0 t + S_{23} \cos 3\omega_0 t \quad (2.11)$$

2.3.2 - Material Policristalino e $\eta > 0$

O valor $\eta > 0$ significa um GCE sem simetria axial, tornando mais complexos os cálculos, porque neste caso a hamiltoniana (equação 2.6) precisa ser diagonalizada para cada η , devido aos operadores de momento angular $I_+ = I_x + iI_y$ e $I_- = I_x - iI_y$ serem mediadores de transições entre diferentes estados m , modificando desta forma as freqüências de transição ω_{0n} e suas amplitudes s_{kn} em função de η como mostrado na figura 2.4b. A amplitude mostra ter uma dependência menos intensa em relação a η , enquanto o valor absoluto para cada ω_{0n} (e seus razões) varia acentuadamente. A modulação no espectro $R(t)$ é neste caso, $\eta = 0.5$, aperiódico, pois as razões das freqüências não são múltiplos inteiros, como pode ser facilmente visto no espectro de Fourier $F(\omega)$ da figura 2.4b. Assim, pode-se determinar η através da razão entre ω_{01} e ω_{02} obtidos do espectro de correlação angular e também a freqüência quadrupolar (equação 2.9) da igualdade $\omega_{01} = \omega_0$ usando a equação 2.8.

O Fator de Perturbação para um tal sistema com $I = 5/2$ conduz à expressão

$$G_{22} = s_{20} + \sum_{i=1}^3 s_{2i} \cos \omega_i t \quad (2.12)$$

com o coeficiente s_{20} dado por $s_{20} = \frac{1}{2} \sum_{n=1/2}^{5/2} s(n, n)$.

Como resultado, os valores de energia são expressos como

$$\begin{aligned}
 E_{\pm \frac{5}{2}} &= 2\alpha\hbar\omega_Q \cos\frac{1}{3}\arccos\beta \\
 E_{\pm \frac{3}{2}} &= -2\alpha\hbar\omega_Q \cos\frac{1}{3}(\pi + \arccos\beta) \\
 E_{\pm \frac{1}{2}} &= -2\alpha\hbar\omega_Q \cos\frac{1}{3}(\pi - \arccos\beta)
 \end{aligned}
 \tag{2.13}$$

em que $\alpha = \sqrt{\frac{28}{3}(3+\eta^2)}$ e $\beta = \frac{80(1-\eta^2)}{\alpha^3}$.

Desta forma resulta, para a menor das freqüências de transição, a expressão

$$\omega_1 = \frac{eQV_{ZZ}}{4I(2I-1)} \sqrt{7(3+\eta^2)} \operatorname{sen}\left(\frac{1}{3}\arccos\beta\right)
 \tag{2.14}$$

2.3.3 - Material monocristalino e $\eta = 0$

O efeito de um material monocristalino ocorrerá sobre as amplitudes S_{kn} , na eq. 2.10, mantendo as freqüências constantes. A figura 2.4c mostra a separação do nível energético $I = 5/2$ do núcleo inserido num monocristal com $\eta = 0$. As mudanças das amplitudes podem ser muito grandes, a tal ponto que uma das freqüências não seja visível, dependendo da orientação do GCE em relação à rede cristalina. Isto permite relacionar a amplitude medida S_{kn} nos espectros $R(t)$ ou nas transformadas de Fourier e a orientação da rede. Assim, por exemplo, para uma rede fcc, como a do cobre, com impurezas Rh (átomo de prova ^{111}Cd), o GCE não é zero devido às impurezas de Rh, que desfazem a simetria da distribuição eletrônica original, fazendo surgir este GCE. À medida que os detectores são colocados paralelos às direções diferentes da rede ($\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, etc.), observam-se modulações dos espectros, isto é, mudanças das amplitudes S_{kn} , mas com a manutenção dos valores das freqüências anteriores.

2.4 INTERAÇÃO HIPERFINA MAGNÉTICA

A presença de um momento magnético no núcleo da ponta de prova radioativa possibilita a detecção de campos magnéticos presentes no seu sítio. O campo magnético B interage com o momento magnético $\mu = \gamma \cdot \hbar \cdot I$, com γ a razão giromagnética dada por:

$$\gamma = \frac{g \cdot \mu_N}{\hbar} \quad (2.15)$$

sendo μ_N o magneton nuclear e g o fator-g.

Para um campo magnético na direção do eixo Z , a hamiltoniana descrevendo a interação entre o momento de dipolo magnético nuclear μ com o campo B é dada por

$$H = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\gamma \cdot \hbar \cdot B_z I_z \quad (2.16)$$

e os autovalores $E_m = -\gamma \cdot \hbar \cdot B_z \cdot m$ ($m = -I, \dots, +I$) produzem o desdobramento Zeeman energeticamente equidistante. Na figura 2.5 pode-se observar este desdobramento para um núcleo com *spin* $5/2$ no estado intermediário. As transições ocorrem de modo a haver as diferenças:

$$\Delta E = E_{m+1} - E_m = -\gamma \cdot \hbar \cdot B_z \quad (2.17)$$

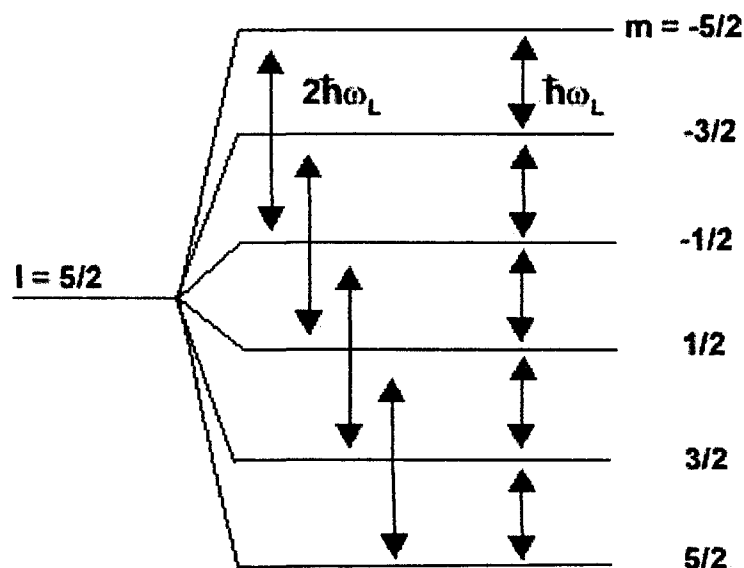


Figura 2.5: Desdobramento do estado intermediário $I = 5/2$ devido a um Campo Hiperfino Magnético

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

$$\omega_L = \frac{\Delta E}{\hbar} = -\gamma \cdot B_z = -\frac{g \cdot \mu_N \cdot B}{\hbar} \quad (2.18)$$

A frequência ω_L entra na função correlação angular dependente do tempo $W(\theta, t)$ através do fator de perturbação $G_{kk}(t)$. Para uma amostra policristalina na ausência de campo magnético externo polarizador, este fator é escrito como:

$$G_{kk}(t) = \frac{1}{2k+1} \sum_{N=-k}^k \cos(N\omega_L t) \quad (2.19)$$

Considerando $k_{\text{máx}} = 2$ e desprezando os coeficientes A_{44} [pois $A_{44}G_{44}(t) \ll A_{22}G_{22}(t)$], $G_{kk}(t)$] a expressão acima se torna:

$$G_{22}(t) = 0,2 + 0,4 \cos(\omega_L t) + 0,4 \cos(2\omega_L t) \quad (2.20)$$

A frequência ω_L é observada através do período da curva de $R(t) = A_{22}G_{22}(t)$ ($T = \frac{2\pi}{\omega_L}$). Desta maneira, o uso da equação 2.18 permite a determinação do campo hiperfino magnético.

Com a aplicação de um campo externo polarizador, o sinal do campo magnético interno também pode ser medido, pois 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, a função correlação angular pode ser escrita como:

$$W(\theta, t, \pm B) = 1 + \sum_{n=2}^{k=\text{máx}} b_n \cos[n(\theta \mp \omega_L t)] \quad (2.21)$$

em que θ é o ângulo entre os detetores e os coeficientes b_n são calculado por relações bem determinadas e que dependem dos coeficientes de correlação angular A_{kk} .

A taxa de contagem para uma coincidência entre duas radiações γ numa cascata em um ângulo θ_D pode ser definida por:

$$R(t, \theta_D) = 2 \left[\frac{W(\theta_D, t, +\vec{B}) - W(\theta_D, t, -\vec{B})}{W(\theta_D, t, +\vec{B}) + W(\theta_D, t, -\vec{B})} \right] \quad (2.22)$$

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

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

$$R(t, \theta_D = 3\pi/4) = -2b_2 \text{sen}(2\omega_L t) \quad (2.23)$$

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

2.5 INTERAÇÃO ELÉTRICO-MAGNÉTICA COMBINADA

Interações Hiperfinas Combinadas são aquelas nas quais ocorrem as presenças simultâneas de Interações Hiperfinas Magnéticas e Elétricas. Ao contrário das Interações Hiperfinas unicamente Magnéticas ou Elétricas, descritas em seção anterior, a interação hiperfina elétrico-magnética combinada requer uma análise matemática mais elaborada, o que, além de tornar mais complexo o ajuste dos dados, pode levar a uma ambigüidade nos valores dos parâmetros hiperfinos ajustados. A teoria para interações hiperfinas combinadas foi desenvolvida ao longo da década de 60 por diversos autores^(38 - 41). Nesta teoria, a hamiltoniana de interação total H , para os casos em que a presença do Campo Hiperfino Magnético (CHM) não altera o Gradiente de Campo Elétrico (GCE), pode ser representada como:

$$H = H_{\text{mag}} + H_{\text{el}} \quad (2.24)$$

Assim, os elementos da matriz da hamiltoniana total são dados por⁽³⁸⁾:

$$\begin{aligned}
H_{m,m'} = & \hbar\omega_Q \{-ym\delta_{m,m'} + (\pi/5)^{1/2}(-1)^{I-m} \\
& \times [(2I+3)(2I+2)(2I+1)2I(2I-1)]^{1/2} \\
& \times \begin{pmatrix} I & 2 & I \\ -m & m-m' & m' \end{pmatrix} Y_2^{m'-m}(\beta, \alpha)\}
\end{aligned} \tag{2.25}$$

Desta forma, os autovalores da matriz hamiltoniana dependerão diretamente dos seguintes parâmetros: razão entre as frequências magnética e elétrica, isto é, $y = \omega_L/\omega_Q$ e também dos ângulos α e β ⁽³⁸⁾. Aqui, ω_L é a frequência de Larmor, que caracteriza a interação hiperfina magnética; ω_Q é a frequência quadrupolar, que define a interação hiperfina elétrica; o ângulo β é a direção do Campo Hiperfino Magnético em relação ao eixo z' do Gradiente de Campo Elétrico; e o ângulo α é o ângulo entre o eixo x no sistema fixo do CHM e a projeção do eixo z' (no GCE) no plano x - y , conforme figura 2.6. A presença destes parâmetros na hamiltoniana traz dificuldades extras para a análise dos dados, comparativamente aos casos das interações hiperfinas magnéticas ou elétricas, pois exige a manipulação de várias componentes de frequências (para o caso $I = 5/2$, de até nove componentes), que irão contribuir com a função perturbação $G_{22}(t)$ para a sonda radioativa localizada num determinado sítio. Estas componentes podem ser identificadas com as transições $\Delta m = \pm 1, \pm 2$. Além do mais, com a presença das pontas de prova em mais de um sítio no cristal, o problema pode se tornar ainda mais complicado.

Entretanto, há situações limites que podem ser tratadas de maneira mais simplificada ⁽³⁹⁾. Uma delas é para o caso de interações hiperfinas combinadas com $y \ll 1$, ou seja, com a presença de interações hiperfinas magnéticas fracas ($\omega_L \ll \omega_Q$). Para esta situação limite, as condições normalmente encontradas (η pequeno para cristais altamente simétricos e $\beta \sim 90^\circ$) impõem a determinação de cinco frequências independentes, das quais duas estão relacionadas com as outras três. Pela figura 2.7, pode-se observar que $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ e $\omega_6 = \omega_4 + \omega_5$, em que $\omega_2 \cong \omega_5$. Além disso, ω_1 e ω_4 têm valores muito próximos. Apesar das simplificações, a determinação de algumas das frequências ainda pode vir acompanhada de certa ambigüidade, o que levará a uma incerteza na determinação dos parâmetros hiperfinos V_{zz} , η , β e y . Uma saída para o problema é determinar as razões de frequências, isto é, determinando os valores $R_{21} = \omega_2/\omega_1$, $R_{54} = \omega_5/\omega_4$ e definindo $R_{25} = \omega_2/\omega_5 = 1$. Isto é feito levando-se em consideração que valores experimentais $\omega_2 \cong \omega_5$ são mais acurados, ao contrário das outras frequências que tem maior incerteza.

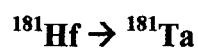
Outra situação limite ocorre quando $y \gg 1$, isto é, Interações hiperfinas magnéticas fortes ($\omega_L \gg \omega_Q$). Nestes casos, as cinco menores componentes correspondem às transições $\Delta m = \pm 1$ e quatro maiores correspondentes às transições $\Delta m = \pm 2$. Os valores das cinco menores componentes variam numa região de frequência que é aproximadamente a mesma região de valores das frequências de interações hiperfinas elétricas que são geradas pelas sondas nos sítios dos elementos terras raras nos sistemas perovskitas usadas aqui neste trabalho. Desta forma, o CHM não pode ser identificado sem algum tipo de ambigüidade. Uma possibilidade de identificação destas frequências é feita usando-se a dependência do campo magnético com a temperatura, dada pela lei $\omega_i(t_r) = \omega_i(0)t_r^\gamma$, para a temperatura reduzida $t_r = [1 - (T/T_N)]^{(42)}$. Desta forma, o comportamento das frequências com a temperatura separa qualitativamente aquelas que seguem a lei acima daquelas que não seguem, identificando as frequências magnéticas.

2.6 NÚCLEOS DE PROVA RADIOATIVOS

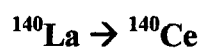
O núcleo de prova radioativo (também denominado de sonda radioativa) utilizado deve responder às exigências da técnica CAP e, de preferência, ter afinidade química com o átomo que ocupa o sítio da rede no qual ele será substitucionalmente para medir o campo hiperfino. Para este trabalho, utilizamos como pontas de prova os núcleos $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$, $^{181}\text{Hf} \rightarrow ^{181}\text{Ta}$ e $^{140}\text{La} \rightarrow ^{140}\text{Ce}$. Ao longo deste trabalho, iremos também nos referir a estes núcleos radioativos simplesmente como ^{111}Cd , ^{181}Ta e ^{140}Ce , respectivamente. A seguir, fazemos uma descrição de cada um deles.

$^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$

O primeiro núcleo, o ^{111}Cd , foi obtido pela irradiação da ^{109}Ag com dêuterons num ciclotron, com posterior separação química dos átomos de In radioativos da matriz de prata. O ^{111}In decai, através de captura eletrônica com meia vida de 2,81 dias, para o estado excitado $7/2^+$ do ^{111}Cd populando o nível de 416 keV, que decai para o estado fundamental através da cascata gama 171-245 keV. O estado intermediário $5/2^+$ da cascata gama tem meia-vida de 84 ns e momento de quadrupolo elétrico $Q = 0,83(13)$ b. Mostramos o esquema de decaimento deste núcleo na figura 2.8.



Na irradiação com nêutrons, o ^{180}Hf captura um nêutron e forma o isótopo ^{181}Hf , que decai, com uma meia-vida de 42 dias, pela emissão de uma partícula β^- para os níveis excitados do ^{181}Ta que posteriormente decai para o seu estado fundamental pela emissão de dois raios γ em cascata com energias bem conhecidas, 133 e 482 keV, passando por um nível intermediário com *spin* $I = 5/2^+$, meia-vida de 10,8 ns e momento de quadrupolo elétrico $Q = 2,36$ b. O esquema de decaimento deste núcleo pode ser visto na figura 2.9.



O núcleo ^{139}La , abundância isotópica praticamente de 100%, após irradiado com nêutrons térmicos, formava por meio da reação (n,γ) o ^{140}La . Este núcleo tem meia-vida de 40 h e decai para os estados excitados do ^{140}Ce via decaimento β^- . A cascata γ - γ de interesse CAP é formada pelos fótons de 329 e 487 keV. A meia vida do estado intermediário é de 3,4 ns e seu *spin* é $I = 4^+$. O ^{140}Ce tem momento de quadrupolo nuclear Q muito baixo e, portanto não é adequado para medidas de GCE. No entanto, este fato torna-se uma grande vantagem, pois este núcleo de prova pode ser usado para medidas de CMH em amostras magnéticas cuja estrutura é diferente da cúbica. Neste caso, há uma superposição do CMH com o GCE, dificultando a análise dos resultados. Como o ^{140}Ce possui Q muito baixo, este núcleo não “sente” o GCE e pode-se obter o CMH sem interferência da estrutura ao redor do núcleo de prova. Na figura 2.10 mostramos o esquema deste decaimento.

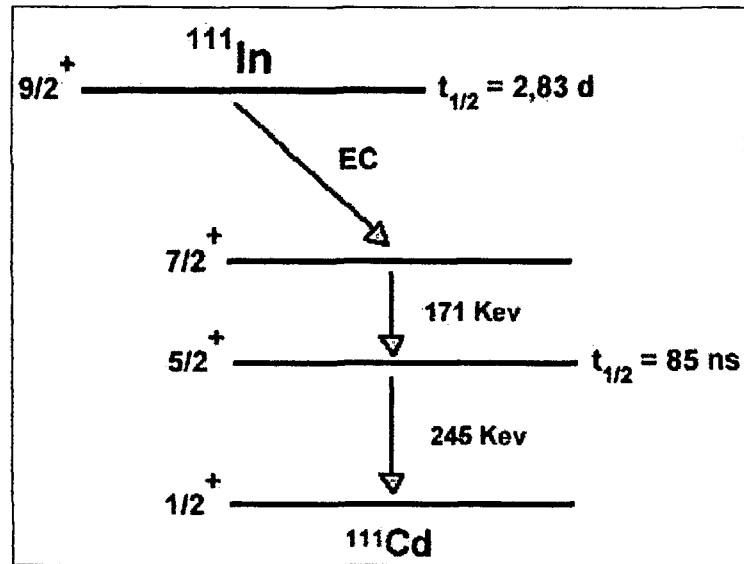


Figura 2.8: Esquema simplificado do decaimento do Núcleo de Prova $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$.

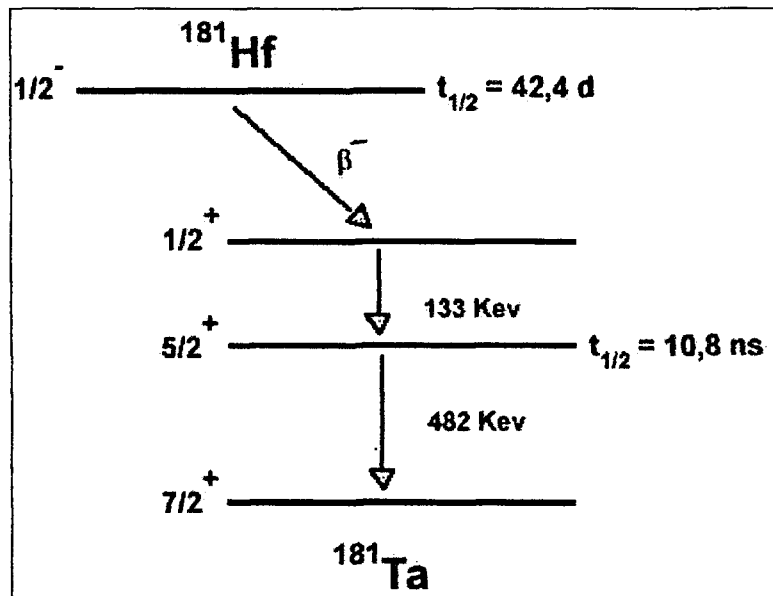


Figura 2.9: Esquema simplificado do decaimento do Núcleo de Prova $^{181}\text{Hf} \rightarrow ^{181}\text{Ta}$.

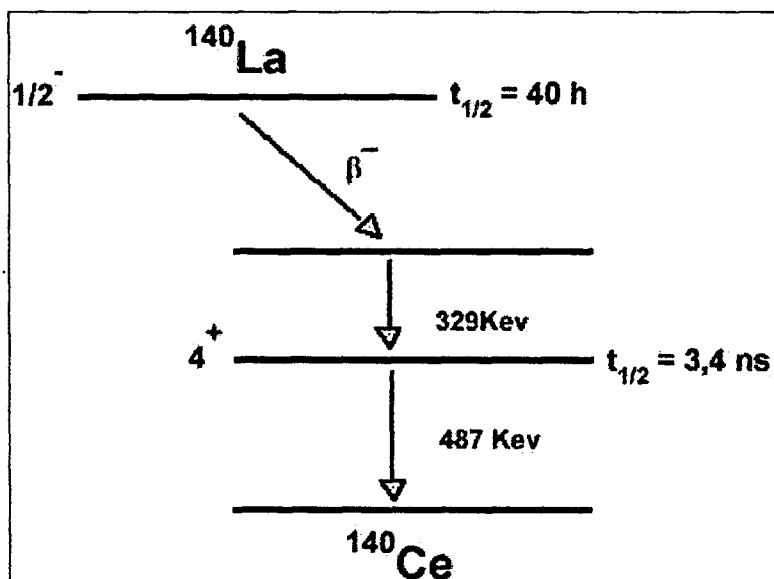


Figura 2.10: Esquema simplificado do decaimento do Núcleo de Prova $^{140}\text{La} \rightarrow ^{140}\text{Ce}$.

3. ARRANJO E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAIS

3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Uma das tarefas iniciais deste trabalho foi a determinação de métodos para a fabricação de amostras. Basicamente, os métodos que encontramos em literatura^(43 - 46) foram os de reação por estado sólido e os químicos de uso de citratos, nitratos ou mistos. O primeiro tipo de método mostrou-se pouco adequado para nossa pesquisa, pois envolvia constante manipulação do material pulverizado durante a produção das amostras, criando maiores riscos de contaminação do laboratório durante as seguidas homogeneizações necessárias. Desta forma, optamos pela fabricação dos materiais pelo método químico, que a princípio aparentava ser mais “limpo” e muito mais controlável que o primeiro, pois envolvia a manipulação apenas de béqueres e matrizes de ágata na sua produção e uma única pulverização do material radioativo para a fabricação da pastilha. Por ter apresentado melhores resultados em nossos testes, usamos o método químico conhecido por sol-gel⁽⁴³⁾. As etapas da preparação das amostras por este método são descritas a seguir:

- a) Pesagem em balança de precisão dos materiais de partida (óxidos, metais de transição em forma metálica ou nitratos) na estequiometria adequada. As massas das amostras variavam de 0,5 g a 1,5 g, dependendo da quantidade de análises necessárias;
- b) Dissolução dos materiais de partida por ácido nítrico (HNO_3) ou água em béqueres separados, com posterior mistura das soluções num único béquer. A seguir, eram adicionados ácido cítrico e etileno glicol, os dois com 50% em excesso. A solução resultante era misturada por um agitador magnético para obtenção de uma maior homogeneização ao mesmo tempo em que era aquecida numa chapa quente em temperaturas de até 100°C e durante tempos que variavam entre 1 e 2 horas até a formação do gel;
- c) Transferência do gel resultante para um cadinho cerâmico. O cadinho contendo o material era introduzido em forno de resistência com tubo de alumina para uma pré-calcinação em atmosfera normal e temperaturas de cerca de 600°C durante períodos de até 12 horas;

- d) Moagem do material em almofariz de ágata. Prensagem do pó resultante numa prensa hidráulica com carga até 10 ton/cm² para a formação de pastilhas de tamanho aproximado de 1 centímetro de diâmetro e 0,2 cm de espessura;
- e) Sinterização das pastilhas em navículas de alumina usando forno resistivo constituído de tubo de alumina e programa para controle de temperatura. As temperaturas e tempos de tratamento térmico variaram de 1000°C a 1400°C e de 24 h a 30 h, respectivamente. De acordo com o sistema, o tratamento térmico era feito em atmosfera de oxigênio ou argônio em fluxo contínuo ou em vácuo.
- f) Caracterização por difração de raios-X dos compostos. Uma parte da amostra era separada, pulverizada em almofariz de ágata e enviada ao Laboratório de Caracterização Tecnológica da Escola Politécnica da USP;
- g) Análise dos resultados de difração de raios-X através do método *Rietveld* para refinamento das estruturas cristalinas de cada material. Dependendo do resultado do refinamento, a amostra restante podia ser novamente levada ao forno para novo tratamento térmico, após pulverização e novo empastilhamento para melhor homogeneização.

Os materiais de partida usados na confecção das amostras foram La₂O₃ (99,9%) e aqueles descritos na tabela 3.1. A tabela também apresenta os materiais de partida e atmosfera usados na etapa de sinterização das pastilhas em cada composto perovskita. Registramos que na etapa *b* da confecção dos compostos LaMnO₃ foram acrescentados alguns grãos de hidroxilamina (*Hydroxylamine monohydrochloride*) na solução ácida do manganês para redução do estado de valência dos íons Mn⁺⁴. Especificamente para a sinterização das manganitas, obtivemos amostras de baixa qualidade num tratamento térmico em atmosfera de argônio, talvez devido a impurezas no gás ou mesmo contaminação com oxigênio devido à navícula de alumina ou do tubo do forno. Para contornar o problema, conseguimos confeccionar compostos de boa qualidade usando tubos de sílica dentro do qual era produzido vácuo e inseridos no forno.

Tabela 3.1: Materiais de partida (e sua pureza) e atmosfera de sinterização (etapa e) usados na confecção das amostras perovskitas deste trabalho.

Composto	Material	Atmosfera
LaFeO₃	Fe metálico (99,99%)	Ar
LaCrO₃	Cr(NO ₃) ₃ .9H ₂ O (99%)	Ar
LaCoO₃	Co metálico (99,9%)	Ar
LaMnO₃	Mn metálico (99,9%)	vácuo

3.2 APARATO EXPERIMENTAL USADO EM LABORATÓRIO

Descrevemos em seguida os aparatos que dispúnhamos em laboratório para a confecção das amostras utilizadas neste trabalho:

a) Capela para manipulação química

Capela para a fabricação das amostras por método químico com exaustor para a saída dos gases das soluções e chapa de aquecimento com controlador de temperatura e rotação magnética.

b) Fornos de resistência para a fabricação das amostras

Dois fornos de resistência com tubos de alumina que permitiam aquecimentos de até 1100°C. Um deles, de aquisição comercial, possui abertura de cerca de cinco centímetros com controlador automático de temperatura em rampas. O outro foi desenvolvido pelo próprio laboratório e tinha uma abertura pouco menor, de cerca de dois centímetros, possuindo, no entanto, uma região de maior comprimento com temperatura praticamente constante. Neste último, o controle da temperatura era feito com o uso de termopar e a fonte de corrente mantinha-se bem estabilizada. Os dois fornos podiam ser conectados a bombas de vácuo ou a tanques de gás argônio ou oxigênio para passar fluxo de gás pelo interior do tubo de alumina do forno através de válvulas de controle durante o processo de tratamento térmico das amostras.

c) Sistemas de Alto Vácuo

Dois sistemas de alto vácuo constituídos por um conjunto de bomba rotativa mais bomba difusora, que permitiam uma evacuação dos tubos de sílica, nos quais eram

introduzidas as ligas para o tratamento térmico. Através de válvulas adaptadas, era possível também introduzir nos tubos de sílica gás inerte após a evacuação.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS ESTRUTURAS CRISTALINAS

Os materiais óxidos confeccionados neste trabalho foram caracterizados por difração de raios-X para refinamento das estruturas cristalográficas de cada composto. Estas análises foram requisitadas principalmente ao Laboratório de Caracterização Tecnológica da Escola Politécnica da USP que utiliza tubos de raios-X com radiação de CuK_α com comprimentos de onda $\lambda_{\text{K}\alpha 1} = 1,54056 \text{ \AA}$ e $\lambda_{\text{K}\alpha 2} = 1,54439 \text{ \AA}$. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente no intervalo $2\theta = 20^\circ$ a 90° com passo angular de $0,05^\circ$ e tempos de exposição de 10 s.

Os dados obtidos foram refinados pelo programa DBWS9411⁽⁴⁷⁾ para refinamento de difractogramas de raios-X. Este programa, para ajuste de modelos de estruturas cristalográficas, vem sendo desenvolvido desde a década de 70, com versões periodicamente melhoradas, e a versão utilizada neste trabalho é do ano de 1994. Ele utilizava o método conhecido como *Rietveld*⁽⁴⁸⁾, que faz uma análise dos dados obtidos de raios-X a partir das características dos instrumentos utilizados e da estrutura cristalográfica a ser ajustada tais como grupo espacial, posições atômicas, parâmetros de rede e número de fases cristalográficas (até no máximo oito). A partir dos parâmetros iniciais introduzidos pelo usuário no programa, o refinamento era realizado em ciclos, em que os valores iniciais do ciclo seguinte eram aqueles obtidos do ajuste no anterior. A qualidade de ajuste em cada ciclo era informada pelo programa através de índices que estavam relacionados com as intensidades experimentais e as calculadas, o número de pontos experimentais, o número de parâmetros ajustados e o de vínculos: R_{wp} , R_{Bragg} e R_{exp} . Para um ajuste de máxima qualidade, o programa deve obter a razão $S = R_{\text{wp}} / R_{\text{exp}} = 1$. No entanto, de maneira geral, realizávamos os ajustes até esta razão estar compreendida entre os valores 1 e 1,5.

3.4 INTRODUÇÃO DOS NÚCLEOS DE PROVA RADIOATIVOS

Para a realização das medidas de CAP, preparamos novas amostras com o acréscimo dos núcleos de prova radioativos durante a etapa *b* da preparação dos compostos perovskitas (item 3.1). Estes núcleos substituíam em cerca de 0,1% os átomos que ocupavam o sítio da rede em que se deseja medir as interações hiperfinas, devido, em princípio, à afinidade química entre estes núcleos e os hospedeiros. Esta porcentagem

permitia uma atividade radioativa suficiente para viabilizar as medidas de CAP e ao mesmo tempo não causar um desarranjo excessivo da rede cristalina dos compostos. Neste trabalho, utilizamos os núcleos de prova descritos em detalhes no capítulo dois. O ^{111}In era adquirido comercialmente como solução de cloreto de índio e o ^{181}Hf obtido da dissolução do háfnio metálico irradiado no reator do IPEN por ácido fluorídrico (HF). Por estarem no estado líquido, o material radioativo era acrescentado por uma pipeta micrométrica na solução da amostra durante a preparação. A obtenção do ^{140}La era feita a partir da irradiação com nêutrons no reator do IPEN do lantânio natural na amostra já pronta.

3.5 ESPECTRÔMETRO DE CORRELAÇÃO ANGULAR

Realizamos as medidas CAP das amostras deste trabalho no espectrômetro automático de correlação angular no Laboratório de Interações Hiperfinas do IPEN. As medidas foram feitas, a princípio, a temperatura ambiente. Quando era necessário, mediamos a baixas temperaturas com o auxílio do sistema de refrigeração e a altas temperaturas com forno de resistência acoplado.

3.5.1 – Dispositivos Experimentais de Auxílio

Para a realização de medidas de CAP em temperaturas abaixo ou acima da ambiente, o laboratório do IPEN dispõe de dois dispositivos auxiliares:

a) Sistema de refrigeração

Para as medidas CAP a baixas temperaturas, o laboratório possui um dispositivo para refrigeração de circuito fechado a gás de hélio, da marca *Janis*, adquirido comercialmente, que permite atingir temperaturas da ordem de 9 K. Este dispositivo consiste num conjunto formado por um "dedo frio" ligado a um sistema de vácuo e a um compressor de hélio, fazendo este gás operar em ciclos.

b) Forno de resistência

Para as medidas a altas temperaturas, um forno de resistência convencional era acoplado ao espectrômetro de correlação. O forno, vertical, era constituído de tubo de alumina com uma resistência enrolada a sua volta. Um fino tubo de sílica com a amostra em seu interior era inserido dentro do forno. A variação da temperatura era feita por uma fonte de corrente e o controle da temperatura por um fio de termopar. O tubo de sílica

contendo a amostra podia ser, quando necessário, selado em atmosfera de argônio e depois inserido no forno, que era colocado verticalmente na posição central entre os detectores, sendo então realizadas as medidas.

3.5.2 Espectrômetro de Correlação Angular

Realizamos as medidas CAP deste trabalho no espectrômetro do Laboratório de Interações Hiperfinas do IPEN, constituído de quatro detectores de BaF₂ acoplados a tubos de fotomultiplicadores XP2020Q. Os detectores estavam localizados sobre suportes numa mesa circular de aço inox, formando ângulos de 90° entre si, dispostos simetricamente em relação ao suporte da amostra e possuindo cada um deles um mecanismo de ajuste fino da distância à fonte. A este sistema foram acoplados, como foi mencionado anteriormente, mecanismos auxiliares como, por exemplo, o sistema de refrigeração e um forno de resistência para medidas a baixa e alta temperaturas, respectivamente. Todos os componentes mecânicos utilizados foram projetados e construídos no Departamento de Oficina Mecânica do IPEN. Na figura 3.1 é mostrado um esquema deste espectrômetro juntamente com sua eletrônica associada.

Os detectores foram ligados a uma eletrônica do tipo *slow-fast* associada, que realizava a contagem em coincidência. Cada um dos quatro detectores produzia um par de sinais simultâneos para cada radiação *start* γ_1 (que correspondia ao primeiro raio gama da cascata da ponta de prova utilizada) ou *stop* γ_2 (correspondente ao segundo raio gama da cascata). O primeiro sinal era dividido em dois ramos, um para análise do tempo de chegada (*fast*) e outro para análise da energia do fóton (*slow*). Este último sinal entrava num amplificador, no qual era dividido em dois, sendo posteriormente armazenados em dois monocanais, que discriminavam os pulsos de *start* e de *stop*. O sinal relativo ao tempo era enviado para um discriminador *Constant Fraction* (CFD). Os pulsos de saída do CFD eram independentes das amplitudes dos pulsos de entrada no mesmo, sofrendo um atraso da ordem de 1 μ s, que era o tempo necessário para os monocanais analisarem o sinal relativo à energia do raio gama.

Logo em seguida, os sinais de saída dos monocanais e do CFD eram enviados a uma unidade de coincidência. Os sinais de *start* e *stop* dos detectores eram enviados simultaneamente a um *routing* (responsável pelas combinações dos pares de detectores que receberam os fótons γ_1 e γ_2 provenientes de uma mesma cascata) e a um *Mixer*, que enviava, por conseguinte, a um *Time to Pulse Height Converter* (TPHC) um sinal relativo

aos pulsos de *start* e outro relativo aos pulsos de *stop*. O TPHC emitia um pulso cuja altura era proporcional à diferença em tempo das emissões entre o primeiro e o segundo fótons gama de uma mesma cascata, que era enviado a um ADC. Ao mesmo tempo, os sinais de *start* e *stop* de uma coincidência verdadeira foram enviadas a um *routing*, que endereçava a combinação dos detetores responsáveis pela coincidência. Os sinais vindos do *routing* e do ADC eram enviados para uma interface que acumula os espectros de coincidência simultaneamente no analisador multicanal (ORTEC 920-8) acoplado a um microcomputador IBM PC. Como cada detetor coletava simultaneamente os sinais de *start* e *stop*, podíamos obter até 12 espectros de coincidência com a disposição perpendicular dos detetores em relação ao vizinho: oito espectros para 90° e quatro para 180°. O tempo de resolução do sistema era menor que 1 ns.

3.6 TRATAMENTO DE DADOS DAS MEDIDAS CAP

Como foi descrito, obtínhamos, para cada amostra, 12 espectros de medidas de contagens, relacionados às doze combinações possíveis dos detetores para a eletrônica disponível. Eram oito espectros formados das medidas com os detetores posicionados em 90° entre si e outros quatro espectros com os detetores dispostos a 180°. Estes espectros eram constituídos pelos pares de raios γ oriundos da cascata de um mesmo núcleo que entram nos detetores, no intervalo de tempo entre as emissões dos fótons (δt), definido a partir da calibração em tempo de dois canais vizinhos no multicanal.

É comum surgir, entre as contagens referentes às coincidências reais, contagens acidentais devido a pares de fótons que atingem os detetores dentro do intervalo de resolução, mas que não se originam do mesmo núcleo. Para se subtrair estas contagens acidentais dos espectros experimentais, obtínhamos uma média aritmética das contagens armazenadas nos canais de uma região anterior ao tempo zero (canal de “*prompt*”) e de regiões posteriores ao canal com tempo correspondente a cerca de dez meias-vidas do estado intermediário da cascata gama utilizada. Em seguida, calculávamos a Função de Perturbação Experimental a partir das contagens subtraídas usando a expressão:

$$R(t) = A_{22} \sum_i f_i G_{22}^i(t) = 2 \cdot \left[\frac{W(180^\circ, t) - W(90^\circ, t)}{W(180^\circ, t) + 2 \cdot W(90^\circ, t)} \right] \quad (3.1)$$

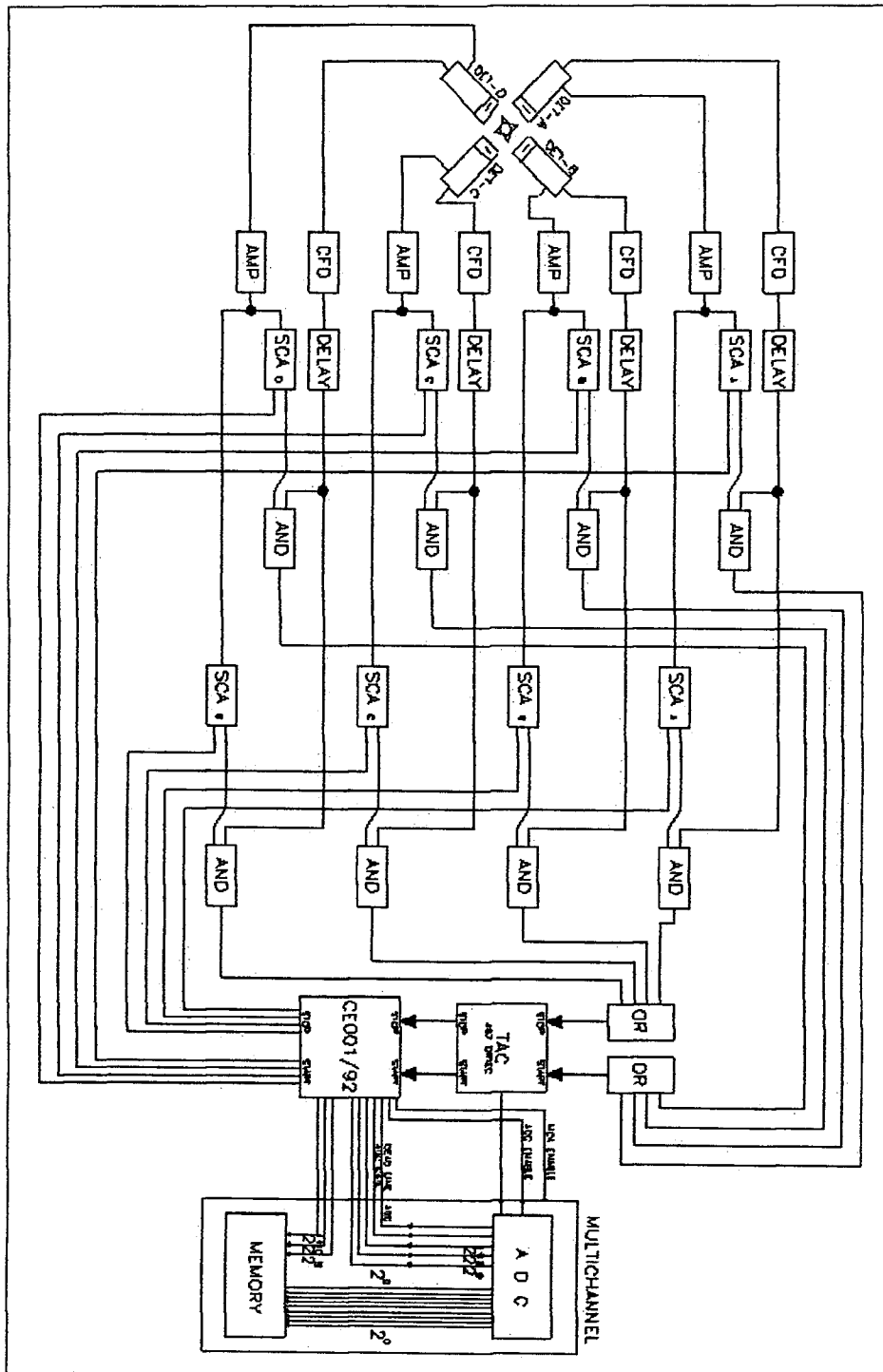


Figura 3.1: Esquema simplificado dos detectores BaF₂ usados para as medidas CAP e o diagrama de blocos do sistema eletrônico para análise dos dados do espectrômetro.

em que $W(180^\circ, t)$ e $W(90^\circ, t)$ eram os valores acumulados das contagens no canal calibrado no tempo t para os pares de detetores em ângulos de 180° e 90° , respectivamente. O passo seguinte foi somar os espectros obtidos para a mesma medida, com o cuidado de se encontrar variações do canal zero para cada um. Para um modelo de um sítio de ocupação, as curvas obtidas para a interação quadrupolar elétrica para $R(t)$ eram ajustadas pelos programas FITLAST e DEPACK por:

$$A_{22}G_{22}(t) = s_{20} + \sum_{n=1}^3 s_{2n} \cos(\omega_n t) \Delta(\omega_n, \tau) \Delta(\omega_n, \delta, t) \quad (3.2)$$

com $\Delta(\omega_n, \tau) = \exp\left(-\frac{\omega_n^2 \tau^2}{2}\right)$ um termo que leva em consideração o tempo de resolução do espectrômetro (τ) e $\Delta(\omega_n, \delta, t) = \exp\left(-\frac{\omega_n^2 \delta^2 t^2}{2}\right)$ um termo para a distribuição de frequência δ . Para a interação hiperfina magnética, com os mesmos programas, era usada a expressão:

$$A_{22}G_{22}(t) = A_{22} \cdot \left[0,2 + 0,4 \cdot \sum_{i=1}^2 \cos(i\omega_L t) \right] \cdot \Delta(\omega_L, \tau) \cdot \Delta(\omega_L, \delta, t) \quad (3.3)$$

A partir do ajuste das curvas $R(t)$ obtínhamos as frequências de transição ω_i correspondentes ao desdobramento em energia do nível intermediário da cascata gama do núcleo de prova devido à presença do GCE ou do CHM no núcleo sonda. As frequências de transição aparecem com mais clareza construindo-se a transformada de Fourier de $R(t)$, a partir das quais, usando-se as equações 2.9 e 2.18, obtínhamos os valores do V_{ZZ} ou do campo hiperfino magnético B . Estes resultados foram relacionados às condições de medida (temperatura) e características da amostra (estequiometria, composição, etc), sendo interpretados e discutidos dentro do contexto das propriedades exibidas por cada sistema. Na figura 3.2 temos exemplos de espectros de coincidência $R(t)$ e transformada de Fourier para um núcleo de prova de *spin* do nível intermediário da cascata valendo $5/2$ para uma interação quadrupolar elétrica.

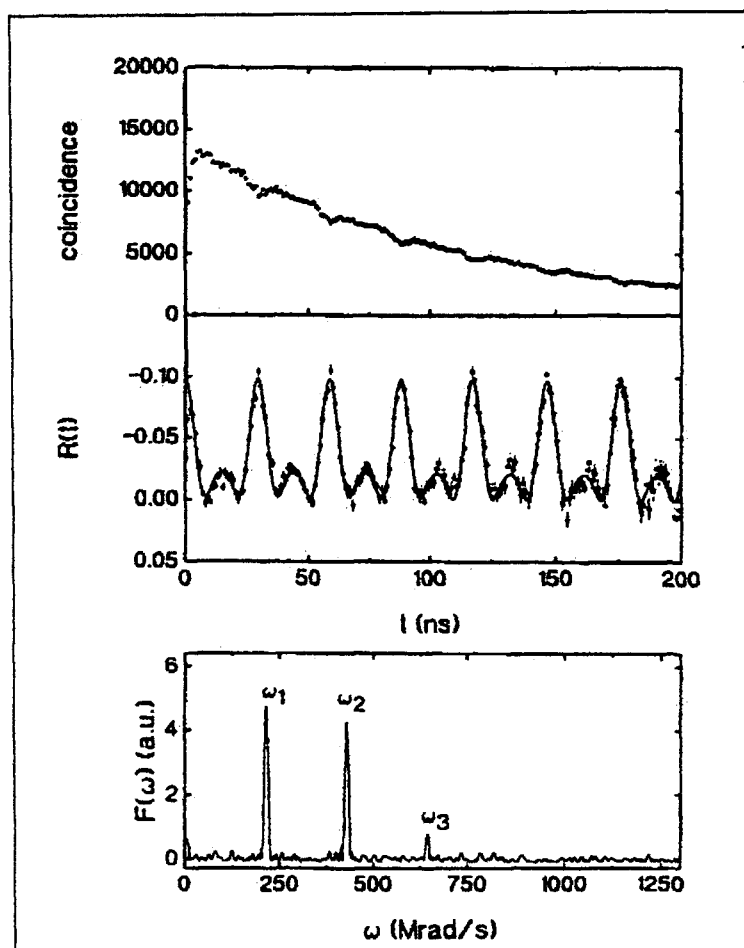


Figura 3.2: Exemplo de espectros de um experimento PAC para medidas de GCE.

4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

4.1 ANÁLISE DE DIFRAÇÃO POR RAIOS-X

Cada amostra confeccionada neste trabalho foi caracterizada por difração de raios-X. As figuras 4.1 a 4.4 mostram os difractogramas obtidos em cada composto. Os pontos cheios são as intensidades experimentais juntamente com uma linha contínua do ajuste dos dados com o programa DBWS9411. Na parte inferior de cada figura é mostrada a diferença entre as intensidades experimentais e ajustadas e que ajuda a visualizar o grau de ajuste ao longo da região angular 2θ analisada. Os refinamentos dos dados de difração por raios-X revelaram uma fase única nos compostos estudados.

Adotamos como parâmetros iniciais nos ajustes os valores encontrados em literatura. No refinamento das estruturas $\text{La}(\text{MT})\text{O}_3$, $\text{MT} = \text{Cr}, \text{Fe}$ e Mn , todas elas com simetria ortorrômbica, usamos um modelo com parâmetros de rede a, b e c , grupo espacial $Pbnm$ (nº 62) e as posições atômicas para o La: $4c(x, y, \frac{1}{4})$, Mn: $4b(0, \frac{1}{2}, 0)$, O(1): $4c(x, y, \frac{1}{4})$ e O(2): $8d(x, y, z)$. No LaCoO_3 , distorcido para a simetria romboédrica, usamos os parâmetros de rede a e c , grupo espacial $R-3C$ (nº 167) e as posições atômicas para o La: $6a(0, 0, \frac{1}{4})$, Co: $6b(0, 0, 0)$ e O: $18e(x, 0, \frac{1}{4})$.

Na tabela 4.1 mostramos os parâmetros de rede retirados do refinamento de nossos dados e os de literatura, além do fator S, que é uma medida da qualidade dos ajustes realizados. Podemos notar que os valores ajustados para nossas amostras estão bem próximos daqueles das referências de literatura.

Tabela 4.1: Parâmetros de rede obtidos neste trabalho e os de literatura a temperatura ambiente por difração de Raios-X. O fator S (item 3.3) para cada ajuste também é mostrado.

Sistema Perovskita	Grupo Espacial	Parâmetros de Rede (Å) (Experimental)	Parâmetros de Rede (Å) (Literatura)	S (R_{wp} / R_{esp})
LaFeO_3	$Pbnm$	5,553 / 7,857 / 5,563	5,557 / 7,854 / 5,565 ⁽⁴⁹⁾	1,42
LaCrO_3	$Pbnm$	5,479 / 7,759 / 5,513	5,481 / 7,762 / 5,518 ⁽¹⁹⁾	1,54
LaMnO_3	$Pbnm$	5,525 / 7,839 / 5,482	5,659 / 7,720 / 5,534 ⁽²¹⁾	2,15
LaCoO_3	$R-3C$	5,440 / 13,085	5,370 / 13,103 ⁽⁵⁰⁾	1,83

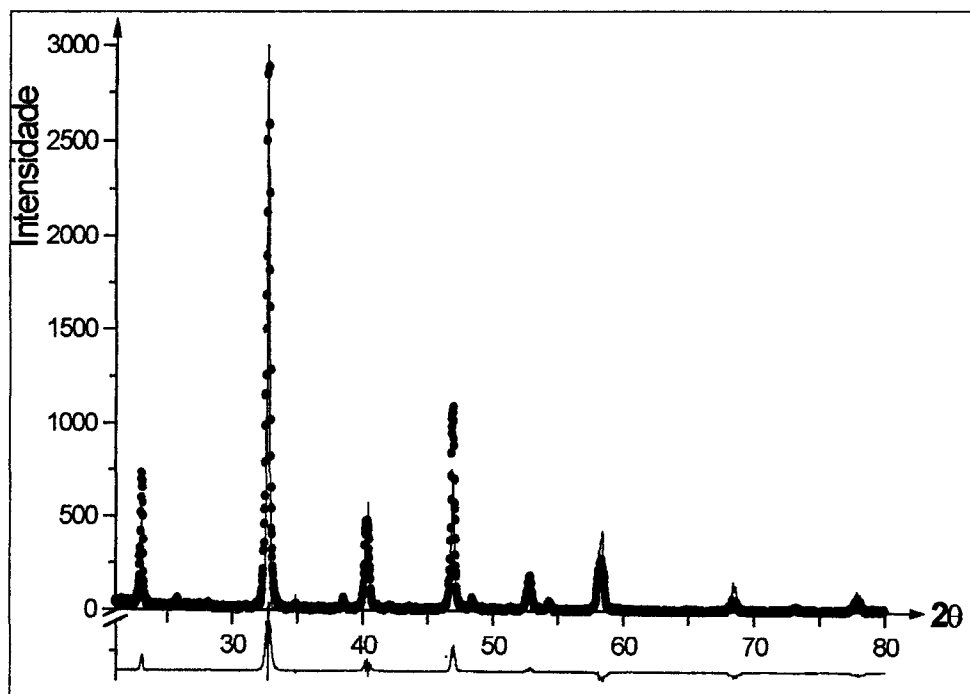


Figura 4.1: Espectro de difração de raios-X para o composto LaCrO_3 .

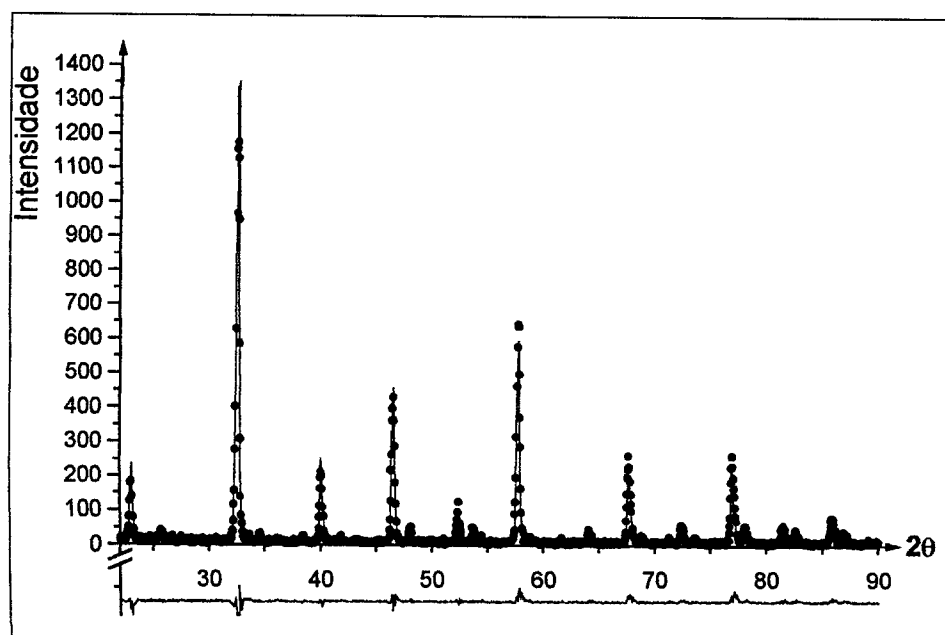


Figura 4.2: Espectro de difração de raios-X para o composto LaFeO_3 .

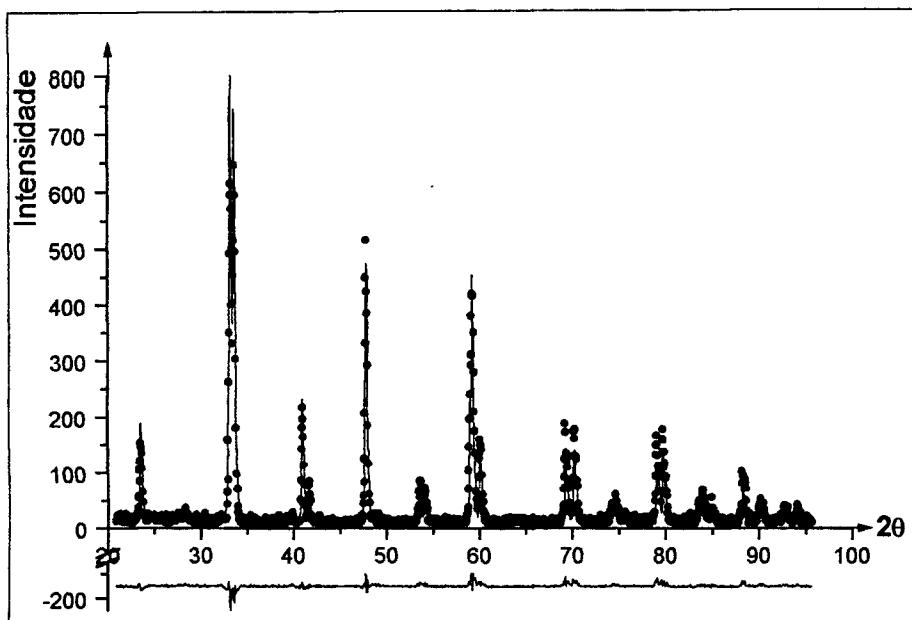


Figura 4.3: Espectro de difração de raios-X para o composto LaCoO₃.

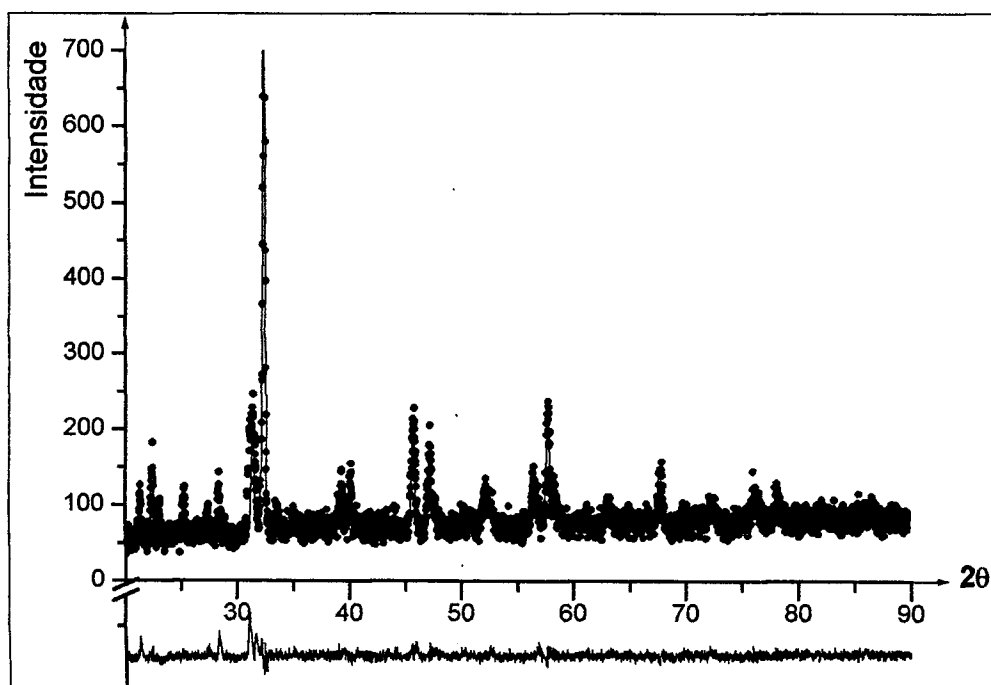


Figura 4.4: Espectro de difração de raios-X para o composto LaMnO₃.

4.2 MEDIDAS DE CORRELAÇÃO ANGULAR γ - γ PERTURBADA (CAP)

Iniciamos a apresentação dos resultados das medidas de CAP realizadas nos sistemas perovskitas fabricados em nosso trabalho. Como um dos objetivos iniciais (e de extrema importância nesta técnica) é a correta identificação do sítio de ocupação do núcleo radioativo na estrutura cristalina, daremos ênfase neste capítulo à discussão da localização das pontas de prova em cada sistema estudado e à descrição do comportamento dos parâmetros hiperfinos ajustados. A interpretação física destes resultados será discutida no capítulo 5.

Iremos dividir a apresentação dos resultados de CAP deste capítulo em função do tipo de interação hiperfina: Quadrupolar Elétrica (IQE) ou magnética (IHM) e/ou combinada (Elétrica e Magnética). Dentro deste item, subdividiremos a apresentação dos dados em função da ponta de prova utilizada para cada sistema perovskita estudado. Referiremos-nos aos sítios da estrutura cristalina ocupados pelo lantânio e pelos metais de transição simplesmente como sítios A e B, respectivamente.

4.2.1 MEDIDAS DE INTERAÇÃO QUADRUPOLAR ELÉTRICA

4.2.1.1 PONTA DE PROVA $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$

4.2.1.1.a Sistema LaFeO_3

Apresentamos na figura 4.5 vários Espectros de Perturbação (EP) e suas respectivas Transformadas de Fourier (TF) das medidas em função da temperatura realizadas nos sistemas LaFeO_3 acima da região de ordenamento magnético. Os dados foram analisados, para a maioria das temperaturas, com um modelo de três sítios de Interações Quadrupolares Elétricas (IQE). Os valores dos parâmetros resultantes deste ajuste, a cerca de 800 K, são mostrados na tabela 4.2.

Como podemos ver pela tabela, apareceram duas frequências principais, que representavam juntas cerca de 97% dos sítios ocupados pela sonda. Para a localização da ponta de prova, nos reportamos a medidas realizadas anteriormente em sistemas perovskitas com elementos terras-raras (TR) FeO_3 por Rearick et al.⁽¹⁷⁾ usando técnica de CAP com sonda ^{111}Cd . Estes autores verificaram que o núcleo de prova se localizava tanto no sítio do elemento terra-rara quanto no do Fe, dependendo do elemento terra-rara (TR) no sistema. Além disso, utilizaram os resultados de Espectroscopia Mössbauer de

Eibschütz *et al.*⁽⁴²⁾ para argumentar que a sonda radioativa, se localizada no sítio do Fe, deveria sentir uma IQE de frequência de baixo valor, enquanto uma ocupação do sítio dos terras-raras deveria resultar numa IQE de alto valor, identificando desta maneira a posição das sondas em função do valor das frequências obtidas. Notamos também no trabalho de Rearick *et al.*⁽⁴²⁾ que a frequência correspondente ao sítio dos terras-raras é maior que a frequência correspondente ao do metal de transição numa razão de ordem $v_{QA}/v_{QB} \sim 6$. De nossos valores, encontramos a razão $v_{Q2}/v_{Q1} \sim 5,6$. Desta forma, associamos a primeira frequência, de menor valor, às sondas ^{111}Cd ocupando o sítio do metal de transição Fe (sítio B) e a segunda, de maior valor, à ocupação destas sondas dos sítios do terra-rara La (sítio A).

É interessante notar que em nossas medidas para diferentes amostras de LaFeO_3 as frações de ocupação relativas dos sítios A e B eram diretamente influenciadas pela temperatura de sinterização do material perovskita. O efeito resultante é mostrado na figura 4.6a. Vemos claramente no espectro de cima uma predominância de uma oscilação larga, correspondente à frequência menor, resultado de uma temperatura de sinterização de 1473 K. No espectro de baixo, surgiu uma oscilação rápida referente à frequência maior, que já se sobrepõe como consequência do aumento de temperatura de sinterização para 1723 K. A figura 4.6b mostra a fração relativa de ocupação do sítio B em função da temperatura. Um aumento na temperatura de sinterização levou a uma diminuição da fração de ocupação destes sítios pelas sondas, aumentando consequentemente a ocupação dos sítios A.

Na região entre aproximadamente 1200 K e 1260 K, onde existe uma transição de fase ortorrômbica para romboédrica, fizemos um ajuste com um modelo com dois pares de IQE, como mostra a tabela 4.3 para valores a 1253 K. Relacionamos cada par de frequências à sonda localizada nas fases de simetria ortorrômbica e romboédrica, indicando assim a coexistência das duas fases neste intervalo de temperatura. As frequências 1 e 2 referem-se à sonda localizada no sítio B com vizinhança de simetria orto- e romboédrica, respectivamente. As frequências 3 e 4 foram associadas à sonda localizada no sítio A nas regiões orto- e romboédrica, respectivamente. O resultado das medidas em função da temperatura acima de T_N , com o comportamento dos parâmetros hiperfinos ajustados, é mostrado na figura 4.7. Os resultados na figura se referem a medidas em duas amostras distintas de LaFeO_3 com diferentes frações relativas de ocupação em cada uma, como pode ser verificado na figura.

Tabela 4.2: Valores obtidos no ajuste das medidas no sistema LaFeO_3 com a sonda ^{111}Cd a cerca de 800 K.

Frequência	ν_Q (MHz)	η	δ (%)	Fração (%)
1	24,9(3)	0,89(1)	8	44
2	138,5(7)	0,49(1)	3	53
3	154,0(9)	0	5	3

Tabela 4.3: Valores ajustados das medidas no sistema LaFeO_3 com a sonda ^{111}Cd em 1253 K.

Frequência	ν_Q (MHz)	η	δ (%)	Fração (%)
1	22,9(5)	0,50(1)	11	25
2	30,5(6)	0	1	11
3	110,7(8)	0,38(1)	7	36
4	126(1)	0,090(7)	2	28

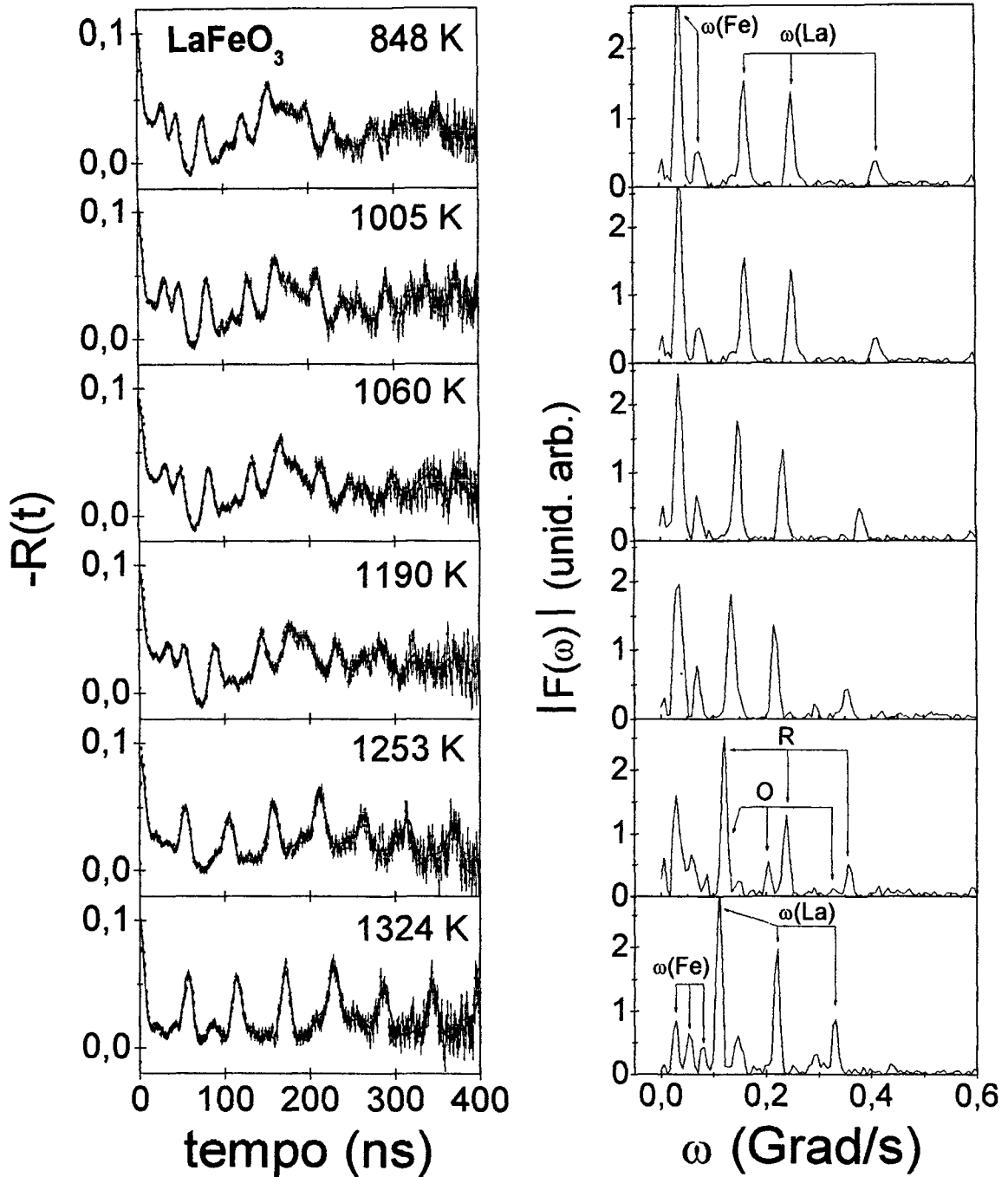


Figura 4.5: Espectros de perturbação e transformadas de Fourier para o sistema LaFeO_3 com a ponta de prova ^{111}Cd .

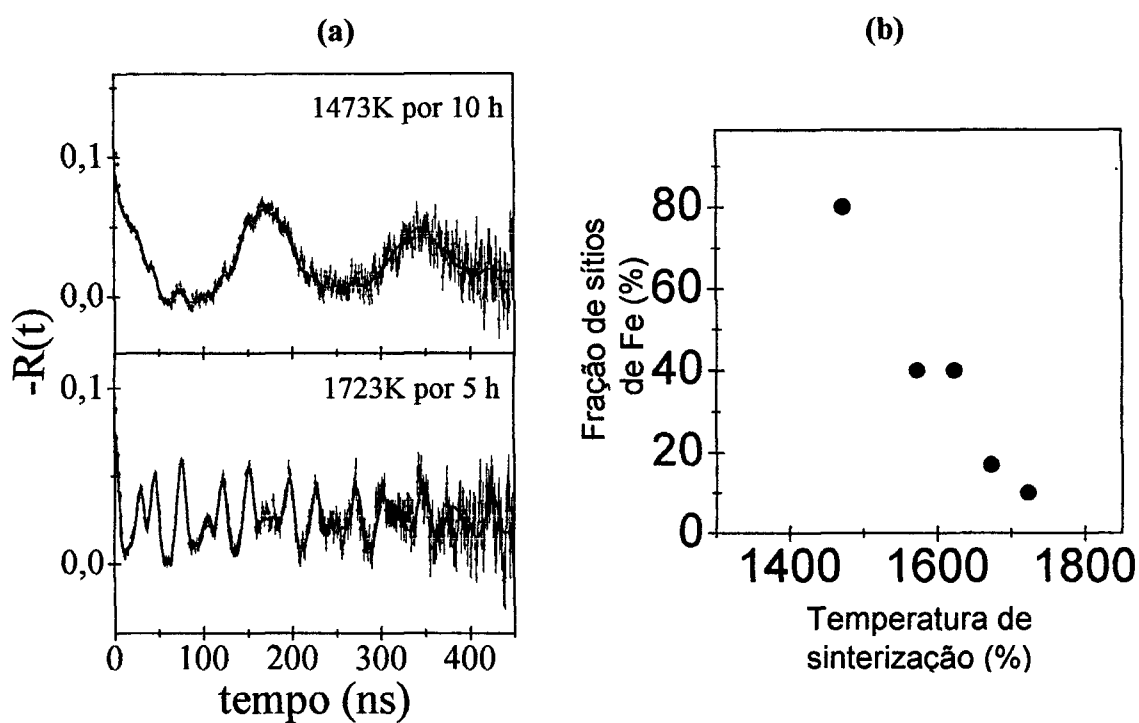


Figura 4.6: (a) Espectros de Perturbação no LaFeO_3 com a sonda ^{111}Cd para duas temperaturas de sinterização diferentes e (b) Variação da fração de sítios B ocupados pelas sondas com a temperatura de sinterização da amostra.

4.2.1.1b Sistema LaCrO_3

A figura 4.8 mostra diversos EP e suas respectivas TF obtidos das medidas realizadas na região paramagnética do sistema LaCrO_3 . Da mesma forma que para o LaFeO_3 , usamos para o ajuste das medidas no LaCrO_3 um modelo de três sítios de IQE para a maior parte das medidas realizadas. Na tabela 4.4 são apresentados os resultados obtidos para a temperatura ambiente. Os valores obtidos possuíam uma semelhança muito grande com os resultados apresentados na tabela 4.2. Isto nos levou a aplicar os mesmos argumentos usados no LaFeO_3 , associando então os locais de ocupação das sondas aos sítios B e A às frequências 1 e 2, respectivamente. Neste sistema também ocorre uma transição de fase ortorrômbica para romboédrica dentro da região aproximada de 500 K a 550 K. Neste intervalo de temperatura usamos um modelo de dois pares de IQE, como feito no sistema com Fe. Os resultados obtidos a 530 K são mostrados na tabela 4.5. As frequências 1 e 2 resultaram da ocupação do sítio B pelas sondas e as 3 e 4 do sítio A, cada par representando os valores nos sistemas ortorrômbico e romboédrico, respectivamente. O comportamento dos parâmetros hiperfinos foi estudado acima de T_N e é mostrado na figura 4.9.

Tabela 4.4: Valores obtidos no ajuste das medidas no sistema LaCrO_3 com a sonda ^{111}Cd à temperatura ambiente.

Frequência	ν_Q (MHz)	η	δ (%)	Fração (%)
1	29,8(2)	0,64(9)	10	55
2	140(1)	0,47(3)	2	38
3	110,0(8)	1	6	7

Tabela 4.5: Valores ajustados das medidas no sistema LaCrO_3 com a sonda ^{111}Cd em 530 K.

Frequência	ν_Q (MHz)	η	δ (%)	Fração (%)
1	24,2(4)	1	6	9
2	43,8(9)	0,11	7	54
3	129,4(5)	1	12	11
4	185(2)	0	8	24

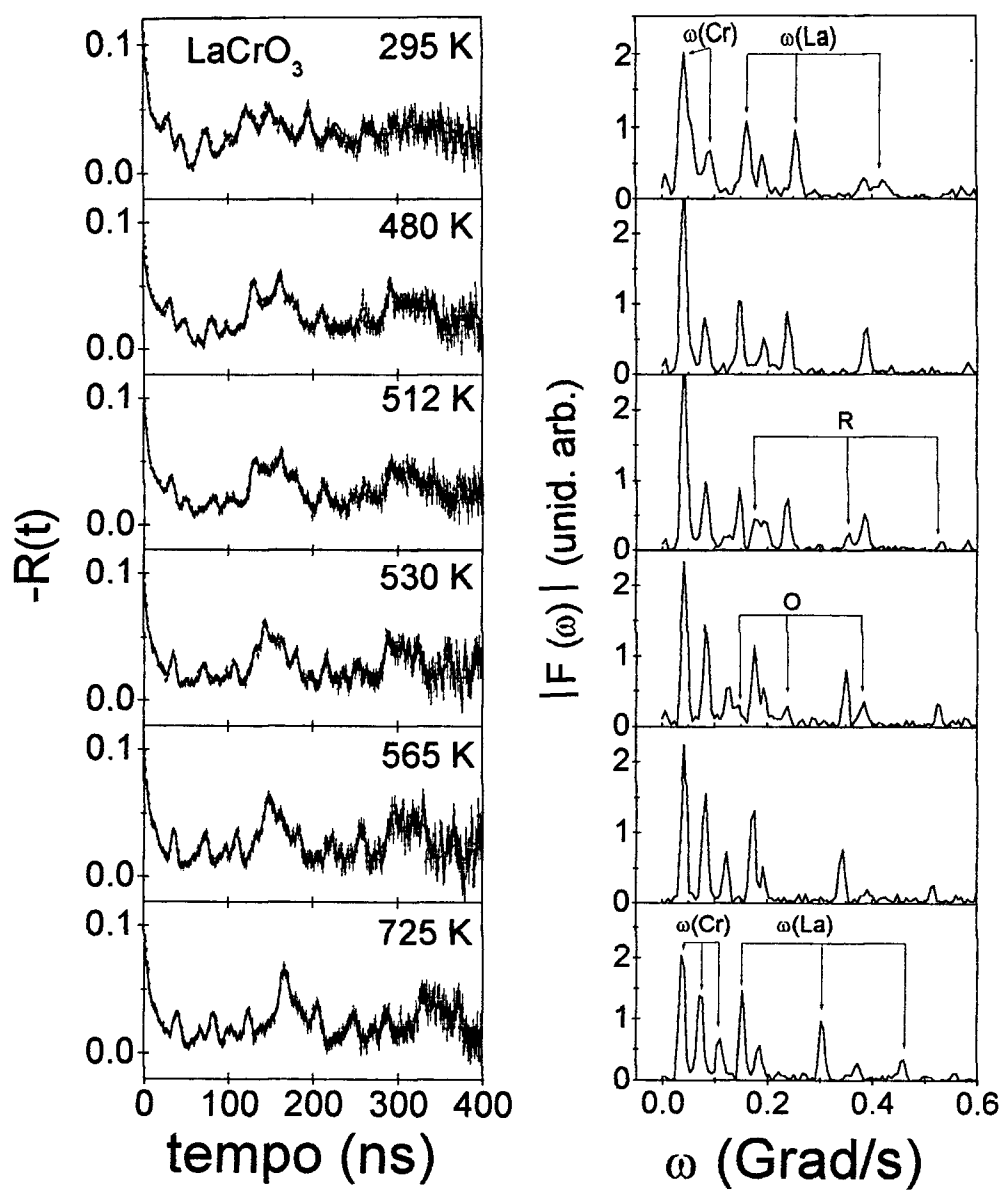


Figura 4.8: Funções de perturbação e transformadas de Fourier para o sistema LaCrO_3 com a ponta de prova ^{111}Cd .

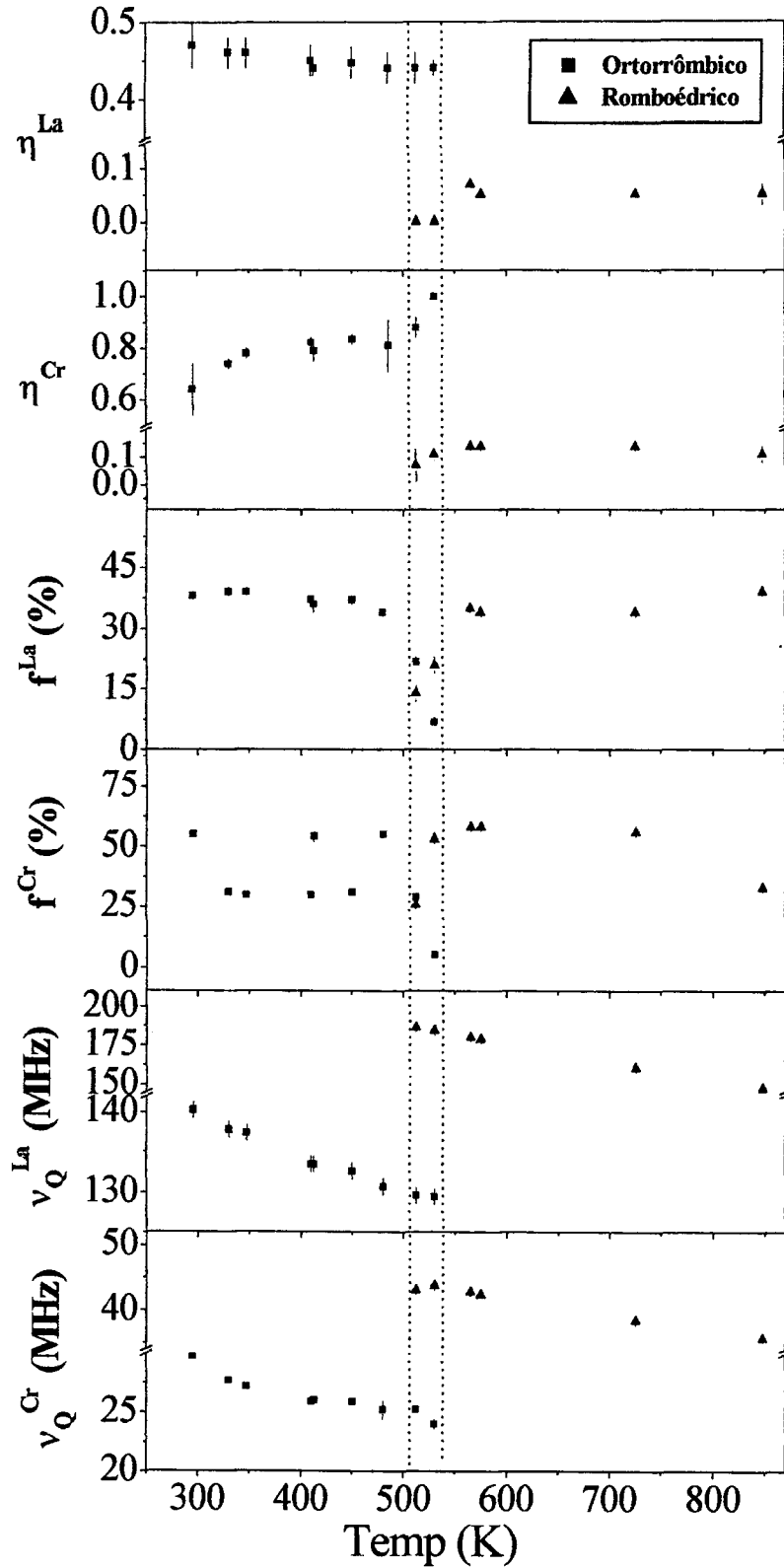


Figura 4.9: Parâmetros hiperfinos no sistema LaCrO_3 com a sonda ^{111}Cd acima da temperatura de ordenamento magnético.

4.2.1.1c Sistema LaCoO_3

Nesse outro sistema perovskita analisado, as medidas obtidas com a sonda ^{111}Cd são mostradas na figura 4.10 através da apresentação dos EP e suas respectivas TF em diferentes temperaturas. Foi possível o uso de um modelo de IQE com um sítio principal para temperaturas acima de 350 K. Na tabela 4.6 são apresentados os resultados obtidos na temperatura de 548 K. Para a discussão do local de ocupação da sonda radioativa neste sistema, que tem simetria romboédrica ao longo de toda a região de temperatura estudada, comparamos o valor da frequência aqui obtida com os dos sistemas LaCrO_3 e LaFeO_3 na fase romboédrica. Como discutido anteriormente, observamos naqueles sistemas duas frequências principais: uma de menor intensidade, na faixa de 30 MHz a 40 MHz, associada ao sítio B e outra de maior valor, entre 130 MHz a 170 MHz, associada ao sítio A. Como a sonda ^{111}Cd foi introduzida no sistema LaCoO_3 pelo mesmo método químico utilizado nos outros dois sistemas, e o valor atual de frequência está mais próximo da primeira faixa de valores, associamos sua ocupação ao sítio B. No entanto, uma segunda IQE surgiu na região abaixo de 350 K, com a fração desta interação crescendo com a diminuição da temperatura. Possivelmente esta interação não se referia à ocupação da sonda no sítio A, haja vista que seu valor era muito menor que aqueles encontrados nos sistemas LaCrO_3 e LaFeO_3 com a sonda ocupando o sítio A. O resultado de difração de Raios-X não indicou fase secundária. Fizemos, então, na região abaixo desta temperatura uma alteração de nosso modelo de ajuste para um de dois sítios de ocupação. Os valores dos parâmetros hiperfinos obtidos a 350 K são mostrados na tabela 4.7. Na figura 4.11 mostramos os valores dos parâmetros hiperfinos para a região de temperatura de aproximadamente 4 K até 1146 K.

Tabela 4.6: Valores obtidos no ajuste das medidas no sistema LaCoO_3 com a sonda ^{111}Cd a 548 K.

Frequência	ν_Q (MHz)	η	δ (%)	Fração (%)
1	34,7(9)	0,15(4)	3	98

Tabela 4.7: Valores obtidos no ajuste das medidas no sistema LaCoO_3 com a sonda ^{111}Cd a 350 K.

Frequência	ν_Q (MHz)	η	δ (%)	Fração (%)
1	38,7(8)	0,16(5)	2,5(2)	91
2	45(1)	1	4	9

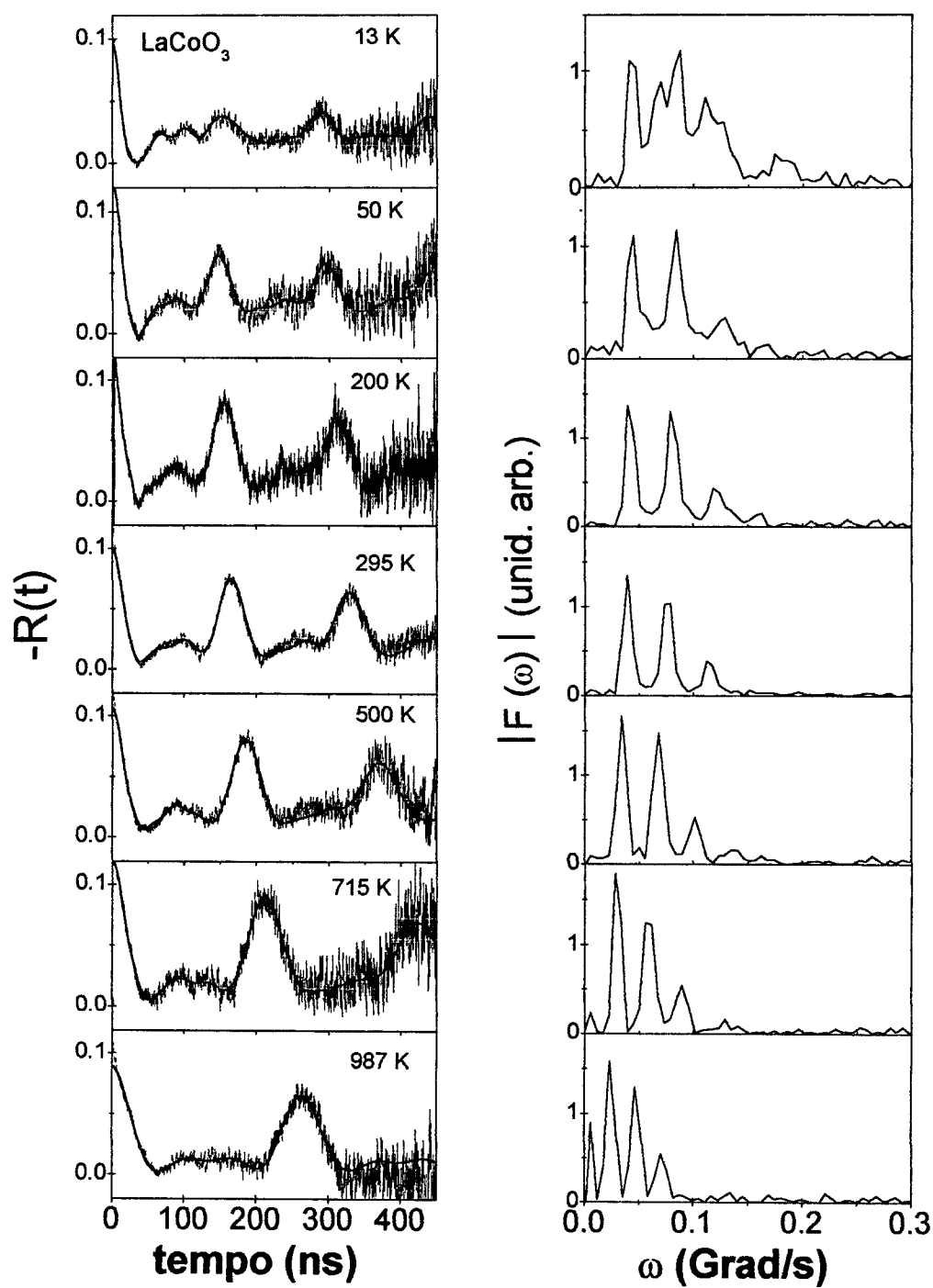


Figura 4.10: Funções de perturbação e transformadas de Fourier para o sistema LaCoO_3 com a ponta de prova ^{111}Cd .

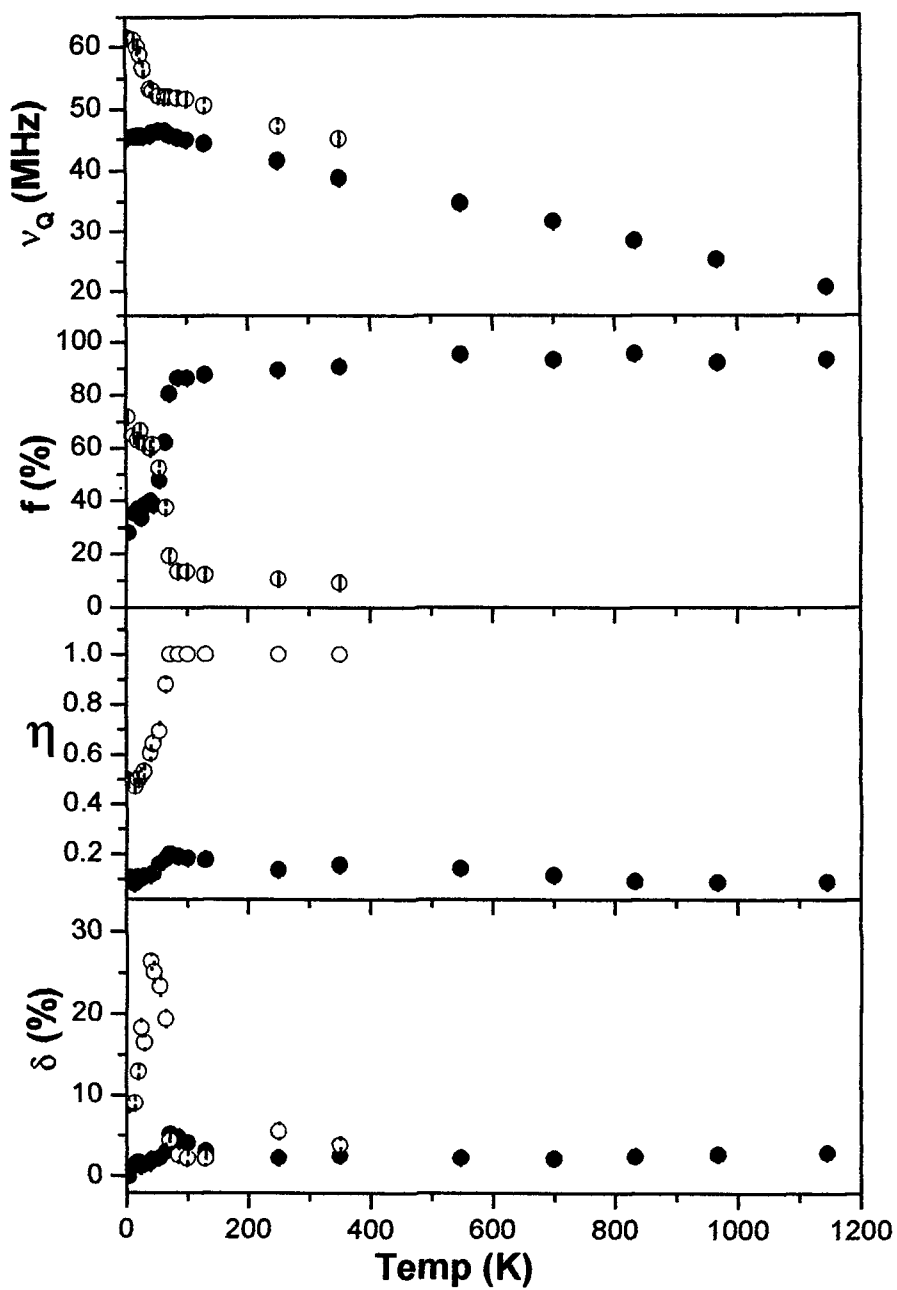


Figura 4.11: Parâmetros hiperfinos em função da temperatura no sistema LaCoO_3 com a sonda ^{111}Cd .

4.2.1.1d Sistema LaMnO₃

Para completar a apresentação das medidas de IQE com a sonda ¹¹¹Cd nos sistemas perovskitas deste trabalho, são apresentadas na figura 4.12 os EP e respectivas TF para diversas temperaturas no sistema LaMnO₃. Analisamos as medidas neste sistema a partir de um modelo de IQE com dois sítios, sendo um sítio principal. Na tabela 4.8 são mostrados os resultados deste ajuste para a temperatura ambiente.

Fizemos a identificação do local ocupado pela sonda neste sistema baseando-nos na comparação tanto dos valores da sonda ¹¹¹Cd no sistema LaCrO₃ e LaFeO₃ quanto dos valores magnéticos encontrados com o ¹⁴⁰Ce no LaMnO₃ (conforme a discussão realizada no item 4.2.2.3d deste capítulo). Desta maneira, associamos a frequência 1 à ocupação das sondas dos sítios A. Não conseguimos definir a origem da frequência secundária. Sua fração tende a zero rapidamente para temperaturas na região 400 – 450 K, sem apresentar dependência com a temperatura. Na região entre 550 K e 750 K ocorre uma transição de fase de ortorrômbica para romboédrica neste sistema. Um ajuste com um modelo de dois sítios de IQE foi então realizado para ajustar os dados nesta região. Na tabela 4.9 são apresentados os resultados para a temperatura de 611 K. E na figura 4.13 mostramos o comportamento das frequências principais com a temperatura em cada sistema ortorrômbico e romboédrico juntamente com os dos parâmetros hiperfinos relacionados.

Tabela 4.8: Valores obtidos no ajuste das medidas no sistema LaMnO₃ com a sonda ¹¹¹Cd a temperatura ambiente.

Frequência	ν_Q (MHz)	η	δ (%)	Fração (%)
1	112,2(3)	1	15	71
2	220,5(6)	0,1	12	29

Tabela 4.9: Valores ajustados das medidas no sistema LaMnO₃ com a sonda ¹¹¹Cd em 611K.

Frequência	ν_Q (MHz)	η	δ (%)	Fração (%)
1	58,8(4)	0,37(2)	23	74
2	32,2(2)	1	20	26

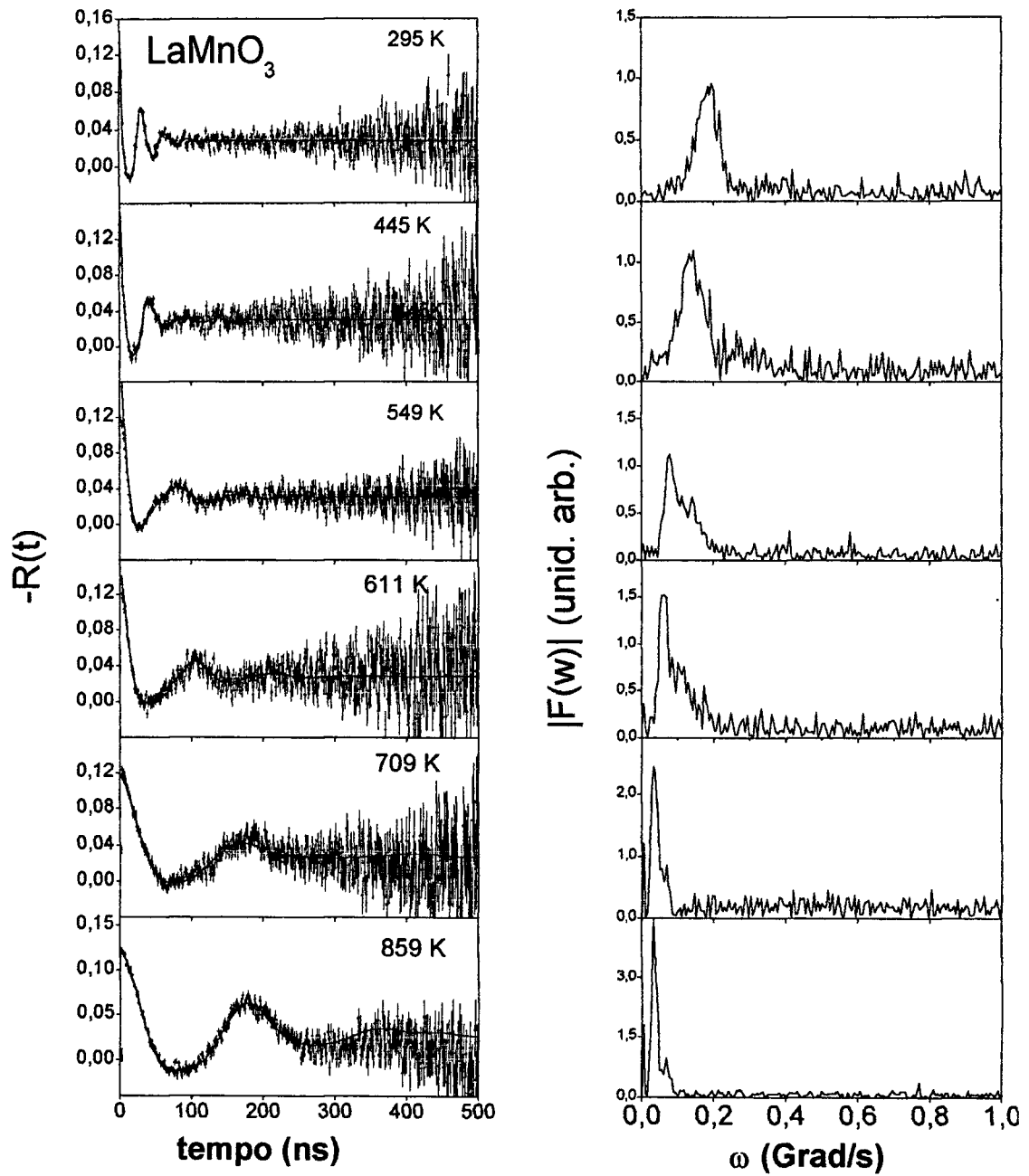


Figura 4.12: Funções de perturbação e transformadas de Fourier para o sistema LaMnO_3 com a ponta de prova ^{111}Cd .

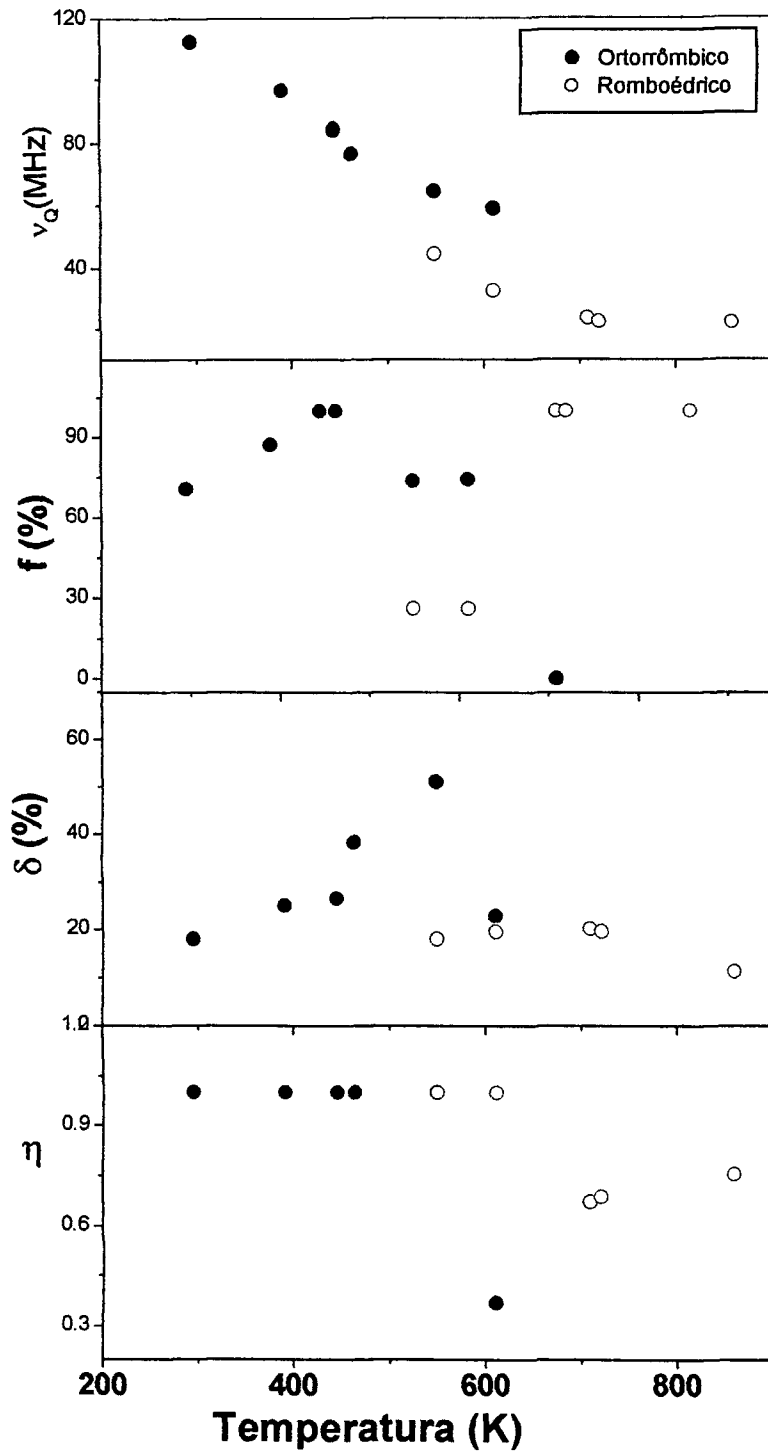


Figura 4.13: Parâmetros hiperfinos das IQE principais nas fases ortorrômbica e romboédrica no LaMnO_3 com a sonda ^{111}Cd acima de T_N .

4.2.1.2 PONTA DE PROVA $^{181}\text{Hf} \rightarrow ^{181}\text{Ta}$

Prosseguimos a apresentação dos resultados das medidas de CAP realizadas nos sistemas perovskitas, desta vez os obtidos com a sonda ^{181}Ta . Ainda mantivemos as medidas acima da região de ordenamento magnético, nos sistemas que apresentam tal ordenamento, para que pudéssemos avaliar inicialmente os resultados das IQE antes de iniciarmos o estudo das Interações Combinadas.

4.2.1.2a Sistemas LaFeO_3

As medidas realizadas neste sistema com a sonda ^{181}Ta geraram os Espectros de Perturbação (EP) e respectivas Transformadas de Fourier (TF) em diferentes temperaturas que fazem parte da figura 4.14. Realizamos uma análise dos dados com um modelo de IQE unicamente com um sítio. Os valores dos parâmetros resultantes deste ajuste, a 749 K, são mostrados na tabela 4.10. Comparando os dados àqueles que foram obtidos com a sonda ^{111}Cd a 750 K neste mesmo sistema, o valor de ν_Q foi aproximadamente seis vezes maior que o valor da frequência quadrupolar elétrica obtida com a outra sonda [$\nu_{Fe}^{Cd} = 24,9(3)$ MHz] no sítio B e tem, praticamente, o mesmo valor que aquele com a sonda localizada no sítio A [$\nu_{La}^{Cd} = 138,5(7)$ MHz]. Teoricamente, esperaríamos, a grosso modo, uma razão entre as frequências das sondas localizadas num mesmo sítio de cerca de $\nu_Q^{Ta} / \nu_Q^{Cd} \sim 7$ (#), que se aproxima melhor daquela razão com as sondas localizadas no sítio B. Além disso, o valor do parâmetro de assimetria assemelha-se muito ao valor do obtido com a sonda ^{111}Cd neste mesmo sítio [$\eta_{Fe}^{Cd} = 0,89(1)$]. Usamos esta análise comparativa para indicar a localização da sonda ^{181}Ta substitucionalmente no sítio do metal de transição, ou seja, no sítio B.

(#) Se considerarmos que a parte do GCE no núcleo ($V_{ZZ}^{Nuc} = V_{ZZ}^{Ion} + V_{ZZ}^{Ext}$, conforme discussão no item 5.1.2) oriunda do meio externo ao sítio considerado (V_{ZZ}^{Ext}) tem valor aproximadamente igual para ambas as sondas, podemos relacionar as frequências efetivas de cada uma usando as relações $\nu_Q = \frac{eQV_{ZZ}^{Nuc}}{h}$ e

$$V_{ZZ}^{Ion} = (1 - \gamma_\infty) \cdot V_{ZZ}^{Ext} \text{ através de } (V_{ZZ}^{Ext})_{Ta} \approx (V_{ZZ}^{Ext})_{Cd}. \text{ Desta forma, obtemos: } \frac{\nu_Q^{Ta}}{\nu_Q^{Cd}} \approx \frac{Q_{Ta}(1 - \gamma_\infty^{Ta})}{Q_{Cd}(1 - \gamma_\infty^{Cd})} \approx 7.$$

Tabela 4.10: Valores obtidos no ajuste das medidas no sistema LaFeO_3 com a sonda ^{181}Ta a 749 K.

Frequência	ν_Q (MHz)	η	δ (%)	Fração (%)
1	138,7(3)	0,974(8)	6	100

Apresentamos na figura 4.15 o resultado dos ajustes para várias temperaturas de medidas na região acima da temperatura de ordenamento magnético do sistema. Na tabela 4.11 é mostrado o resultado do ajuste feito a partir de um modelo de dois sítios na temperatura de 1241 K.

Tabela 4.11: Valores obtidos no ajuste das medidas no sistema LaFeO_3 com a sonda ^{181}Ta a 1241 K.

Frequência	ν_Q (MHz)	η	δ (%)	Fração (%)
1	108,6(3)	1	0	84
2	140,3(7)	0,117(5)	7	16

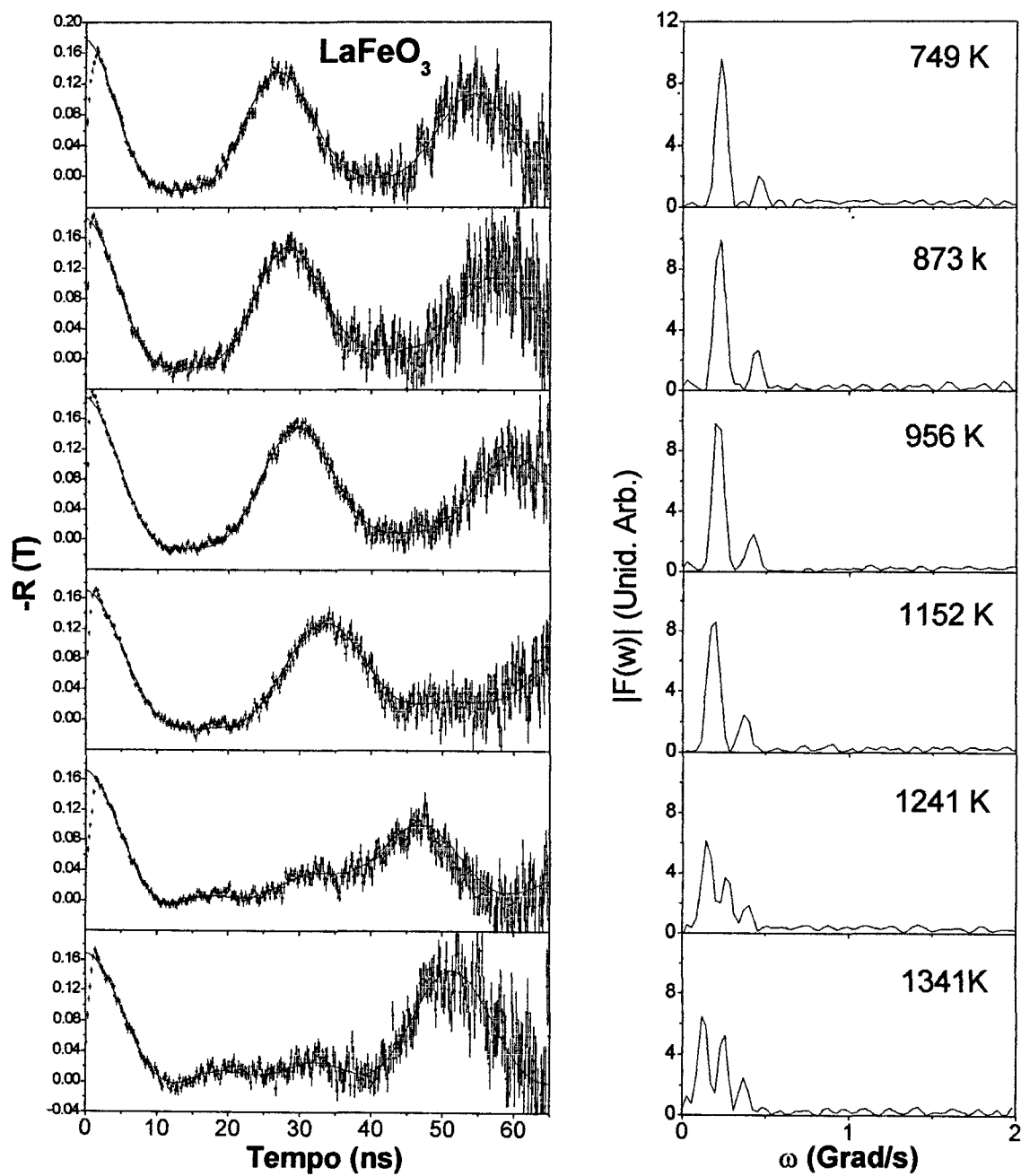


Figura 4.14: Funções de perturbação e transformadas de Fourier para o sistema LaFeO_3 com a ponta de prova ^{181}Ta .

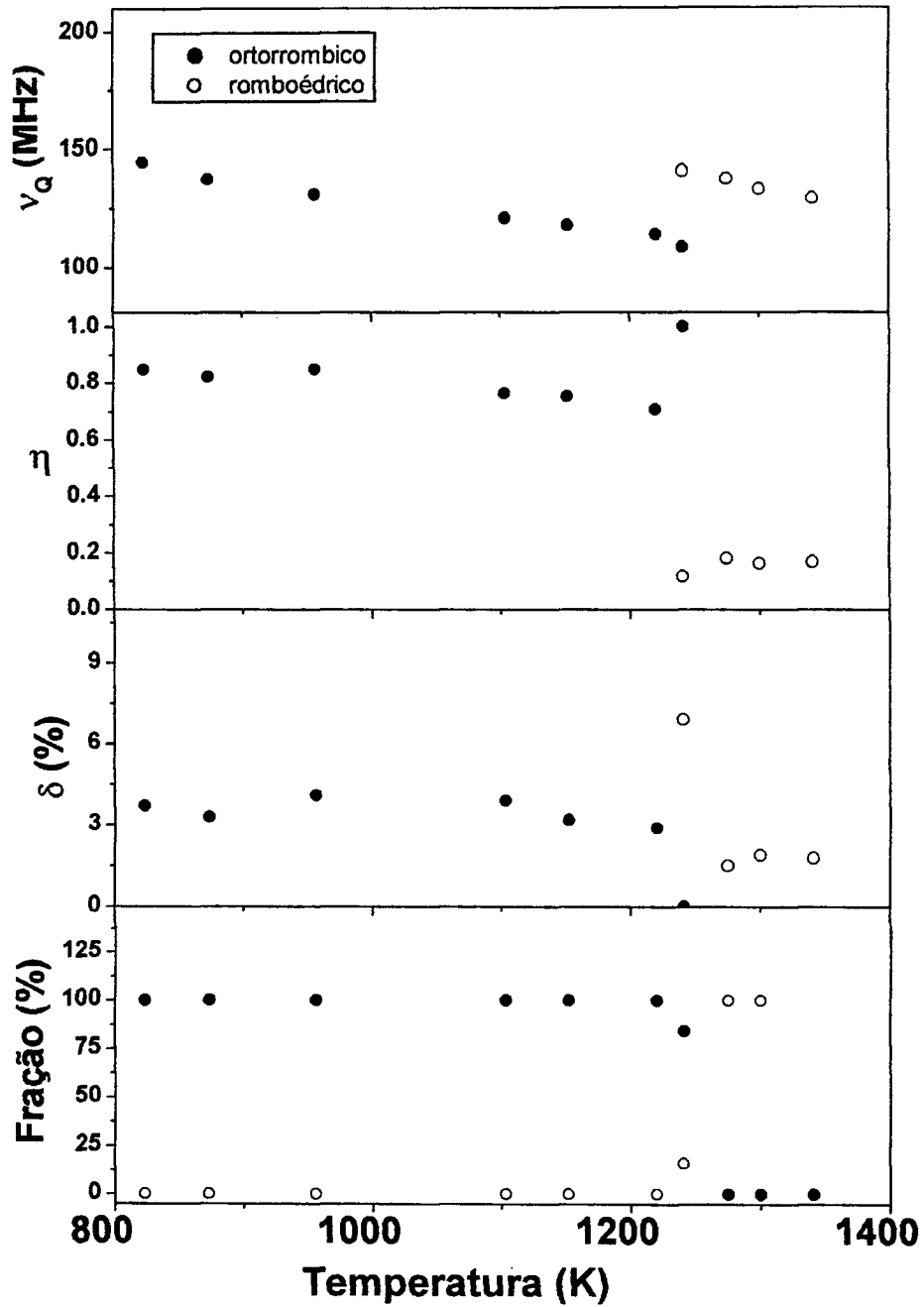


Figura 4.15: Parâmetros hiperfinos no sistema LaFeO_3 com a sonda ^{181}Ta acima da temperatura de ordenamento magnético.

4.2.1.2b Sistemas LaCrO_3

As medidas feitas neste sistema com a sonda ^{181}Ta resultaram em Espectros de Perturbação (EP) e respectivas Transformadas de Fourier (TF) em diferentes temperaturas que fazem parte da figura 4.16. Realizamos uma análise dos dados com um modelo de IQE que continha três sítios, sendo um deles o principal. Os valores obtidos para esta frequência a 295 K são mostrados na tabela 4.12.

Para a identificação da localização da sonda neste sistema, fizemos uma comparação dos valores de ν_Q similar àquela realizada no sistema LaFeO_3 anteriormente, em que comparamos o valor atual da frequência com as obtidas através da sonda ^{111}Cd no mesmo sistema. Com aquelas sondas, os valores obtidos foram $\nu_{Cr}^{Cd} = 29,8(2)$ MHz no sítio B e $\nu_{La}^{Cd} = 140(1)$ MHz no A. Verificamos facilmente que o valor atual é cerca de 8,5 vezes maior que o valor da frequência com a sonda ^{111}Cd no sítio B e praticamente de mesma ordem que a frequência com esta sonda no outro sítio. Desta forma, pelos mesmos argumentos que usamos na seção anterior, associamos a presença do núcleo radioativa ^{181}Ta ao sítio do metal de transição, ou seja, ao sítio B. O comportamento dos parâmetros hiperfinos desta interação acima da temperatura de Néel pode ser visto na figura 4.17, sendo que na tabela 4.13 mostramos o resultado do ajuste a 659 K usando um modelo de dois sítios, dentro da fase romboédrica.

Tabela 4.12: Valores obtidos no ajuste das medidas no sistema LaCrO_3 com a sonda ^{181}Ta a 295 K.

Frequência	ν_Q (MHz)	η	δ (%)	Fração (%)
1	255(4)	0	11	76

Tabela 4.13: Valores obtidos no ajuste das medidas no sistema LaCrO_3 com a sonda ^{181}Ta a 659 K.

Frequência	ν_Q (MHz)	η	δ (%)	Fração (%)
1	677(8)	0,051	19	66

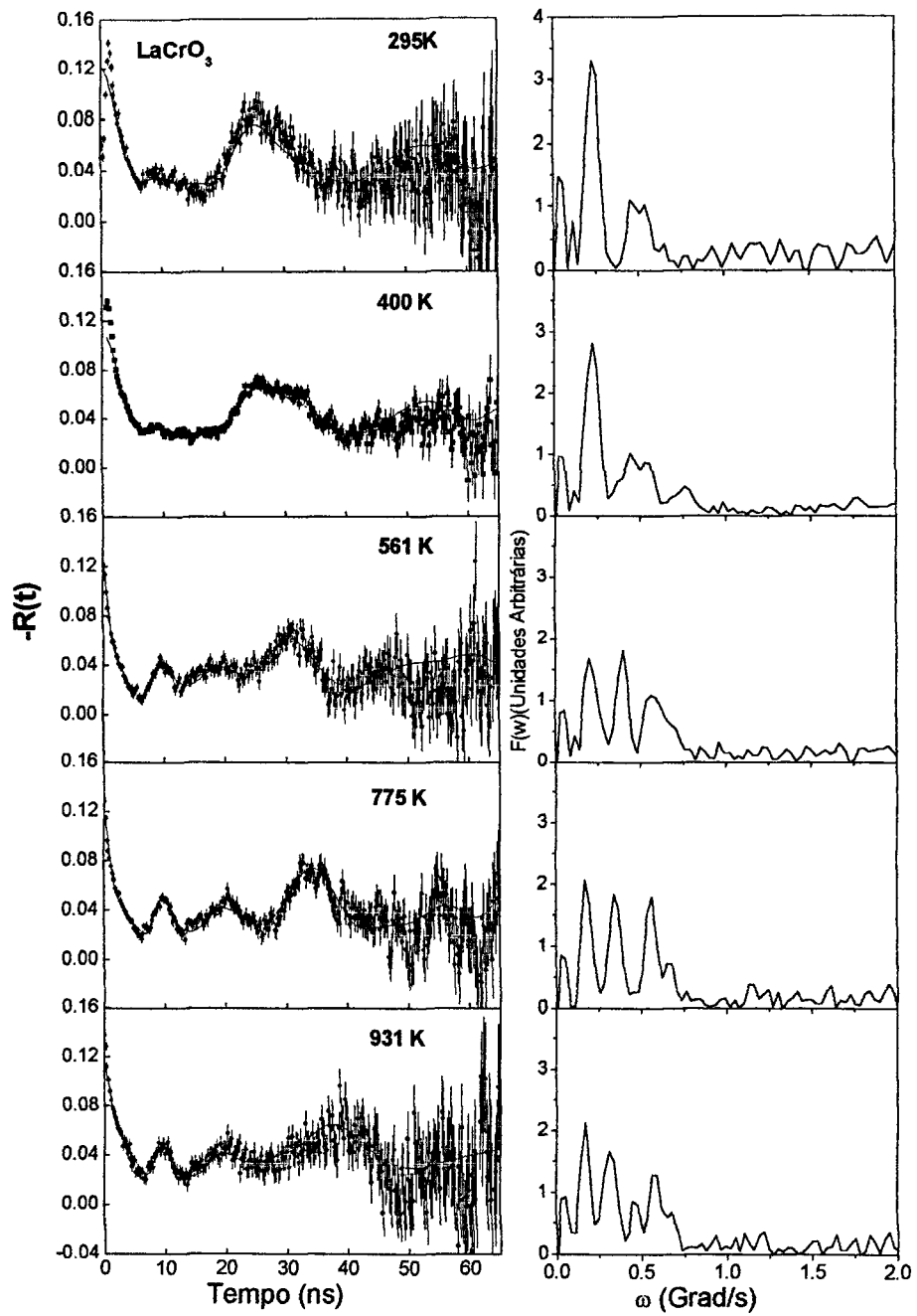


Figura 4.16: Funções de perturbação e transformadas de Fourier para o sistema LaCrO_3 com a ponta de prova ^{181}Ta .

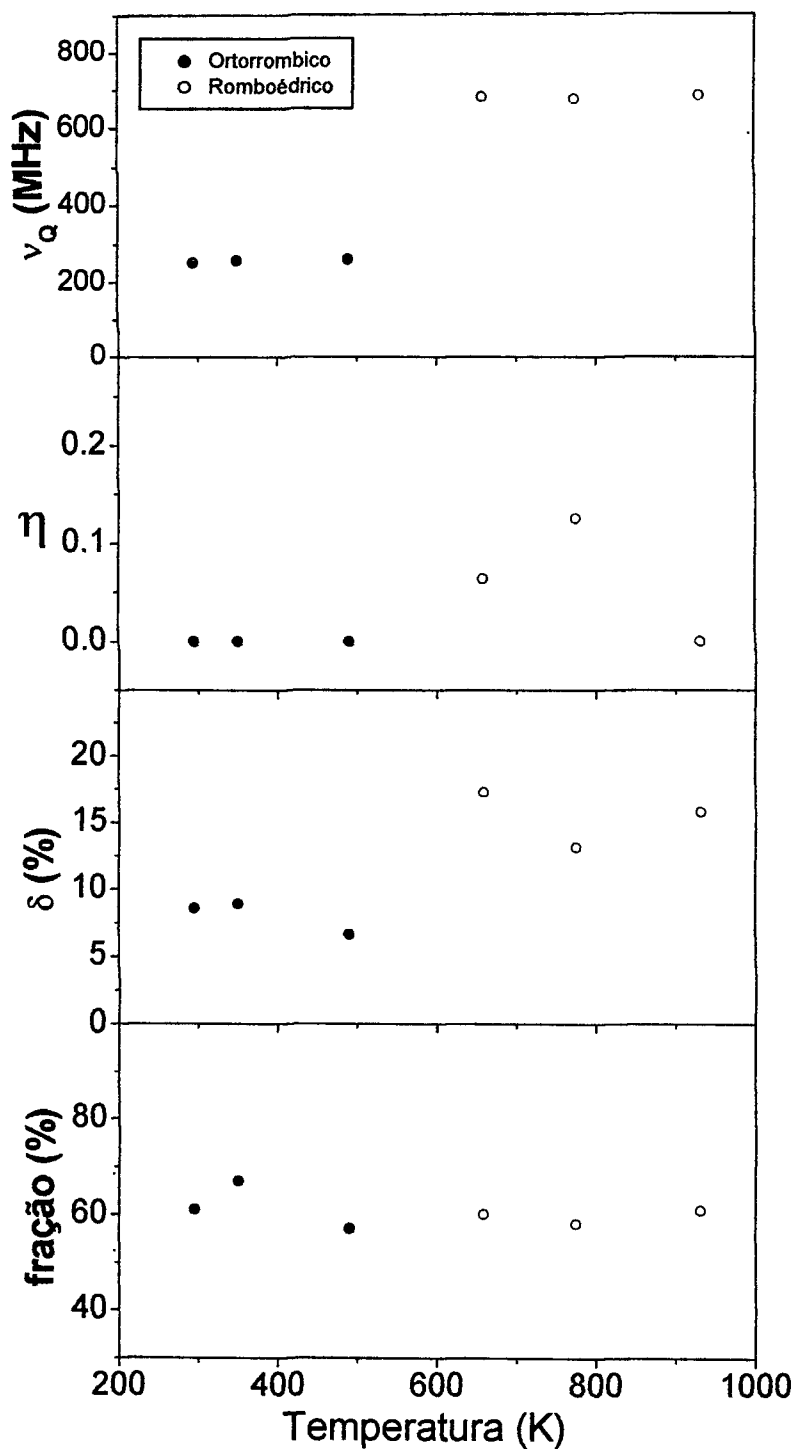


Figura 4.17: Parâmetros hiperfinos da frequência principal no LaCrO_3 (^{181}Ta) acima da temperatura de ordenamento antiferromagnético.

4.2.1.2c Sistemas LaCoO_3

Os EP deste sistema para diversas temperaturas são mostrados na figura 4.18, assim como as respectivas TF. As medidas foram ajustadas com um modelo de IQE com um sítio principal na região de temperatura acima de 400 K. Na temperatura de 435 K os valores obtidos são mostrados na tabela 4.14.

Para a localização da sonda neste sistema, novamente usamos uma argumentação semelhante àquela nas medidas do sistema LaFeO_3 com esta mesma sonda. Ou seja, adotamos o sítio B como sendo a localização da sonda no LaCoO_3 , devido ao valor aqui encontrado ser cerca de sete vezes maior em relação àquele com o núcleo radioativo ^{111}Cd . Na figura 4.19 mostramos o comportamento dos parâmetros hiperfinos vinculados a esta interação. No entanto, da mesma maneira como ocorreu com as medidas com a sonda ^{111}Cd abaixo de cerca de 350 K, surgiu uma segunda frequência abaixo desta temperatura. Assim, passamos a adotar um modelo de dois sítios para o ajuste dos dados na região abaixo daquela temperatura. Mostramos na tabela 4.15 os valores obtidos no ajuste dos dados na temperatura de 370 K.

Tabela 4.14: Valores obtidos no ajuste das medidas no sistema LaCoO_3 com a sonda ^{181}Ta na temperatura de 435 K.

Frequência	ν_Q (MHz)	η	δ (%)	Fração (%)
1	183(3)	0,25(2)	6	95

Tabela 4.15: Valores obtidos no ajuste das medidas no sistema LaCoO_3 com a sonda ^{181}Ta na temperatura de 370 K.

Frequência	ν_Q (MHz)	η	δ (%)	Fração (%)
1	188(5)	0,276(4)	7	95
2	307(8)	0,557(5)	8	5

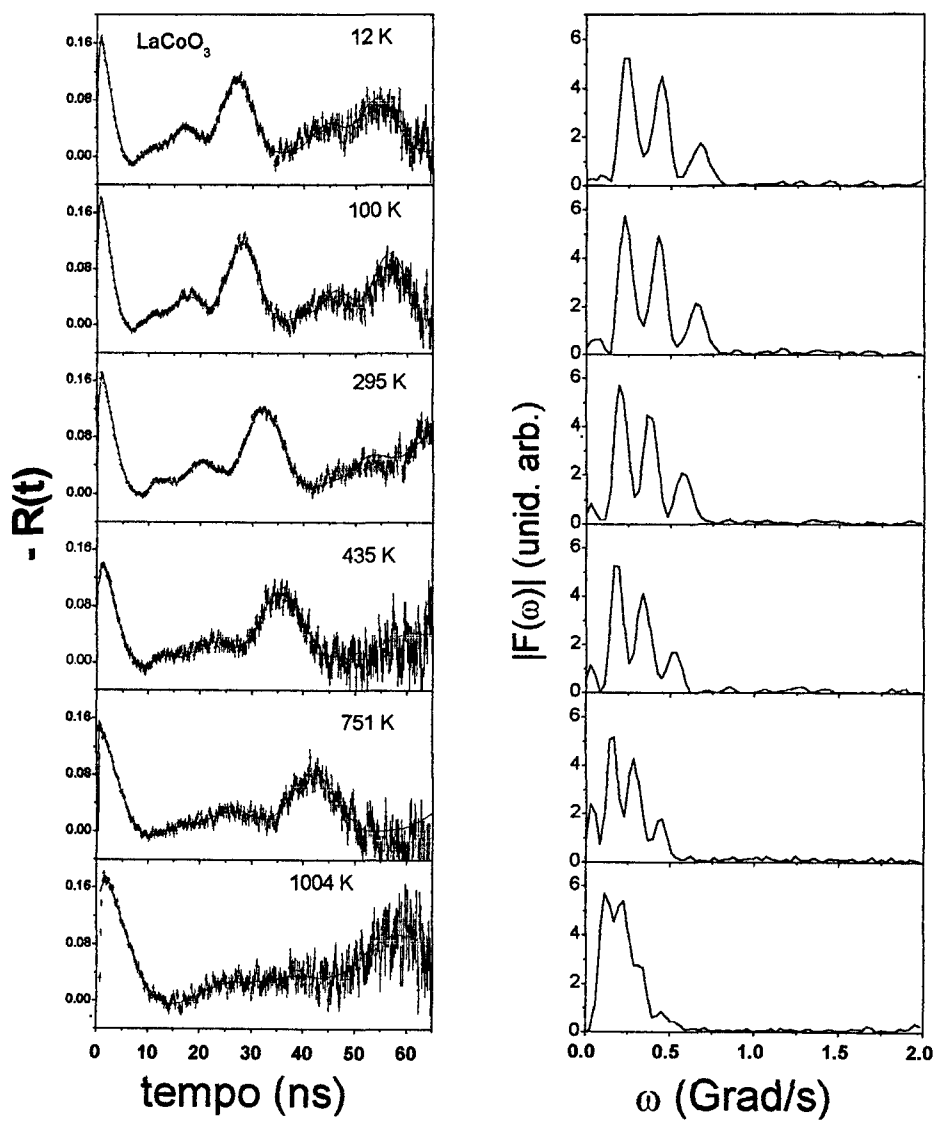


Figura 4.18: Funções de perturbação e transformadas de Fourier para o sistema LaCoO_3 com a ponta de prova ^{181}Ta .

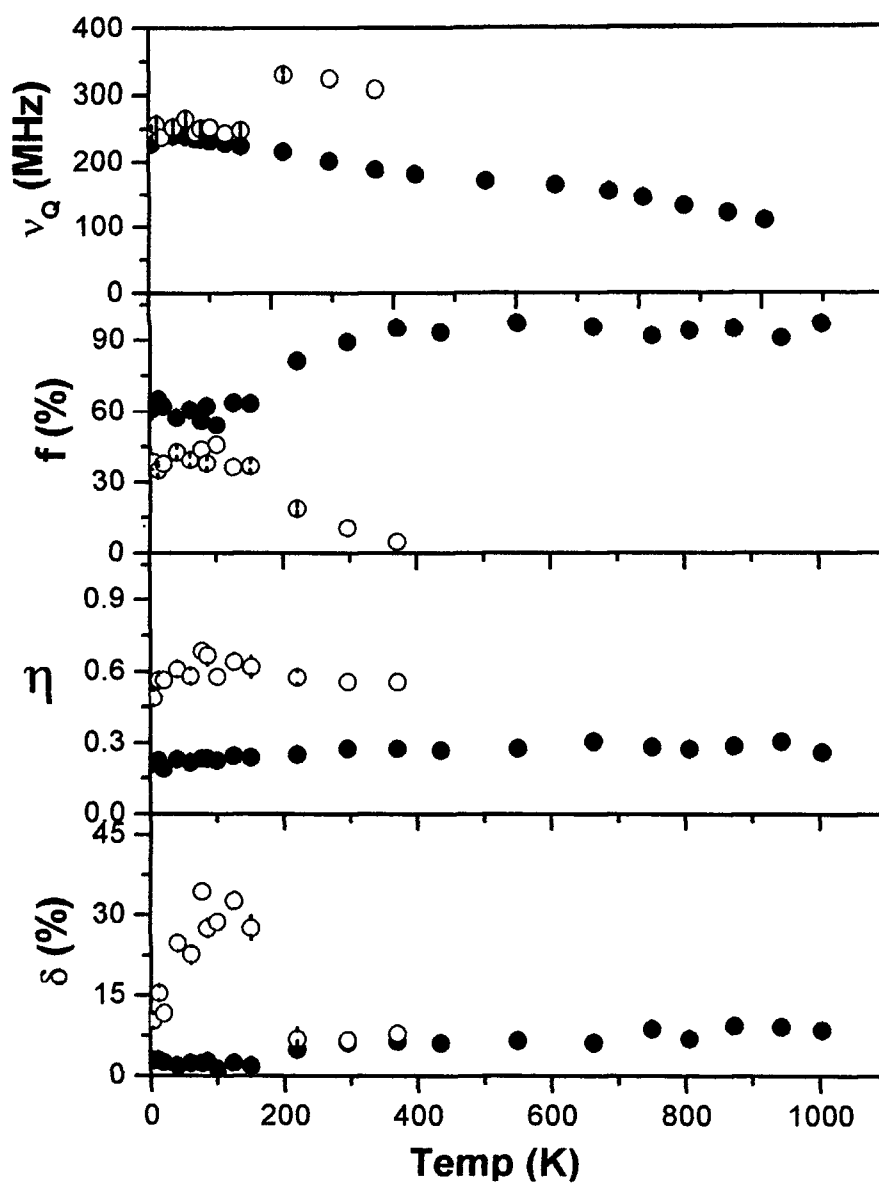


Figura 4.19: Parâmetros hiperfinos no sistema LaCoO_3 com a sonda ^{181}Ta acima da temperatura de ordenamento magnético.

4.2.1.2d) Sistemas LaMnO_3

Apresentamos na figura 4.20 os EP e TF das medidas realizadas acima de T_N . Para o ajuste dos dados obtidos usamos um modelo de IQE com dois sítios, com uma das freqüências tendo fração muito maior que a outra. O ajuste realizado à temperatura ambiente é mostrado na tabela 4.16.

Para a localização da sonda, comparamos inicialmente nossos resultados com as medidas de Interação Hiperfina Magnética e Elétrica de Catchen *et al.*⁽⁵¹⁾, que utilizaram núcleos radioativos de ^{181}Ta para medidas de CAP. Naquele trabalho, os valores dos parâmetros hiperfinos encontrados foram: $\omega_Q = 158,5(5)$ Mrad/s (equivalente a $\nu_Q = 1009(4)$ MHz) e $\eta = 0,83(1)$, valores estes muito semelhantes, dentro dos erros de medidas, aos resultados da freqüência 1. Os autores associaram esta interação à ocupação da sonda do sítio B, usando uma argumentação geométrica que leva em consideração os ângulos Mn – O – Mn (próximo a 180°) e La – O – La (próximo a 90°). Nos primeiros, deve ocorrer uma maior transferência de densidade de *spin* de um sítio do cátion para o ânion, conforme medidas realizadas anteriormente por eles no sistema LaFeO_3 ⁽¹⁷⁾. No entanto, analisando os resultados com a sonda ^{140}Ce na região abaixo da temperatura de ordenamento magnético neste mesmo sistema (que serão apresentados no item 4.2.2.3d), nossa conclusão opõe-se à daqueles autores, pois associamos a presença da sonda na realidade no sítio A. O comportamento dos parâmetros hiperfinos é mostrado na figura 4.21. Para caracterizar a transição de estrutura que ocorre nesta região, fizemos um ajuste por um modelo de dois sítios, cujos resultados são apresentados na tabela 4.17.

Tabela 4.16: Valores obtidos no ajuste das medidas no sistema LaMnO_3 com a sonda ^{181}Ta na temperatura ambiente.

Freqüência	ν_Q (MHz)	η	δ (%)	Fração (%)
1	1003(3)	0,82(1)	6	85
2	921(1)	1	2	15

Tabela 4.17: Valores obtidos no ajuste das medidas no sistema LaMnO_3 com a sonda ^{181}Ta em 720 K.

Freqüência	ν_Q (MHz)	η	δ (%)	Fração (%)
1	486(1)	0,837(9)	13	79
2	209,4(6)	1	16	21

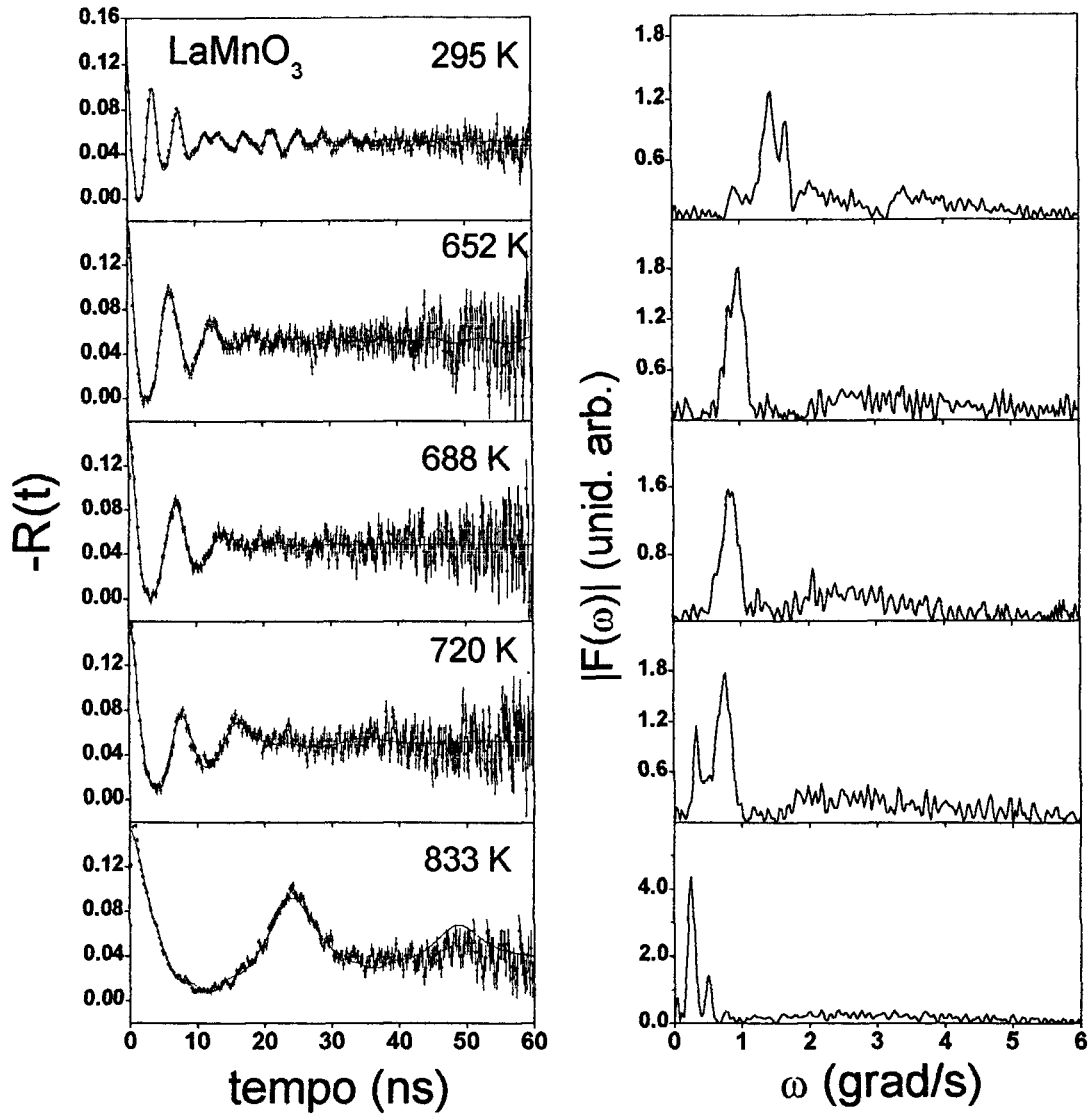


Figura 4.20: Funções de perturbação e transformadas de Fourier para o sistema LaMnO_3 com a ponta de prova ^{181}Ta .

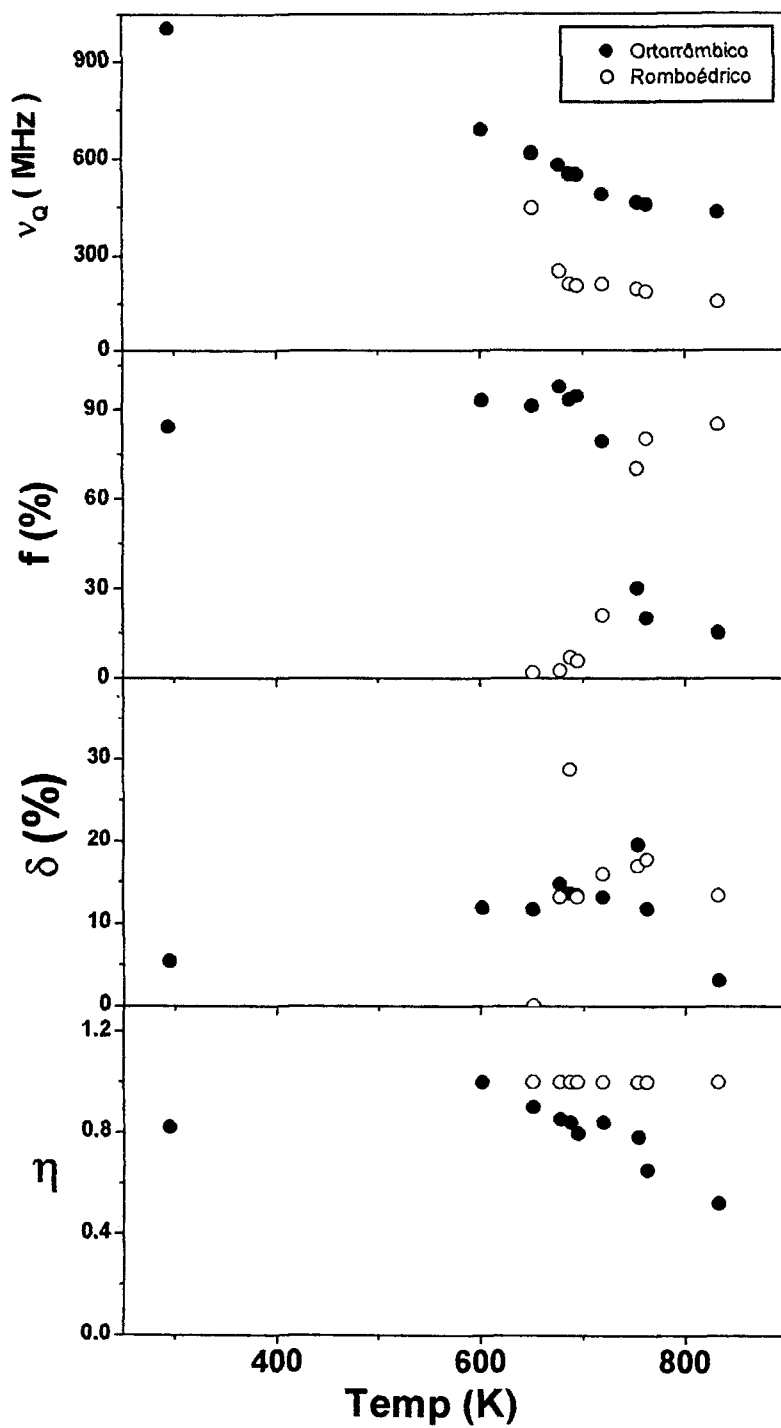


Figura 4.21: Parâmetros hiperfinos no sistema LaMnO_3 com a sonda ^{181}Ta acima da temperatura de ordenamento magnético.

4.2.2 MEDIDAS DE INTERAÇÕES ELÉTRICO-MAGNÉTICAS COMBINADAS E INTERAÇÕES MAGNÉTICAS.

Numa segunda etapa do trabalho, realizamos medidas na região abaixo da temperatura de ordenamento magnético naqueles sistemas que apresentam este tipo de ordenamento. A seguir são apresentados os resultados para as três sondas radioativas utilizadas.

4.2.2.1 PONTA DE PROVA $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$

4.2.2.1a Sistema LaFeO_3

Medidas de Interação Combinada com a sonda ^{111}Cd no sistema LaFeO_3 abaixo de $T_N \sim 743$ K são mostradas na figura 4.22 através dos EP e suas TF. As medidas nesta região nos mostraram, a despeito do desafio que é o ajuste de tais medidas, interações elétrico-magnéticas combinadas bem definidas, o que permitiu o ajuste dos Campos Hiperfinos Magnéticos (CHM) usando um modelo de Interação Elétrico-magnética Combinada com dois sítios de ocupação (isto ocorreu por que os valores das frequências elétrica e magnética são bem diferentes). Na temperatura ambiente, os resultados do ajuste são mostrados na tabela 4.18.

Os valores das frequências de IQE obtidos, por comparação àqueles acima de T_N , deixaram claro que a frequência 1 se refere à localização da sonda radioativa no sítio B, enquanto a segunda se refere à ocupação da sonda radioativa do outro sítio. As frequências de Larmor obtidas nos levaram aos seguintes valores de CHM (conforme equação 2.18): $B_1 = 16,2(2)$ T e $B_2 = 0,40(5)$ T para os sítios B e A, respectivamente. O comportamento do CHM no sítio B em função da temperatura na região antiferromagnética é apresentado na figura 4.23.

Tabela 4.18: Valores obtidos no ajuste das medidas no sistema LaFeO_3 com a sonda ^{111}Cd na temperatura ambiente.

Freq.	ν_Q (MHz)	ω_L (Mrad/s)	η	Ângulo ($^\circ$)	δ (%)	Fr.(%)
1	21,5(3)	233(1)	1	54(2)	10	37
2	154,8(7)	5,9(4)	0,44(1)	68(3)	2	63

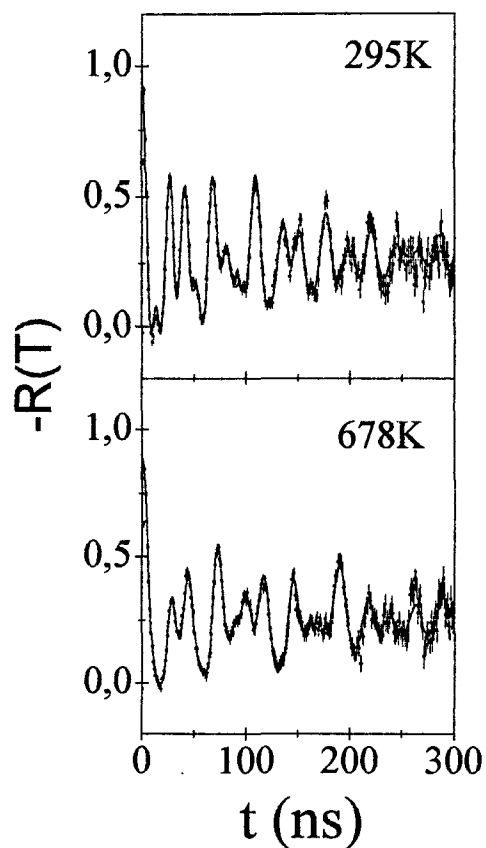


Figura 4.22: Espectros de Perturbação obtidos na região de ordenamento magnético com a sonda ^{111}Cd do sistema LaFeO_3 .

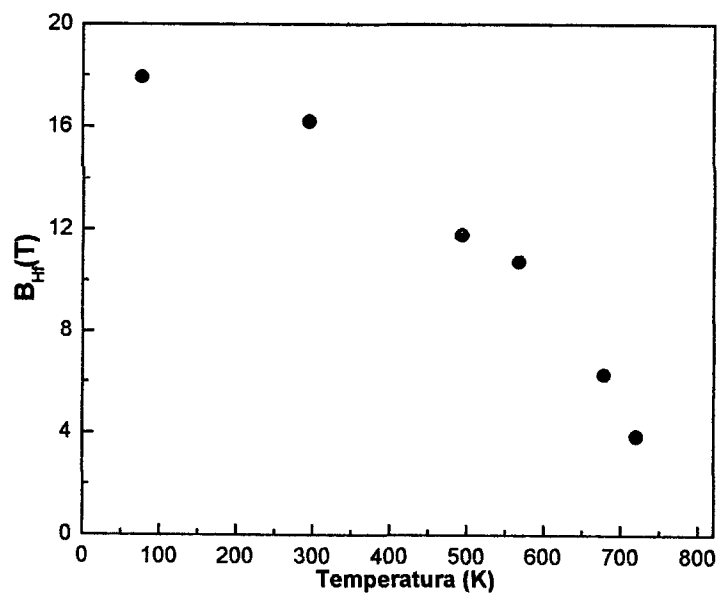


Figura 4.23: Campo Hiperfino Magnético no sistema LaFeO_3 com a sonda ^{111}Cd localizada no sítio B, abaixo de $T_N \sim 740$ K.

4.2.2.1b Sistema LaCrO₃

Ao contrário das medidas de Interação Elétrica-magnética Combinada no sistema LaFeO₃, que permitiram um ajuste mais preciso dos parâmetros hiperfinos, não conseguimos obter bons resultados no sistema LaCrO₃ devido a uma forte atenuação ocorrida nos espectros na região de temperatura entre 220 K e 15 K, conforme podemos ver nos Espectros de Perturbação da figura 4.24. Tal fenômeno pode ser atribuído ao efeito conhecido por “*after-effect*”, que é um rearranjo dos elétrons nos orbitais do íon ¹¹¹In radioativo. Porém, fizemos uma estimativa dos parâmetros magnéticos mantendo, no ajuste dos dados, valores constantes para as frequências quadrupolares extrapoladas dos resultados logo acima da região de ordenamento magnético (figura 4.9). Desta forma, fizemos uma análise dos dados nas temperaturas de 220K e 275 K no sítio B, obtendo uma estimativa de ~17 Mrad/s e ~10 Mrad/s, respectivamente. Estes valores permitem calcular os valores dos CHM de ~1,1 T e ~0,7 T.

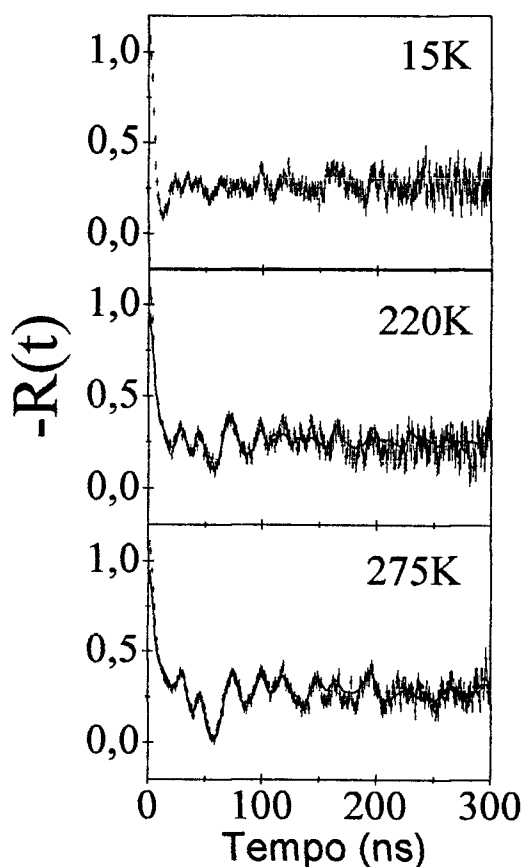


Figura 4.24: Espectros de Perturbação obtidos na região de ordenamento antiferromagnético do sistema LaCrO₃ com a sonda ¹¹¹Cd.

4.2.2.1c Sistema LaMnO₃

Os ajustes nestas medidas de interação combinada com a sonda ¹¹¹Cd, abaixo de T_N = 140 K, não forneceram bons resultados que permitissem obter conclusões mais confiáveis. Devido à complexidade no ajuste deste tipo de interação o ajuste aos dados experimentais nem sempre é possível. Além do mais, a estatística das medidas efetuadas na amostra eram baixas, o que dificultou mais ainda o ajuste. Portanto, não incluímos estas medidas neste trabalho.

4.2.2.2 PONTA DE PROVA ¹⁸¹Hf → ¹⁸¹Ta

4.2.2.2a Sistema LaFeO₃

No ajuste dos dados deste sistema, usamos um modelo de Interação eletromagnética Combinada de apenas um sítio, ao contrário do que ocorreu no ajuste deste sistema com as medidas das sondas ¹¹¹Cd. Introduzindo no ajuste inicial alguns valores dos parâmetros hiperfinos encontrados acima de T_N (figura 4.15), obtivemos para a temperatura ambiente resultados mostrados na tabela 4.19.

O valor da frequência de Larmor resulta num Campo Hiperfino Magnético (CHM) de B = 16,1(2) T. Na figura 4.25 mostramos o comportamento do campo obtido em função da temperatura ao longo da região antiferromagnética.

Tabela 4.19: Valores obtidos no ajuste das medidas no sistema LaFeO₃ com a sonda ¹⁸¹Ta na temperatura ambiente.

Freq.	ν_Q (MHz)	ω_L (Mrad/s)	η	Âng. (°)	δ (%)	Fr. (%)
1	166(1)	1001(2)	0,72(2)	27	2	100

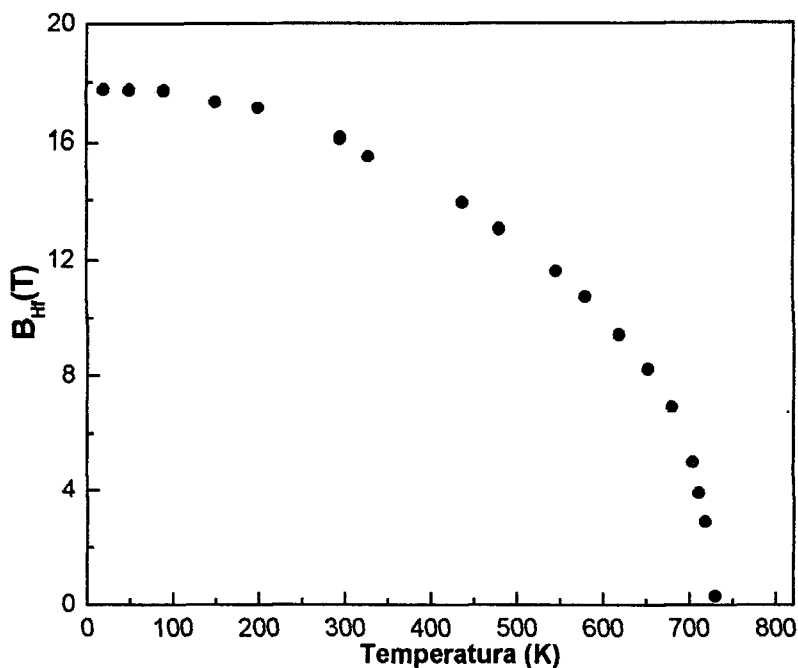


Figura 4.25: Campo Hiperfino Magnético no sistema LaFeO_3 com a sonda ^{181}Ta localizada no sítio B, abaixo de $T_N \sim 740$ K.

4.2.2.2b Sistema LaCrO_3

Medidas de Interação Combinada com a sonda ^{181}Ta nestes sistemas foram realizadas abaixo de $T_N \sim 280$ K. Como ocorreu com as medidas com a sonda ^{111}Cd , também tivemos dificuldades no ajuste dos dados com a sonda atual. No entanto, conseguimos realizar alguns ajustes nestas temperaturas que forneceram valores aproximados dos parâmetros magnéticos nas temperaturas indicadas. Através de um modelo de interação combinada de dois sítios, obtivemos os parâmetros obtidos a 15 K conforme mostra a tabela 4.20. O valor da primeira frequência magnética corresponde a um valor de CHM de $B = 3,5(4)$ T, da mesma ordem daquele obtido neste mesmo sistema com a sonda ^{111}Cd no sítio do metal de transição. Desta forma, associamos a primeira frequência à localização da atual sonda no sítio B.

Tabela 4.20: Valores obtidos no ajuste das medidas no sistema LaCrO_3 com a sonda ^{181}Ta em 15 K.

Freq.	ν_Q (MHz)	ω_L (Mrad/s)	η	Âng. ($^\circ$)	δ (%)	Fração (%)
1	177(3)	220(4)	0	31	5	55
2	304(6)	53,5(5)	0	78	5	45

4.2.2.2c Sistema LaMnO_3

Realizamos igualmente algumas medidas de Interação Combinada com a sonda ^{181}Ta no LaMnO_3 abaixo de $T_N \sim 140$ K. Usamos um modelo de dois sítios de interação combinada na temperatura de 20 K e os dados são mostrados na tabela 4.21.

Podemos notar que o valor de ν_Q da primeira frequência se aproxima daquele valor encontrado para a frequência principal para as regiões acima de T_N com a mesma sonda. Além do mais, o valor $\omega_L = 171(5)$ Mrad/s corresponde a um CHM de $B = 2,7(5)$ T, equivalente àquele encontrado neste mesmo sistema com a sonda ^{140}Ce no sítio A (ver item 4.2.2.3d deste capítulo). Conforme discussão realizada naquele item, associamos a frequência 1 da tabela acima à localização do ^{181}Ta no sítio A.

Tabela 4.21: Valores obtidos no ajuste das medidas no sistema LaMnO_3 com a sonda ^{181}Ta em 20 K.

Freq.	ν_Q (MHz)	ω_L (Mrad/s)	η	Âng. ($^\circ$)	δ (%)	Fração (%)
1	877(7)	171(5)	1	90	2	40
2	574(5)	60(3)	0,838	72	3	60

4.2.2.3 PONTA DE PROVA $^{140}\text{La} \rightarrow ^{140}\text{Ce}$

Como mencionamos nos capítulos anteriores, as medidas com a sonda radioativa ^{140}Ce foram conduzidas após a irradiação do núcleo ^{139}La presente nas amostras prontas com o fluxo de nêutrons do reator do IPEN. Desta forma, o problema da localização da sonda deixa de existir, pois lidamos com um elemento presente num sítio bem determinado na rede cristalina. Como o momento quadrupolar do ^{140}Ce é baixo, isto permite realizar medidas basicamente relativas às Interações Hiperfinas Magnéticas no sítio A. A seguir, são apresentados os resultados obtidos em cada sistema.

4.2.2.3a Sistema LaFeO_3

O resultado das medidas que realizamos no sítio A neste sistema abaixo de T_N é mostrado na figura 4.26. Qualquer tentativa, no entanto, de ajuste deste resultado fica extremamente prejudicada tendo em vista que o baixo valor da frequência da interação resultante no sítio implica num período de oscilação muito mais amplo que a abertura da janela de tempo utilizada (referente à meia-vida do estado intermediário de 3,5 ns). Assim,

o que nos restou foi fazer uma estimativa através de uma simulação por computador que nos desse um limite máximo para a frequência de Larmor. O valor obtido foi $\omega_L \sim 20$ Mrad/s, que resultou num Campo Hiperfino Magnético (CHM) de $B \sim 0,4$ T.

4.2.2.3b Sistema LaCrO_3

Para este sistema, o resultado da medida do CHM é apresentado na figura 4.27. De maneira semelhante ao que ocorreu no sistema LaFeO_3 , fizemos uma simulação para obter um valor máximo para a frequência de Larmor, e chegamos a um de mesma ordem de grandeza que no caso anterior, ou seja, $\omega_L \sim 20$ Mrad/s, ou um CHM de $B \sim 0,4$ T.

4.2.2.3c Sistema LaCoO_3

O resultado da medida magnética neste sistema é mostrado na figura 4.28. Como era esperado, não foi detectada a presença de CHM com esta sonda no sítio A.

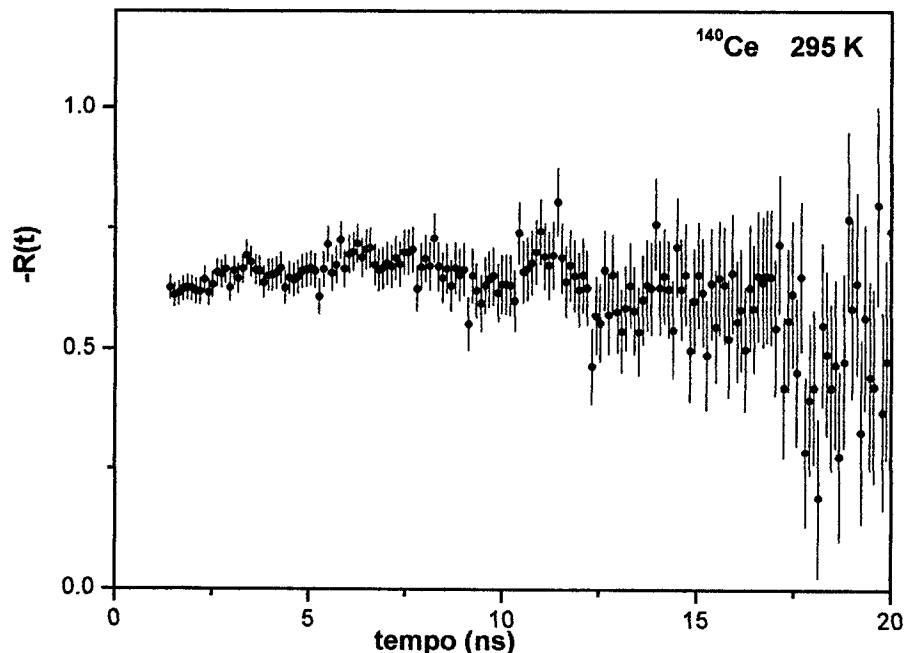


Figura 4.26: Espectro de Perturbação no sistema LaFeO_3 conseguido com a sonda ^{140}Ce , na temperatura ambiente, no sítio A.

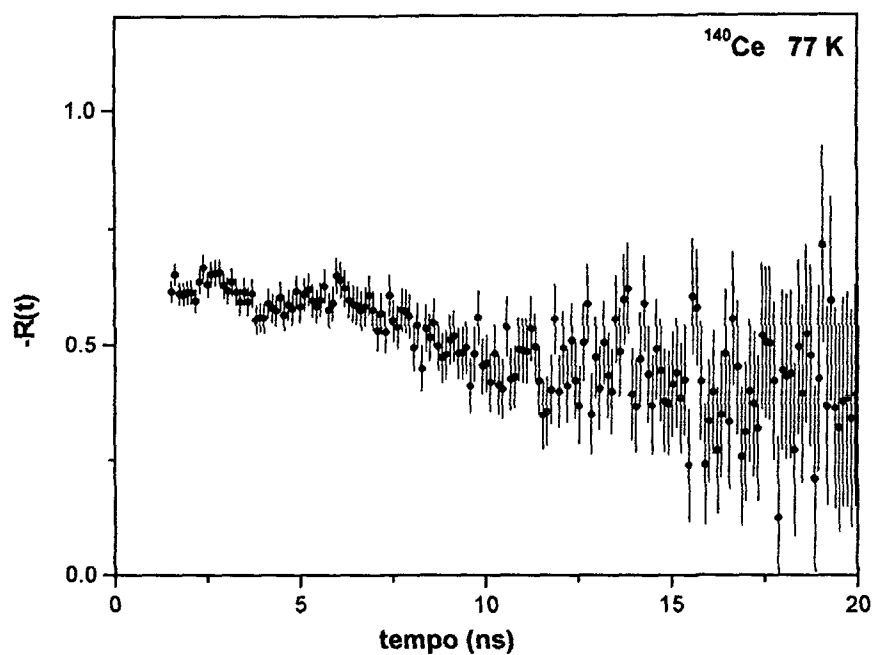


Figura 4.27: Espectro de Perturbação no sistema LaCrO_3 que obtivemos com a sonda ^{140}Ce no sítio A, na temperatura de 77 K.

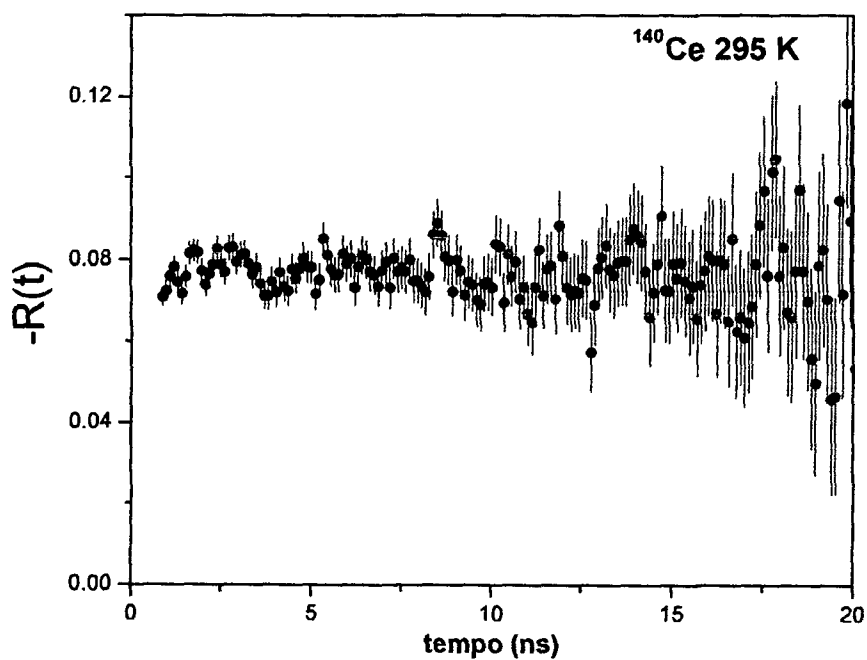


Figura 4.28: Espectro de Perturbação no sistema LaCoO_3 , obtido com a sonda ^{140}Ce no sítio A, na temperatura ambiente.

4.2.2.3d Sistema LaMnO_3

O ajuste das medidas neste sistema foi feito com um modelo de Interação Magnética de dois sítios. O resultado para a temperatura de 90 K é mostrado na tabela 4.22. No trabalho de Rasesa e Catchen⁽⁵²⁾, assim com no de Catchen *et al.*⁽⁵¹⁾, os autores associaram a presença do núcleo ^{181}Ta substitucionalmente no sítio B da rede cristalina. A argumentação utilizada fora baseada no fato de que a transferência de densidade de *spin* do sítio de um cátion para outro, através do orbital-p do oxigênio, era maximizado quando o ângulo da ligação cátion – oxigênio – cátion se aproximava de 180° , sendo que em estruturas perovskitas o ângulo MT – O – MT fica próximo deste valor. Rasesa e Catchen⁽⁵²⁾ observaram um CHM extrapolado a 0 K de 3,48T, associando-o então ao sítio B, mantendo o raciocínio descrito anteriormente. A possibilidade de a sonda estar localizada no sítio A foi descartada levando-se em conta que o ângulo La – O – La aproximava-se de 90° , o que implicaria num CMH muito baixo.

Em nosso trabalho, o valor da frequência de Larmor principal mostrado na tabela 4.22 implicou em um valor de CHM de $B = 4,2(1)$ T. Os valores, como dissemos, estavam indiscutivelmente vinculados ao sítio A da estrutura cristalina e eram da mesma ordem de grandeza obtido com o núcleo do ^{181}Ta supostamente localizado no outro sítio. No entanto, relembremos que os valores dos CHM no sítio A dos sistemas LaFeO_3 e LaCrO_3 com as sondas ^{140}Ce foram bem menores (da ordem de 0,3 a 0,4 T) em relação aos 2,5 T e 19,4 T obtidos com a sonda ^{111}Cd no sítio do Cr e Fe, respectivamente. Assim, seria razoável esperar que, para o núcleo ^{181}Ta no sítio B do LaMnO_3 , um CHM bem maior que aquele no sítio A fosse registrado. Evidências adicionais a favor desta hipótese foram obtidas por Allodi *et al.*⁽⁵³⁾ através de medidas NMR do campo local com a sonda ^{55}Mn nos sistemas $\text{LaMnO}_{3+\delta}$. O resultado obtido por eles (para $\delta = 0$) para o sítio B foi de ~ 25 T. Adotamos, então, a localização do núcleo ^{181}Ta no sistema LaMnO_3 como sendo a do sítio A, e não do sítio B, como suposto anteriormente em literatura. Uma discussão sobre o CHM encontrado no sítio A será realizada no item 5.2 do próximo capítulo.

Não conseguimos compreender a origem da segunda frequência magnética que surgiu em nossas medidas, associando-a aos sítios A em cuja vizinhança ocorreram defeitos estruturais ou mesmo vacâncias de cátions. Na figura 4.29 são apresentados os resultados para o CHM para a região de ordenamento magnético da primeira frequência.

Tabela 4.22: Valores obtidos no ajuste das medidas no sistema LaMnO_3 com a sonda ^{140}Ce a temperatura de 90 K.

Frequência	ω_L (Mrad/s)	δ (%)	Fração (%)
1	224(1)	30	81
2	554(6)	3	19

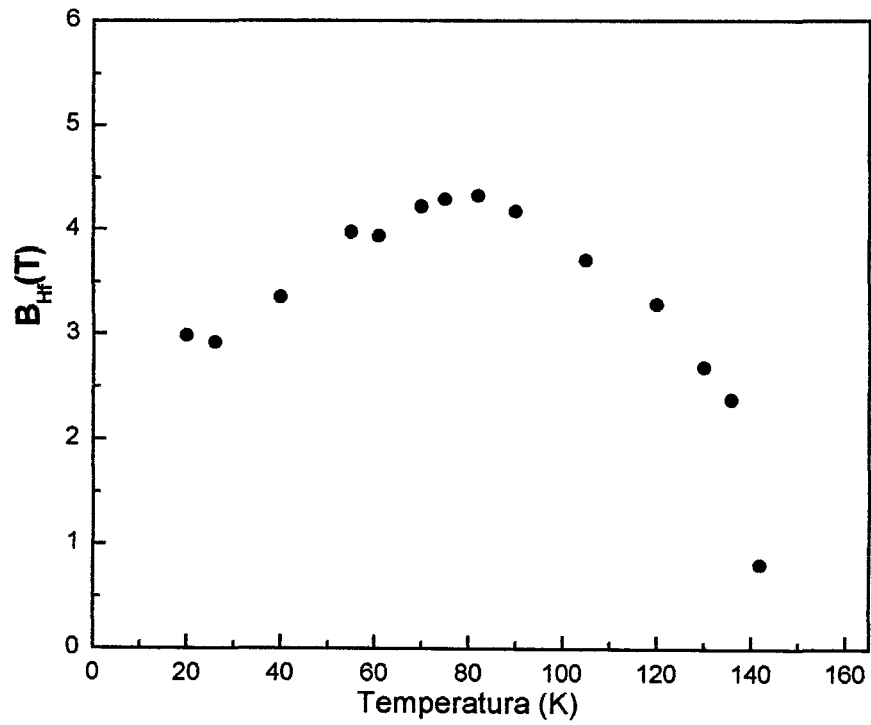


Figura 4.29: Campo Hiperfino Magnético no sistema LaMnO_3 com a sonda ^{140}Ce localizada no sítio A.

5. DISCUSSÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

No capítulo precedente apresentamos as medidas experimentais efetuadas nos sistemas perovskitas estudados neste trabalho com a técnica de CAP, argumentando principalmente sobre a localização das sondas radioativas $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$, $^{181}\text{Hf} \rightarrow ^{181}\text{Ta}$ e $^{140}\text{La} \rightarrow ^{140}\text{Ce}$. Antes, porém, de iniciarmos a discussão e análise daqueles resultados, mostramos na tabela 5.1 um resumo da localização por substituição dos dois primeiros núcleos radioativos em cada um dos sistemas perovskitas analisados, como consequência dos argumentos que usamos para identificar o local das sondas radioativas na rede cristalina. Lembramos que o terceiro núcleo, que foi obtido através da irradiação por nêutrons do La natural presente nas amostras, localizava-se, por conseguinte, no sítio A.

Tabela 5.1: Localização por substituição das sondas radioativas ^{111}Cd e ^{181}Ta nos sistemas perovskitas estudados neste trabalho de acordo com a discussão do capítulo 4.

SISTEMA	Núcleo radioativo ^{111}Cd	Núcleo radioativo ^{181}Ta
LaFeO₃	Sítios A e B	Sítio B
LaCrO₃	Sítios A e B	Sítio B
LaCoO₃	Sítio B	Sítio B
LaMnO₃	Sítio A	Sítio A

5.1 INTERAÇÕES QUADROPOLARES ELÉTRICAS

Como frisado nos capítulos precedentes, uma das características mais interessantes das perovskitas ABO_3 são as distorções ocorridas em sua estrutura cristalográfica, particularmente aquelas nos octaedros BO_6 que, além de afetarem a própria estrutura cristalina, impõem modificações muitas vezes marcantes nas propriedades físicas do material. Desta forma, seria apropriado retirarmos dos dados experimentais uma análise do efeito deste processo sobre os parâmetros hiperfinos de CAP, com o objetivo de obtermos uma correlação entre os valores daqueles parâmetros – seja em função da temperatura ou do elemento Metal de Transição – e o ambiente cristalográfico no qual a sonda radioativa está inserida. Neste sentido, iniciamos a análise dos comportamentos dos

parâmetros hiperfinos das Interações Quadrupolares Elétricas (IQE) com a temperatura em cada sistema estudado.

5.1.1 Comportamento dos Parâmetros Hiperfinos Elétricos

a) LaFeO_3

Neste sistema, podemos ver pela figura 4.7 do capítulo precedente que a frequência de Interação do ^{111}Cd no LaFeO_3 teve um comportamento quase linear com a temperatura de medida, ocorrendo, para a região entre 800 K e 1200 K, um decréscimo acentuado para ν_{La} , enquanto o valor de ν_{Fe} variava muito pouco. Durante a transição de fase em torno de 1120 K o valor da frequência no sistema romboédrico sofreu um aumento, tanto no sítio A como no B, da ordem de 40% e 15%, respectivamente. Nesta nova fase cristalina, os valores das frequências voltaram a mostrar um comportamento dependente da temperatura, agora com uma diminuição mais acentuada com o aumento da temperatura. O valor da distribuição de frequências δ se manteve praticamente dentro da faixa de valores 5 – 10 % em toda região de temperatura medida. O parâmetro de assimetria no sítio A se conservou aproximadamente constante em torno de $\eta \sim 0,5$ enquanto o valor deste parâmetro no outro sítio diminuiu gradualmente de $\eta \sim 1$ até cerca de 0,6 com o aumento da temperatura até a transição de fase. Esta variação de η observada com a temperatura indica que ocorreu uma distorção do octaedro na fase ortorrômbica. Na fase romboédrica, os valores de η em ambos os sítios tiveram seu valor diminuído para cerca de zero, o que pode ser explicado pelo fato da estrutura romboédrica ser mais simétrica que a ortorrômbica.

Com a sonda ^{181}Ta , o comportamento da frequência de Interação Quadrupolar seguiu o mesmo padrão de comportamento observado nas medidas com o núcleo ^{111}Cd , ou seja, um decréscimo linear com a temperatura, conforme figura 4.15. O parâmetro de assimetria ao longo da região que vai de cerca de 800 K até cerca de 1200 K permaneceu com um valor elevado em torno de $\eta = 0,8$ e a distribuição mantém valores bem baixos em $\delta \sim 4\%$. Na região entre 1200 K e 1250 K a fração desta frequência caiu rapidamente a zero, à custa do aparecimento da frequência relacionada à fase romboédrica. Nesta fase, a frequência foi cerca de 20% maior que aquela encontrada na fase ortorrômbica, seguindo um comportamento semelhante ao obtido com a sonda ^{111}Cd neste mesmo sistema. Nesta região, o aumento da temperatura diminuiu a intensidade da frequência de 140,3 MHz em 1241 K para 128,7 MHz em 1341 K de maneira quase linear. O parâmetro de assimetria

apresentou valores muito baixos em relação aqueles encontrados na região ortorrômbica, entre 0,1 e 0,2, enquanto δ apresentava valores da ordem de 5%.

b) LaCrO_3

No LaCrO_3 , com as medidas com a sonda ^{111}Cd , observamos pela figura 4.9 que os parâmetros no sistema repetiram um comportamento semelhante ao ocorrido no LaFeO_3 . A variação da frequência de Interação Elétrica se mostrou função quase linear da temperatura de medida para a região entre a temperatura ambiente e 500 K. Nos dois sítios ocorreu um decréscimo mais acentuado. Durante a transição de fase em torno de 500 K, as frequências no sistema romboédrico sofreram um aumento da ordem de 35% e 60%, respectivamente, nos sítios A e B. Na nova fase cristalina, os parâmetros também mostraram um decréscimo com a temperatura. A distribuição de frequência δ foi menor que aquela no LaFeO_3 , se mantendo em valores da ordem de 1 a 5 % na região de temperatura medida. O parâmetro de assimetria no sítio A, de igual maneira àquele no sistema anterior, se manteve próximo a $\eta \sim 0,5$ enquanto que, no sítio B, ele variou de $\sim 0,6$ até 1, entre 295 K e 500 K, indicando uma maior distorção no octaedro em volta do sítio ocupado com o aumento da temperatura até a transição de fase. Na fase acima de 530 K, os parâmetros η em ambos os sítios diminuíram para valores bem próximos de zero, coerente com a simetria menor da estrutura romboédrica.

Com a sonda ^{181}Ta , de acordo com a figura 4.17, a variação da frequência de Interação Quadrupolar no LaCrO_3 com a temperatura não foi tão intensa como ocorreu com os dados do ^{111}Cd . O parâmetro de assimetria, ao longo da região que vai da temperatura ambiente até cerca de 500 K, assume valores muito próximos de zero com a distribuição δ permanecendo em torno de 10% em toda região. Perto de 500 K, uma nova frequência surgiu, relacionada à transição de fase que ali ocorreu. A frequência principal, agora relacionada à fase romboédrica, tem um valor cerca de 2,5 vezes maior que a encontrada na fase romboédrica, aumento bem acima do que ocorreu com os dados da sonda ^{111}Cd e dos aumentos da frequência em outros sistemas. Acima desta região, este parâmetro hiperfino diminui lentamente com o aumento da temperatura. O valor do parâmetro de assimetria oscilou pouco acima daqueles valores encontrados na fase anterior.

c) LaCoO_3

Analisando o resultado da frequência quadrupolar principal no sistema LaCoO_3 com a sonda ^{111}Cd , que é mostrado na figura 4.11, vemos que, a partir de ~ 90 K, ela seguiu qualitativamente o comportamento observado nos sistemas anteriores, ou seja, um decréscimo próximo de linear com a temperatura até às altas temperaturas de medida. A distribuição de frequência manteve-se praticamente constante em $\delta \sim 3\%$ ao longo da faixa de temperatura citada, o mesmo acontecendo com o parâmetro de assimetria, que se restringiu a valores próximos a $\eta \sim 0,10$. Na região de temperatura abaixo de 90 K, no entanto, a frequência se manteve praticamente constante, enquanto os parâmetros δ e η diminuíram consideravelmente de valor. A fração relativa desta frequência sofreu forte diminuição para cerca de 25% em 4 K, simultaneamente ao aumento da fração da frequência que apareceu desde abaixo de 350 K, e que passou a predominar nas baixas temperaturas com fração relativa aproximada de 75%. A frequência que surgiu abaixo de 350 K apresentou um comportamento diferente quando a temperatura foi reduzida abaixo de 90 K. Houve um claro aumento na sua intensidade quando nos dirigimos a temperaturas mais baixas, vindo a atingir um valor aproximado de 62 MHz em 4 K. A distribuição de frequências, que era pequena por volta de 350 K, sofreu forte aumento com a diminuição da temperatura até atingir um pico de $\delta \sim 30\%$ próximo a 40 K, com nova redução de valor para temperaturas mais baixas. A diminuição da temperatura também modificou o valor do parâmetro de assimetria. Entre 350 K e 72 K, o valor de $\eta \sim 1$ e constante, mas diminuiu drasticamente abaixo desta temperatura para cerca de $\eta \sim 0,48$ a 4 K.

Nos dados da sonda ^{181}Ta na figura 4.19, notamos que, acima de cerca de 90 K, a frequência também decresceu linearmente com a temperatura até às altas temperaturas. O parâmetro de assimetria manteve-se praticamente constante em torno de $\eta \sim 0,2$, enquanto a distribuição de frequência adquiriu valores sempre menores de 10%. Próximo a 350 K observamos novamente o surgimento de uma segunda frequência, com fração de cerca de 40%. É interessante observar que na região 200 K – 400 K o valor desta segunda frequência era superior a 300 MHz, e quando reduzimos a temperatura abaixo desta região, sua intensidade caiu fortemente para valores próximos ao da primeira frequência. Os parâmetros de assimetria das duas frequências são praticamente constantes nesta região, sendo aquele da nova frequência mantida por volta de $\eta \sim 0,6$ e da primeira, de valor menor, em torno de $\eta \sim 0,2$. A distribuição δ da primeira frequência caiu praticamente a

zero enquanto a da segunda interação foi de cerca de 30% em 100 K para 10% para as baixas temperaturas.

d) LaMnO_3

A figura 4.13, para os dados do sistema LaMnO_3 com a sonda ^{111}Cd , mostra que o comportamento da frequência quadrupolar principal na fase ortorrômbica seguiu novamente um padrão de decréscimo quase linear com o aumento da temperatura, atingindo a metade do valor na região próximo a 550 K. O parâmetro de assimetria se manteve razoavelmente constante em $\eta \sim 0,95$ ao longo da região que vai da temperatura ambiente até cerca de 550 K, enquanto δ sofria ligeiro aumento à medida que a temperatura variava nesta região de temperatura, indo de $\sim 20\%$ até $\sim 60\%$. Na região próxima a 500 K, a fração desta frequência começou a cair, dando lugar ao aumento da fração da frequência romboédrica. O comportamento desta frequência na fase romboédrica também foi linearmente decrescente com o aumento da temperatura, com um parâmetro de assimetria menor que da fase anterior - em torno de 0,6 - e uma distribuição de frequência mantendo-se praticamente dentro da região de 10% a 20%. É interessante notar que o valor da frequência na fase romboédrica foi menor que o valor na fase ortorrômbica em cerca de 40%, ao contrário do que ocorrera nas mudanças de fase nos sistemas LaCrO_3 e LaFeO_3 , em que o valor da frequência acima da transição de fase foi maior que aquele na fase ortorrômbica.

As medidas da sonda ^{181}Ta , que vão da temperatura ambiente a 600 K, infelizmente não foram obtidas, como mostra a figura 4.21. Para temperaturas maiores que aquela, a frequência encontrada decresceu linearmente com o aumento da temperatura, ao mesmo tempo em que sua fração caía rapidamente devido ao surgimento da frequência da fase romboédrica. O valor de δ manteve-se em volta de 10%. Na região de transição estrutural ocorreu novamente - como observamos nas medidas com o núcleo ^{111}Cd - uma queda no valor da frequência quadrupolar na passagem da fase ortorrômbica para a romboédrica. A diminuição foi de aproximadamente 60%. Nesta fase, um decréscimo quase linear no seu valor foi facilmente observado quando aumentamos a temperatura, de 443 MHz em 652 K até 153 MHz em 833 K. O parâmetro de assimetria fixou-se num valor bem alto e os valores da distribuição de frequência ficaram restritos à região entre 10% e 20%. A fração desta frequência, no entanto, não atingiu 100%, como pode ser visto do

gráfico, mantendo-se por volta de 90%. Assim, até 833 K podíamos detectar a presença, ainda que pequena, de sítios relacionados à estrutura ortorrômbica.

5.1.2 Análise Comparativa dos parâmetros hiperfinos elétricos

Fizemos uma análise comparativa das IQE através do V_{ZZ} (calculado a partir da frequência quadrupolar pela equação 2.9) para os quatros sistemas nas fases ortorrômbica e romboédrica. Nas tabelas 5.2 e 5.3 mostramos os valores do parâmetro para os sistemas perovskitas, separando-os de acordo com a fase cristalográfica em que foram obtidos.

Tabela 5.2: Valores do GCE obtidos com as sondas ^{111}Cd e ^{181}Ta nos três sistemas perovskita na fase ortorrômbica.

FASE ORTORRÔMBICA			
	$V_{ZZ} (10^{21} \text{ V/m}^2)$		
	LaFeO₃	LaCrO₃	LaMnO₃
^{111}Cd (sítio A)	7,3(3)	7,0(3)	5,6(2)
^{181}Ta (sítio A)	–	–	~ 17,2(3)
^{111}Cd (sítio B)	1,3(1)	1,5(2)	–
^{181}Ta (sítio B)	2,9(1)	4,5(2)	–

Tabela 5.3: Valores do GCE obtidos com as sondas ^{111}Cd e ^{181}Ta nos quatro sistemas na fase romboédrica.

FASE ROMBOÉDRICA				
	$V_{ZZ} (10^{21} \text{ V/m}^2)$			
	LaFeO₃	LaCrO₃	LaMnO₃	LaCoO₃
^{111}Cd (sítio A)	6,5(2)	8,7(3)	1,6(1)	–
^{181}Ta (sítio A)	–	–	4,4(2)	–
^{111}Cd (sítio B)	1,5(1)	2,3(2)	–	2,2(2)
^{181}Ta (sítio B)	2,6(1)	11,9(4)	–	4,2(3)

O que pudemos notar de maneira mais imediata nas medidas (fato que usamos parcialmente no capítulo anterior para a identificação da localização dos núcleos de prova) foi que os valores do V_{ZZ} eram, de modo geral, mais elevados quando as sondas se localizavam no sítio A. A exceção ocorreu para a medida no LaCrO_3 com ^{181}Ta no sistema romboédrico, em que a medida ficou muito acima do esperado pela sistemática. Para uma melhor visualização deste comportamento, montamos a figura 5.1 com os dados das tabelas anteriores, em que os valores para os dois sítios, com o uso de ambos os núcleos radioativos, podem ser comparados diretamente.

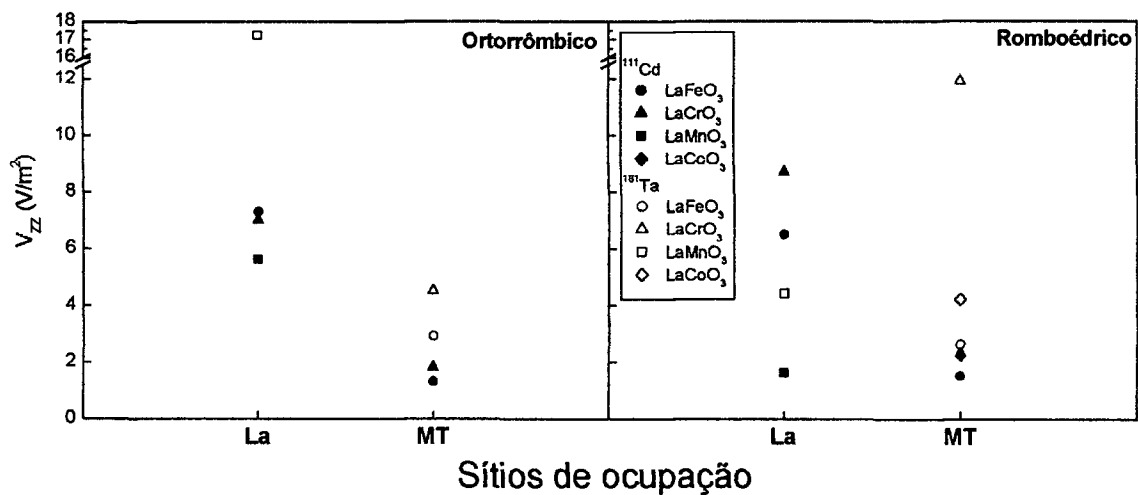


Figura 5.1: Comparação dos valores do V_{ZZ} das tabelas 5.2 e 5.3 nos sistemas romboédrico e ortorrômbico em função dos sítios A (La) e B (MT) da estrutura cristalina.

Confrontamos, também, os valores do GCE obtidos por sondas diferentes ocupando o mesmo sítio, cujo resultado pode ser visualizado na figura 5.2. Na figura, foram desenhadas setas para destacar a variação do V_{ZZ} num mesmo sistema perovskita no qual tínhamos medidas com os dois núcleos radioativos num mesmo sítio de ocupação e números indicando as razões entre os valores do GCE de uma sonda para outra. De maneira mais sistemática, ficou claro que o V_{ZZ} obtido com a sonda ^{181}Ta era mais intenso que o da ^{111}Cd quando a comparação é feita para um mesmo sítio de ocupação.

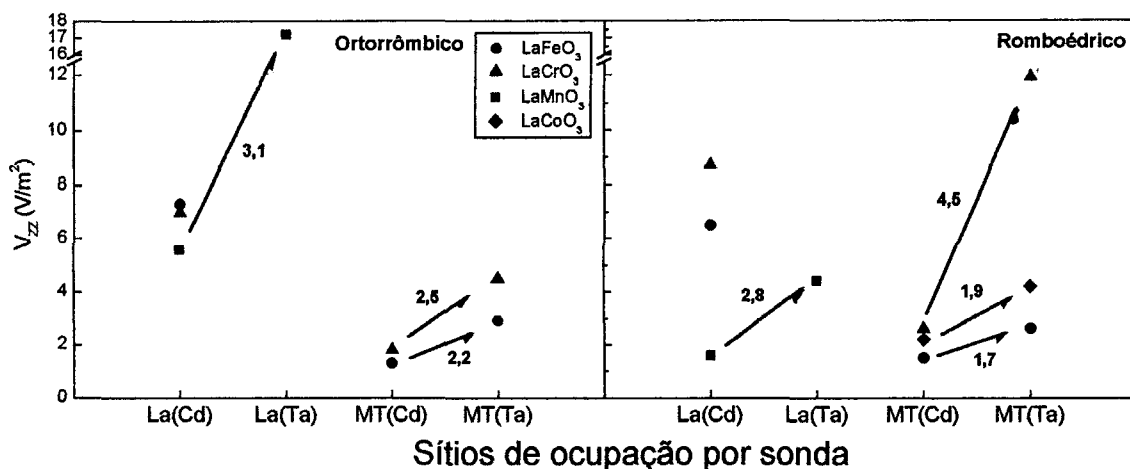


Figura 5.2: Comparação dos valores do V_{ZZ} das tabelas 5.2 e 5.3 em função dos sítios A (La) e B (MT) e das sondas utilizadas. Os valores indicados são as razões dos valores entre o V_{ZZ} do ^{181}Ta e o do ^{111}Cd .

Os comportamentos citados podem ser discutidos em função da natureza do GCE que surge no núcleo de prova, influenciada principalmente pela interação deste núcleo com a distribuição de cargas em sua vizinhança. Num íon cuja distribuição eletrônica possui uma simetria esférica, esperamos que haja uma interação quadrupolar diretamente entre o núcleo e o GCE oriundo do restante das cargas da rede, externas ao íon (V_{ZZ}^{ext}). No entanto, é possível ocorrer uma distorção da distribuição eletrônica provocada tanto pelo mesmo GCE como pelo campo quadrupolar do núcleo em questão⁽⁵⁴⁾, impondo um aumento do GCE efetivamente medido no núcleo (V_{ZZ}^{nuc}) associado a um fator extra conhecido como fator anti-blindagem de Sternheimer γ_{∞} ⁽⁵⁵⁾. As duas contribuições, num óxido em que não há a presença de elétrons de condução, podem ser relacionadas como⁽⁵⁶⁾:

$$V_{ZZ}^{nuc} = (1 - \gamma_{\infty}) \cdot V_{ZZ}^{ext} \quad (5.1)$$

Ou seja, as medidas do GCE podem ser visualizadas a princípio como constituídas por uma componente que tem origem na distribuição de cargas da rede na vizinhança da sonda (formada tanto pelos íons de oxigênio primeiros vizinhos como pelos íons mais distantes de MT e oxigênio) e por outra componente que surge dos efeitos

provocados pelas interações quadrupolares sobre a nuvem eletrônica da sonda, seja o ^{111}Cd ou o ^{181}Ta .

Assim, para um sítio que tem em sua vizinhança uma maior presença de primeiros vizinhos, como no sítio A em que há doze íons de oxigênio (e que, portanto, tem efetivamente uma região à sua volta com maior densidade de cargas) o efeito esperado sobre o núcleo sonda seria mais intenso que aquele observado no sítio B, cuja região imediatamente à sua volta tem apenas seis íons de oxigênio como primeiros vizinhos (e, por conseguinte, menor concentração de cargas), produzindo, como consequência, um V_{ZZ} maior no primeiro sítio. E de fato, como visto na figura 5.1, o resultado experimental vem de encontro a esta análise.

Por outro lado, quando comparamos os valores do GCE num mesmo sítio da estrutura cristalina em que houve a ocupação por diferentes sondas, como pode ser visualizado na figura 5.2, tivemos a oportunidade de verificar o efeito da interação de vizinhanças em princípio idênticas sobre cada núcleo de prova. Neste caso, chamando o GCE efetivamente medido em cada núcleo como V_{ZZ}^{Cd} e V_{ZZ}^{Ta} e usando a equação 5.1, encontramos a razão entre os dois valores como:

$$\frac{V_{ZZ}^{Ta}}{V_{ZZ}^{Cd}} = \frac{(1 - \gamma_{\infty})^{Ta}}{(1 - \gamma_{\infty})^{Cd}} \cong 2 \quad (5.2)$$

que obtivemos usando $(1 - \gamma_{\infty}) = 62$ ⁽⁵⁷⁾ para o ^{181}Ta e $(1 - \gamma_{\infty}) = 30,57$ ⁽⁵⁸⁾ para o ^{111}Cd e aproximando os termos V_{ZZ}^{ext} sentidos por cada sonda, pois estamos considerando que ambas as sondas estão inseridas num sítio com uma vizinhança semelhante. Efetivamente, como pode ser visto na figura 5.2, as razões do GCE experimental de uma sonda em relação ao da outra revelaram valores muito próximos desta razão calculada, como foi destacado na figura.

A Influência das cargas da rede sobre o GCE, como mencionado, estaria refletida, principalmente, na componente V_{ZZ}^{ext} . Desta forma, a mudança do elemento MT presente nos sistemas perovskitas poderia provocar uma variação nesta componente, que seria analisada extraindo-se o valor de V_{ZZ}^{ext} das medidas efetuadas. No entanto, em nossas análises, não achamos uma sistemática apreciável dos valores desta componente em função

do elemento MT usado na estrutura. Esta falta de correlação deve estar relacionada com o fato de que os elementos metais de transição estejam localizados além dos primeiros vizinhos oxigênicos, que acabam por ter uma influência maior sobre o V_{ZZ} no núcleo de medida do que os elementos MT, mais distantes.

Para continuarmos a análise dos parâmetros hiperfinos deste trabalho, devemos levar em consideração também o efeito da simetria da distribuição de cargas, determinada pela estrutura cristalina do material assim como por eventuais efeitos oriundos das deformações de rede. Em nosso estudo, como o átomo metal de transição (MT) localizava-se num sítio circundado por um octaedro de oxigênicos, com número de coordenação seis, esperávamos que distorções ocorridas nestes octaedros devessem afetar diretamente a simetria da vizinhança imediata do sítio e, por conseguinte, modificar o parâmetro de assimetria no núcleo de prova localizado naquela posição. Resumimos então, na tabela 5.4, os valores experimentais deste trabalho para aquele parâmetro com as sondas localizadas no sítio B.

Valores elevados do parâmetro η foram encontrados nos sistemas LaFeO_3 e LaCrO_3 , na região ortorrômbica, com o uso de ambas as sondas, indicando a ocorrência de uma distorção dos octaedros FeO_6 e CrO_6 . É interessante observar que houve um aumento no valor deste parâmetro com a temperatura no LaCrO_3 quando se usou a sonda ^{111}Cd enquanto no LaFeO_3 o efeito foi oposto, surgindo uma diminuição quase linear em η com a elevação da temperatura até próximo à região em que ocorreu a transição cristalográfica. Os resultados com a sonda ^{181}Ta mostraram que houve pouca variação dos valores. Dos oxigênicos que formam o octaedro em torno deste sítio (assim como ocorre com o dodecaedro no sítio A), quatro se localizam num plano formando ligações $\text{MT} - \text{O}_1$ de mesmo comprimento e outros dois formam duas ligações $\text{MT} - \text{O}_2$ com uma distância um pouco maior⁽⁵⁹⁾. Com o aumento da temperatura nem todas as ligações variavam igualmente. Enquanto algumas ligações se tornam maior com a temperatura, outras se tornam menores, impondo ao octaedro deformações que modificam a simetria em volta do sítio⁽⁵⁹⁾, e, por conseguinte, os valores do parâmetro de assimetria. Portanto, isto explicaria na alteração destes parâmetros com a variação da temperatura.

Tabela 5.4: Região aproximada de valores experimentais dos parâmetros de assimetria no sítio do elemento Metal de Transição, nas duas diferentes regiões cristalográficas.

Sistema Perovskita	Sonda ^{111}Cd	Sonda ^{181}Ta
	Estrutura Ortorrômbica	
<i>LaFeO₃</i>	0,9 – 0,6	0,85 – 0,70
<i>LaCrO₃</i>	0,6 – 0,9	~ 0,4
Estrutura Romboédrica		
<i>LaFeO₃</i>	~ 0	< 0,2
<i>LaCrO₃</i>	< 0,1	~ 0,2
<i>LaCoO₃</i>	< 0,2	0,2 – 0,3

Na fase romboédrica, os parâmetros reduziram-se drasticamente como consequência da simetria maior desta nova estrutura cristalográfica – nesta fase, o sítio em consideração e o A têm simetria de rotação de ordem três. Como o LaCoO_3 também possui a mesma estrutura, foi possível comparar os resultados obtidos nestes três sistemas. Verificamos facilmente pela tabela que os valores de η encontravam-se na região abaixo de 0,15. O mesmo ocorreu para os valores adquiridos com a sonda ^{181}Ta , próximos a 0,2. No entanto, estes parâmetros não se anularam, indicando que a simetria axial no sítio não era completa, originando um valor residual de η não nulo.

Para o sítio do lantânio, com número de coordenação 12, a tabela 5.5 mostra os resultados encontrados para cada sonda ocupando aquela posição. Infelizmente não obtivemos medidas para o ^{181}Ta nas três estruturas, pois no LaFeO_3 e LaCrO_3 as sondas ocuparam apenas o sítio B. De qualquer forma, os parâmetros de assimetria para a sonda ^{111}Cd mostraram valores próximos a 0,5 nestes dois sistemas, com ligeiro decréscimo com a temperatura, indicando a ocorrência de um grau elevado de distorção ao redor do sítio A. A variação do parâmetro de assimetria com o aumento de temperatura, como discutido com os valores no sítio B, relaciona-se com a diferença de comprimento de ligação com os oxigênios do dodecaedro em volta do sítio. Oito dos anions ($\text{La} - \text{O}_1$) possuem distância semelhante, enquanto outros quatro ($\text{La} - \text{O}_2$) formam ligações de comprimentos diferentes⁽⁵⁹⁾. Desta forma, o aumento da temperatura impõe igualmente variações distintas a cada ligação, o que modifica a simetria em torno do sítio. Para o sistema

LaMnO_3 , o valor obtido foi extremamente elevado com as duas sondas, indicando um grau de distorção mais elevado ainda. Este fato pode estar relacionado com a presença de íons Mn^{+4} , que possuem raios iônicos menores que os do Mn^{+3} ⁽¹⁴⁾, impondo deformações à estrutura, de maneira mais intensa que aquelas ocorridas nos outros sistemas.

Tabela 5.5: Regiões aproximadas de valores experimentais dos parâmetros de assimetria no sítio do La, nas duas diferentes regiões cristalográficas.

Sistema Perovskita	Sonda ^{111}Cd	Sonda ^{181}Ta
	Estrutura Ortorrômbica	
<i>LaFeO₃</i>	0,50 – 0,45	*
<i>LaCrO₃</i>	0,47 – 0,45	*
<i>LaMnO₃</i>	1	0,8 – 1
Estrutura Romboédrica		
<i>LaFeO₃</i>	< 0,1	*
<i>LaCrO₃</i>	< 0,1	*
<i>LaMnO₃</i>	1	1

Outro aspecto a ser analisado nas medidas efetuadas no sítio B foi o comportamento da frequência quadrupolar elétrica com a variação da temperatura na região romboédrica. Devemos lembrar que a variação térmica resulta em modificações tanto do comprimento dos parâmetros cristalográficos quanto dos ângulos de ligação, implicando em distorções da estrutura do material. Sendo assim, resolvemos comparar o comportamento das frequências quadrupolares nos sistemas LaCrO_3 , LaFeO_3 e LaCoO_3 realizadas com as sondas ^{111}Cd e ^{181}Ta nas respectivas regiões romboédricas. A comparação não levou em consideração o sistema LaMnO_3 , pois o mesmo podia apresentar variações na sua estrutura decorrente da presença de íons Mn^{+4} , o que originaria a presença de vacâncias no sítio B, mesmo em pequenas quantidades, fugindo de um padrão de comportamento que poderíamos esperar para os outros três sistemas. A figura 5.3 mostra o resultado da comparação nos três sistemas mencionados.

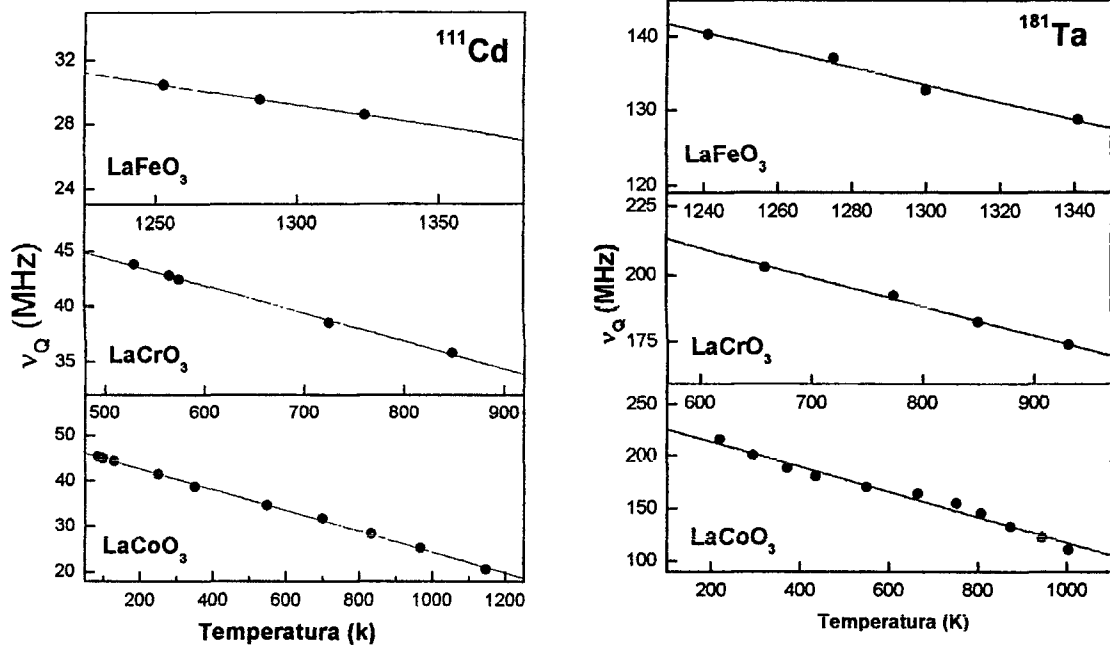


Figura 5.3: Frequências Elétricas Quadrupolares principais nas regiões romboédricas de cada sistema medidas com as sondas ^{111}Cd e ^{181}Ta no sítio B. As linhas retas são os ajustes dos dados à função $\nu_Q(T) = \nu_Q(0).(1 - \sigma.T)$.

Para cada conjunto de dados foi feito um ajuste dos valores para a função linear $\nu_Q(T) = \nu_Q(0).(1 - \sigma T)$, cujo resultado também foi mostrado na figura. Os valores do parâmetro σ obtidos do ajuste foram colocados na tabela 5.6. Como podemos notar da comparação dos resultados, os comportamentos das frequências para os dois primeiros sistemas foram bem mais similares entre si, mas diferentes do LaCoO_3 . Neste último sistema, o valor do parâmetro σ ajustado foi maior em cerca de 25%, sinalizando uma queda mais acentuada da frequência com o aumento na temperatura que aquela ocorrida nos dois primeiros sistemas.

Tabela 5.6: Valores do parâmetro σ do ajuste linear dos dados da figura 5.3 à função $\nu_Q(T) = \nu_Q(0).(1 - \sigma.T)$ na região romboédrica no sítio B.

$\sigma (10^{-4} \text{ K}^{-1})$			
Núcleo	LaFeO_3	LaCrO_3	LaCoO_3
^{111}Cd	4,5(3)	4,4(3)	5,0(4)
^{181}Ta	4,1(2)	4,0(2)	5,1(3)

Pelo fato dos raios iônicos dos íons Fe^{+3} e Cr^{+3} terem valores muito próximos (tabela 1.1) e das estruturas cristalinas serem muito semelhantes (tabela 4.1), assumimos que a dependência linear com a temperatura da frequência quadrupolar nos sistemas LaFeO_3 e LaCrO_3 representava um comportamento para uma expansão térmica normal, o que implicaria que os resultados para o sistema LaCoO_3 indicavam um efeito adicional responsável por uma taxa de diminuição maior com o aumento da temperatura. De fato, associamos este efeito diferenciado à dependência anômala com a temperatura da constante de rede no LaCoO_3 , conforme estudo recente feito por Asai et al.⁽¹¹⁾ com espalhamento de nêutrons que revelara um comportamento anormal da constante de rede com a temperatura na estrutura. Os autores mostraram que esta constante exibia um aumento gradual extra com a elevação da temperatura acima de ~ 50 K, que superava aquele devido à expansão térmica esperada para a estrutura cristalina. Esta expansão anormal fora explicada como uma consequência de transições termicamente induzidas de *spin* do cobalto de seu estado fundamental não magnético (*low-spin*) para estados mais elevados dos íons do Co^{3+} (*high-spin*). Sendo assim, adotamos o resultado da nossa comparação dos valores de σ entre as três estruturas óxidas como evidência de fenômenos relacionados às transições de *spin* ocorridas no LaCoO_3 .

Além deste resultado, outra evidência em favor do fenômeno de transição de *spin* aparece na análise que fizemos do comportamento de ν_Q com a temperatura. Pela literatura, é comum encontrarmos o uso de modelos de transições de *spin* do cobalto induzidas termicamente para explicar discontinuidades na suscetibilidade magnética da estrutura nas regiões próximas a 100 K e a 500 K⁽⁶⁰⁾. Há basicamente dois modelos que tentam entender estas transições. O primeiro⁽⁶¹⁾, mais clássico, considera uma transição de *spin* de baixo estado ($t_{2g}^6 e_g^0$, $S = 0$) para um *spin* de alto estado ($t_{2g}^4 e_g^2$, $S = 2$) por volta de 90 K. No entanto, ele prevê uma mudança de simetria de $R\bar{3}c$ para $R\bar{3}$ por volta de 500 K, o que não foi verificado por difração de nêutrons^(62 - 64). Por sua vez, o segundo modelo⁽⁶⁵⁾ (que tem sido mais aceito ultimamente^(64, 66, 67 e referências internas)) adota duas transições, uma do *spin* de baixo estado já citado para um estado intermediário ($t_{2g}^5 e_g^1$, $S = 1$) na região próxima a 100 K e uma segunda transição, por volta de 500 K, daquele estado intermediário para o de *spin* de alto estado.

Nossas medidas de CAP com a diminuição da temperatura mostraram um comportamento similar às outras estruturas perovskitas até cerca de 90 K, onde é esperada uma transição de *spin* por qualquer um dos modelos. Abaixo desta temperatura, os dados revelaram um comportamento bem complexo dos parâmetros hiperfina na região abaixo de 90 K, conforme mostrado no capítulo anterior, o qual associamos à transição de *spin* que ocorre na região. As medidas não revelaram, como discutido, nenhum sinal de Interação Hiperfina Magnética, o que nos levou a concluir que o sistema era não magnético a baixas temperaturas, resultado que está de acordo com o que encontramos em literatura^(68, 69). Além disso, o surgimento de uma segunda frequência abaixo de 350 K, seja com a sonda ^{111}Cd ou com a sonda ^{181}Ta , não deve estar associado a alguma mudança de fase cristalográfica, pois trabalhos realizados com difração de nêutrons^(63, 64) não revelaram nenhuma alteração estrutural nesta região.

Para completar as evidências deste trabalho favoráveis ao fenômeno de transição de *spin* no LaCoO_3 , o comportamento da frequência quadrupolar revelou, nas temperaturas mais elevadas, uma interessante descontinuidade quando nos aproximamos da região próxima a 500 K, principalmente com as medidas feitas com a sonda ^{181}Ta , com a qual o efeito foi mais perceptível. Na figura 5.4 rerepresentamos em detalhe a variação de ν_Q na região (mostrado numa faixa de temperatura mais ampla na figura 4.19), obtido com a sonda mencionada. Visualizando a figura, notamos claramente que o valor de ν_Q decresceu linearmente até cerca de 500 K quando sofreu um salto entre aquela temperatura e a de 650 K, aproximadamente. Logo em seguida, volta a repetir o comportamento decrescente linear com a temperatura até as medidas mais altas efetuadas. Conforme os trabalhos realizados nesta região^(62 - 64), mudanças de simetria que eram esperadas pelo modelo de dois estados de *spin* não ocorreram. Associamos, então, este comportamento observado da frequência quadrupolar a efeitos relacionados com a mudança de *spin* do estado intermediário para o de alto *spin*, conforme o segundo modelo descrito.

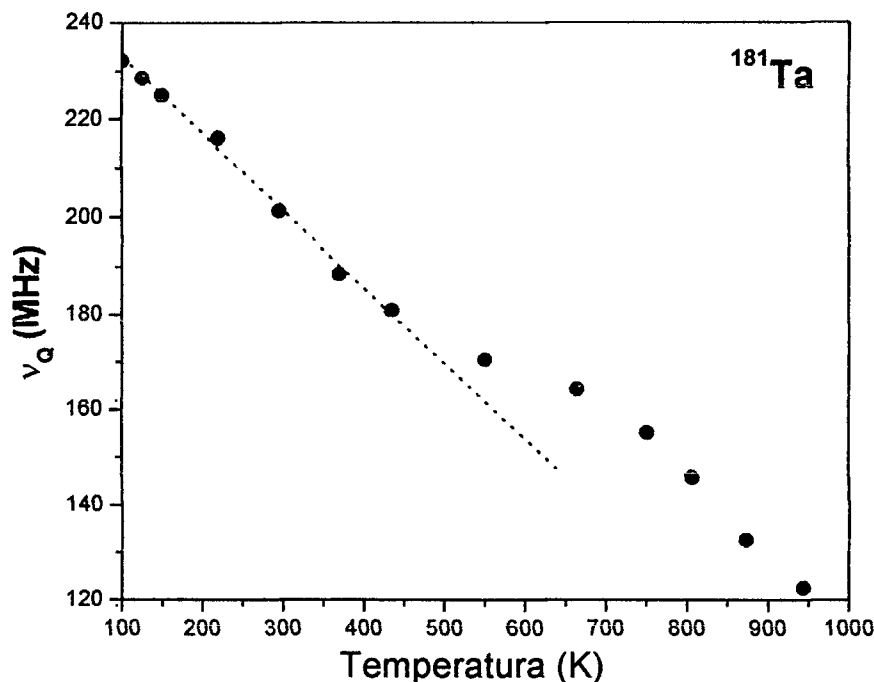


Figura 5.4: Comportamento da frequência quadrupolar no sistema LaCoO_3 na região em torno de 500 K. A reta tracejada é um ajuste linear dos dados entre 100 K e 435 K.

5.2 INTERAÇÕES HIPERFINAS MAGNÉTICAS

Pudemos identificar nos sistemas antiferromagnéticos com $MT = \text{Mn}, \text{Cr}$ e Fe interações hiperfinas magnéticas através das sondas diamagnéticas localizadas nos sítios destes elementos (B) e do lantânio (A). Tais efeitos decorrem, conforme discussão mais detalhada realizada em capítulo anterior, da transferência de *spin* dos íons paramagnéticos MT^{+3} da estrutura para os átomos de prova por meio dos íons de oxigênio. Exemplificando com a sonda $^{111}\text{Cd}^{+2}$ localizada no sítio B, a transferência ocorre pelas ligações $MT^{+3} - \text{O}^{2-} - \text{Cd}^{2+}$ através tanto da polarização de *spin* das camadas 's' do Cd^{2+} causada pelos vizinhos magnéticos como pela sobreposição dos orbitais 'p' do oxigênio, que acarreta a transferência de densidade de *spins* desemparelhados para a camada mais externa '5s' do Cd. O campo efetivo ali observado é conhecido como Campo Hiperfino Magnético Supertransferido, ou simplesmente Campo supertransferido. Este efeito será mais intenso quanto mais próximo de 180° estiver o ângulo da ligação $MT^{+3} - \text{O}^{2-} - \text{Cd}^{2+}$. Para o sítio B, este ângulo é, na estrutura ideal cúbica, de 180° , enquanto na ligação $\text{La}^{+3} - \text{O}^{2-} - \text{Cd}^{2+}$ o seu valor é bem menor, de 90° . Desta forma, há uma expectativa que o campo supertransferido sentido pela sonda quando localizada no sítio B seja mais intenso que aquele medido com a sonda no sítio A.

Fizemos, como mostrado no capítulo anterior, medidas de Interação Magnética Hiperfina nos óxidos estudados neste trabalho abaixo das respectivas T_N . No sistema LaFeO_3 , particularmente, os campos magnéticos medidos com as sondas ^{111}Cd e ^{181}Ta são mostrados na figura 5.5. O comportamento deste campo em função da temperatura na região imediatamente abaixo de T_N é dada pela expressão exponencial $B = C \cdot (1 - \frac{T}{T_N})^\beta$ ⁽⁴²⁾, em que C é um parâmetro e β o expoente crítico próximo a T_N . O expoente β tem valor experimental da ordem 0,38 para muitos óxidos antiferromagnéticos^(70, 71). Na mesma figura é mostrada a curva contínua representando o resultado do ajuste. Os valores do ajuste são mostrados na tabela 5.7. O valor encontrado em nossos dados para o expoente crítico foi um pouco maior do que aquele obtido por Eibschütz *et al.*⁽⁴²⁾ usando medidas de Mössbauer, que foi $\beta = 0,347(5)$.

Tabela 5.7: Valores obtidos no ajuste da função para materiais magnéticos às medidas no sistema LaFeO_3 com a sonda ^{181}Ta entre 650 K e T_N .

C (T)	T_N (K)	β
22,1(9)	730(1)	0,46(2)

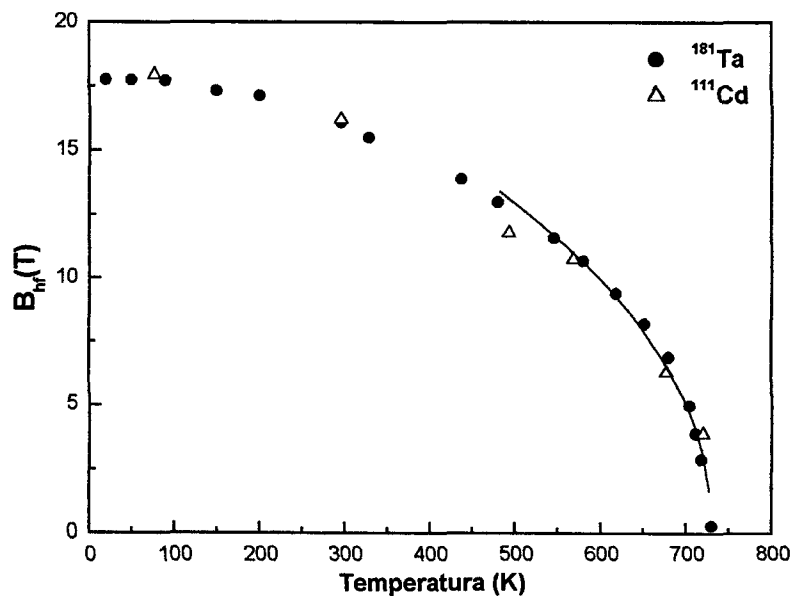


Figura 5.5: Campos Hiperfinos Magnéticos no LaFeO_3 obtidos com as sondas ^{181}Ta e ^{111}Cd no sítio B. A curva contínua é o ajuste dos dados entre 480 K e 730 K

à função $B = C \cdot (1 - T/T_N)^\beta$.

As medidas de CHM realizadas com o ^{140}Ce no sistema LaMnO_3 permitiram igualmente um ajuste da função exponencial citada anteriormente numa região bem próxima de T_N (entre 105 K e 142 K). Os resultados numéricos do ajuste foram colocados na tabela 5.8 e o comportamento dos dados mostrado na figura 5.6 junto com uma linha contínua representando a função ajustada. Apesar do valor do expoente crítico ser menor que o valor médio 0,38 para muitos óxidos antiferromagnéticos, ele concorda muito bem com $\beta = 0,28$ obtido através de medidas de espalhamento de nêutrons por Moussa *et al.*⁽⁷²⁾.

Tabela 5.8: Valores obtidos no ajuste com a função $B = C \cdot (1 - T/T_N)^\beta$ das medidas no sistema LaMnO_3 com a sonda ^{140}Ce entre 105 K e 142 K.

C(T)	T_N (K)	β
5,4(2)	142,1(2)	0,27(2)

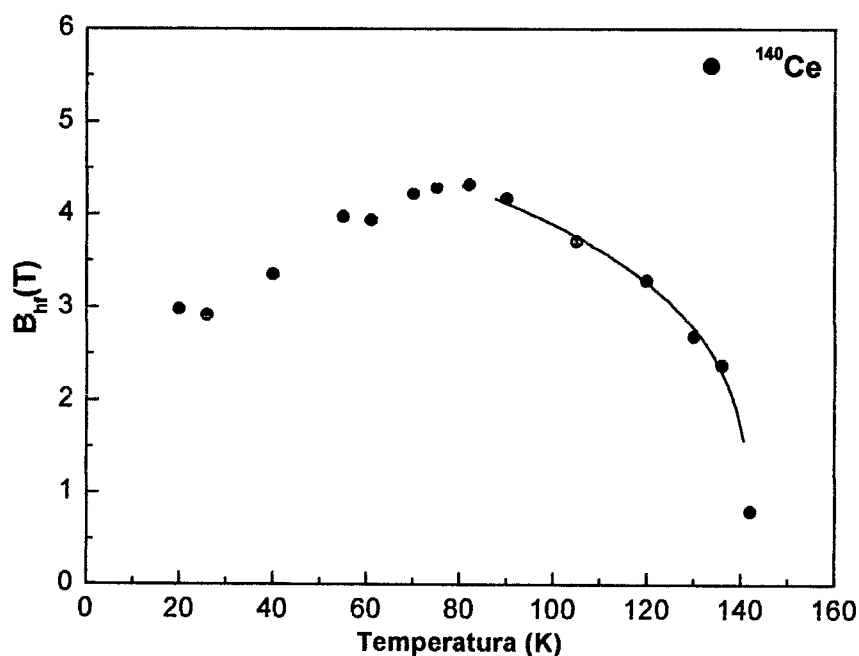


Figura 5.6: Campo Hiperfino Magnético no LaMnO_3 obtido com a sonda ^{141}Ce . A curva sólida é um ajuste dos dados entre 90 K e 140 K à função $B = C \cdot (1 - T/T_N)^\beta$.

Notamos pela mesma figura uma queda do campo magnético na região próxima a 80 K com a diminuição da temperatura. Não conseguimos compreender

exatamente a ocorrência deste efeito, mas pode estar associado à própria natureza da sonda radioativa ^{140}Ce , que tem um elétron na camada 4f que se polariza e afeta, por conseguinte, o valor do CHM localizado no núcleo da sonda⁽⁷³⁾. Devido a esta queda, adotamos como valor do campo projetado a baixas temperaturas o aquele do parâmetro C extraído do ajuste e que é mostrado na tabela 5.8.

Da mesma maneira que fizemos uma comparação geral dos valores do V_{ZZ} , efetuamos também uma análise do CHM nos diferentes sistemas medidos neste trabalho. Um resumo destes valores está na tabela 5.7, que mostra os resultados encontrados com as três diferentes sondas em cada um dos sistemas que apresentavam ordenamento magnético. Notamos, como era de se esperar pela discussão anterior sobre a natureza do campo transferido, que os dados obtidos no sítio B corresponderam a valores bem maiores que aqueles no A. Neste sítio, nos sistemas LaFeO_3 e LaCrO_3 , os campos com as sondas ^{111}Cd e ^{140}Ce apresentaram valores da ordem de 0,4 T, enquanto no sítio B, com as sondas ^{111}Cd e ^{181}Ta , os valores desta grandeza foram bem maiores, cerca de 18 T no sítio do Fe e da ordem de 3 T no do Cr. É interessante notar que a razão entre os campos, do Fe para o Cr, foi em média seis vezes maior, dependendo da sonda.

Para o sistema LaMnO_3 , no entanto, os resultados foram mais interessantes. Obtivemos resultados apenas para o sítio A, porém, o CHM projetado a 0 K com as sondas ^{140}Ce e o obtido com o ^{181}Ta foram de 5,4(2) T e 2,7(5) T, respectivamente, contrariando a expectativa de que não haveria campo neste sítio, como ocorreu nos outros sistemas, devido ao valor dos ângulos nas ligações La – O. Conforme a discussão que fizemos para corrigir a localização da sonda ^{181}Ta encontrada em literatura, se aplicarmos a argumentação geométrica para a intensidade do campo transferido, levando em consideração os resultados no sítio A, deveríamos esperar então um CHM no outro sítio muito mais intenso. De fato, além do já citado trabalho com NMR com ^{55}Mn de Allodi *et al.*⁽⁵³⁾ que indicou a presença de um campo magnético da ordem de 25 T no sítio B, temos também os resultados de Ravindran *et al.*⁽⁷⁴⁾ que calcularam neste local, a partir de métodos de primeiros princípios, o valor do campo magnético como sendo de 19,8 T, o que reforçaria nossa expectativa. Além do mais, o resultado inesperado no sítio A já havia sido encontrado por Gubkin *et al.*⁽⁷⁵⁾ em amostras de $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ com ordenamento ferromagnético ($\delta \sim 0,15$) através de medidas de NMR com ^{139}La , com um valor experimental de cerca de 2,8 T a 77 K. Porém, num trabalho mais amplo usando a mesma técnica, Allodi *et al.*⁽⁷⁶⁾ encontraram interações magnéticas no sítio A com amostras

antiferromagnéticas ($\delta \sim 0$). Eles realizaram as medidas para $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ com diferentes concentrações de Mn^{+4} , inclusive com $\delta = 0$. Uma comparação entre o resultado de difração de raios-X de nosso trabalho e o de Töpfer e Goodenough⁽⁷⁷⁾ mostra que o valor de δ de nossas amostras está próximo de zero, indicando, portanto, uma concentração de Mn^{+4} pequena em nossas amostras.

A hipótese de Allodi *et al.*^(53,76) para explicar a presença de campos magnéticos nas estruturas antiferromagnéticas ($\delta \sim 0$) nos sítios A levou em consideração a coexistência de domínios ferro- e antiferromagnéticos para as amostras com diferentes valores de δ . Assim, para amostras com $\delta \sim 0$, com propriedades antiferromagnéticas, a presença deste campo ocorreria devido à localização das sondas em micro-domínios magnéticos, originando os sinais observados. Não encontramos, porém, respaldo em nossas medidas de CAP para esta hipótese, considerando que nossos resultados com ^{140}Ce e ^{181}Ta (assim como os de Rasera e Catchen⁽⁵²⁾ com ^{181}Ta) não mostraram a presença de frequências secundárias com valores mais intensos de interação magnética que poderiam ser associadas a estas micro-regiões.

Dentro do contexto da discussão do Campo Hiperfino Magnético supertransferido, levamos em consideração a configuração eletrônica da camada de valência de cada íon metal de transição, como já discutido no primeiro capítulo. O Cr^{+3} ($t_{2g}^3 e_g^0$, $S = 3/2$) não tem elétron no subnível e_g , que são orbitais orientados diretamente para os oxigênios vizinhos, enquanto o Fe^{+3} ($t_{2g}^3 e_g^2$, $S = 5/2$) possui dois elétrons nestes orbitais. Desta forma seria razoável esperar que a transferência de *spins* do elemento MT via oxigênio para o núcleo sonda ocorresse de modo mais intenso nos sistemas LaFeO_3 por ter o Fe^{+3} mais elétrons nestes subníveis. E foi, de fato, o que ocorreu, como mostraram os resultados experimentais da tabela 5.9. O Mn^{+3} ($t_{2g}^3 e_g^1$, $S = 2$), por sua vez, possui um elétron neste orbital, valor intermediário entre os dois primeiros íons. No entanto, o valor de CHM encontrado no sítio A neste sistema difere enormemente dos dois primeiros. Temos que lembrar que no sistema LaMnO_3 o manganês tem uma dupla valência, com o íon Mn^{+4} ($t_{2g}^3 e_g^0$, $S = 3/2$) possuindo um elétron a menos. Em nossas amostras, não conseguimos identificar a concentração exata deste íon na estrutura, mas pela comparação dos resultados de difração de raios-X obtidos por nós com os de Töpfer e Goodenough⁽⁷⁷⁾, o valor de δ na fórmula $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ localiza-se na região entre 0 a 0,08, pois acima destes valores a estrutura se torna romboédrica, simetria que não identificamos nos resultados

(conforme capítulo 4). Sendo assim, é provável haver em nossas amostras uma certa concentração do íon Mn^{+4} , a cuja presença poderíamos associar o efeito do CHM observado por nós no sítio do La.

Tabela 5.9: Valores do CHM obtidos com as três sondas nos sistemas perovskitas em função do sítio de ocupação. O valor do campo está em Tesla.

Núcleos sondas	B (T)		
	LaFeO ₃	LaCrO ₃	LaMnO ₃
	Ocupação do sítio A		
¹¹¹ Cd	0	0	–
¹⁸¹ Ta	–	–	2,7(5)
¹⁴⁰ Ce	0,3 – 0,4	0,3 – 0,4	5,4(2)
Ocupação do sítio B			
¹¹¹ Cd	18,0(3)	2,4(3)	–
¹⁸¹ Ta	17,8(4)	3,5(4)	–

6. CONCLUSÃO

As medidas das Interações Hiperfinas realizadas neste trabalho nos sistemas $\text{La}(\text{MT})\text{O}_3$ (MT = Fe, Cr, Mn e Co) através da técnica de CAP permitiram uma análise do comportamento dos parâmetros hiperfinos em função das características das estruturas perovskitas numa faixa ampla de temperatura aproximadamente de 4 K a 1400 K. A localização das sondas $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ e $^{181}\text{Hf} \rightarrow ^{181}\text{Ta}$ por substituição foram associadas ou ao sítio A ou ao B, ou a ambas simultaneamente, de acordo com as argumentações extraídas das análises dos dados e comparação com a literatura, não mostrando uma tendência geral a se localizarem num ou noutro sítio. A sonda $^{140}\text{La} \rightarrow ^{140}\text{Ce}$, por ter sido obtida por irradiação de nêutrons, possuía uma localização bem definida na estrutura.

A análise dos GCE obtidas com as duas sondas nas diversas estruturas nos permitiu identificar uma tendência relativa ao sítio substitucional. A ocupação do sítio A implicava num valor de V_{ZZ} maior que aquele encontrado no B, com única exceção para o sistema LaCrO_3 com a sonda ^{181}Ta no sistema romboédrico. Explicamos este comportamento sistemático como consequência da interação das sondas radioativas inseridas numa estrutura perovskita, cuja concentração de primeiros vizinhos em torno do sítio A é maior que no B. Novas medidas simultâneas nos dois sítios de outros sistemas se fazem necessárias para verificar a universalidade ou não desta tendência do V_{ZZ} relativa aos sítios de ocupação. Caso se confirme, o comportamento dos V_{ZZ} se tornaria uma ferramenta importante para trabalhos em estruturas perovskitas com a técnica, pois a identificação da posição da sonda sempre é um trabalho fundamental, mas nem sempre de fácil empreitada. Além do mais, verificamos uma razão por volta de 2 entre os valores do GCE de uma sonda para outra num mesmo sítio, valor este que confirma a relação $V_{ZZ}^{nuc} = (1 - \gamma_\infty) \cdot V_{ZZ}^{ext}$ quando usamos os fatores de *Sternheimer* de cada núcleo. Outro aspecto interessante resultante da análise das interações elétricas deste trabalho foi o de identificar nas medidas evidências de transições de *spin* ocorridas no sistema LaCoO_3 . Estas transições ainda são fonte de discussões, havendo basicamente dois modelos para se explicar o comportamento de algumas propriedades, como descontinuidades na suscetibilidade magnética. Nossas medidas nos levaram a acreditar que o modelo que leva em consideração duas transições de *spin*, uma de baixo estado para um de estado

intermediário próximo a 90 K e outra do estado intermediário para de alto estado em cerca de 500 K, seja um modelo mais adequado.

A natureza microscópica da técnica de CAP permitiu também obter informações sobre deformações locais da estrutura perovskita. É fato já discutido a importância de tais deformações de estrutura para as diversas propriedades dos sistemas, particularmente as ocorridas nos octaedros em volta do sítio ocupado pelo elemento MT. Tanto neste sítio, como naquele ocupado pelo La, rodeado de 12 oxigênios formando um dodecaedro, obtivemos informações a respeito das deformações ocorridas, inclusive em função da temperatura, a partir da análise do parâmetro de assimetria η . Os valores do parâmetro próximo a 0,5 nos sistemas LaFeO_3 e LaCrO_3 evidenciaram falta de simetria das estruturas locais em volta dos sítios decorrentes das diferenças de comprimento das ligações com os oxigênios primeiros vizinhos. Este fato se torna mais evidente quando ocorrem variações nos valores de η com o aumento da temperatura. A variação térmica implica em mudanças desiguais dos comprimentos $\text{La} - \text{O}$ e $\text{MT} - \text{O}$, conforme estudo de literatura, que tornava o efeito de deformação das estruturas locais mais acentuadas. As transições de fase ortorrômbica para romboédrica que ocorrem nos sistemas revelaram um aumento da simetria nos sítios A e B, pois os parâmetros de assimetria assumiram, de maneira geral, valores bem mais baixos acima de cada temperatura de transição. Este comportamento estava associado diretamente ao fato da simetria na fase romboédrica ser de ordem três em cada sítio, maior que na ortorrômbica. Particularmente nos sistemas LaMnO_3 , tanto na fase ortorrômbica como na fase romboédrica, o alto valor de η mostrou como fortemente estes sistemas são deformados em virtude possivelmente da presença dos íons Mn^{+4} , com raios iônicos diferentes do Mn^{+3} . É justamente a presença deste íon que torna as propriedades do sistema LaMnO_3 muito férteis e cuja natureza ainda não é totalmente compreendida.

Nos três sistemas que apresentam ordenamento antiferromagnético, aqueles com $\text{MT} = \text{Fe}$, Cr e Mn , fizemos igualmente medidas de interação hiperfinas magnéticas. Apesar da natureza diamagnética das sondas, conseguimos obter uma interação magnética devido à transferência de densidade *spin* dos íons MT através dos orbitais do oxigênio para os núcleos sondas. Desta forma, foi possível obter o comportamento do Campo Hiperfino Magnético com a temperatura nos sistemas com $\text{MT} = \text{Fe}$ e Mn cujo ajuste próximo à região de transição magnética forneceu valores do expoente crítico: $\beta = 0,46(2)$ para o ^{181}Ta no LaFeO_3 e $\beta = 0,28(2)$ para o ^{140}Ce no LaMnO_3 . O primeiro teve valor um pouco

mais alto que o encontrado em literatura e o segundo concordou muito bem com os valores de referência. Na comparação do CHM nos sítios B esperávamos encontrar uma proporcionalidade da grandeza com o número de elétrons na camada de valência, especialmente em relação àqueles no subnível e_g , apontado diretamente para os oxigênios primeiro vizinhos. Notamos, nos sistemas com MT = Fe e Cr, esta proporcionalidade, pois encontramos valores mais altos de CHM no sítio do Fe (~ 18 T), que tem dois elétrons em e_g , que naqueles no do Cr (~ 3 T), que tem o subnível e_g vazio. Porém, o sistema LaMnO_3 não seguiu esta tendência. Em primeiro lugar, encontramos um inesperado valor para o CHM no sítio A (~ 3 T com a sonda ^{181}Ta e ~ 5 T com o ^{140}Ce), ao contrário do ocorrido com os outros dois sistemas, em que obtivemos um campo muito baixo. Este fato nos permitiu fazer uma correção da localização da sonda ^{181}Ta , que em literatura era associada ao sítio B. Infelizmente, não obtivemos medidas magnéticas no sítio B, mas cálculos com primeiros princípios indicam um valor da ordem de 20 T neste sítio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) DOGRA, R.; JUNQUEIRA, A.C.; SAXENA, R.N.; CARBONARI, A.W.; MESTNIK-FILHO, J.; MORALLES, M. *Hyperfine Interaction measurements in LaCrO₃ and LaFeO₃ perovskites using perturbed angular correlation spectroscopy*. **Phys. Rev. B**, v. 63, art. 224104, (2001)
- (2) JUNQUEIRA, A.C.; DOGRA, R.; CARBONARI, A.W.; SAXENA, R.N.; MESTNIK-FILHO, J.; MORALLES, M. *Measurement of quadrupole interactions in LaMO₃ (M = Fe, Cr, Co) perovskites by TDPAC*, **Hyp. Interac.**, v. 136, p. 509-513 (2001)
- (3) DOGRA, R.; JUNQUEIRA, A.C. *Characterizing transition metal perovskites with PAC spectroscopy*. **Indian Journal of Eng. and Materials Sciences**, v. 10, p. 403-412 (2003)
- (4) JUNQUEIRA, A.C.; CARBONARI, A.W.; SAXENA, R.N.; MESTNIK-FILHO, J. *Study of the local magnetic environment in LaMnO₃ perovskite by measuring hyperfine interactions*. **J. Magn. and Magnetic Materials**, v.272-276, p. E1639-E1641 (2004)
- (5) RAYCHAUDHURI, A. K. *Metal-insulator transition in perovskite oxides: A low-temperature perspective*. **Adv. in Physics**, v. 44, n. 1, p. 21-46 (1995)
- (6) EOM, C.B.; PHILLIPS, J.M.; WERDER, D.J.; MARSHALL, J.H.; CHEN, C.H.; CAVA, R.J.; FLEMING, R.M.; FORK, D.K. *Fabrication and properties of epitaxial ferroelectric heterostructure with SrRuO₃ isotropic metallic oxide electrodes*. **Appl. Phys. Lett.**, v. 63, p. 2570-2572 (1993)
- (7) AUCIELLO, O.; SCOTT, J.; RAMESH, R. *The Physics of ferroelectrics memory*. **Physics Today**, v. 51, p. 22-27 (1998)
- (8) BEDNORZ, J.G. MÜLLER, K.A. *Possible high superconductivity in the Ba-La-Cu-O system*. **Z. Phys. B**, v. 64, p. 189-193 (1986)
- (9) JIN, S.; MCCORMACK, M.; TIEFEL, T.H.; RAMESH, R. *Colossal magnetoresistance in La-Ca-Mn-O ferromagnetic thin-films*. **Appl. Phys.**, v. 76, p. 6929-6933 (1994)
- (10) VON HELMOLT, R.; WECKER, J.; HOLZAPFEL, B.; SCHULTZ, L.; SAMWER, K. *Giant negative magneto resistance in perovskite-like La_{2/3}Ba_{1/3}MnO_x*. **Phys. Rev. Lett.**, v. 71, p. 2331-2333 (1993)
- (11) ASAI, K.; YOKOKURA, O.; NISHIMORI, N.; CHOU, H.; TRANQUADA, J.M.; SHIRANE, G.; HIGUCHI, S.; OKAJIMA, Y; KOHN, K. *Neutron-scattering study of the*

- spin-state transition and magnetic correlations in $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ ($x=0$ and 0.08). **Phys. Rev. B**, v. 50, p. 3025-3032 (1994)*
- (12) GOLDSCHMIDT, V., *Geochemistry*, Oxford Univ. Press (1958)
- (13) COEY, J.M.D., VIRET, M., VON MOLNAR, S. *Mixed-valence manganites. Adv. in Physics*, v. 48, p. 167-293 (1999)
- (14) SHANNON, R.D. *Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. Acta Cryst. A*, v. 32, p. 751-758 (1976)
- (15) TEZUKA, K.; HINATSU, Y.; NAKAMURA, A.; INAMI, T.; SHIMOJO, Y.; MORII, Y. *Magnetic and neutron diffraction study on perovskites $La_{1-x}Sr_xCrO_3$. J. Solid State Chem.*, v. 141, p. 404-410 (1998)
- (16) GOODENOUGH, J.B. **Magnetism and the Chemical Bond**, cap. 3, New York, N.Y.: Wiley (1963)
- (17) REARICK, T.M.; CATCHEN, G.L.; ADAMS, J.M. *Combined magnetic-dipole and electric-quadrupole hyperfine interactions in rare-earth orthoferrite ceramics. Phys. Rev. B*, v. 48, p. 224-238 (1993)
- (18) GELLER, S.; RACCAH, P.M. *Phase transition in perovskite-like compounds of rare earths. Phys. Rev. B*, v. 2, p. 1167 (1970)
- (19) CHANDRAN, R.G.; PATIL, K.C. A rapid method to prepare crystalline fine particle chromite powders. **Materials Letters**, v. 12, p. 437-441 (1992)
- (20) SAITOH, T.L.; MIZOKAWA, T.; FUJIMORI, A.; ABBATE, M.; TAKEDA, Y.; TAKANO, M. *Electronic structure and temperature-induced paramagnetism in $LaCoO_3$. Phys. Rev. B*, v. 55, p. 4257-4266 (1997)
- (21) HUANG, Q., SANTORO, A., LYNN, J.W., ERWIN, R.W., BORCHERS, J.A., PENG, J.L., GREENE, R.L., *Structure and magnetic order in undoped lanthanum manganite. Phys. Rev. B*, v. 55, p. 14987-14999 (1997)
- (22) GOODENOUGH, J.B. *Theory of the role of covalence in the perovskite-type manganites $[La,M(II)]MnO_3$. Phys. Rev.*, v. 100, p. 564-573 (1955)
- (23) HWANG, H.Y.; CHEONG, S.W.; RADAELLI, P.G.; MAREZIO, M.; BATLOGG, B. *Lattice effects on the magnetoresistance in doped $LaMnO_3$. Phys. Rev. Lett.*, v. 75, p. 914-917 (1995)
- (24) JU, H.L.; GOPALAKRISHNAN, J.; PENG, J.L.; LI, Q.; XIONG, G.C.; VENKATESAN, T.; GREENE, R.L. *Dependence of giant magnetoresistance on oxygen stoichiometry and magnetization in polycrystalline $La_{0.67}Ba_{0.33}MnO_3$. Phys. Rev. B*, v. 51, p. 6143-6146 (1995)

- (25) ALONSO, J.A.; MARTINEZLOPE, M.J.; CASAIS, M.T.; MACMANUSDRISCOLL, J.L.; DE SILVA P.; COHEN, L.F.; FERNANDEZDIAS, M.T. *Non-stoichiometry, structural defects and properties of $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ with high delta values ($0.1 \leq \delta \leq 0.29$)*. **J. Mater. Chem.**, v. 7, p. 2139-2144 (1997)
- (26) SANCHEZ, R. D.; CARBONIO, R.E.; CAUSA, M.T. *EPR study of $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$* . **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 140(3), p. 2147-2148 (1995)
- (27) FRAUENFELDER, H. *Influence of the atomic shell on nuclear angular correlation*. **Phys. Rev.**, v. 82, p. 549-550 (1951)
- (28) AEPPLI, H.; BISHOP A.S.; FRAUENFELDER, H.; WALTER, M.; ZUNTI, W. *Influence of the atomic shell on nuclear angular correlation in ^{111}Cd* . **Phys. Rev.**, v. 82, p. 550-551 (1951)
- (29) HAMILTON, D.R. *On directional correlations of successive quanta*. **Phys. Rev.**, v. 58, p. 122-131 (1940)
- (30) GOERTZEL, G. *Angular Correlations of gamma-rays*. **Phys. Rev.**, v. 70, p. 897-909 (1946)
- (31) ALDER, K. *Beitrage zur theorie der richtungskorrelation*. **Helv. Phys. Acta**, v. 25, p. 235-258 (1952)
- (32) ALDER, K.; ALBERSSCHONBERG, H.; HEER, E.; NOVEY, T.B. *The measurement of nuclear moments of excited states by angular correlation methods*. **Helvetica Phys. Acta**, v. 26, p. 761-784 (1953)
- (33) ABRAGAM, A.; POUND, R.V. *Influence of electric and magnetic fields on angular correlations*. **Phys. Rev.**, v. 92, p. 943-962 (1953)
- (34) FRAUENFELDER, H.; STEFFEN, R.M.; de GROOT, S.R.; TOLHOEK, H.A.; HUISKAMP, W.J. *Angular distribution of nuclear radiation*. In: SIEGBAHN, K. (Ed.). **Alpha,beta-gamma ray spectroscopy**, North-Holland, Amsterdam, 5a. Ed., v. 2, p. 997-1198 (1968)
- (35) RINNEBERG, H.H. *Applications of perturbed angular correlations to chemistry and related areas of solid state physics*. **Atomic Energy Review**, v. 17(2), p. 477-595 (1979)
- (36) STEFFEN, R.M.; FRAUENFELDER, H. *The influence of extra nuclear fields on the angular correlation*. In: KARLSSON, E.; MATHIAS, E.; SIEGBAHN, K. (Eds.). **Perturbed Angular Correlation**, Amsterdam, North Holland, cap. 1, p. 3-89 (1964)
- (37) KOPP, M.; BREWER, W.D. *Nuclear resonance studies of $^{95}\text{NbFe}$* . **Hyp. Interac.**, v. 3, p. 321-338 (1977)

- (38) MATTHIAS, E., SCHNEIDER, W. *Nuclear level splitting caused by a combined electric quadrupole and magnetic dipole interaction.* **Phys. Rev.**, v. 125, p. 261-268 (1962)
- (39) ALDER, K.; SCHNEIDER, W.; STEFFEN, R.M.; MATTHIAS, E. *Influence of a combined magnetic dipole and electric quadrupole interaction on angular correlations.* **Phys. Rev.**, v. 129, p. 1199-1212 (1963)
- (40) MATTHIAS, E., OLSON, B., SCHNEIDER, W. *Influence of a combined magnetic dipole and non-axially symmetric electric quadrupole interaction on angular correlations.* **Arkiv für Fysik**, v. 24, p. 245-255 (1963)
- (41) MATTHIAS, E., SCHNEIDER, W. STEFFEN, R.M. *Nuclear level splitting caused by a combined magnetic dipole and non-axially symmetric electric quadrupole interaction.* **Arkiv für Fysik**, 24, p. 97-111 (1963)
- (42) EIBSCHÜTZ, M.; SHTRIKMAN, S.; TREVES, D. *Mössbauer Studies of Fe⁵⁷ in Orthoferrites.* **Phys. Rev.**, v. 156, p. 562-577 (1967)
- (43) VÁSQUEZ-VÁSQUEZ, C.; KÖGERLER, P.; LÓPEZ-QUINTELA, M.A.; SÁNCHEZ, R.D.; RIVAS, J. *Preparation of LaFeO₃ particles by sol-gel technology.* **J. Mater. Res.**, v. 13(2), p. 451-456 (1998)
- (44) WANG, X.L.; HORVAT, J.; LIU, H.K.; DOU, S.X. *Large irreversible magnetization arising from the domain freezing in La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ perovskite.* **Solid State Comm.**, v. 108, p. 661-665 (1998)
- (45) MAHENDIRAN, R.; TIWARY, S.K.; RAYCHAUDHURI, A.K.; RAMAKRISHNAN, T.V.; MAHESH, R.; RANGAVITTAL, N.; RAO, N.R. *Structure, electron-transport properties, and giant magnetoresistance of hole-doped LaMnO₃ systems.* **Phys. Rev.B**, v. 53, p. 3348 (1996)
- (46) VALENZUELA, R. **Magnetic Ceramics**, cap. 3, Cambridge, Cambridge Univ. Press (1994)
- (47) WILES, D.B.; YOUNG, R.A. *A new computer program for Rietveld analyses of X-ray powder diffraction patterns.* **J. Appl. Cryst.**, v. 14, p. 149-151 (1981)
- (48) RIETVELD, H.M. *A profile refinement method for nuclear and magnetic structures.* **J. Appl. Cryst.**, v. 2, p. 65-71 (1969)
- (49) DANN, S.E.; CURRIE, D.B.; WELLER, M.T.; THOMAS, M.F.; ALRAWAS, A.D. *The effect of oxygen stoichiometry on phase-relations and structure in the system La_{1-x}Sr_xFeO_{3+delta} (0 ≤ x ≤ 1, 0 ≤ delta ≤ 0,5).* **J. Solid state chem.**, v. 109, p. 134-144 (1994)

- (50) RAVINDRAN, P.; KORZHAVYI, P.A.; FJELLVAG, H.; KJEKSHUS, A. *Electronic structure, phase stability, and magnetic properties of $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ from first-principles full-potential calculations.* **Phys. Rev. B**, v. 60, p. 16423-16434 (1999)
- (51) CATCHEN, G.L.; EVENSON, W.E.; ALLRED, D. *Structural phase transition and T_C distribution in Hf-doped $LaMnO_3$ investigated using perturbed-angular-correlation spectroscopy.* **Phys. Rev. B**, v. 54, p. R3679-3682 (1996)
- (52) RASERA, R.L.; CATCHEN, G.L. *Mn-site hyperfine fields in $LaMnO_3$ and $NdMnO_3$ measured using perturbed-angular-correlation spectroscopy.* **Phys. Rev. B**, v. 58, p. 3218-3222 (1998)
- (53) ALLODI, G.; DE RENZI, R.; GUIDI, G.; LICCI, F.; PIEPER, M.W. *Electronic phase separation in lanthanum manganites: Evidence from ^{55}Mn NMR.* **Phys. Rev. B**, v. 56, p. 6036-6046 (1997)
- (54) COHEN, M.H.; RELF, F. *Quadrupole Effects in nuclear magnetic resonance studies of solids.* **Solid State Physics**, v. 5, p. 321-365 (1957)
- (55) STERNHEIMER, R.M. *Quadrupole antishielding factors of ions.* **Phys. Rev.**, v. 130, p. 1423 (1963)
- (56) WATSON, R.E.; GOSSARD, A.C.; YAFET, Y. *Role of conduction electrons in electric-field gradients of ordered metals.* **Phys. Rev.**, v. 140, p. A375 (1965)
- (57) RAGHAVAN, P.; KAUFMANN, E.N.; RAGHAVAN, R.S.; ANSALDO, E.J.; NAUMANN, R.A. *Sign and magnitude of the quadrupole interaction of ^{111}Cd in non-cubic metals: Universal correlations of ionic and electronic fields gradients.* **Phys. Rev. B**, v. 13, n. 7, p. 2835-2847 (1976)
- (58) FEIOCK, F.D.; JOHNSON, W.R. *Atomic susceptibilities and shielding factors.* **Phys. Rev.**, v. 187, p. 39 (1969)
- (59) LIU, X.; PREWITT, C.T. *High-temperature diffraction study of $LnCoO_3$ perovskites – a high-order electronic phase-transition.* **J. Phys. Chem. Solids**, v. 52, p. 441-448 (1991)
- (60) ASAI, K.; YONEDA, A.; YOKOKURA, O.; TRANQUADA, J.M.; SHIRANE, G. *Two spin-state transitions in $LaCoO_3$.* **J. Phys. Soc. Japan**, v. 67, p. 290-296 (1998)
- (61) GOODENOUGH, J.B. *An interpretation of the magnetic properties of the perovskite-type mixed crystals $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\lambda}$.* **J. Phys. Chem. Solids**, v. 6, p. 287-297 (1958)
- (62) THORNTON, G.; TOFIELD, B.C.; WILLIAMS, D.E. *Spin state equilibria and the semiconductor to metal transition of $LaCoO_3$.* **Solid State Comm.**, v. 44, p. 1213-1216 (1982)

- (63) THORNTON, G.; TOFIELD, B.C.; HEWAT, A.W. *A neutron-diffraction study of LaCoO_3 in the temperature range $4.2 \text{ K} < T < 1248 \text{ K}$* . **J. Solid State Chem.**, v. 61, p. 301-307 (1986)
- (64) RADAELLI, P.G.; CHEONG, S.W. *Structural Phenomena Associated with The Spin-State Transition in LaCoO_3* . **Phys. Rev. B**, v. 66, art. 094408 (2002)
- (65) POTZE, R.H.; SAWATZKY, G.A.; ABBATE, M. *Possibility for an intermediate-spin ground-state in the charge-transfer material SrCoO_3* . **Phys. Rev. B**, v. 51, p. 11501-11506 (1995)
- (66) ZOBEL, C.; KRIENER, M.; BRUNS, D.; BAIER, J.; GRUENINGER, M.; LORENZ, T.; REUTLER, P.; REVCOLEVSCHI, A. *Evidence for a low-spin to intermediate-spin state transition in LaCoO_3* . **Phys. Rev. B**, v. 66, art. 020402 (2002)
- (67) KOROTIN M.A.; EZHOV, S.Y.; SOLOVYEV, I.V.; ANISIMOV, V.I.; KHOMSKII, D.I.; SAWATZKY, G.A. *Intermediate-Spin State and Properties of LaCoO_3* . **Phys. Rev. B**, v. 54, p. 5309-5316 (1996)
- (68) KOEHLER, W.C.; WOLLAN, E.O. *Neutron-diffraction study of the magnetic properties of perovskite-like compounds LaBO_3* . **J. Phys. Chem. Solids**, v. 2, p. 100-106 (1957)
- (69) MENYUK, N.; DWIGHT, K.; RACCAH, P.M. *Low temperature crystallographic and magnetic study of LaCoO_3* . **J. Phys. Chem. Solids**, v. 28, p. 549 (1967)
- (70) INGLOT, Z.; WEGNER, D.; LIEB, K.P. *Hyperfine interaction of ^{111}Cd in antiferromagnetic cobalt oxide*. **Hyp. Interac.**, v. 50, p. 785-789 (1989)
- (71) PLEITER, F.; HOHENEMSER, C.; ARENDS, A. *Stage-III recovery in iron at 200 K or 500 K*. **Hyp. Interac.**, v. 10, p. 691-694 (1981)
- (72) MOUSSA, F.; HENNION, M.; RODRIGUEZ-CARVAJAL, J.; MOUDDEN, H.; PINSARD, L.; REVCOLEVSCHI, A. *Spin waves in the antiferromagnet perovskite LaMnO_3 : A neutron-scattering study*. **Phys. Rev. B**, v. 54, p. 15149-15155 (1996)
- (73) LALIC, M.V.; MESTNIK-FILHO, J.; CARBONARI, A.W.; SAXENA, R.N.; HAAS, H. *First-principles calculations of hyperfine fields in the CeIn_3 intermetallic compound*. **Phys. Rev. B**, v. 65, art. 054405 (2002)
- (74) RAVINDRAN, P.; KJEKSHUS, A.; FJELLVAG, H.; DELIN, A.; ERIKSSON, O.; *Ground-state and excited-state properties of LaMnO_3 from full-potential calculations*. **Phys. Rev. B**, v. 65, art. 064445 (2002)
- (75) GUBKIN, M.K., ZALESSKII, A.V., KRIVENKO, V.G., PEREKALINA, T.M., KHIMICH, T.A., CHUBARENKO, V.A. *NMR in local fields at ^{139}La nuclei in*

ferromagnetic manganites with a metal-semiconductor transition. JEPT Letters, v. 60, p. 57-60 (1994)

- (76) ALLODI, G.; DE RENZI, R.; GUIDI, G. ¹³⁹La NMR in lanthanum manganites: Indication of the presence of magnetic polarons from spectra and nuclear relaxations. **Phys. Rev. B**, v. 57, p. 1024-1034 (1998)
- (77) TÖPFER, J.; GOODENOUGH, J.B. *LaMnO_{3+δ} Revisited*. **J. Solid State Chem.**, v. 130, p. 117-128 (1997)