



Universidade de Brasília
Instituto de Física
Programa de Pós-Graduação em Física

José André Filho

Síntese e caracterização de compostos intermetálicos RMX
(R = terra rara, M = metal de transição, X = elemento p)
armazenadores de hidrogênio: materiais volumosos e
nanomateriais

Brasília

2015

José André Filho

**Síntese e caracterização de compostos intermetálicos RMX
(R = terra rara, M = metal de transição, X = elemento p)
armazenadores de hidrogênio: materiais volumosos e
nanomateriais**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade de Brasília como requisito parcial à obtenção do grau de Doutor em Física Experimental.

Orientador Prof. Dr. José Antonio Huamani Coaquira.

Brasília

2015

Ficha catalográfica elaborada automaticamente,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

AA555p
s André Filho, José
Síntese e caracterização de compostos
intermetálicos RMX (R = terra rara, M = metal de
transição, X = elemento p) armazenadores de
hidrogênio: materiais volumosos e nanomateriais /
José André Filho; orientador José Antonio Huamaní
Coaquira. -- Brasília, 2015.
158 p.

Tese (Doutorado - Doutorado em Física) --
Universidade de Brasília, 2015.

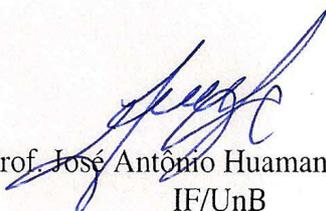
1. Intermetálicos à base terras raras. 2.
nanopartículas. 3. hidretos. 4. magnetização. 5.
difração de raios-X. I. Coaquira, José Antonio
Huamaní, orient. II. Título.

José André Filho

**Síntese e caracterização de compostos intermetálicos RMX
(R = terra rara, M = metal de transição, X = elemento *p*)
armazenadores de hidrogênio: materiais volumosos e
nanomateriais**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Física da Universidade de
Brasília como requisito parcial à obtenção do
grau de Doutor em Física Experimental.

Aprovado em 21 de Dezembro de 2015.



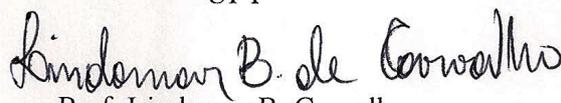
Prof. José Antônio Huamani Coaquira
IF/UnB



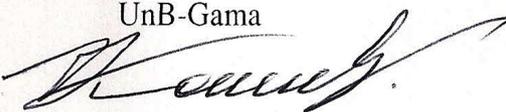
Prof. Nilo Maurício Sotomayor Choque
UFT



Prof.ª Liliana Yolanda Ancalla Davilla
UFT



Prof. Lindomar B. Carvalho
UnB-Gama



Prof. José Francisco da Rocha Neto
IF-UnB

Prof. Dr. Fernando de Oliveira Albuquerque
Coordenador de Pós-Graduação
Instituto de Física

*Aos meus pais, Maria Angélica
e José André Agostinho, e aos
meus irmãos Carlos Eduardo,
Wagno e Lucas, minha
família, tudo em
minha vida.*

Agradecimentos

À minha família, meus pais José André Agostinho e Maria Angélica Agostinho, meus irmãos Carlos Eduardo Baía, Wagno José Agostinho e Lucas Evangelista Baía, pelo grande apoio a mim prestado.

Ao meu orientador, Prof. Dr. José Antonio Huamaní Coaquira, pelo carinho, apoio, compreensão, amizade e pelas inesquecíveis lições.

Ao CNPq e à CAPES, pelo apoio financeiro através da Bolsa de Estudos, sem o qual tal pesquisa não teria sido desenvolvida.

À Prof^a. Dr^a. Edi Mendes Guimarães do Laboratório de Difração de Raios X do Instituto de Geociências, ao Prof. Dr. José Alves Dias do Laboratório de Catálise do Instituto de Química, ao Prof. Dr. Marcelo e ao Prof. Dr. Juliano Chaker do Laboratório de Raios X da UnB Campus Ceilândia, pelos experimentos de Difração de Raios X.

Aos amigos do IPEN/USP, Prof. Dr. José Mestnik-Filho e Prof. Dr. Arthur Wilson Carbonari, pela ajuda e apoio na preparação das amostras.

Ao Prof. Dr. L. C. C. Nagamine e ao Técnico Renato Choen do Instituto de Física da USP, pelos experimentos de Espectroscopia Mössbauer com fonte de estanho.

Ao DPP/UnB, pelo apoio financeiro, que possibilitaram as viagens e apresentações de trabalhos em congressos.

Aos colegas e amigos do curso de pós-graduação Marco Antonio Rodrigues Martinez,

Lizbet Léon Félix, Horácio Coelho Júnior (UFRGS), Leonides Mota e demais colegas que proporcionaram um ambiente amigável durante o curso.

Aos demais professores e funcionários do Instituto de Física que de alguma forma contribuíram para a realização do presente trabalho.

"Se enxerguei mais longe, foi porque me apoiei sobre os ombros de gigantes" (Isaac Newton)

Resumo

Ligas intermetálicas sintetizadas com a finalidade de serem usadas como absorvedoras de hidrogênio não são muito estudadas, especialmente no que se refere as suas propriedades básicas. O estudo sistemático de propriedades como, por exemplo, as propriedades magnéticas e elétricas e a sua relação com as propriedades estruturais não tem sido amplamente abordadas. E ainda, o estudo de nanopartículas originadas dessas ligas ainda são menos pesquisadas. Portanto, obter informações detalhadas sobre o efeito que a absorção de hidrogênio produz nas propriedades físicas é de fundamental importância, principalmente quando se pretende dimensionar uma determinada aplicação tecnológica. Neste trabalho realizou-se um estudo sistemático de compostos intermetálicos de fórmula $RNiX$, onde $R = Gd, Ce$ ou La e $X = In$ ou Sn , sintetizados usando forno de arco. A absorção de hidrogênio destas matrizes intermetálicas foi feita usando o método de Sievert. Com o intuito de melhorar a capacidade de absorção de hidrogênio nestes compostos foram produzidas nanopartículas à partir do intermetálico $LaNiSn$ usando a técnica de “Ball Milling”. Após a síntese, as amostras foram caracterizadas estruturalmente através de difração de raios-X e morfologicamente através de microscopia eletrônica. Estas duas técnicas nos ajudaram a determinar parâmetros estruturais e estimar o tamanho médio das partículas. Também, foi realizado um estudo sistemático das propriedades magnéticas dos compostos $Gd_xCe_{1-x}NiIn$ e das propriedades hiperfinas dos compostos $GdNiSn$ antes e depois da hidrogenação. Um parâmetro importante abordado foi a avaliação da capacidade de absorção de hidrogênio do $LaNiSn$ em função do tempo de moagem e como essa variação modificou as propriedades físicas do intermetálico sem hidrogenação.

Palavras chave: Intermetálicos à base terras raras, nanopartículas, hidretos, magnetização, difração de raios-X, microscopia eletrônica.

Abstract

Intermetallic alloys synthesized with the purpose of being used as absorbing hydrogen are not widely studied, especially regarding their basic properties. The systematic study of properties, such as the magnetic and electrical properties and their relationship with the structural properties, have not been addressed satisfactorily. So as the study of nanoparticles produced from these alloys are less researched too. Therefore, detailed information of the effect produced by hydrogen absorption on the physical properties is of fundamental importance, especially when one wants to design a particular technological application. In this work we carried out a systematic study of intermetallic compounds of formula $RNiX$, where $R = Gd, Ce$ or La and $X = In$ or Sn , synthesized using an arc furnace. The hydrogen absorption of these intermetallic matrixes was made using Sievert's method. In order to improve the hydrogen absorption capacity of these compounds nanoparticles were produced from the intermetallic $LaNiSn$ using the technique of "Ball Milling". After the synthesis, the samples were characterized structurally by X-ray diffraction and morphologically by electron microscopy. These two techniques have helped us to determine structural parameters and estimate the average particle size. Also, was performed a systematic study of the magnetic properties of $Gd_xCe_{1-x}NiIn$ compounds and hyperfine properties of the $GdNiSn$ compound before and after the hydrogenation. An important parameter was considered is the evaluation of the hydrogen absorption capacity of $LaNiSn$ as function of milling time and how this variation modifies the physical properties of the intermetallic without hydrogenation.

Keywords: Rare-earth intermetallics, nanoparticles, hydrides, magnetization, X-ray diffraction, electron microscopy.

Lista de Figuras

1.1	<i>Esquemáticamente se representa o volume de 4 kg de hidrogênio compactado de modos diferentes com tamanhos relativos ao tamanho de um carro (Figura retirada da referência [1]).</i>	24
2.1	<i>Representação do comportamento ideal da lei de Curie-Weiss. O valor de θ fornece a informação sobre o tipo de comportamento observado (Figura retirada da referência [13]).</i>	40
2.2	<i>Representação da célula unitária do GdNiIn.</i>	57
2.3	<i>Subrede dos átomos de Gd no composto intermetálico GdNiIn - Rede de Kagomé (Figura retirada da referência [14]).</i>	58
2.4	<i>Estrutura hexagonal do GdNiIn. R Representa um elemento terra rara (Figura retirada da referência [14]).</i>	58
2.5	<i>Representação da célula unitária do CeNiIn.</i>	59
2.6	<i>Representação da célula unitária do GdNiSn.</i>	60
2.7	<i>Representação da célula unitária do LaNiSn.</i>	61
2.8	<i>Esquema ilustrativo da reação gás-metal. As moléculas diatômicas são separadas na superfície e entram no intermetálico. U_0 é a energia efetiva da reação, E_a é a barreira de difusão no intermetálico e E_s é a barreira de energia para cruzar a superfície (Figura retirada da referência [36]).</i>	64
2.9	<i>(a) Diagrama da pressão-concentração para o processo de absorção do hidrogênio considerando interações entre átomos intersticiais. (b) Diagrama da temperatura-concentração à pressão constante (Figura retirada da referência [36]).</i>	65

2.10	(a) A estrutura cristalina tipo $ZrNiAl$ na qual a família de compostos RTM se formam. Legendas para os diferentes tipos de átomos são determinadas na ilustração. Os sítios 2d (trigonal-bipiramidal), 4h (tetrahedral) e 3g (octahedral distorcido) são indicados através de círculos abertos e apontados pelas setas. (b) O interstício trigonal-bipiramidal vazio. (c) O interstício tetrahedral vazio. (d) O interstício trigonal-bipiramidal preenchido com hidrogênio. (e) Os dois interstícios tetrahedrais preenchidos com hidrogênio. (f) O interstício octahedral distorcido vazio. (Figura retirada da referência [39]).	66
2.11	Esquema do método de nanoconfinamento dos átomos de hidrogênio (Figura retirada da referência [41]).	68
2.12	Curva de absorção de hidrogênio da liga intermetálica nanoestruturada Mg_2Cu sob uma pressão de hidrogênio de 3.0MPa a 523, 548, 573, 598 e 623K (Figura retirada da referência [40]).	68
2.13	Efeito dos tamanhos de grão na absorção de hidrogênio do pó de magnésio moído por moinho de bolas. No primeiro ciclo de absorção a 300°C, nenhuma ativação (Figura retirada da referência [42]).	69
2.14	Taxa de absorção de hidrogênio de Mg_2Ni poli e nanocristalino à 200°C (Figura retirada da referência [42]).	69
3.1	Forno de arco voltaico.	72
3.2	Amostra sendo selada em um tubo de sílica sob vácuo.	72
3.3	Moinho de bolas dentro de uma caixa de luvas.	73
3.4	Ampola de quartzo usada no processo de hidrogenação de amostras.	74
3.5	Ampola acoplada ao sistema de hidrogenação de amostras.	74
3.6	Sistema de hidrogenação de amostras.	75
3.7	Forno de cerâmica.	75
3.8	Geometria Bragg-Bretano de um difratômetro de Raios-X. L é a fonte de Raios-X, G e E são as fendas sollar, B é a fenda divergente, C é a amostra, D é a fenda receptora, F é a fenda de espalhamento e T é o detector de Raios-X (Figura retirada da referência [43]).	76
3.9	Descrição das informações obtidas de um difratograma de raios-X.	77
3.10	Esquema do módulo VSM de uma estação PPMS. À esquerda é mostrado a estação PPMS e à direita uma ampliação dos principais conjuntos que descrevem o mecanismo de operação do módulo VSM (Figura retirada da referência [44]).	79

3.11	<i>Microscópio Eletrônico de Transmissão.</i>	80
3.12	<i>Esquema de um Espectrômetro Mössbauer. (Cortesia Fermin Fidel Herrera Aragón).</i>	81
4.1	<i>Difratogramas de raios-X dos compostos GdNiIn e CeNiIn. As bolas pretas representam os pontos experimentais, a linha sólida em vermelho representa o refinamento obtido usando o método de Rietveld e a linha sólida em verde representa a diferença entre os pontos experimentais e o ajuste. As barras em preto representam as fases GdNiIn e CeNiIn em seus respectivos gráficos e as barras em vermelho representam uma fase de Gd metálico. R_P, R_{WP} e R_{EXP} representam a qualidade do ajuste.</i>	83
4.2	<i>Difratogramas de raios-X dos compostos $Gd_xCe_{1-x}NiIn$, onde $x = 0.99, 0.95, 0.9, 0.8, 0.6, 0.4$ e 0.2. As bolas pretas representam os pontos experimentais, a linha sólida em vermelho representa o refinamento obtido usando o método de Rietveld e a linha sólida em verde representa a diferença entre os pontos experimentais e o ajuste. As barras em preto representam as fases cristalinas em seus respectivos gráficos e as barras em vermelho representam uma fase de Gd metálico. R_P, R_{WP} e R_{EXP} representam a qualidade do ajuste.</i>	85
4.3	<i>Gráfico da dependência dos parâmetros de rede e volume da célula unitária em função da concentração de Gd. Em preto temos os pontos experimentais e em azul os pontos representando os valores teóricos.</i>	87
4.4	<i>Gráfico da razão a/c em função da concentração de Gd. Em azul temos os pontos experimentais e em preto os pontos representando os valores teóricos.</i>	88
4.5	<i>Difratogramas de raios-X dos compostos $Gd_xCe_{1-x}NiInH_y$. As bolas pretas representam os pontos experimentais, a linha sólida em vermelho representa o refinamento obtido usando o método de Rietveld e a linha sólida em verde representa a diferença entre os pontos experimentais e o ajuste. As barras representam as posições de Bragg dos picos de difração. R_P, R_{WP} e R_{EXP} representam a qualidade do ajuste.</i>	89
4.6	<i>Gráfico de $\Delta V/V$ vs. x para a série $Gd_xCe_{1-x}NiIn$.</i>	90
4.7	<i>Gráfico de M vs. T para a série $Gd_xCe_{1-x}NiIn$. $H = 1$ kOe.</i>	92
4.8	<i>Gráfico da derivada da magnetização com relação a temperatura em função da temperatura para o composto GdNiIn. A linha sólida em vermelho representa o ajuste feito por uma função Gaussiana.</i>	93
4.9	<i>Gráfico de T_C em função do fator De Gennes efetivo para a série $Gd_xCe_{1-x}NiIn$.</i>	94

4.10	<i>Gráfico da susceptibilidade magnética em função da temperatura para o composto GdNiIn. A linha sólida em vermelho representa o ajuste feito pela lei de Curie-Weiss. O gráfico inserido mostra um zoom na região do ajuste.</i>	97
4.11	<i>Gráfico da inversa de $(\chi - \chi_0)$ em função de T para a série $Gd_xCe_{1-x}NiIn$.</i>	98
4.12	<i>Gráfico do momento efetivo em função da concentração de Gd para a série $Gd_xCe_{1-x}NiIn$. Em preto temos os valores teóricos e em azul os pontos experimentais.</i>	98
4.13	<i>Gráfico da magnetização em função do campo magnético aplicado para a série $Gd_xCe_{1-x}NiIn$. $T = 5 K$.</i>	100
4.14	<i>Gráfico de M vs H^{-1} para o GdNiIn. A linha sólida em vermelho representa o ajuste linear feito sobre os pontos experimentais. $T = 5 K$.</i>	101
4.15	<i>Gráfico do momento de saturação em função da concentração de Gd para a série $Gd_xCe_{1-x}NiIn$. Em preto temos os valores teóricos e em azul os pontos experimentais.</i>	102
4.16	<i>Gráfico de M vs T para o GdNiIn e seu respectivo hidreto. $H = 1 kOe$.</i>	103
4.17	<i>Gráfico de M vs H para o GdNiIn e seu respectivo hidreto. $T = 5 K$.</i>	104
4.18	<i>Gráfico de M vs H para o GdNiIn e seu respectivo hidreto. $T = 300 K$.</i>	104
4.19	<i>Gráfico de M vs T para o $Gd_{0.6}Ce_{0.4}NiIn$ e seu hidreto. $H = 1 kOe$.</i>	105
4.20	<i>Gráfico de M vs H para o composto $Gd_{0.6}Ce_{0.4}NiIn$ e seu respectivo hidreto. $T = 5 K$. O gráfico inserido mostra um zoom na região central.</i>	106
4.21	<i>Gráfico de M vs H para o composto $Gd_{0.6}Ce_{0.4}NiIn$ e seu respectivo hidreto. $T = 300 K$.</i>	106
4.22	<i>Gráfico de M vs T para o $Gd_{0.4}Ce_{0.6}NiIn$ e seu hidreto. $H = 1 kOe$.</i>	107
4.23	<i>Gráfico de M vs H para o composto $Gd_{0.4}Ce_{0.6}NiIn$ e seu respectivo hidreto. $T = 5 K$.</i>	107
4.24	<i>Gráfico de M vs H para o composto $Gd_{0.4}Ce_{0.6}NiIn$ e seu respectivo hidreto. $T = 300 K$.</i>	107
4.25	<i>Difratograma de Raios-X do composto GdNiSn. As bolas pretas representam os pontos experimentais, a linha sólida em vermelho representa o ajuste feito pelo método de Rietveld e a linha sólida em verde representa a diferença entre os pontos experimentais e o ajuste. As barras representam as posições de Bragg dos picos de difração das fases encontradas. Os fatores R_P, R_{WP} e R_{EXP} representam a qualidade do ajuste.</i>	109

4.26	<i>Difratograma de Raios-X do hidreto $GdNiSnH_{1.33}$. As bolas pretas representam os pontos experimentais, a linha sólida em vermelho representa o ajuste feito pelo método de Rietveld e a linha sólida em verde representa a diferença entre os pontos experimentais e o ajuste. As barras representam as posições de Bragg dos picos de difração das fases encontradas. Os fatores R_P, R_{WP} e R_{EXP} representam a qualidade do ajuste.</i>	110
4.27	<i>Gráfico de M vs T para o $GdNiSn$ e seu hidreto. $H = 1$ kOe. Os gráficos inseridos mostram um zoom na região entre 5 e 15 K.</i>	112
4.28	<i>Gráfico de M vs T para os compostos $GdNiSnH_x$, onde $x = 0, 0.6, 0.8$ e 1.33. $H = 10$ kOe para o $GdNiSnH_{0.6}$ e $H = 5$ kOe para as demais amostras.</i>	113
4.29	<i>Gráfico de χ vs. T para o composto $GdNiSn$. A linha sólida em vermelho representa o ajuste feito pela lei de Curie-Weiss. O gráfico inserido mostra o ajuste linear do gráfico de $1/(\chi - \chi_0)$ vs. T para o $GdNiSn$. $H = 1$ kOe.</i>	114
4.30	<i>Gráfico de M vs H para o composto $GdNiSn$. O gráfico inserido mostra um zoom na região central.</i>	115
4.31	<i>Gráfico de M vs H para o hidreto $GdNiSnH_{1.33}$. O gráfico inserido mostra um zoom na região central.</i>	115
4.32	<i>Gráfico de M vs H para o hidreto $GdNiSnH_{0.6}$. O gráfico inserido mostra um zoom na região central.</i>	116
4.33	<i>Gráfico de M vs H para os hidretos $GdNiSnH_{0.6}$, $GdNiSnH_{0.8}$ e $GdNiSnH_{1.33}$ em baixa temperatura.</i>	117
4.34	<i>Espectro Mössbauer para o $GdNiSn$ em 4.2 e 300 K.</i>	118
4.35	<i>Espectros Mössbauer para o $GdNiSnH_{1.33}$ em temperaturas de 4.2 a 300 K. O gráfico inserido mostra a probabilidade de campo hiperfino em função do campo magnético hiperfino.</i>	120
4.36	<i>Gráfico da área espectral em função da temperatura para o sexteto de maior campo hiperfino no composto $GdNiSnH_{1.33}$.</i>	121
4.37	<i>Difratograma de raios-X do composto $LaNiSn$. As bolas pretas representam os pontos experimentais, a linha sólida em vermelho representa o ajuste feito pelo método de Rietveld e a linha sólida em verde representa a diferença entre os pontos experimentais e o ajuste. As barras representam as posições de Bragg dos picos de difração das fases $LaNiSn$ (preto) e La (vermelho). Os fatores R_P, R_{WP} e R_{EXP} representam a qualidade do ajuste.</i>	123

4.38	<i>Difratograma de raios-X do composto LaNiSn moído em tempos de 0 a 30 minutos. As bolas pretas representam os pontos experimentais, a linha sólida em vermelho representa o ajuste feito pelo método de Rietveld e a linha sólida em verde representa a diferença entre os pontos experimentais e o ajuste. As barras representam as posições de Bragg dos picos de difração. R_P, R_{WP} e R_{EXP} representam a qualidade do ajuste.</i>	125
4.39	<i>Difratograma de raios-X do composto LaNiSn moído em tempos de 10 minutos sem e com grafite. As bolas pretas representam os pontos experimentais, a linha sólida em vermelho representa o ajuste feito pelo método de Rietveld e a linha sólida em verde representa a diferença entre os pontos experimentais e o ajuste. As barras representam as posições de Bragg dos picos de difração. Os fatores R_P, R_{WP} e R_{EXP} representam a qualidade do ajuste.</i>	126
4.40	<i>Difratogramas de raios-X dos compostos LaNiSn-10min-Grafite, LaNiSnH_x-10min-Grafite, LaNiSn-10min e LaNiSnH_x-10min. As bolas pretas representam os pontos experimentais, a linha sólida em vermelho representa o ajuste feito pelo método de Rietveld e a linha sólida em verde representa a diferença entre os pontos experimentais e o ajuste. As barras representam as posições de Bragg dos picos de difração. Os fatores R_P, R_{WP} e R_{EXP} representam a qualidade do ajuste.</i>	127
4.41	<i>Micrografia do composto LaNiSn.</i>	129
4.42	<i>Micrografia do composto LaNiSn moído em moinho de bolas durante 5 minutos. . .</i>	129
4.43	<i>Micrografia do composto LaNiSn moído em moinho de bolas durante 10 minutos. .</i>	130
4.44	<i>Micrografia do composto LaNiSn moído em moinho de bolas durante 10 minutos com grafite.</i>	130
4.45	<i>Micrografia do composto LaNiSn moído em moinho de bolas durante 15 minutos. .</i>	130
4.46	<i>Micrografia do composto LaNiSn moído em moinho de bolas durante 20 minutos. .</i>	130
4.47	<i>Micrografia do composto LaNiSn moído em moinho de bolas durante 25 minutos. .</i>	131
4.48	<i>Micrografia do composto LaNiSn moído em moinho de bolas durante 30 minutos. .</i>	131
4.49	<i>Micrografia do composto LaNiSn moído em moinho de bolas com grafite durante 10 minutos. A barra na parte inferior da figura mostra o tamanho de 200 nm. . .</i>	131
4.50	<i>Micrografia do composto LaNiSn moído em moinho de bolas com grafite durante 10 minutos. A barra na parte inferior da figura mostra o tamanho de 100 nm. . .</i>	131
4.51	<i>Micrografia do composto LaNiSn moído em moinho de bolas com grafite durante 10 minutos. A barra na parte inferior da figura mostra o tamanho de 50 nm. . .</i>	132

4.52	<i>Micrografia do composto LaNiSn moído em moinho de bolas com grafite durante 10 minutos. A barra na parte inferior da figura mostra o tamanho de 10 nm.</i>	132
4.53	<i>Espectro Mössbauer do LaNiSn em 4.2 K e em temperatura ambiente.</i>	133
4.54	<i>Espectros Mössbauer em temperatura de 4.2 K e ambiente para as amostras de LaNiSn moídas em moinho de bolas em tempos de 0 a 30 minutos.</i>	134
4.55	<i>Gráfico de δ e 2ϵ em função do tempo de moagem para o LaNiSn.</i>	136
4.56	<i>Gráfico da área espectral em função do tempo de moagem para o LaNiSn.</i>	137
4.57	<i>Espectros Mössbauer em temperatura de 4.2 K e ambiente para as amostras de LaNiSnH_x moídas em moinho de bolas em tempos de 0 a 30 minutos.</i>	138
4.58	<i>Gráfico de δ e 2ϵ em função do tempo de moagem para o LaNiSn.</i>	140
4.59	<i>Gráfico da área espectral em função do tempo de moagem para o LaNiSn.</i>	141
4.60	<i>Espectros Mössbauer em temperatura de 4.2 e 300 K para a amostra LaNiSn moída em moinho de bolas durante 10 minutos com grafite e seu respectivo hidreto.</i>	142

Lista de Tabelas

1.1	<i>Propriedades físicas e químicas do hidrogênio, metano e petróleo (Tabela retirada da referência [1]).</i>	23
2.1	<i>Posições atômicas dos átomos que compõem a célula unitária do composto GdNiIn. Estrutura hexagonal tipo ZrNiAl, grupo espacial $P\bar{6}2m$, parâmetros de rede $a = b = 7.452(1)\text{Å}$ e $c = 3.837(1)\text{Å}$ (Tabela retirada da referência [23]).</i>	58
2.2	<i>Posições atômicas dos átomos que compõem a célula unitária do composto CeNiIn. Estrutura hexagonal tipo ZrNiAl, grupo espacial $P\bar{6}2m$, parâmetros de rede $a = b = 7.520\text{Å}$ e $c = 3.972\text{Å}$ [24].</i>	59
2.3	<i>Posições atômicas dos átomos que compõem a célula unitária do composto GdNiSn. Estrutura ortorrômbica tipo TiNiSi, grupo espacial Pnma, parâmetros de rede $a = 7.236(3)\text{Å}$, $b = 4.461(1)\text{Å}$ e $c = 7.676(4)\text{Å}$ [27, 28].</i>	60
2.4	<i>Posições atômicas dos átomos que compõem a célula unitária do composto LaNiSn. Estrutura ortorrômbica tipo TiNiSi, grupo espacial Pnma, parâmetros de rede $a = 7.7672\text{Å}$, $b = 4.7409\text{Å}$ e $c = 7.3215\text{Å}$ [30].</i>	61
2.5	<i>Dimensões da célula unitária e parâmetros de posição dos átomos (em Å), energia de formação de hidreto (em kJ/mol), e a separação H-H mais curta (em Å) para fases do tipo ZrNiAl, grupo espacial $P\bar{6}2m$; Sítios: R em 3g ($x, 0, 1/2$), T em 1b ($0, 0, 1/2$) e 2c ($1/3, 2/3, 0$), e M em 3f ($x, 0, 0$); para hidrogênio: 2d ($2/3, 1/3, 1/2$), 4h ($1/3, 2/3, z$), e 3g ($x, 0, 1/2$)(Tabela retirada da referência [39]).</i>	67
4.1	<i>Posições atômicas, parâmetros de rede, densidade e volume dos compostos GdNiIn e CeNiIn. Os valores entre parênteses representam o erro estimado no último dígito.</i>	84

4.2	<i>Dimensões da célula unitária e parâmetros de posição dos átomos (em Å), densidade (em g/cm³) e volume (em Å³), para os compostos do tipo ZrNiAl, grupo espacial P6̄2m; Sítios: Gd-Ce em 3g (x, 0, 1/2), Ni em 1b (0, 0, 1/2) e 2c (1/3, 2/3, 0), e In em 3f (x, 0, 0). Os valores entre parênteses representam os erros estimados no último dígito.</i>	86
4.3	<i>Dimensões da célula unitária e parâmetros de posição dos átomos (em Å), densidade (em g/cm³) e volume (em Å³), para os hidretos do tipo ZrNiAl, grupo espacial P6̄2m; Sítios: Gd-Ce em 3g (x, 0, 1/2), Ni em 1b (0, 0, 1/2) e 2c (1/3, 2/3, 0), e In em 3f (x, 0, 0). Os valores entre parênteses representam os erros estimados no último dígito.</i>	90
4.4	<i>χ₀ (em emu/g.Oe), C (em emu.K/g.Oe), θ e T_C (em K), μ_{eff} e μ_{sat} (em μ_B) para os compostos intermetálicos da série Gd_xCe_{1-x}NiIn. Os valores entre parênteses representam os erros estimados no último dígito.</i>	93
4.5	<i>χ₀ (em emu/g.Oe), C (em emu.K/g.Oe), θ e T_C (em K), μ_{eff} e μ_{sat} (em μ_B) para os compostos intermetálicos GdNiIn, Gd_{0.6}Ce_{0.4}NiIn, Gd_{0.4}Ce_{0.6}NiIn, CeNiIn e seus respectivos hidretos. Os valores entre parênteses representam os erros estimados no último dígito.</i>	104
4.6	<i>Posições atômicas, parâmetros de rede, densidade e volume dos compostos GdNiSn e GdNiSnH_{1.33}. Após a hidrogenação temos: Δa/a = -0.10%, Δb/b = 0.07%, Δc/c = 0.20% e ΔV/V = 0.13%.</i>	108
4.7	<i>C (em emu.K/g.Oe), θ, T_N e T_C (em K) e μ_{eff} (em μ_B) para o composto intermetálico GdNiSn e seus hidretos.</i>	114
4.8	<i>Temperatura, desvio isomérico, desdobramento quadrupolar, campo hiperfino, largura de linha, porcentagem de área e qui-quadrado para o composto intermetálico GdNiSn e seu hidreto.</i>	119
4.9	<i>Posições atômicas, parâmetros de rede a = 7.6833(1)Å, b = 4.6624(1)Å e c = 7.6036(1)Å, densidade d = 7.708 g/cm³ e volume V = 272.380(7)Å³ do composto LaNiSn. Estrutura ortorrômbica tipo TiNiSi, grupo espacial Pnma.</i>	123
4.10	<i>Parâmetros de rede, densidade, volume e posições atômicas dos compostos LaNiSn, LaNiSnH e LaNiSnH₂.</i>	128
4.11	<i>Temperatura, desvio isomérico, desdobramento quadrupolar, largura de linha, porcentagem de área e qui-quadrado para o composto intermetálico LaNiSn moído em tempos de 0 a 30 minutos.</i>	135

4.12	<i>Temperatura, desvio isomérico, desdobramento quadrupolar, largura de linha, porcentagem de área e qui-quadrado para o composto intermetálico $LaNiSnH_x$ moído em tempos de 0 a 30 minutos.</i>	139
4.13	<i>Temperatura, desvio isomérico, desdobramento quadrupolar, largura de linha, porcentagem de área e qui-quadrado para o composto intermetálico $LaNiSn$ e seu hidreto moído em tempos de 10 minutos com grafite.</i>	142

Sumário

1	Introdução	23
1.1	Motivação do Trabalho	23
1.2	Objetivo Geral	25
1.2.1	Objetivos Específicos	25
2	Revisão Teórica	27
2.1	Propriedades Magnéticas dos Materiais	27
2.1.1	Diamagnetismo	29
2.1.2	Paramagnetismo	31
2.1.3	Ferromagnetismo	36
2.2	Magnetismo em Terras Raras	41
2.2.1	Interações de Troca	44
2.3	Interações Hiperfinas	46
2.3.1	Desvio Isomérico	47
2.3.2	Interação Quadrupolar	49
2.3.3	Interação Hiperfina Magnética	52
2.3.4	Interações Magnética e Quadrupolar Combinadas	56
2.4	Propriedades Estruturais do GdNiIn	57
2.5	Propriedades Estruturais do CeNiIn	59
2.6	Propriedades Estruturais do GdNiSn	60
2.7	Propriedades Estruturais do LaNiSn	61
2.8	Síntese de Nanomateriais	62
2.9	Processo de Hidrogenação de Intermetálicos	63
2.10	Efeito do Tamanho na Absorção de hidrogênio	68

3	Preparação das Amostras e Métodos de Caracterização	71
3.1	Preparação dos Compostos Intermetálicos	71
3.2	Preparação das Nanopartículas	72
3.3	Preparação dos Hidretos Intermetálicos	73
3.4	Caracterização Estrutural por Difração de Raios-X	76
3.5	Caracterização Magnética	78
3.6	Caracterização por Microscopia Eletrônica	79
3.7	Caracterização por Espectroscopia Mössbauer	80
4	Resultados e Discussões	82
4.1	$Gd_xCe_{1-x}NiIn$ e $Gd_xCe_{1-x}NiInH_y$	82
4.1.1	Difração de raios-X (XRD)	82
4.1.1.1	$GdNiIn$ e $CeNiIn$	82
4.1.1.2	$Gd_xCe_{1-x}NiIn$	84
4.1.1.3	Hidretos	88
4.1.2	Medidas de Magnetização	91
4.1.2.1	Medidas de M vs. T	91
4.1.2.2	Momento Magnético Efetivo (μ_{eff})	95
4.1.2.3	Momento Magnético de Saturação (μ_{sat})	99
4.1.2.4	Hidretos	103
4.2	Estudo das propriedades do $GdNiSn$ e seu hidreto	108
4.2.1	Difração de Raios-X (XRD)	108
4.2.1.1	$GdNiSn$	108
4.2.1.2	Hidreto	110
4.2.2	Medidas de Magnetização	111
4.2.2.1	Curvas M vs. T e Momento Magnético Efetivo	111
4.2.2.2	Curvas de M vs. H	115
4.2.3	Espectroscopia Mössbauer	117
4.3	Estudo das propriedades do $LaNiSn$ e seu hidreto	122
4.3.1	Difração de raios-X (XRD)	122
4.3.1.1	$LaNiSn$ Sem Moagem	122
4.3.1.2	$LaNiSn$ Com Moagem	124
4.3.1.3	Hidretos	126

4.3.2	Microscopia Eletrônica	129
4.3.3	Espectroscopia Mössbauer	133
4.3.3.1	LaNiSn	133
4.3.3.2	Hidretos	137
4.3.3.3	Efeitos da Moagem com Grafite	141
	Conclusões	143
	Trabalhos Futuros e Considerações Finais	147
	Referências Bibliográficas	149
A	Método de Rietveld	155
A.1	Breve Revisão do Refinamento pelo Método de Rietveld	155
A.2	Função Gaussiana	156
A.3	Função Lorentziana	156
A.4	Função Pseudo-Voigt (PV)	157
A.5	Função PV modificada por Thompson-Cox-Hastings (TCHZ)	157

Capítulo 1

Introdução

1.1 Motivação do Trabalho

Os problemas ambientais que o mundo atualmente enfrenta, exigem que se procure por fontes alternativas de energia menos agressivas à natureza do que a queima de combustíveis fósseis. O hidrogênio é atrativo quando se fala de energia já que contém mais energia por unidade de peso que qualquer outro tipo de fonte de energia. Na Tabela (1.1) são mostradas algumas propriedades do hidrogênio, metano e petróleo para comparação.

Tabela 1.1: *Propriedades físicas e químicas do hidrogênio, metano e petróleo (Tabela retirada da referência [1]).*

Propriedades	Hidrogênio (H₂)	Metano (CH₄)	Petróleo (-CH₂-)
Menor valor de aquecimento (kWh/kg)	33.33	13.9	12.4
Temperatura de ignição (°C)	585	540	228-501
Temperatura da chama (°C)	2045	1875	2200
Limite de ignição no ar (Vol%)	4-75	5.3-15	1.0-7.6
Energia de ignição mínima (mWs)	0.02	0.29	0.24
Propagação das chamas no ar (m/s)	2.65	0.4	0.4
Coefficiente de difusão no ar (cm ² /s)	0.61	0.16	0.05
Toxicidade	Não Tóxico	Não Tóxico	Altamente Tóxico

O problema é que em condições normais de pressão e temperatura o hidrogênio carrega muito pouca energia na forma de gás fazendo com que seja difícil armazenar uma grande quantidade de hidrogênio em um pequeno espaço, como no caso do tanque de gás de um carro. As alternativas tradicionalmente usadas são: armazenar o hidrogênio em forma de

líquido, em baixas temperaturas, ou comprimir o gás a altas pressões, o que eleva o custo de operação e deixam de ser alternativas economicamente viáveis. É no armazenamento e transporte de hidrogênio que os materiais sólidos armazenadores de hidrogênio levam vantagem. Na Figura (1.1) é mostrado um esquema de comparação entre os métodos de armazenamento. No entanto, para que os armazenadores sólidos sejam viáveis economicamente, é necessário que estes materiais tenham uma capacidade de armazenamento superior a 6.5% em relação a seu peso[1].

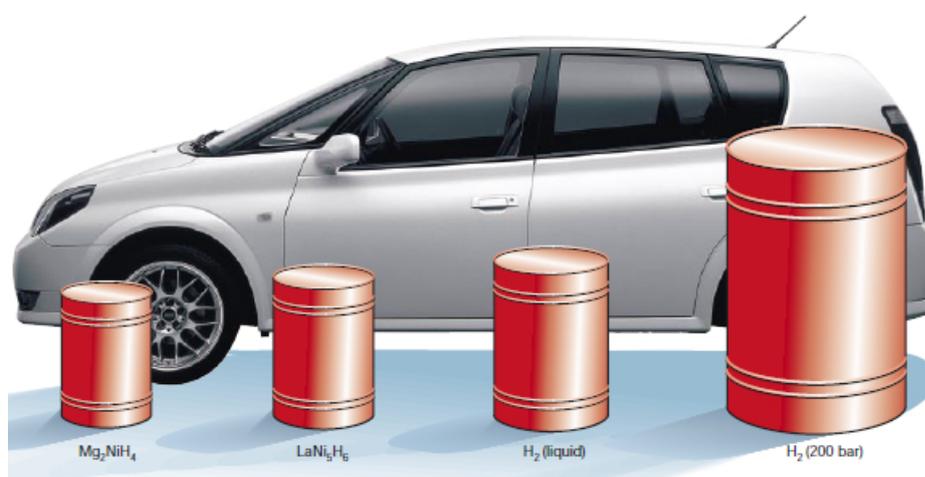


Figura 1.1: *Esquemáticamente se representa o volume de 4 kg de hidrogênio compactado de modos diferentes com tamanhos relativos ao tamanho de um carro (Figura retirada da referência [1]).*

Entre os armazenadores de estado sólido, as ligas intermetálicas apresentam-se como boas candidatas para o armazenamento. Existem diferentes classes de ligas intermetálicas, que podem absorver átomos de hidrogênio em quantidades variáveis. Dentro das quais, as famílias bastante estudadas são intermetálicos do tipo AB_5 , AB_2 ou AB onde A comumente é um elemento terra rara, Zr ou Ti e B é um metal de transição [2].

Por exemplo, a capacidade de armazenamento de hidrogênio atingida para o composto $LaNi_5$ é de 1% em relação a seu peso e de 1.9% em relação ao peso para o composto $LaCo_5$. Uma maior capacidade de armazenamento pode ser obtida por outras ligas tais como $ZrCr_2$ ou $TiFe$ [3, 4].

Uma característica especial destes compostos é que a substituição, por outros elementos tanto no sítio A quanto no sítio B, altera as suas propriedades físicas, em especial as suas propriedades magnéticas [2]. Dentro desta ampla variedade de intermetálicos, existem os

compostos ternários equiatômicos de fórmula RMX, onde R representa uma terra rara, M um metal de transição e $X = \text{In, Al ou Sn}$. Dependendo da composição e do tipo de terra rara do intermetálico, as suas propriedades magnéticas são variadas [5, 6, 7]. O composto CeMIn ($M = \text{Ni, Cu}$) não se ordena mesmo em baixas temperaturas. A substituição de Ce por Nd ou outras terras raras induz o surgimento de ordenamento ferromagnético [8]. Após a absorção de hidrogênio, as propriedades físicas, em especial as propriedades magnéticas, são drasticamente modificadas. Podem ser observados efeitos como: transição de estado de valência dos íons terra rara, incremento da temperatura de ordenamento magnético, ou inclusive o surgimento de ordem magnética [9]. Acredita-se que estes efeitos estejam associados à interação dos átomos de hidrogênio com os átomos que formam o interstício que o hidrogênio ocupa; o que modifica as propriedades eletrônicas e, também, provoca a expansão da célula unitária.

Apesar da intensa pesquisa, intermetálicos de Terras Raras, tais como GdNiIn, CeNiIn, GdNiSn têm sido pouco estudados, principalmente no que se refere às modificações introduzidas pela hidrogenação. Portanto, é necessário um estudo sistemático destes compostos intermetálicos para entender a origem das propriedades magnéticas e o papel que o hidrogênio desenvolve nas interações dos íons magnéticos.

O presente trabalho faz uma menção detalhada referente às propriedades estruturais e magnéticas dos compostos $\text{Gd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{NiIn}$, com x variando de 0 a 1, e de seu hidreto, GdNiSn e seu hidreto e finalmente do LaNiSn e seu hidreto.

1.2 Objetivo Geral

O objetivo geral do presente trabalho é estudar compostos intermetálicos ternários de fórmula RMX, tanto volumosos quanto nanopartículas, e seus respectivos hidretos.

1.2.1 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos do presente trabalho são:

-
- Preparar as ligas intermetálicas de fórmula RMX, usando um forno de arco voltaico.
 - Preparar nanopartículas a partir do composto intermetálico LaNiSn, usando o método de moinho de bolas.
 - Sintetizar os hidretos via método de Sievert dos compostos volumosos e das nanopartículas.
 - Caracterizar as propriedades estruturais, magnéticas e hiperfinas dos compostos intermetálicos volumosos e de seus respectivos hidretos.
 - Realizar o estudo sistemático sobre a capacidade de absorção de hidrogênio dos compostos intermetálicos LaNiSn em função do tempo de moagem por “Ball milling”.
 - Estudar a dependência das propriedades estruturais, microscópicas e hiperfinas em função do tempo de moagem dos intermetálicos.

Capítulo 2

Revisão Teórica

O magnetismo é inseparável da mecânica quântica, já que um sistema clássico em equilíbrio térmico não pode possuir um momento magnético diferente de zero, mesmo quando submetido a um campo magnético externo. O momento magnético de um átomo isolado pode se dever ao spin intrínseco dos elétrons, ao momento angular orbital dos elétrons, ao spin intrínseco do núcleo e à variação do momento angular orbital causada por um campo magnético externo.

2.1 Propriedades Magnéticas dos Materiais

A origem das propriedades magnéticas dos materiais pode ser descrita por modelos baseados no movimento dos elétrons em torno do núcleo. Neste caso, o hamiltoniano para um átomo com Z elétrons é dado por:

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^Z \left(\frac{P_i^2}{2m} + V_i \right), \quad (2.1)$$

onde, $\frac{P_i^2}{2m}$ é a energia cinética E_c do elétron i , e V_i é a energia potencial.

Ao aplicar um campo magnético \vec{B} (indução magnética), esse hamiltoniano dos elétrons é modificado, como veremos a seguir.

Da teoria eletromagnética sabe-se que:

$$\vec{B} = \nabla \times \vec{A}, \quad (2.2)$$

onde, \vec{A} é chamado de potencial vetorial. Como

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0, \quad (2.3)$$

teremos, então, que

$$\vec{A}(\vec{r}) = \frac{1}{2}(\vec{B} \times \vec{r}). \quad (2.4)$$

A energia cinética se altera, pois, o momento agora é generalizado:

$$E_c = \frac{1}{2}(\vec{P} + e\vec{A}(\vec{r}))^2, \quad (2.5)$$

$$E_c = \frac{1}{2m}(P^2 + e(\vec{P} \cdot \vec{A} + \vec{A} \cdot \vec{P}) + e^2\vec{A} \cdot \vec{A}). \quad (2.6)$$

Como, $\vec{P} \cdot \vec{A} - \vec{A} \cdot \vec{P} = 0$ (gauge de Coulomb), a energia cinética é dada por:

$$E_c = \frac{1}{2m}P^2 + \frac{e}{m}\vec{A} \cdot \vec{P} + \frac{e^2}{2m}\vec{A} \cdot \vec{A}, \quad (2.7)$$

onde,

$$\vec{A} \cdot \vec{P} = \frac{1}{2}(\vec{B} \times \vec{r}) \cdot \vec{P} = \frac{1}{2}(\vec{r} \times \vec{P}) \cdot \vec{B} = \frac{\hbar}{2}\vec{L} \cdot \vec{B} \quad (2.8)$$

e

$$\frac{e^2}{2m}\vec{A} \cdot \vec{A} = \frac{e^2}{2m} \left(\frac{1}{2}\vec{B} \times \vec{r} \right)^2 = \frac{e^2}{8m} (\vec{B} \times \vec{r})^2. \quad (2.9)$$

O hamiltoniano é dado por:

$$\mathcal{H} = \sum_i \left(\frac{P_i^2}{2m} + V_i \right) + \mu_B \vec{L} \cdot \vec{B} + \frac{e^2}{8m} (\vec{B} \times \vec{r})^2, \quad (2.10)$$

onde $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}$.

Sabe-se que o elétron tem adicionalmente um momento angular intrínseco \vec{S} . A contribuição deste momento angular intrínseco é representada por um termo adicional $\mu_B g_s \vec{S} \cdot \vec{B}$. Logo, o hamiltoniano é dado por:

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^Z \left(\frac{P_i^2}{2m} + V_i \right) + \mu_B (\vec{L} + g_s \vec{S}) \cdot \vec{B} + \sum_{i=1}^Z \left(\frac{e^2}{8m} (\vec{B} \times \vec{r}_i)^2 \right), \quad (2.11)$$

onde g_s é o fator de Landè, o qual será definido mais adiante.

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1. \quad (2.12)$$

Aqui, \mathcal{H}_1 contém os termos de interação com o campo externo e é dado por:

$$\mathcal{H}_1 = \mu_B (\vec{L} + g_s \vec{S}) \cdot \vec{B} + \sum_{i=1}^Z \left(\frac{e^2}{8m} (\vec{B} \times \vec{r}_i)^2 \right), \quad (2.13)$$

o primeiro termo desta última expressão descreve a contribuição paramagnética e o segundo termo a contribuição diamagnética de um átomo.

2.1.1 Diamagnetismo

O diamagnetismo está associado à tendência das cargas elétricas de se opor à penetração de um campo magnético em um material.

Se nós assumirmos que $\vec{L} = \vec{S} = 0$ na equação (2.13), teremos que:

$$\mu_B (\vec{L} + g_s \vec{S}) = 0. \quad (2.14)$$

Neste caso, temos unicamente a seguinte contribuição:

$$\mathcal{H}_1 = \sum_{i=1}^Z \left(\frac{e^2}{8m} (\vec{B} \times \vec{r}_i)^2 \right). \quad (2.15)$$

Assumindo que o campo é aplicado na direção \hat{z} , $\vec{B} = (0, 0, B)$. O produto $(\vec{B} \times \vec{r}_i)$ fica,

$$\vec{B} \times \vec{r}_i = (Bx\hat{j} - By\hat{i}), \quad (2.16)$$

e o quadrado desse produto é dado por:

$$(\vec{B} \times \vec{r}_i)^2 = (Bx\hat{j} - By\hat{i}) \cdot (Bx\hat{j} - By\hat{i}), \quad (2.17)$$

$$(\vec{B} \times \vec{r}_i)^2 = B^2(x_i^2 + y_i^2). \quad (2.18)$$

Assim, o termo hamiltoniano de integração fica dado por:

$$\mathcal{H}_1 = \frac{e^2}{8m} \sum_{i=1}^Z B^2(x_i^2 + y_i^2). \quad (2.19)$$

O valor esperado da energia do átomo no seu estado fundamental é expresso:

$$E_0 = \frac{e^2 B^2}{8m} \sum_{i=1}^Z \langle 0 | (x_i^2 + y_i^2) | 0 \rangle. \quad (2.20)$$

Para o caso de uma distribuição de carga esfericamente simétrica (densidade eletrônica simétrica), tem-se:

$$\langle x_i^2 \rangle = \langle y_i^2 \rangle = \langle z_i^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle r_i^2 \rangle. \quad (2.21)$$

Assim:

$$E_0 = \frac{e^2 B^2}{8m} \sum_{i=1}^Z \frac{2}{3} \langle 0 | r_i^2 | 0 \rangle. \quad (2.22)$$

A energia livre de Helmholtz é dada por:

$$F = E - TS, \quad (2.23)$$

$$F = \frac{e^2 B^2}{12m} \sum_{i=1}^Z \langle 0 | r_i^2 | 0 \rangle - TS, \quad (2.24)$$

portanto, a magnetização e susceptibilidade são dadas por:

$$M = -\frac{\partial F}{\partial B} = -\frac{e^2 B}{6m} \sum_{i=1}^Z \langle 0 | r_i^2 | 0 \rangle, \quad (2.25)$$

$$\chi = -\frac{\partial^2 F}{\partial B^2} = -\frac{e^2}{6m} \sum_{i=1}^Z \langle 0 | r_i^2 | 0 \rangle. \quad (2.26)$$

Os momentos magnéticos que produzem essa magnetização induzida serão direcionados opostamente ao campo aplicado, e a susceptibilidade será negativa. Esta é uma propriedade dos materiais diamagnéticos, nestes materiais a susceptibilidade é geralmente muito pequena ($\approx -10^{-5}$) e independente da temperatura.

2.1.2 Paramagnetismo

Substâncias que, embora não apresentando magnetização espontânea (a campo nulo), magnetizam-se no mesmo sentido do campo aplicado, isto é, tem uma susceptibilidade magnética positiva, são chamadas paramagnéticas, como será visto a seguir.

O primeiro termo da equação (2.13) descreve o hamiltoniano para a contribuição paramagnética. Considerando somente este termo, temos que:

$$\mathcal{H}_1 = \mu_B(\vec{L} + g_s\vec{S}) \cdot \vec{B}. \quad (2.27)$$

O valor médio do hamiltoniano avaliado na base $|jls\rangle$ proporciona a energia esperada

$$E = \langle jls|\mathcal{H}_1|jls\rangle = \langle \mathcal{H}_1 \rangle, \quad (2.28)$$

a qual é dada por:

$$E = \mu_B \langle \vec{L} + g_s\vec{S} \rangle \cdot \vec{B}. \quad (2.29)$$

Utilizando o teorema da projeção [10], projetamos na direção de \vec{J} ,

$$E = \mu_B \left\langle (\vec{L} + g_s\vec{S}) \cdot \frac{\vec{J}}{\hbar^2 j(j+1)} \right\rangle \langle \vec{J} \rangle \cdot \vec{B}, \quad (2.30)$$

onde, $g_s = 2$ para o spin eletrônico. A energia é expressa da seguinte forma

$$E = \mu_B \left\langle \frac{(\vec{L} \cdot \vec{J} + 2\vec{S} \cdot \vec{J})}{\hbar^2 j(j+1)} \right\rangle \langle \vec{J} \rangle \cdot \vec{B}. \quad (2.31)$$

Sabendo que $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$, e realizando um trabalho algébrico simples, temos que:

$$\vec{L} \cdot \vec{J} = \frac{1}{2}(\vec{J}^2 + \vec{L}^2 - \vec{S}^2), \quad (2.32)$$

$$\vec{S} \cdot \vec{J} = \frac{1}{2}(\vec{J}^2 + \vec{S}^2 - \vec{L}^2), \quad (2.33)$$

substituindo (2.32) e (2.33) em (2.31), temos:

$$E = \mu_B \left\langle \frac{(3\vec{J}^2 - \vec{L}^2 + \vec{S}^2)}{2\hbar^2 j(j+1)} \right\rangle \langle \vec{J} \rangle \cdot \vec{B}, \quad (2.34)$$

$$E = \mu_B \left[\frac{3j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)}{2j(j+1)} \right] \langle \vec{J} \rangle \cdot \vec{B}, \quad (2.35)$$

$$E = \mu_B \left[\frac{3}{2} + \frac{s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \right] \langle \vec{J} \rangle \cdot \vec{B}, \quad (2.36)$$

onde definimos o fator g , também chamado de fator de Landè e dado por:

$$g = \frac{3}{2} + \frac{s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)}. \quad (2.37)$$

Sabendo que

$$\langle \vec{J} \rangle \cdot \vec{B} = j_z B, \quad (2.38)$$

então

$$E = \mu_B g B j_z, \quad (2.39)$$

onde, j_z é a projeção de \vec{J} na direção \hat{z} . Para avaliar as propriedades termodinâmicas do sistema, precisamos definir a função de partição, a qual é dada por:

$$Z = \sum_{j_z=-j}^j \exp(\beta g \mu_B B j_z), \quad (2.40)$$

onde, $\beta = \frac{1}{K_B T}$. Utilizando a seguinte relação:

$$\sum_{k=-n}^n x^k = x^{-k} \sum_{l=0}^{2n} x^l = \frac{x^{n+\frac{1}{2}} - x^{-n-\frac{1}{2}}}{x^{\frac{1}{2}} - x^{-\frac{1}{2}}}, \quad (2.41)$$

temos que:

$$Z = \frac{e^{\beta g \mu_B B \frac{2j+1}{2}} - e^{\beta g \mu_B B \frac{-2j-1}{2}}}{e^{\frac{1}{2} \beta g \mu_B B} - e^{-\frac{1}{2} \beta g \mu_B B}} = \frac{\sinh\left(\frac{2j+1}{2} \beta g \mu_B B\right)}{\sinh\left(\frac{1}{2} \beta g \mu_B B\right)}, \quad (2.42)$$

para um sistema de N átomos, a função de partição total é dada por:

$$Z_T = \left(\frac{\sinh\left(\frac{2j+1}{2}\beta g\mu_B B\right)}{\sinh\left(\frac{1}{2}\beta g\mu_B B\right)} \right)^N, \quad (2.43)$$

aplicando \log a ambos os lados, temos que:

$$\log Z_T = N \log \left(\frac{\sinh\left(\frac{2j+1}{2}\beta g\mu_B B\right)}{\sinh\left(\frac{1}{2}\beta g\mu_B B\right)} \right). \quad (2.44)$$

Definindo, $F = -\frac{1}{\beta} \log Z_T$ e usando a equação (2.25), a magnetização é dada por:

$$M = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial B} \log Z_T, \quad (2.45)$$

$$M = \frac{1}{\beta} N \beta g \mu_B \left(\frac{2j+1}{2} \coth \left(\frac{2j+1}{2} \beta g \mu_B B \right) - \frac{1}{2} \coth \left(\frac{1}{2} \beta g \mu_B B \right) \right), \quad (2.46)$$

logo, fazendo $x = \beta g \mu_B j B$ e $j = J$, pois, $J^2 = \hbar^2 j(j+1)$ e que J é o momento angular total, temos que a magnetização é dada por:

$$M = N g \mu_B J B_J(x), \quad (2.47)$$

onde, a função

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth \left(\frac{2J+1}{2J} x \right) - \frac{1}{2J} \coth \left(\frac{1}{2J} x \right), \quad (2.48)$$

é chamada de função de Brillouin. Características interessantes da magnetização podem ser obtidas nos limites extremos. Para $x \ll 1$, temos que:

$$B_J(x) \approx \frac{J+1}{3J} x, \quad (2.49)$$

logo, M é dada por:

$$M = \frac{N\mu_0 J(J+1)g^2\mu_B^2}{3K_B T} B. \quad (2.50)$$

A susceptibilidade magnética fica da seguinte forma:

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial B} = \frac{N\mu_0 J(J+1)g^2\mu_B^2}{3K_B T} = \frac{C}{T}. \quad (2.51)$$

Esta última equação é conhecida como Lei de Curie, onde C é a constante de Curie. O gráfico do inverso da susceptibilidade em função da temperatura descreve uma reta, com inclinação $1/C$, passando pela origem.

A constante de Curie pode ser representada da seguinte forma:

$$C = \frac{N\mu_0 J(J+1)g^2\mu_B^2}{3K_B} = \frac{N\mu_0 p^2\mu_B^2}{3K_B}, \quad (2.52)$$

onde p é o número efetivo de magnétons de Bohr, e é dado por:

$$p^2 = g^2 J(J+1), \quad (2.53)$$

onde g é dado pela equação (2.37).

Experimentalmente é conveniente determinar o valor do momento efetivo μ_{eff} , que em unidades gaussianas, é dado por:

$$\mu_{eff} = p \mu_B = \sqrt{\frac{3K_B}{N\mu_0\mu_B^2} C} \mu_B = 2.828\sqrt{AC} \mu_B, \quad (2.54)$$

onde, C é a constante de Curie, A é o peso molecular e $\mu_B = \frac{e\hbar^2}{2m_e c}$, com $c = 2.997925 \times 10^8$ m/s e $m_e = 9.10956 \times 10^{-31}$ kg, é o Magneton de Bohr que no SI vale $\mu_B = 9.27410 \times 10^{-24}$ J/T [11].

Nos materiais reais, há muitas situações onde a Lei de Curie não é estritamente obedecida. Portanto, é necessária uma expressão mais geral para a susceptibilidade magnética, conhecida como a Lei de Curie-Weiss.

2.1.3 Ferromagnetismo

As substâncias ferromagnéticas possuem um momento magnético espontâneo, isto é, um momento magnético que existe mesmo na ausência de um campo magnético aplicado. A existência de um momento magnético espontâneo sugere que os spins no interior da amostra estão dispostos de forma regular.

O hamiltoniano para um sistema de muitos elétrons interagentes na presença de um campo magnético é dado por:

$$\mathcal{H} = \sum_i \frac{1}{2m} (\vec{p}_i + e\vec{A}(\vec{r}))^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{r^2}{|r_i - r_j|} + \sum_i v(r_i), \quad (2.55)$$

onde os termos em \mathcal{H} representam a interação dos elétrons com o campo magnético, a interação elétron-elétron e as interações dos elétrons com um potencial externo, respectivamente. O primeiro e terceiro termo já foram avaliados, mas o segundo surge devido à interação mútua entre os elétrons. Para entender a relação da interação coulombiana com as propriedades magnéticas é necessário avaliar o valor esperado desse termo [12].

Consideremos o caso simples de dois elétrons num campo magnético nulo:

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 + U(\vec{r}_1) - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 + U(\vec{r}_2) + \frac{e^2}{r_{12}}, \quad (2.56)$$

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 + V, \quad (2.57)$$

assim,

$$\mathcal{H}_1 \psi_a(1) = E_a \psi_a(1), \quad (2.58)$$

$$\mathcal{H}_2 \psi_b(2) = E_b \psi_b(2), \quad (2.59)$$

onde, $\psi_a(1)$ e $\psi_b(2)$ são funções de onda de cada partícula (1 ou 2) no seu respectivo estado (a ou b), e incluem as funções de spin. Como a função de onda total dos dois elétrons tem

que ser antisimétrica, logo,

$$\Psi(1, 2) = \psi(1, 2)\chi(1, 2), \quad (2.60)$$

onde, $\Psi(1, 2)$ é uma base que diagonaliza o hamiltoniano, $\psi(1, 2)$ é uma função de onda orbital e $\chi(1, 2)$ é uma função de onda relacionada com o spin.

O spin total é dado por:

$$\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2. \quad (2.61)$$

A base de vetores para o spin total $|SS_z\rangle$ é construída de combinações vetoriais $|SS_1, SS_2\rangle$ que representam a projeção de cada spin no eixo de quantização, z . Logo, teremos os seguintes conjuntos de autofunções do spin total:

- Simétrica na troca $1 \leftrightarrow 2$ $\left\{ \begin{array}{l} \uparrow\uparrow \implies |11\rangle = |++\rangle \\ \leftrightarrow \implies |10\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+-\rangle + |-+\rangle) \\ \downarrow\downarrow \implies |1-1\rangle = |--\rangle \end{array} \right\}$, para $S = 1$.
- Antisimétrica na troca $1 \leftrightarrow 2$ $\left\{ \downarrow\uparrow \implies |00\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+-\rangle - |-+\rangle) \right\}$, para $S = 0$.

Por outro lado, as funções orbitais são dadas por:

$$\psi_A(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_b(1)\psi_a(2)) \quad (2.62)$$

e

$$\psi_S(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_b(1)\psi_a(2)). \quad (2.63)$$

O valor esperado do hamiltoniano dado pela equação (2.57) é dado por:

$$\begin{pmatrix} \langle \psi_A | \mathcal{H} | \psi_A \rangle & \langle \psi_A | \mathcal{H} | \psi_S \rangle \\ \langle \psi_S | \mathcal{H} | \psi_A \rangle & \langle \psi_S | \mathcal{H} | \psi_S \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_a + E_b & 0 \\ 0 & E_a + E_b \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \langle \psi_A | V | \psi_A \rangle & 0 \\ 0 & \langle \psi_S | V | \psi_S \rangle \end{pmatrix}, \quad (2.64)$$

$$\mathcal{H}_0\psi_a = E_a\psi_a; \mathcal{H}_0\psi_b = E_b\psi_b, \quad (2.65)$$

onde, $\mathcal{H}_0 = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2$ na Equação (2.57). Sabendo que,

$$\langle\psi_A|(\mathcal{H}_0 + V)|\psi_S\rangle = \langle\psi_S|(\mathcal{H}_0 + V)|\psi_A\rangle = 0; \langle\psi_A|V|\psi_S\rangle = 0; \langle\psi_A|\psi_S\rangle = 0, \quad (2.66)$$

temos que as energias para as duas simetrias são:

$$E_A = E_a + E_b + K - \mathcal{J} \quad (2.67)$$

e

$$E_S = E_a + E_b + K + \mathcal{J}, \quad (2.68)$$

onde,

$$K = \int |\psi_a(1)|^2 \frac{e^2}{r_{12}} |\psi_b(2)|^2 d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 = \left\langle \frac{e^2}{r_{12}} \right\rangle \quad (2.69)$$

e

$$\mathcal{J} = \int \psi_a^*(1)\psi_b^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_b(1)\psi_a(2) d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2. \quad (2.70)$$

Ou seja, a correção energética associada à interação entre os elétrons $\left(\frac{e^2}{r_{12}}\right)$ depende da orientação dos spins de cada elétron.

Essa interação pode ser descrita por um hamiltoniano de spin, dado por:

$$\mathcal{H} = -2\mathcal{J}\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2. \quad (2.71)$$

De modo geral, para o caso onde \vec{S}_1 e \vec{S}_2 representam o spin total de dois átomos ou coleção

de átomos, temos:

$$\mathcal{H} = - \sum_{ij} \mathcal{J}_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j. \quad (2.72)$$

Por outro lado, uma maneira clássica de considerar essas interações é através da aproximação de campo médio desenvolvida por P. Weiss. Nesta aproximação a existência de um campo médio (H_m) é proporcional à magnetização:

$$H_m = \lambda M, \quad (2.73)$$

onde, a interação de cada momento magnético atômico entre todos os outros vizinhos é substituída por um campo médio dado por λM , adicionado ao campo externo aplicado.

Para altas temperaturas, podemos, então, substituir o campo externo pelo campo total e usar as relações descritas na seção anterior. Assim,

$$M = \chi_p (H_{ext} + \lambda M). \quad (2.74)$$

Como

$$M(1 - \lambda\chi_p) = \chi_p H_{ext}, \quad (2.75)$$

temos que:

$$\frac{M}{H_{ext}} = \frac{\chi_p}{(1 - \lambda\chi_p)} = \chi. \quad (2.76)$$

Logo, a partir da Lei de Curie obtemos a expressão:

$$\chi = \frac{C}{(T - \theta_{CW})}, \quad (2.77)$$

onde, $\theta_{CW} = \lambda C$ é conhecida como temperatura de Curie-Weiss.

A equação (2.77) é conhecida como Lei de Curie-Weiss e descreve o comportamento no estado paramagnético de compostos que apresentam interações magnéticas entre os momentos magnéticos.

A partir de θ_{CW} é possível determinar a interação de troca \mathcal{J} através da equação:

$$\theta_{CW} = \lambda C = \frac{z\mathcal{J}S(S+1)}{3K_B}, \quad (2.78)$$

onde z é o número de primeiros vizinhos.

Quando:

- $\theta_{CW} > 0$ temos uma interação ferromagnética com $\lambda > 0$, caracterizado por um deslocamento da Lei de Curie em um gráfico de χ em função da temperatura para a direita (Figura (2.1)) [13].
- $\theta_{CW} < 0$ temos uma interação antiferromagnética com $\lambda < 0$, caracterizado por um deslocamento da Lei de Curie em um gráfico de χ em função da temperatura para a esquerda (Figura (2.1)) [13].

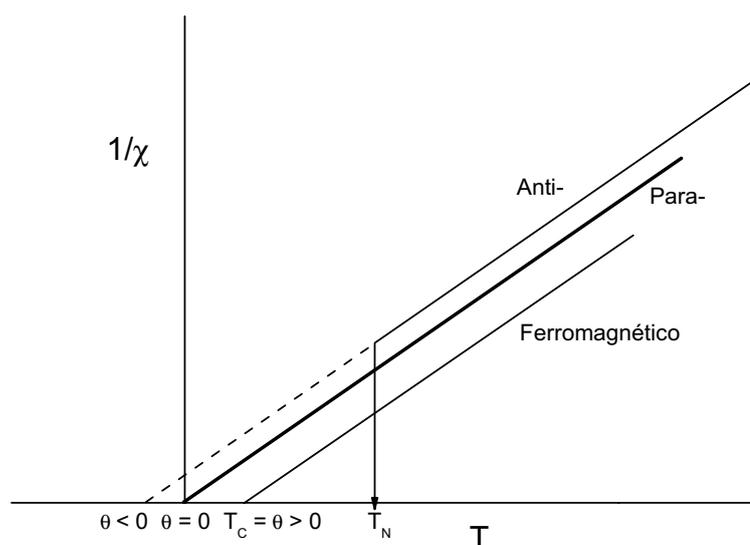


Figura 2.1: Representação do comportamento ideal da lei de Curie-Weiss. O valor de θ fornece a informação sobre o tipo de comportamento observado (Figura retirada da referência [13]).

Experimentalmente, θ_{CW} pode ser obtido do gráfico do recíproco da susceptibilidade em função da temperatura.

A intersecção da reta com o eixo da abscissa não é exatamente na origem, como no paramagnetismo, mas sim em θ_{CW} . Seu valor é melhor avaliado quando $T \geq 10\theta_{CW}$, dado

que a curvatura de χ^{-1} em função da temperatura usualmente se torna aparente em baixos valores de T .

Quando essas interações magnéticas tornam-se mais fortes que a agitação térmica, o sistema de spins passa de um estado paramagnético para um estado ordenado magneticamente.

Materiais ferromagnéticos se distinguem por exibir uma ordem de longo alcance que alinha paralelamente os momentos magnéticos, ou seja, uma magnetização espontânea não nula a campo zero para $T < T_C$ (T_C é a temperatura de Curie).

À medida que a temperatura decresce, aproximando-se de θ_{CW} , a curva χ^{-1} afasta-se da reta, cortando o eixo T numa temperatura T_C ($< \theta_{CW}$). A susceptibilidade diverge nessa temperatura, indicando o estabelecimento de uma ordem ferromagnética.

Para temperaturas menores que T_C , a magnetização do material tende a sua magnetização de saturação, ou seja, quando todos os momentos magnéticos presentes no material apontam na mesma direção.

2.2 Magnetismo em Terras Raras

A origem do magnetismo nos lantanídeos vem da subcamada não preenchida $4f$.

Os estudos das propriedades magnéticas destes elementos iniciaram em 1930 com a descoberta do ferromagnetismo no Gd a partir das investigações do paramagnetismo nos íons terras raras pesados. Um melhor entendimento relativo a este assunto ocorreu duas décadas depois devido ao avanço no desenvolvimento das técnicas experimentais utilizando-se feixe de nêutrons térmicos[14].

A teoria quântica do magnetismo foi iniciada em 1932[15], onde se calculou a susceptibilidade magnética para íons terras raras isolados. Ainda na década de 30 iniciou-se os estudos do ferromagnetismo no Gd e determinou-se a temperatura de Curie nos elementos terras raras pesados.

Na década de 50, detectaram-se anomalias de origem magnética e capacidade térmica nas terras raras leves, mostrando-se também que o Ce sofre uma transição de fase $\gamma - \alpha$ quando submetido a variações de temperatura ou pressão, efeito atribuído à transferência dos elétrons $4f$ para a banda de condução. Outros resultados importantes foram à cons-

tatação de picos magnéticos extras verificados em medidas de difração de nêutrons nas amostras policristalinas. Iniciou-se, também nesta época, os estudos teóricos básicos sobre o magnetismo nas terras raras. Em 1951 sugeriu-se a mudança dos momentos localizados a partir do acoplamento indireto dos elétrons de condução do meio. Em 1954 Ruderman e Kittel[16] quantificaram este acoplamento entre os momentos nucleares e os elétrons livres de um gás e Kasuya[17] e Yosida[18], 1956 e 1957 respectivamente, estenderam este tratamento para os momentos eletrônicos localizados. Este modelo passou a se chamar RKKY (Ruderman, Kittel, Kasuya e Yosida).

O período clássico do magnetismo nas terras raras foi iniciado em medidas de magnetização nos monocristais de Dy em 1957 com os estudos das propriedades dos elementos terras raras pesados[14].

Já na década de 60 alguns desenvolvimentos teóricos mostraram que a estrutura helicoidal do Dy e as estruturas das curvas de magnetização indicam a importância dos efeitos magnetoelásticos na indução da transição para a fase ferromagnética. Nesta mesma época, interpretou-se com sucesso a magnetização do Dy na fase ferromagnética calculando o espectro “spin-wave” de um ímã anisotrópico, mostrando a necessidade da aplicação de uma energia finita para gerar excitação de comprimento de onda longo[14]. Elliott concluiu em 1961 que a estrutura magnética dos elementos terras raras pesadas dependem da temperatura. Em contrapartida outros trabalhos mostraram que há um leque de estruturas entre helicoidal e a ferromagnética. Nesta mesma época, uma série de outras propriedades também foram elucidadas. Com a possibilidade da separação isotópica, realizou-se medidas de “spin-wave” sobre os elementos Gd e Er. Ainda nesta década iniciaram-se pesquisas com metais terras raras leves como Nd, Pr, onde se verificou, experimentalmente, o ordenamento antiferromagnético ou o não ordenamento magnético para o Pr policristalino[14].

Na década de 70 a dúvida sobre o Pr foi sanada em investigações de excitação do campo cristalino e excitação magnética, propondo-se um esquema de nível de campo cristalino aceito até hoje. Ainda nesta década, com a preocupação de se compreender o comportamento destes elementos em compostos iniciou-se a era moderna com estudos de interações magnéticas em sistemas contendo Tb utilizando-se a técnica de espalhamento inelástico de nêutrons. Já sistemas com o Pr foram investigados em medidas de interações hiperfinas, sugerindo-se, neste caso, duas interpretações: ordenamento antiferromagnético quando o sistema sofre um stress, ou resfriamento a 40 *mK* e ordenamento magnético a muito baixas temperaturas. Esta controvérsia foi sanada em medidas de difração de nêutrons propondo

o ordenamento magnético[14].

Nas décadas de 70 e 80 o efeito Haas-van Alphen (dHvA) no Gd, elucidou a superfície de Fermi, sendo considerada satisfatória para o cálculo das bandas que descreve os elétrons de condução, dando extensa informação das interações com os elétrons da camada $4f$. O mesmo cálculo de estrutura de banda foi utilizado para o Ce. Ainda para este elemento foram realizadas medidas de dHvA, no estudo do composto CeSn_3 . Experimentos de fotoemissão exploraram a estrutura eletrônica do Ce com precisão, trabalho que refletiu grande interesse referente à camada incompleta $4f$, sugerindo uma série de fenômenos relacionados aos materiais férmions pesados[14].

De 1990 para cá, mais de uma centena de trabalhos envolvendo diversas técnicas vêm estudando o magnetismo nas terras-raras e seus compostos[14].

Nos elementos de terras raras, a camada $4f$ incompleta, continuamente preenchida do La até o Lu, é responsável pelas propriedades magnéticas nos íons de terras raras. Com exceção do Ce, Eu e Yb, todos os elementos terras raras possuem estado trivalente[14]. A possibilidade de ocorrer outras valências nestes três íons vem da regra geral da mecânica quântica que estabelece que camadas vazias, completamente cheias e semi-preenchidas são preferíveis energeticamente[14].

O spin, o momento angular orbital e o momento angular total dos íons de terras raras são determinados pelas regras de Hund. Para os íons livres R^{3+} , o momento magnético é igual a $g_{(J)}\mu_B\sqrt{J(J+1)}$ no estado paramagnético e a $g_{(J)}J\mu_B$ no estado ordenado (onde $g_{(J)}$ é o fator-g de Landé e μ_B o magneton de Bohr). As propriedades magnéticas dos íons de terras raras são descritas pela Hamiltoniana,

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_C + \mathcal{H}_{exc} + \mathcal{H}_{cf} + \mathcal{H}_{ms} + \mathcal{H}_{ext} \quad (2.79)$$

na qual, pela ordem, os termos representam a interação Coulombiana, as interações de troca, o efeito do campo elétrico cristalino, o efeito de magnetostrição e o efeito Zeeman provocado por um campo externo. Os resultados experimentais indicam que os termos \mathcal{H}_{exc} e \mathcal{H}_{cf} são dominantes na descrição das propriedades magnéticas de íons R em um cristal[14].

2.2.1 Interações de Troca

A energia do acoplamento magnético entre dois momentos localizados i e j é proporcional ao produto escalar de seus spins, $\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$. No caso dos elementos de terras raras dois mecanismos de interação indireta entre os momentos magnéticos $4f$ foram propostos. No primeiro deles, chamado de RKKY, o acoplamento ocorre via polarização de spin dos elétrons \vec{s} de condução. No segundo mecanismo, o acoplamento ocorre por meio da polarização de spin dos elétrons $5d$ (muito menos localizados)[14].

Em 1954, Ruderman e Kittel[16] introduziram a forma básica da interação indireta entre os momentos localizados para descrever as interações hiperfinas entre momentos nucleares. Em 1956, Kasuya[17] e Yosida[18] em 1957 aplicaram esta descrição para explicar a interação de troca entre os momentos localizados. A polarização de spin dos momentos localizados se dá por meio de interações de troca

$$\mathcal{H} = -2\mathcal{J}_{sf}\vec{s} \cdot \vec{S} \quad (2.80)$$

na qual \vec{s} representa o spin dos elétrons de condução, \vec{S} o spin do íon de terra rara localizado e \mathcal{J}_{sf} a integral de troca.

A polarização de spin dos elétrons de condução interage com o momento de spin localizado em um íon de terra rara próximo a uma distância r_{ij} do centro de espalhamento. A energia de troca total da interação indireta entre dois íons magnéticos i e j vizinhos é:

$$E = \frac{18\pi n^2}{E_F} \mathcal{J}_{sf}^2 \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j F(2k_F r_{ij}) \quad (2.81)$$

Substituindo esta energia na expressão do campo molecular para T_C (Temperatura de Curie) em um material ferromagnético, $B_E = \lambda M$, obtém-se:

$$T_C = -\frac{3\pi n^2}{k_B E_F} \mathcal{J}_{sf}^2 (g(J) - 1)^2 J(J + 1) \sum_{i \neq 0} F(2k_F r_{0i}) \quad (2.82)$$

na qual $F(x) = (x \cos x - \sin x)/x^4$ é a função oscilatória RKKY. T_C é proporcional ao campo molecular no íon central 0 como resultado da interação com todos os íons magnéticos vizinhos i a uma distância r_{0i} , e a soma é válida quando todos os íons magnéticos são cristalograficamente idênticos. No caso de materiais antiferromagnéticos, pode haver vários

tipos de arranjo de spins representados por um vetor de propagação $\vec{k} \neq 0$. A estrutura estável é aquela para a qual a energia do sistema é mínima, o que resulta em uma Temperatura de Neel (T_N)[19]

$$T_N = -\frac{3\pi n^2}{k_B E_F} \mathcal{J}_{sf}^2 (g_{(J)} - 1)^2 J(J+1) \sum_{i \neq 0} F(2k_F r_{0i}) \cos(\vec{k}_0 \cdot \vec{r}_{0i}) \quad (2.83)$$

Uma vez que J é um bom número quântico para descrever momentos magnéticos localizados, de Gennes[20] propôs que a projeção de spin sobre J deve governar a interação magnética, o que leva a uma substituição de S por $(g_{(J)} - 1)J$ na teoria do magnetismo.

Portanto, na teoria RKKY, para compostos isoestruturais de terras raras, as temperaturas de ordenamento são esperadas variarem linearmente com $(g_{(J)} - 1)^2 J(J+1)$.

Campbell[21] propôs um modelo diferente para explicar o acoplamento entre os momentos $4f$ localizados, no qual os elétrons $5d$ dos íons das terras raras têm um papel importante. Estes elétrons $5d$ são muito menos localizados que os elétrons $4f$ e, portanto, pode ocorrer um “overlap” entre funções de onda $5d$ de íons de terras raras vizinhos. Em compostos com uma concentração suficientemente alta de terras raras, espera-se, portanto, uma interação direta $d - d$. Este modelo oferece uma forma alternativa de interação por meio de uma troca positiva $f - d$ combinada com uma interação positiva direta $d - d$, resultando numa interação entre momentos $4f$ sempre ferromagnética. Em contraste com a teoria RKKY, esta interação é de curto alcance e trata elétrons d e s separadamente[14].

Outro fator que pode influenciar no magnetismo em materiais com terras raras é a interação dos elétrons $4f$ com as cargas elétricas dos íons vizinhos. Cada íon de terra rara dentro de um cristal está submetido a um potencial eletrostático não homogêneo produzido pelas cargas elétricas dos íons ao seu redor e pelos elétrons de condução no caso de metais. Esta contribuição pode ser dividida em uma contribuição de um íon, que corresponde ao termo do campo elétrico cristalino (CEF) e à contribuição de dois íons que leva em conta interações dipolares e multipolares entre os íons magnéticos[14].

A interação do CEF com os momentos de multipolo dos átomos das terras raras é descrito pela Hamiltoniana:

$$\mathcal{H}_{CEF} = \sum_{n=0}^{n'} \sum_{m=-n}^{+n} B_n^m O_n^m(J) \quad (2.84)$$

com n' sendo o valor máximo de n para o átomo da terra rara considerado, B_n^m são os parâmetros de intensidade do campo cristalino e $O_n^m(J)$ representa funções polinomiais dos operadores de momento angular J_z, J^2, J_+, J_- .

A energia de desdobramento do estado fundamental $|J, M\rangle$ pelo campo cristalino depende tanto do íon de terra rara quanto da estrutura cristalina do composto. Esta energia é tipicamente da ordem de algumas centenas de Joules, e portanto, é uma contribuição importante no magnetismo destes materiais.

Os compostos intermetálicos onde um dos componentes é um elemento do grupo das terras raras e o outro um metal de transição, formam um sistema magnético muito interessante onde pode ocorrer a interação entre os momentos magnéticos localizados nos íons da terra rara e os elétrons d dos elementos de transição[14].

2.3 Interações Hiperfinas

Chamam-se interações hiperfinas (HI) as interações eletromagnéticas entre o núcleo e os elétrons que lhe são próximos. Historicamente, tais interações foram primeiro observadas em espectroscopia atômica, revelando deslocamentos (efeito isotópico) e desdobramentos (estrutura hiperfina) de níveis atômicos. De um ponto de vista simétrico a este, podemos igualmente considerar as perturbações causadas pelos elétrons sobre os níveis nucleares, e esta, justamente, é a abordagem que interessa à espectroscopia Mössbauer. Pode-se dizer então que o núcleo Mössbauer será utilizado como sonda para fornecer informações sobre a sua vizinhança imediata [22].

É importante notar desde já que os deslocamentos e desdobramentos hiperfinos, da ordem de 10^{-8} - $10^{-7} eV$, são extremamente fracos em comparação com a energia dos níveis nucleares não-perturbados. Tais ordens de grandeza relativas fazem do efeito Mössbauer, em especial, uma ferramenta ideal para seu estudo [22].

As interações hiperfinas relevantes são de três tipos. Para fins de ordenamento das idéias, é conveniente classificá-las segundo a ordem do multipolo nuclear envolvido em cada caso:

- a) Interação monopolar elétrica, que dá origem a um certo deslocamento do espectro Mössbauer chamado desvio isomérico.

- b) Interação dipolar magnética, que provoca um desdobramento hiperfino do espectro em um certo número de linhas, dependendo do spin nuclear.
- c) Interação quadrupolar elétrica, que também provoca um desdobramento, porém num número menor de linhas espectrais.

Seguindo a tradição, discutiremos primeiramente as interações elétricas e em seguida a magnética [22].

2.3.1 Desvio Isomérico

Os níveis de energia do núcleo são determinados, obviamente, pelos seus mecanismos internos, mas incluem também a energia eletrostática de interação com os elétrons que o envolvem:

$$E_{e-n} = \int V_n(\vec{r}) \rho_e(\vec{r}) d^3r \quad (2.85)$$

onde V_n é o potencial eletrostático criado pelo núcleo, e $\rho_e = -e|\psi(\vec{r})|^2$ é a densidade de carga eletrônica [22]. Se supusermos o núcleo como uma carga pontual,

$$V_n^{ponto}(r) = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{Ze}{r}. \quad (2.86)$$

Uma aproximação melhor consiste em tratar o núcleo como uma esfera uniformemente carregada de raio R . Neste caso,

$$V_n^{esfera}(r) = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{3}{2R} - \frac{r^2}{2R^3} \right) \quad (r \leq R), \quad (2.87)$$

$$V_n^{esfera}(r) = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \quad (r > R). \quad (2.88)$$

Estamos interessados, de fato, na correção devida ao raio finito do núcleo:

$$\Delta E = -e \int [V_n^{esfera}(r) - V_n^{ponto}(r)] |\psi(\vec{r})|^2 d^3r, \quad (2.89)$$

$$\Delta E = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 R} \int_{r < R} \left(\frac{3}{2} - \frac{r^2}{R^2} - \frac{R}{r} \right) |\psi(\vec{r})|^2 d^3r. \quad (2.90)$$

Como $\psi(\vec{r})$ varia muito pouco na região do núcleo ($R \sim 10^{-15} \text{m} \ll$ raio de Bohr), podemos retirá-lo da integral com o valor $\psi(0)$ (notando que somente elétrons s contribuem) [22]. Efetuando a integração, resulta

$$\Delta E = \frac{1}{10\epsilon_0} Ze^2 R^2 |\psi(0)|^2. \quad (2.91)$$

O termo acima é responsável pelo "isotope shift" em espectroscopia atômica, ou seja, pequenos deslocamentos das raias espectrais de um dado elemento, correspondendo a diferentes isótopos cujos raios nucleares diferem ligeiramente entre si. No efeito Mössbauer estamos considerando um único isótopo, mas a radiação gama envolve dois estados nucleares para os quais R^2 tem valores diferentes [22]. Chamando R_g ou R_e o raio nuclear no estado fundamental ou excitado, respectivamente, temos então

$$E \equiv E_e - E_g = E_{00} + \frac{Ze^2}{10\epsilon_0} (R_e^2 - R_g^2) |\psi(0)|^2 \quad (2.92)$$

onde E_{00} é a diferença de energias de origem puramente nuclear. O termo corretivo em (2.92) não pode, é claro, ser medido experimentalmente. No entanto, se as funções de onda do átomo Mössbauer na fonte $[\psi(0)_s]$ e no absorvedor $[\psi(0)_a]$ forem diferentes entre si, então existirá uma diferença real entre $E_0(\text{fonte})$ e $E_0(\text{absorvedor})$:

$$\delta E = \frac{Ze^2}{10\epsilon_0} (R_e^2 - R_g^2) [|\psi(0)_a|^2 - |\psi(0)_s|^2]; \quad (2.93)$$

a ressonância ocorrerá para uma velocidade $\delta v = c(\delta E/E_0)$, que é exatamente o desvio

isomérico ("isomer shift"). Este deslocamento da linha Mössbauer se soma, naturalmente, ao deslocamento Doppler de segunda ordem, mas este último é geralmente desprezível se absorvedor e fonte estiverem à temperatura ambiente. Medidas do desvio isomérico permitem obter informações sobre a densidade eletrônica no núcleo em diferentes compostos químicos [22].

2.3.2 Interação Quadrupolar

A energia eletrostática do sistema núcleo-elétrons (2.85) também pode ser escrita como

$$E_{e-n} = \int V_e(\vec{r}) \rho_n(\vec{r}) d^3r \quad (2.94)$$

onde V_e é o potencial eletrônico e ρ_n é a densidade de carga nuclear. Expandindo $V_e(\vec{r})$ até segunda ordem nas coordenadas, obtemos

$$E_{e-n} = ZeV(0) + \sum_i V_i \int \rho_n x_i d^3r + \frac{1}{2} \sum_{i,j} V_{ij} \int \rho_n x_i x_j d^3r \quad (2.95)$$

onde $V_i = (\partial V / \partial x_i)_0$ e $V_{ij} = (\partial^2 V / \partial x_i \partial x_j)_0$. O primeiro termo em (2.95) é uma constante irrelevante, e o segundo é nulo porque o momento de dipolo elétrico do núcleo é zero. O tensor gradiente de campo elétrico V_{ij} é real e simétrico, portanto sempre pode ser diagonalizado; suponhamos que isso foi feito, de modo que as coordenadas $(x_1, x_2, x_3) = (x, y, z)$ correspondam aos eixos principais do GCE [22]. Com estas observações, teremos

$$E_{e-n} = \frac{1}{2} \sum_i V_{ii} \int \rho_n(\vec{r}) x_i^2 d^3r \quad (2.96)$$

$$E_{e-n} = \frac{1}{2} \sum_i V_{ii} \int \rho_n(\vec{r}) \left(x_i^2 - \frac{1}{3} r^2 \right) d^3r + \frac{1}{6} \sum_i V_{ii} \int \rho_n(\vec{r}) r^2 d^3r. \quad (2.97)$$

Consideremos inicialmente o último termo em (2.97). A integral pode ser escrita como $Ze\langle r^2 \rangle$, definindo-se assim o raio quadrático médio do núcleo, ponderado pela distribuição

de carga. A somatória é igual a $(\nabla^2 V)_0 = -\frac{1}{\varepsilon_0} \rho_{el}(0) = \frac{e}{\varepsilon_0} |\psi(0)|^2$ (Equação de Poisson). Este termo é então igual a $\frac{Ze^2}{6\varepsilon_0} |\psi(0)|^2 \langle r^2 \rangle$, nada mais que a equação (2.91) em forma mais geral, e que podemos excluir da presente discussão [22].

O termo remanescente em (2.97) descreve a interação quadrupolar. As integrais nas coordenadas nucleares definem os elementos do momento de quadrupolo do núcleo (um tensor, diagonal nesse caso):

$$Q_i = \frac{1}{e} \int \rho_n(\vec{r}) (3x_i^2 - r^2) d^3r. \quad (2.98)$$

É fácil verificar que os Q_i se anulam se $\rho_n(\vec{r})$ tiver simetria esférica: somente núcleos deformados possuem momento quadrupolar.

Uma propriedade essencial da interação quadrupolar,

$$E_Q = \frac{1}{6} e (V_{xx} Q_x + V_{yy} Q_y + V_{zz} Q_z), \quad (2.99)$$

é a seguinte: se o potencial eletrônico tiver simetria esférica, ou pelo menos cúbica, temos que $V_{xx} = V_{yy} = V_{zz}$; como se pode verificar em (2.98), o traço do tensor \overleftrightarrow{Q} é nulo; resulta então que $E_Q = 0$. Os orbitais atômicos tipo s ($l = 0$) têm simetria esférica, logo não contribuem para a interação quadrupolar. Por outro lado, as funções de onda p , d , f , etc. se anulam na origem [22]. No presente contexto, podemos então aplicar a equação de Laplace: $(\nabla^2 V)_0 = V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$, de forma que somente dois elementos do tensor GCE são independentes. Convencionalmente, os eixos principais são escolhidos de tal forma que $|V_{zz}| > |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$, e os dois parâmetros que descrevem completamente o GCE são definidos assim: $eq \equiv V_{zz}$ é chamado simplesmente "gradiente de campo elétrico", e

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (2.100)$$

é o chamado "parâmetro de simetria". eq (unidades: V/m²) pode ter qualquer sinal, e $0 \leq \eta \leq 1$ [22].

Passemos ao tratamento quântico do problema. No lugar de (2.98), temos

$$Q_i = \int \Psi^* \left[\sum_j (3x_{i,j}^2 - r_j^2) \right] \Psi d^3Z_r \quad (2.101)$$

onde a somatória em j se refere às coordenadas dos Z prótons contidos no núcleo. A expressão [...] em (2.101) pode ser interpretada como um operador Q_i^{op} . As funções de onda nucleares são auto estados de \vec{I}^2 e de I_z (\vec{I} = momento angular de spin): $\Psi = |I, M\rangle$, com $M = I, I - 1, \dots, -I$ [22]. O teorema de Wigner-Eckart permite estabelecer a equivalência

$$Q_i^{op} = \sum_j (3x_{i,j}^2 - r_j^2) \Rightarrow A \cdot [3I_i^2 - I(I + 1)] \quad (2.102)$$

onde A é uma constante que depende de I , mas não de M . O momento quadrupolar do núcleo - agora uma constante, que pode ser determinada experimentalmente - é definido como o valor médio de Q_z^{op} no estado $|I, M = I\rangle$:

$$Q \equiv \langle I, I | Q_z^{op} | I, I \rangle = A \cdot I(2I - 1). \quad (2.103)$$

Dessa forma fica fixada a constante A . Note-se que $Q = 0$ para $I = 0$ ou $1/2$. Substituindo esses resultados em (2.99), obtemos o hamiltoniano quadrupolar

$$\mathcal{H}_Q = \frac{eQ}{2I(2I - 1)} (V_{xx}I_x^2 + V_{yy}I_y^2 + V_{zz}I_z^2) \quad (2.104)$$

ou introduzindo os parâmetros eq e η ,

$$\mathcal{H}_Q = \frac{e^2qQ}{4I(2I - 1)} [3I_z^2 - I(I + 1) + \eta(I_x^2 - I_y^2)]. \quad (2.105)$$

Os níveis de energia resultantes de \mathcal{H}_Q se obtêm facilmente no caso de simetria axial ($\eta = 0$). Como os autovalores de I_z são M , os de \mathcal{H}_Q são

$$E(M) = \frac{e^2qQ}{4I(2I - 1)} [3M^2 - I(I + 1)]. \quad (2.106)$$

A interação quadrupolar quebra a degenerescência do nível nuclear, embora não completamente, pois os estados $|I, M\rangle$ e $|I, -M\rangle$ continuam com a mesma energia.

O caso não-axial ($\eta \neq 0$) requer a diagonalização da matriz de \mathcal{H}_Q . Vejamos alguns casos.

a) $I = 1$:

$$\mathcal{H}_Q = \frac{e^2qQ}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 & \eta \\ 0 & -2 & 0 \\ \eta & 0 & 1 \end{pmatrix}, \text{ com autovalores } E = \frac{e^2qQ}{4} \times \begin{cases} 1 + \eta \\ 1 - \eta \\ -2 \end{cases} \quad (2.107)$$

b) $I = \frac{3}{2}$:

$$\mathcal{H}_Q = \frac{e^2qQ}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 & \eta/\sqrt{3} & 0 \\ 0 & -1 & 0 & \eta/\sqrt{3} \\ \eta/\sqrt{3} & 0 & -1 & 0 \\ 0 & \eta/\sqrt{3} & 0 & 1 \end{pmatrix}, E = \frac{e^2qQ}{4} \times \begin{cases} \sqrt{1 + \eta^2/3} \\ -\sqrt{1 + \eta^2/3} \end{cases} \quad (2.108)$$

Para $I > \frac{3}{2}$ não há solução analítica, e os autovalores só podem ser obtidos por diagonalização numérica para diferentes valores de η [22].

2.3.3 Interação Hiperfina Magnética

Núcleos com spin $I \neq 0$ possuem um momento magnético $\vec{\mu} = g\mu_n\vec{I}$, onde μ_n é o magneton nuclear (igual a 1/1836 vezes o magneton de Bohr, ou $0,505 \times 10^{-26}$ J/T) e g é uma constante análoga ao fator espectroscópico eletrônico, mas que pode ser positiva ou negativa [22]. Na presença de um campo magnético \vec{B} , a energia é

$$\mathcal{H}_M = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -g\mu_n B I_z, \quad (2.109)$$

onde a segunda igualdade supõe a escolha do eixo z ao longo do campo magnético. Os autovalores de (2.109) são dados por

$$E(M) = -g\mu_n B M, \quad (M = I, I - 1, \dots, -I). \quad (2.110)$$

O campo magnético quebra totalmente a degenerescência do nível nuclear, produzindo $(2I + 1)$ subníveis igualmente espaçados [22].

O campo B pode ser um campo magnético produzido em laboratório, mas também pode ser um campo interno, gerado pelos elétrons próximos ao núcleo. Este último *campo hiperfino* B_{hf} é o que, na realidade, apresenta maior interesse. Para entender sua origem, devemos analisar a energia magnetostática do sistema núcleo-elétrons. Vamos partir da expressão geral para a energia de interação entre duas distribuições de correntes,

$$U_{mag} = - \int (\vec{J} \cdot \vec{A}) d^3r. \quad (2.111)$$

Aqui, interpretamos \vec{A} como o potencial vetor criado pelo momento nuclear, e \vec{J} como a densidade de corrente eletrônica. Esta última se compõe de dois termos:

$$\vec{J} = \vec{J}_e + \vec{\nabla} \times \vec{M}_s = \rho(\vec{r})\vec{v} + \vec{\nabla} \times \vec{M}_s. \quad (2.112)$$

O primeiro termo em (2.112) é a “corrente de transporte” associada ao movimento orbital do elétron, e o segundo é a “corrente de magnetização” associada ao momento magnético do spin eletrônico. O potencial vetor do momento nuclear é

$$\vec{A}(\vec{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\vec{\mu} \times \vec{r}}{r^3}. \quad (2.113)$$

Consideremos inicialmente o termo orbital. A energia correspondente é

$$U_L = -\frac{\mu_0}{4\pi} \int \frac{1}{r^3} (\vec{\mu} \times \vec{r}) \cdot \left(\frac{\vec{P}}{m} \right) \rho(\vec{r}) d^3r = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\vec{\mu}}{m} \cdot \int \frac{\vec{r} \times \vec{P}}{r^3} \rho(\vec{r}) d^3r. \quad (2.114)$$

Na integral, $\vec{r} \times \vec{P} = \hbar \vec{l}$ é uma constante do movimento, e a densidade de carga é $\rho = -e|\psi(\vec{r})|^2$. Resulta

$$U_L = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{e\hbar}{m} \vec{\mu} \cdot \vec{l} \int |\psi(\vec{r})|^2 \frac{1}{r^3} d^3r = -2 \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) \mu_B \vec{\mu} \cdot \vec{l} \langle r^{-3} \rangle. \quad (2.115)$$

Ao se aplicar o resultado acima a um átomo ou íon, é necessário somar termos desse tipo sobre todos os elétrons, levando em conta que a soma dos momentos angulares se anula para camadas fechadas. Resulta então, unicamente para íons com uma camada incompleta (elementos de transição),

$$U_L = -2 \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) \mu_B \vec{\mu} \cdot \langle \vec{L} \rangle \langle r^{-3} \rangle, \quad (2.116)$$

onde a média $\langle r^{-3} \rangle$ só depende da parte radial das funções de onda da camada incompleta, que é a mesma para todos os seus elétrons. Finalmente, por analogia com (2.109), podemos definir o campo hiperfino orbital

$$\vec{B}_L = \frac{\mu_0}{2\pi} \mu_B \langle \vec{L} \rangle \langle r^{-3} \rangle. \quad (2.117)$$

Vejamos agora a contribuição do spin eletrônico. O momento magnético de spin de um elétron é $-2\mu_B \langle \vec{S} \rangle$ ($S_z = \pm \frac{1}{2}$), de modo que podemos definir a magnetização de spin como

$$\vec{M}_s(\vec{r}) = -2\mu_B |\psi(\vec{r})|^2 \langle \vec{S} \rangle. \quad (2.118)$$

O termo correspondente da energia (2.109), é

$$U_s = - \int \vec{A} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{M}_s) d^3r = 2\mu_B \int \vec{A} \cdot (\vec{\nabla} \times |\psi|^2 \langle \vec{S} \rangle) d^3r = 2\mu_B \int (\vec{\nabla} \times \vec{A}) \cdot |\psi|^2 \langle \vec{S} \rangle d^3r. \quad (2.119)$$

De (2.113) resulta

$$\vec{\nabla} \times \vec{A} = \frac{\mu_0}{4\pi} \left[\frac{3(\vec{\mu} \cdot \vec{r})\vec{r} - r^2\vec{\mu}}{r^5} \right], \quad (2.120)$$

que é simplesmente o campo magnético gerado por um dipolo. O resultado acima só vale, porém, para $r \neq 0$ [22]. Para calcular a singularidade na origem, que contribuiu para a

integral em (2.119), vamos integrar $\vec{\nabla} \times \vec{A}$ numa pequena esfera em torno da origem, usando a relação

$$\int (\vec{\nabla} \times \vec{A}) d^3r = \int (\hat{r} \times \vec{A}) dS, \left(\hat{r} = \frac{\vec{r}}{r} \right). \quad (2.121)$$

De (2.113),

$$\hat{r} \times \vec{A} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\vec{r} \times (\vec{\mu} \times \vec{r})}{r^4} = \frac{\mu_0}{4\pi} \left(\frac{\vec{\mu}}{r^2} - \frac{(\vec{\mu} \cdot \vec{r})\vec{r}}{r^4} \right). \quad (2.122)$$

Efetuada a integral de superfície (2.121), resulta $\frac{\mu_0}{4\pi} (4\pi\vec{\mu} - \frac{4\pi}{3}\vec{\mu}) = \frac{2\mu_0}{3}\vec{\mu}$, donde

$$\vec{\nabla} \times \vec{A} = \frac{2\mu_0}{3} \mu \delta(\vec{r}), \quad (2.123)$$

no limite $r \rightarrow 0$. Reunindo tudo em (2.119), vem

$$U_s = \frac{\mu_0}{4\pi} \left\{ \frac{16\pi}{3} \mu_B |\psi(0)|^2 \langle \vec{S} \rangle \cdot \vec{\mu} + 2 \int |\psi|^2 \left[\frac{3(\vec{\mu} \cdot \vec{r})(\langle \vec{S} \rangle \cdot \vec{r})}{r^5} - \frac{\vec{\mu} \cdot \langle \vec{S} \rangle}{r^3} \right] d^3r \right\}. \quad (2.124)$$

O segundo termo, chamado *dipolar*, é nulo para uma camada cheia, e, de modo geral, se o sítio atômico tiver simetria cúbica [22]. Em qualquer caso, seu valor é geralmente pequeno em comparação com seu primeiro termo em (2.124). Este, por outro lado, é o chamado *termo de contato de Fermi* [22], que pode ser associado a um campo magnético efetivo

$$\vec{B}_c = - \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) \frac{16\pi}{3} \mu_B \langle \vec{S} \rangle |\psi(0)|^2. \quad (2.125)$$

Considerando o conjunto dos elétrons do íon, e tomando $\langle \vec{S} \rangle = \frac{1}{2} \hat{z}$, obtemos

$$\vec{B}_c = - \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) \frac{8\pi}{3} \mu_B \sum_i \{ |\psi_{i\uparrow}(0)|^2 - |\psi_{i\downarrow}(0)|^2 \} \hat{z}. \quad (2.126)$$

É importante notar que: (a) somente elétrons s contribuem, por terem $\psi \neq 0$ na origem; (b) $\psi_{\uparrow}(0) \neq \psi_{\downarrow}(0)$ somente se o íon como um todo for magnético, isto é, se possuir uma camada completa com $\langle \vec{S} \rangle \neq 0$, a qual polariza os elétrons s pela interação de “exchange” [22].

2.3.4 Interações Magnética e Quadrupolar Combinadas

Em materiais magnéticos é comum ocorrerem simultaneamente um campo magnético hiperfino e um gradiente de campo elétrico [22]. Se chamarmos $(x, y$ e $z)$ as direções dos eixos principais do GCE, o hamiltoniano se escreve

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_M + \mathcal{H}_Q = -g\mu_n \vec{I} \cdot \vec{B} + \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [3I_z^2 - I(I+1) + \eta(I_x^2 - I_y^2)]. \quad (2.127)$$

Os autovalores de (2.127) se obtêm facilmente se a direção do campo magnético coincidir com o eixo z do GCE. Por exemplo, se $\eta = 0$,

$$E(M) = -g\mu_n B M + \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [3M^2 - I(I+1)]. \quad (2.128)$$

Infelizmente este caso não é o mais frequente, ocorrendo apenas em substâncias com estrutura cristalina simples. Na maioria dos casos, não há nenhuma relação óbvia a priori entre os eixos de simetria do potencial elétrico e, digamos, a direção de magnetização espontânea, caso se trate de um material ferromagnético. Nestes casos o hamiltoniano (2.128) necessita ser diagonalizado numericamente (esta é uma opção existente em vários bons programas de ajustes de espectros Mössbauer) [22].

Ainda assim, ocorre com frequência que $e^2 q Q \ll g\mu_n B$, e neste caso a interação quadrupolar pode ser tratada como perturbação dos subníveis magnéticos. Ou seja,

$$E(M) = -g\mu_n B M + \langle M | \mathcal{H}_Q | M \rangle, \quad (2.129)$$

podendo-se mostrar que

$$\langle M | \mathcal{H}_Q | M \rangle = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [3M^2 - I(I+1)] \left\{ \frac{3\cos^2\theta - 1 + \eta \sin^2\theta \cos 2\varphi}{2} \right\}, \quad (2.130)$$

onde (θ e φ) são ângulos polares de \vec{B} no sistema de eixos principais do GCE [22].

2.4 Propriedades Estruturais do GdNiIn

O composto GdNiIn é um intermetálico que possui uma estrutura cristalina hexagonal do tipo ZrNiAl, pertencente ao grupo espacial $P\bar{6}2m$ (N°189) [23]. A célula unitária do composto GdNiIn é representada na Figura (2.2).

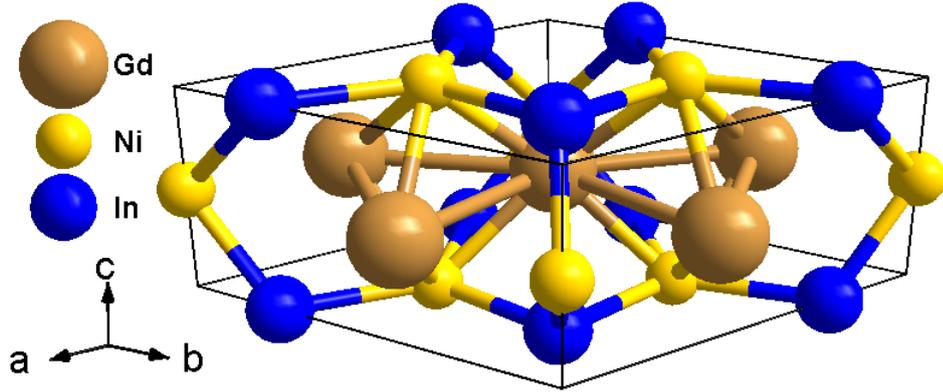


Figura 2.2: Representação da célula unitária do GdNiIn.

Sua célula unitária possui no total 9 átomos: 3 átomos de gadolínio localizados no sítio 3g, com posições $x, 0, \frac{1}{2}$; 3 átomos de níquel sendo que um se encontra localizado no sítio 1b, com posições $0, 0, \frac{1}{2}$, e dois localizados no sítio 2c, com posições $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0$; e finalmente, 3 átomos de índio localizados no sítio 3f, com posições $x, 0, 0$.

A Tabela (2.1) a seguir mostra detalhes da estrutura do referido composto.

O valor do parâmetro térmico U_{eq} mostrado na tabela foi usado na análise do difratograma de raios X pelo método de Rietveld. Os parâmetros x , y e z estão relacionados com as posições atômicas dos respectivos átomos que compõem a célula unitária nos respectivos sítios de simetria (Usualmente, esses parâmetros representam a fração com relação ao

parâmetro de rede na direção respectiva, ou seja, $x = \frac{x}{a}$, $y = \frac{y}{a}$ e $z = \frac{z}{c}$.

Tabela 2.1: *Posições atômicas dos átomos que compõem a célula unitária do composto GdNiIn. Estrutura hexagonal tipo ZrNiAl, grupo espacial $P\bar{6}2m$, parâmetros de rede $a = b = 7.452(1)\text{Å}$ e $c = 3.837(1)\text{Å}$ (Tabela retirada da referência [23]).*

Átomo	Sítio	x	y	z	U_{eq} (Å ²)
Gd	3g	0.5889(2)	0	1/2	0.0105(3)
Ni (1)	1b	0	0	1/2	0.0101(8)
Ni (2)	2c	1/3	2/3	0	0.011(1)
In	3f	0.2515(2)	0	0	0.0102(4)

Nesta estrutura os átomos de gadolínio estão empilhados em camadas R-M separados por camadas não magnéticas M-X. Os átomos de Gd formam uma estrutura do tipo rede de Kagomé, Figura (2.3), porém, deformada, onde os átomos de Gd formam triângulos equiláteros [14].

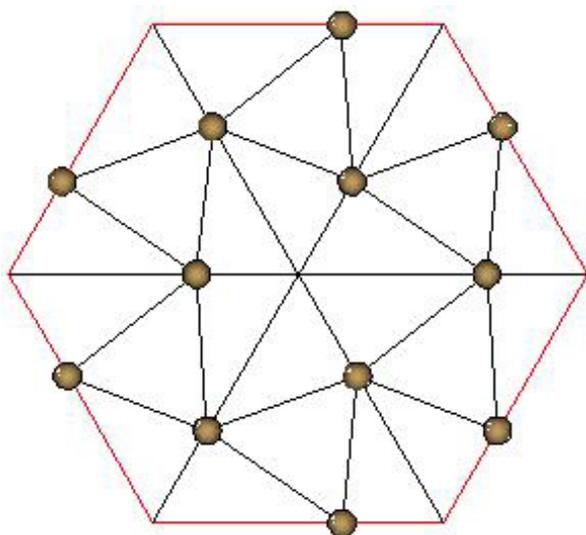


Figura 2.3: *Subrede dos átomos de Gd no composto intermetálico GdNiIn - Rede de Kagomé (Figura retirada da referência [14]).*

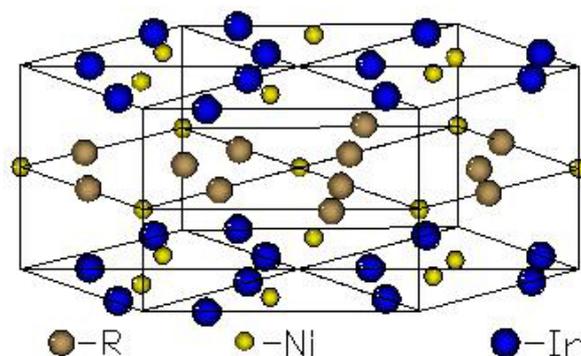


Figura 2.4: *Estrutura hexagonal do GdNiIn. R Representa um elemento terra rara (Figura retirada da referência [14]).*

A Figura (2.4) mostra a estrutura hexagonal completa do composto GdNiIn onde, ao longo do eixo c , claramente podem ser observadas as camadas R-M (Gd-Ni [1b]) no meio de duas camadas M-X (Ni [2c]-In).

2.5 Propriedades Estruturais do CeNiIn

O composto CeNiIn é um intermetálico que possui uma estrutura cristalina hexagonal do tipo ZrNiAl, pertencente ao grupo espacial $P\bar{6}2m$ (N°189) [24, 25]. A Figura (2.5) mostra uma representação esquemática de sua célula unitária.

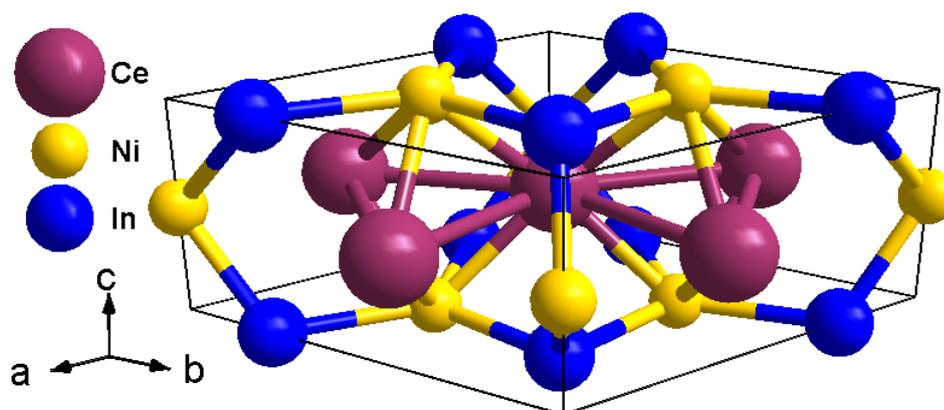


Figura 2.5: Representação da célula unitária do CeNiIn.

A Tabela (2.2) mostra detalhes da estrutura do referido composto.

Tabela 2.2: Posições atômicas dos átomos que compõem a célula unitária do composto CeNiIn. Estrutura hexagonal tipo ZrNiAl, grupo espacial $P\bar{6}2m$, parâmetros de rede $a = b = 7.520\text{Å}$ e $c = 3.972\text{Å}$ [24].

Átomo	Sítio	x	y	z
Ce	3g	0.584(5)	0	1/2
Ni (1)	1b	0	0	1/2
Ni (2)	2c	1/3	2/3	0
In	3f	0.2454(6)	0	0

Sua célula unitária possui no total 9 átomos: 3 átomos de cério localizados no sítio 3g, com posições $x, 0, \frac{1}{2}$; 3 átomos de níquel sendo que um se encontra localizado no sítio 1b, com posições $0, 0, \frac{1}{2}$, e dois localizados no sítio 2c, com posições $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0$; e finalmente, 3

átomos de índio localizados no sítio 3f, com posições $x, 0, 0$.

2.6 Propriedades Estruturais do GdNiSn

O composto GdNiSn é um intermetálico que possui uma estrutura cristalina ortorrômbica do tipo TiNiSi, pertencente ao grupo espacial $Pnma$ (N°62) [26, 27]. A Figura (2.6) mostra uma representação esquemática de sua célula unitária.

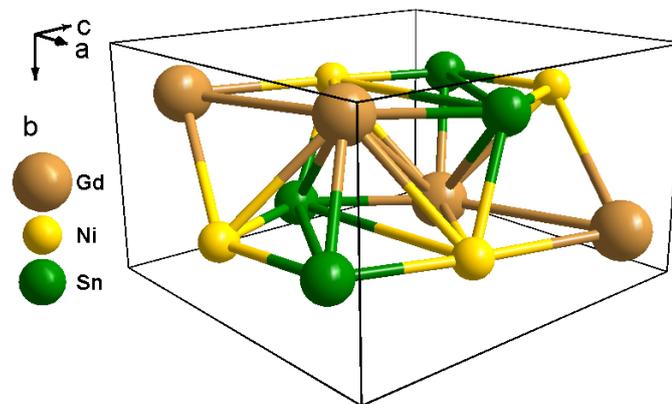


Figura 2.6: Representação da célula unitária do GdNiSn.

A Tabela (2.3) mostra detalhes da estrutura do referido composto.

Tabela 2.3: Posições atômicas dos átomos que compõem a célula unitária do composto GdNiSn. Estrutura ortorrômbica tipo TiNiSi, grupo espacial $Pnma$, parâmetros de rede $a = 7.236(3)\text{Å}$, $b = 4.461(1)\text{Å}$ e $c = 7.676(4)\text{Å}$ [27, 28].

Átomo	Sítio	x	y	z
Gd	4c	0.525	1/4	0.325
Ni	4c	0.140	1/4	0.570
Sn	4c	0.770	1/4	0.620

Sua célula unitária possui no total 12 átomos: 4 átomos de Gd localizados nos sítios 4c, com posições $x, \frac{1}{4}, z$; 4 átomos de Ni localizados nos sítios 4c, com posições $x, \frac{1}{4}, z$ e 4 átomos de Sn localizados nos sítios 4c, com posições $x, \frac{1}{4}, z$.

2.7 Propriedades Estruturais do LaNiSn

O composto LaNiSn é um intermetálico de estrutura ortorrômbica do tipo TiNiSi e grupo espacial $Pnma$ (N°62) [29, 30]. A Figura (2.7) nos mostra um esquema da célula unitária referente a este composto.

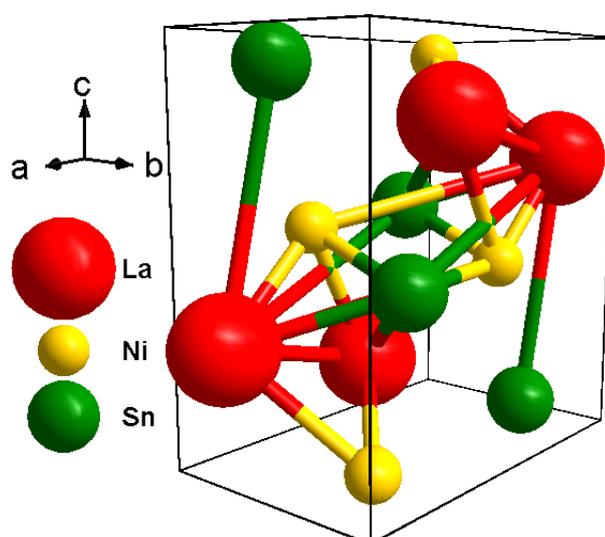


Figura 2.7: Representação da célula unitária do LaNiSn.

A Tabela (2.4) mostra detalhes de sua estrutura cristalina.

Tabela 2.4: Posições atômicas dos átomos que compõem a célula unitária do composto LaNiSn. Estrutura ortorrômbica tipo TiNiSi, grupo espacial $Pnma$, parâmetros de rede $a = 7.7672\text{Å}$, $b = 4.7409\text{Å}$ e $c = 7.3215\text{Å}$ [30].

Átomo	Sítio	x	y	z
La	4c	0.9694	1/4	0.6839
Ni	4c	0.1760	1/4	0.0743
Sn	4c	0.3232	1/4	0.3993

Sua célula unitária possui no total 12 átomos: 4 átomos de La localizados nos sítios 4c, com posições x , $\frac{1}{4}$, z ; 4 átomos de Ni localizados nos sítios 4c, com posições x , $\frac{1}{4}$, z e 4

átomos de Sn localizados nos sítios 4c, com posições x , $\frac{1}{4}$, z .

2.8 Síntese de Nanomateriais

Nanocristais inorgânicos são um grupo importante de materiais que despertam o interesse por causa da diversa gama de propriedades físicas e químicas e suas numerosas aplicações. Nanopartículas de metais mostraram ter suas propriedades modificadas quando comparadas às micropartículas; assim a investigação nestes materiais não só é importante para o estudo científico, mas também para a sua integração em aplicações tecnologicamente importantes [31]. Estes nanomateriais mostram propriedades dependentes do tamanho e como tal a síntese controlada destes materiais é crucial para o desempenho e sua implementação em diversos dispositivos [31]. Vários aspectos das nanopartículas, como tamanho, morfologia, composição, e estrutura cristalina devem ser controlados com precisão para se conseguir as propriedades desejadas. Obter tal controle é uma tarefa desafiadora até mesmo para sistemas únicos de metais simples, isso porque as reações químicas que originam tais nanocristais são intrínsecas ao material desejado [31]. A maioria das técnicas desenvolvidas para a síntese de nanocristais inorgânicos não é geralmente aplicável a outras fases ou tipos de materiais (até mesmo aqueles que são quimicamente semelhantes). Se pudéssemos entender melhor as reações que formam estes materiais, poderia ser possível criar sínteses gerais de materiais com a habilidade de controlar aspectos importantes das partículas resultantes, inclusive o tamanho, a forma, a composição e as propriedades funcionais [31].

A síntese de microescala e nanoescala de materiais foi estudada durante décadas, porém, só recentemente foi obtida com sucesso por químicos que começaram a controlar aspectos fundamentais das partículas rigorosamente, como tamanho, forma, composição e estrutura. Foram desenvolvidas várias aproximações para a síntese de nanomateriais inorgânicos e estes geralmente podem ser divididos em duas categorias: "top down" aproximações onde os materiais têm seus grãos fragmentados, e "bottom up" aproximações onde os materiais são sintetizados a partir de espécies moleculares para formar nanopartículas [31]. Geralmente, as aproximações top down consistem em fraturar pedaços do material desejado em tamanhos menores e assim obter partículas de nanoescala usando técnicas como "Ball Milling" e "Difusão a Laser". Enquanto aproximações bottom up foram estudadas extensivamente e

foram adaptadas prontamente a controlar o tamanho e morfologia dos materiais resultantes [31].

2.9 Processo de Hidrogenação de Intermetálicos

Compostos contendo hidrogênio são frequentemente chamados de hidretos, um termo que é usado bem livremente. Ligas intermetálicas que possuem capacidade de absorver hidrogênio são chamadas de hidretos intermetálicos. Compostos intermetálicos capazes de absorver grandes quantidades de hidrogênio foram motivos de estudos nas últimas décadas (60-80), principalmente pela possibilidade do uso como armazenadores de energia [32, 33].

Hidrogenação de compostos intermetálicos, por gás ou eletroquimicamente, conduz a um armazenamento de hidrogênio atômico, intersticial na rede metálica que provê uma relação H/M e uma alta densidade de volume do hidrogênio armazenado comparado ao hidrogênio líquido. Hidretos intermetálicos exibem uma inter-relação íntima entre a química do cristal e propriedades de absorção de hidrogênio, tal inter-relação permite a alteração e otimização no desempenho do armazenamento de hidrogênio nestes intermetálicos. A acomodação de hidrogênio na rede metálica é acompanhada tipicamente por modestas mudanças das distâncias interatômicas metal-metal. Por conseguinte, átomos de hidrogênio entram nos interstícios que estão originalmente disponíveis no intermetálico virgem formando o hidreto [34].

O comportamento estrutural destes intermetálicos é variado. Existem compostos que, após absorver hidrogênio, mudam de estrutura e a estrutura é recuperada após liberar o hidrogênio [35]. Estes compostos são chamados de metaestáveis. Outros compostos podem converter-se em amorfos depois de absorver hidrogênio e alguns formam a estrutura de fase de Laves só após absorver hidrogênio perdendo a estrutura quando o hidrogênio é removido [35]. Neste caso, o hidrogênio estabiliza a estrutura de fase de Laves contrário ao que acontece nos compostos metaestáveis. Compostos denominados estáveis mantêm a estrutura após absorver e liberar hidrogênio [35].

Fenomenologicamente, o processo de absorção pode ser representado pela seguinte reação gás-sólido:



Na reação, as moléculas diatômicas H_2 são dissociadas na superfície, entram no intermetálico vencendo a barreira de potencial E_s e difundem-se em um potencial periódico E_a , até posicionarem-se em um dos interstícios desocupados.

Na Figura (2.8), é mostrado esquematicamente o modelo gás-metal [36].

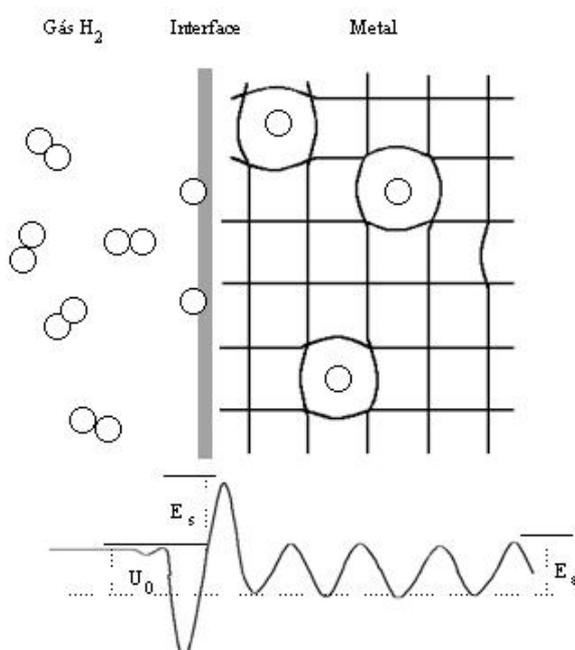


Figura 2.8: Esquema ilustrativo da reação gás-metal. As moléculas diatômicas são separadas na superfície e entram no intermetálico. U_0 é a energia efetiva da reação, E_a é a barreira de difusão no intermetálico e E_s é a barreira de energia para cruzar a superfície (Figura retirada da referência [36]).

O tratamento deste modelo é bastante simples, uma vez que as interações entre os átomos intersticiais não são consideradas. O equilíbrio do sistema é descrito por um diagrama análogo ao diagrama de Van Der Waals. Na Figura (2.9)a, tem-se o diagrama da pressão VS concentração de hidrogênio (nH), onde a fase α é o metal com poucos hidrogênios intersticiais (fase diluída) e a fase β é o metal rico em hidrogênios intersticiais (fase concentrada). É importante mencionar que estas fases α e β dizem respeito à quantidade de hidrogênio

no composto e não devem ser confundidas com as fases cristalinas dos compostos.

Existem três regiões bem definidas em uma determinada curva à temperatura constante (isoterma). Na região inicial, de baixas pressões, é possível alojar hidrogênios aleatoriamente distribuídos em todo o volume do metal, formando-se unicamente a fase α (região de pouca concentração de átomos de hidrogênio). Após uma dada concentração de hidrogênio, geralmente muito baixa, os hidrogênios que ocuparam alguns interstícios produzem distorções na rede, de tal forma que origina-se um campo de deformações elásticas ("strain field"), considerado de longo alcance e atrativo. Este campo manifesta-se como se a presença de um hidrogênio em um interstício atraísse outros hidrogênios para perto dele produzindo aglomerações da fase β (região de grande concentração de átomos de hidrogênio).

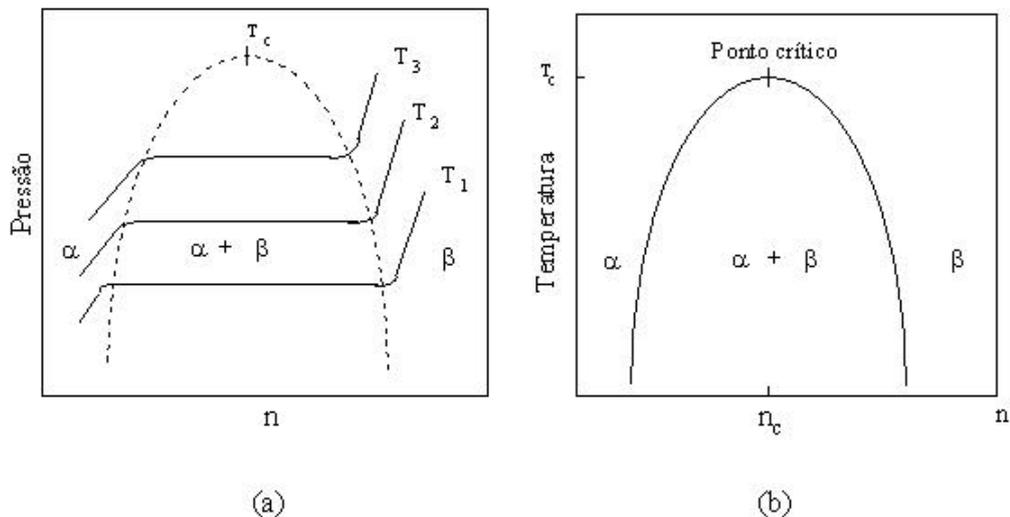


Figura 2.9: (a) Diagrama da pressão-concentração para o processo de absorção do hidrogênio considerando interações entre átomos intersticiais. (b) Diagrama da temperatura-concentração à pressão constante (Figura retirada da referência [36]).

Na região intermediária, abaixo do patamar, existe uma coexistência das duas fases ($\alpha + \beta$). Em concentrações suficientemente grandes (após o patamar), os aglomerados tendem a unificar-se para produzir a fase única β . A pressão do patamar está relacionada com a temperatura pela relação empírica:

$$\ln P_{eq} = -\Delta S + \frac{\Delta H}{T}, \quad (2.132)$$

conhecida como relação de Van't Hoff [37, 38]. ΔS e ΔH são as variações da entropia e do calor de formação do processo de hidrogenação.

No diagrama da temperatura VS concentração à pressão constante, Figura (2.9)b, se observa uma temperatura crítica (ponto máximo da curva), abaixo da qual as fases α e β coexistem em uma ampla região de concentrações. Acima dessa temperatura, há uma evolução contínua de absorção de hidrogênio [36].

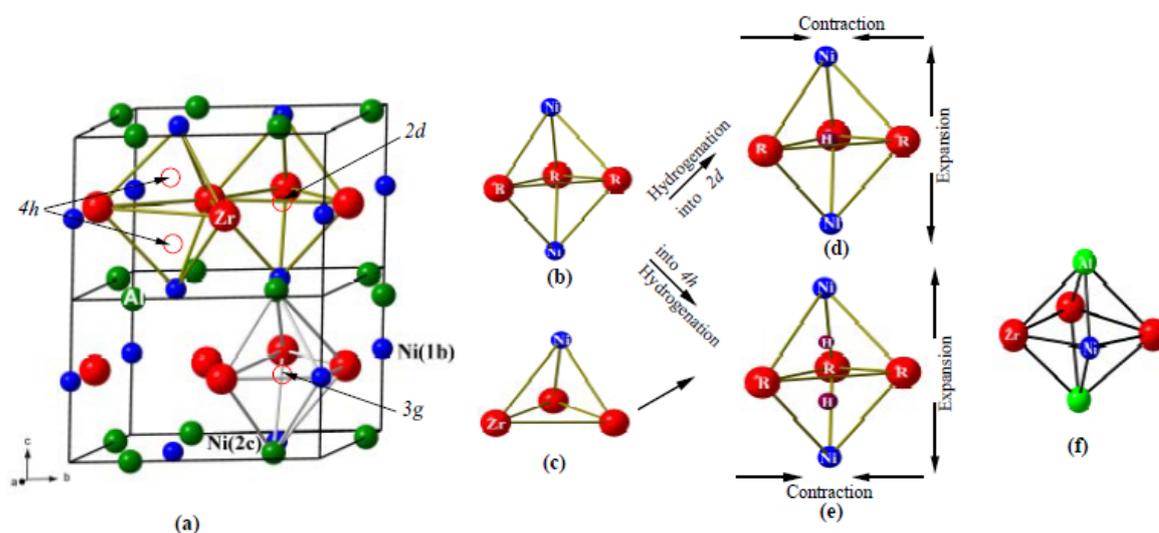


Figura 2.10: (a) A estrutura cristalina tipo $ZrNiAl$ na qual a família de compostos RTM se formam. Legendas para os diferentes tipos de átomos são determinadas na ilustração. Os sítios $2d$ (trigonal-bipiramidal), $4h$ (tetrahedral) e $3g$ (octahedral distorcido) são indicados através de círculos abertos e apontados pelas setas. (b) O interstício trigonal-bipiramidal vazio. (c) O interstício tetrahedral vazio. (d) O interstício trigonal-bipiramidal preenchido com hidrogênio. (e) Os dois interstícios tetrahedrais preenchidos com hidrogênio. (f) O interstício octahedral distorcido vazio. (Figura retirada da referência [39]).

A concentração de hidrogênio que um intermetálico pode armazenar está limitada pela repulsão eletrostática entre os átomos de hidrogênio. Um critério empírico baseado nessa repulsão indica que a distância mínima entre H-H não pode ser inferior a 2.0\AA [39]. Esta regra, também denominada "regra 2-\AA ", parece ser aplicável para a maioria absoluta de estruturas de hidretos metálicos. Porém, o conhecimento estrutural para hidretos está em geral muito limitado devido à complexidade dos arranjos estruturais e dificuldades

envolvidas no estabelecimento das posições que os átomos de hidrogênio ocupam.

Tabela 2.5: *Dimensões da célula unitária e parâmetros de posição dos átomos (em Å), energia de formação de hidreto (em kJ/mol), e a separação H-H mais curta (em Å) para fases do tipo ZrNiAl, grupo espacial $P\bar{6}2m$; Sítios: R em 3g ($x, 0, 1/2$), T em 1b ($0, 0, 1/2$) e 2c ($1/3, 2/3, 0$), e M em 3f ($x, 0, 0$); para hidrogênio: 2d ($2/3, 1/3, 1/2$), 4h ($1/3, 2/3, z$), e 3g ($x, 0, 1/2$) (Tabela retirada da referência [39]).*

Composto	Parâmetros a e c	Parâmetros de Posição	$-\Delta E$	H-H
ZrNiAl	6.8738 e 3.5652	R: $x = 0.5904$; M: $x = 0.2482$		
ZrNiAlH _{0.666}	6.8651 e 3.6579	R: $x = -0.5947$; M: $x = -0.2477$ H(2d)	46.59	3.77
LaNiIn	7.6046 e 4.0850	R: $x = 0.5866$; M: $x = 0.2475$		
LaNiInH _{1.333}	7.3853 e 4.6761	R: $x = -0.6036$; M: $x = -0.2444$ H(4h): $z = 0.6728$	46.26	1.63
LaNiInH _{2.333}	7.3828 e 4.8436	R: $x = 0.5982$; M: $x = 0.2547$ H(4h): $z = 0.3182$; H(3g): $x = 0.2193$	35.04	1.75
ThCoAl	7.1711 e 4.0313	R: $x = 0.5861$; M: $x = 0.2266$		
ThCoAlH _{1.333}	7.0854 e 4.3207	R: $x = -0.6124$; M: $x = -0.2399$ H(4h): $z = 0.6620$	10.322	1.40
ThNiIn	7.3815 e 4.1690	R: $x = -0.5835$; M: $x = -0.2443$		
ThNiInH _{1.333}	7.1519 e 4.3664	R: $x = 0.6008$; M: $x = 0.2514$ H(4h): $z = 0.6658$	28.09	1.45
YNiIn	7.4536 e 3.8272	R: $x = 0.5890$; M: $x = 0.2536$		
YNiInH _{0.666}	7.4611 e 3.8182	R: $x = -0.5912$; M: $x = -0.2539$ H(2d)	64.36	3.72

Como se mencionou anteriormente, quando os átomos de hidrogênio entram na estrutura cristalina eles se deslocam para os interstícios disponíveis que encontram no caminho. Na estrutura do tipo ZrNiAl, são identificados oito sítios intersticiais diferentes identificados cristalograficamente como 2d, 2e, 3f, 3g, 4h, 6i, 6k, e 12l [39]. Destes, os sítios tetrahédricos 4h, os sítios trigonais-bipiramidais 2d, e os sítios octahédricos distorcidos 3g são os mais prováveis de serem ocupados pelos átomos de hidrogênio [39].

Um recente estudo experimental em RNiIn (onde R = La, Ce, Nd, geralmente um elemento de terra rara) mostra séries de hidretos destas combinações que violam a "regra 2-Å" [39]. Usando cálculos baseados na teoria funcional de densidade, P. Vajeeston e colaboradores [39], explicaram a origem para esta violação e sugeriram que a separação entre H-H pode ser reduzida até mesmo para menos de 1.5Å usando combinações de outros ele-

mentos de terras raras, como por exemplo o Th. Devido a esta regra, os oito sítios que o hidrogênio pode ocupar são reduzidos para dois mais prováveis. O hidrogênio prefere o sítio 2d para 43% das fases de RTM (por exemplo, YNiIn, ThRhSn e ZrCoGa) e o sítio 4h para 12% (por exemplo, CeNiIn, PrNiIn e NdNiIn) [39].

A Figura (2.10) exibe os sítios principais que o hidrogênio prefere ocupar. A Tabela (2.5) exibe alguns resultados importantes obtidos por P. Vajeeston e colaboradores [39] tais como parâmetros de rede, posições atômicas, energia de formação de hidreto e a separação entre H-H mais curta nos sítios intersticiais que o átomo de hidrogênio pode ocupar.

2.10 Efeito do Tamanho na Absorção de hidrogênio

Materiais nanoestruturados mostram propriedades de armazenamento de hidrogênio excelentes porque estes materiais têm mais área de superfície e mais defeitos, o que significa mais sítios disponíveis para os átomos de hidrogênio ocuparem.

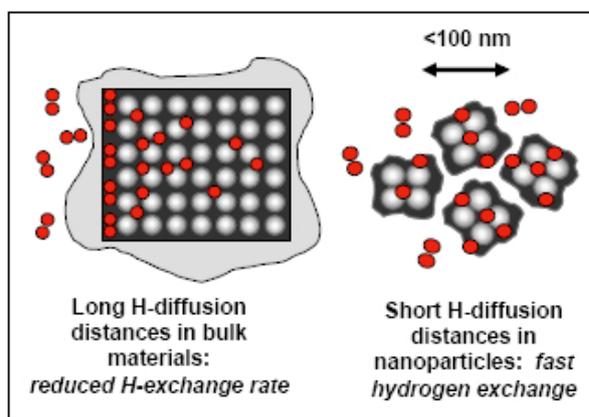


Figura 2.11: Esquema do método de nanoconfinamento dos átomos de hidrogênio (Figura retirada da referência [41]).

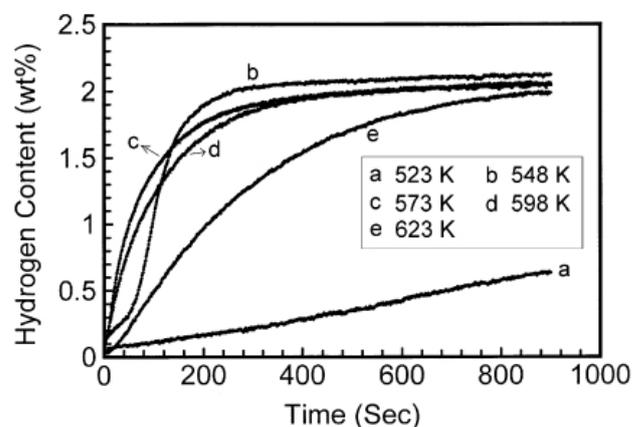


Figura 2.12: Curva de absorção de hidrogênio da liga intermetálica nanoestruturada Mg_2Cu sob uma pressão de hidrogênio de 3.0MPa a 523, 548, 573, 598 e 623K (Figura retirada da referência [40]).

Partículas menores apresentam a vantagem de que as distâncias médias de difusão dos

átomos de hidrogênio são comparáveis com o tamanho das partículas da liga intermetálica [40]. A Figura (2.11) ilustra bem o que foi dito acima.

A Figura (2.12) mostra a curva de absorção de hidrogênio obtida da liga intermetálica nanoestruturada Mg_2Cu em diferentes temperaturas (523, 548, 573, 598 e 623K) sob uma pressão inicial de hidrogênio em torno de 3.0MPa e uma pressão final em torno de 2.8MPa sem qualquer processo de ativação [40].

Da figura, nós podemos ver que em 523K, a liga Mg_2Cu absorve hidrogênio em uma taxa lenta em torno de 0.63% de conteúdo de hidrogênio no final da medida. No começo da curva de absorção de hidrogênio a 548K, há um pequeno momento (0-40s) onde a taxa não é rápida, mas depois a amostra absorve hidrogênio a uma taxa muito mais alta. Depois da medida, o conteúdo de absorção de hidrogênio está em torno de 2.12%.

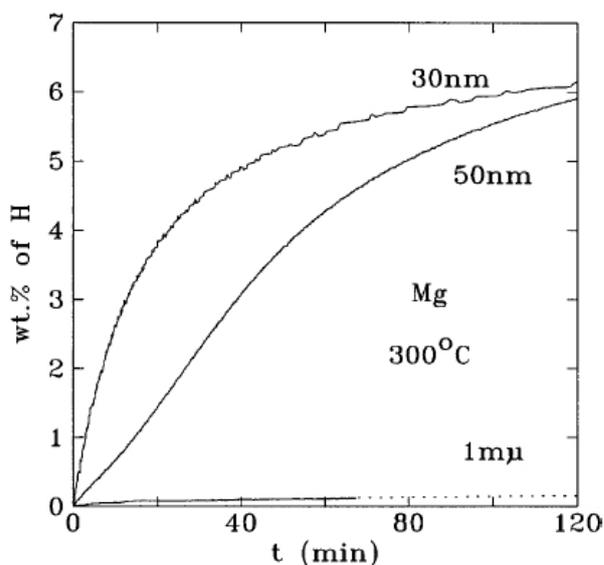


Figura 2.13: Efeito dos tamanhos de grão na absorção de hidrogênio do pó de magnésio moído por moinho de bolas. No primeiro ciclo de absorção a 300°C, nenhuma ativação (Figura retirada da referência [42]).

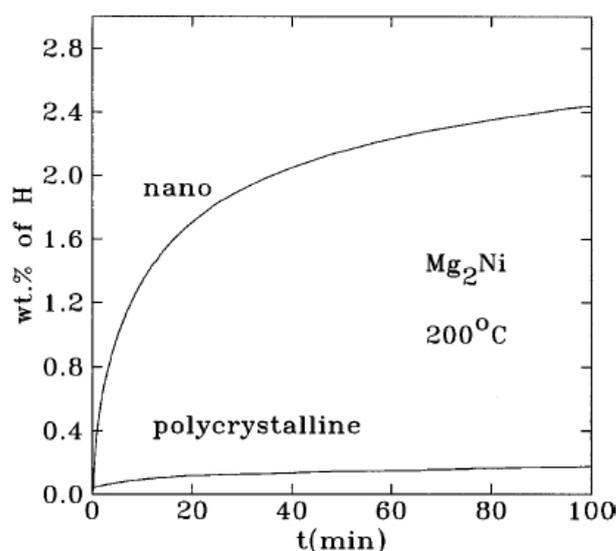


Figura 2.14: Taxa de absorção de hidrogênio de Mg_2Ni poli e nanocristalino à 200°C (Figura retirada da referência [42]).

A amostra absorve hidrogênio a uma cinética excelente a 573 e 598K [40]. O conteúdo de absorção depois da medida está em torno de 2.06%. A medida de absorção de hidrogênio na curva de 623K é pouco interessante. Entre estas várias medidas, 623K é uma temperatura muito alta e, cinéticas melhores são esperadas. Porém, a taxa de absorção aqui medida é

mais lenta que as encontradas para as temperaturas de 548, 573 e 598K. Este fenômeno deve ser designado a um fator termodinâmico. A pressão de hidrogênio da medida de absorção está em torno de 3.0-2.8MPa, o qual de acordo com os resultados de PCT (Pressão-Concentração-Temperatura) é o valor aproximado da pressão de equilíbrio de absorção da liga Mg_2Cu a 623K [40].

A Figura (2.13) ilustra muito bem a diferença na absorção de hidrogênio em materiais volumosos em relação a materiais nanoparticulados. Da figura vemos que materiais volumosos necessitam de um longo tempo de absorção e mesmo assim não possuem uma boa cinética de absorção, enquanto que nanopartículas apresentam uma excelente cinética que é diretamente proporcional ao tamanho dos grãos, ou seja, quanto menor for o grão, melhor será a cinética de absorção.

Ao analisarmos o gráfico da Figura (2.14) podemos ver que para os intermetálicos também é verdadeiro que a taxa de absorção de hidrogênio em ligas de nanoescala tem uma melhor cinética de absorção. Da figura vemos que enquanto estruturas policristalinas do composto Mg_2Ni levam aproximadamente 100 minutos para chegar a uma saturação que gira em torno de 0.2% estruturas nanocristalinas do mesmo composto utilizando o mesmo tempo de absorção conseguem uma capacidade de aproximadamente 2.5%.

Capítulo 3

Preparação das Amostras e Métodos de Caracterização

3.1 Preparação dos Compostos Intermetálicos

As amostras foram preparadas no Laboratório de Preparação de Amostras do Instituto de Física da UnB. O seguinte procedimento foi realizado para cada amostra:

- Pesagem em balança de precisão dos metais de partida (reagentes) na estequiometria adequada para obtenção do composto ternário RMX. Neste trabalho, os elementos terras raras usados foram o Gd comprado da Alfa Aesar, Ce comprado da Sigma Aldrich e o La também comprado da Sigma Aldrich, todos com purezas de 99.9%. O metal de transição utilizado foi o Ni também comprado da Alfa Aesar, com pureza de 99.95%. E os elementos p utilizados foram o In, comprado da Sigma Aldrich, e o Sn comprado da Alfa Aesar, com purezas de 99.99% e 99.999%, respectivamente.
- Fusão em forno de arco, Figura (3.1), em atmosfera de argônio puro. Na primeira etapa fundiram-se o elemento terra rara e o metal de transição e posteriormente o elemento p . Devido à volatilidade do mesmo, foi utilizado um excedente de 2% deste material necessário para obter a relação estequiométrica adequada para composição da liga ternária após a fusão.
- Após a fusão, o composto foi selado em tubo de sílica, Figura (3.2), sob vácuo para realizar o tratamento térmico a temperatura média de 800°C por aproximadamente 28

horas visando homogeneizar a amostra minimizando defeitos da estrutura cristalina. Cabe mencionar que a temperatura exata para tratamento térmico varia conforme o composto.



Figura 3.1: *Forno de arco voltaico.*



Figura 3.2: *Amostra sendo selada em um tubo de sílica sob vácuo.*

- A qualidade cristalina dos compostos intermetálicos foi caracterizada por difração de Raios-X. Para isso, uma parte das amostras foram separadas e pulverizadas em almofariz de ágata e algumas enviadas ao Laboratório de Difração de Raios-X do Instituto de Geociências da UnB, outras ao Laboratório de Difração de Raios-X do Instituto de Química da UnB e outras ao Laboratório de Difração de Raios-X do Campus Ceilândia da UnB.

3.2 Preparação das Nanopartículas

Em nosso trabalho utilizaremos a categoria “top down” para preparar nossas nanopartículas. Como citado anteriormente aproximações top down consistem em fraturar, quebrar os grãos em partículas menores utilizando técnicas como “Ball Milling (Moinho de Bolas)” ou “Difusão a Laser”. Em nosso caso, utilizaremos a técnica de Ball Milling.

O composto LaNiSn foi moído em um moinho de bolas de alta energia (SPEX 8000) dentro de uma caixa de luvas (Glove Box), Figura (3.3) abaixo, em uma atmosfera de argônio e em diferentes tempos de moagem: 5, 10, 15, 20, 25 e 30 minutos. Também foi feita a moagem durante 10 minutos juntamente com grafite.



Figura 3.3: *Moinho de bolas dentro de uma caixa de luvas.*

Para tal, foi utilizado um copo e 4 bolas de aço de massas de aproximadamente 1g cada. A proporção das massas das bolas em relação à massa de composto foi de $\sim 4:1$, ou seja, 4 bolas de 1g cada por 1g de amostra. Na moagem com grafite a quantidade de grafite adicionada à amostra foi de 10% em relação a massa de composto a ser moída. As moagens foram feitas no Laboratório de Preparação de Amostras do Instituto de Física da UnB.

3.3 Preparação dos Hidretos Intermetálicos

A hidrogenação dos compostos foi realizada no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN da Universidade de São Paulo - USP. O seguinte procedimento foi realizado para cada amostra:

- Pesagem em balança de precisão da massa de composto antes da hidrogenação.
- Após a pesagem o composto foi colocado em um porta amostra de titânio e em seguida colocado em uma ampola de quartzo, Figura (3.4).
- Por conseguinte, a ampola foi acoplada ao sistema, Figura (3.5) e (3.6) e submetido a vácuo a fim de se limpar impurezas tanto no sistema quando na ampola e no porta amostra.



Figura 3.4: *Ampola de quartzo usada no processo de hidrogenação de amostras.*



Figura 3.5: *Ampola acoplada ao sistema de hidrogenação de amostras.*

- Para se garantir um sistema totalmente limpo de impurezas foram realizadas 7 purgas no sistema com gás hidrogênio de alta pureza (6.0).
- Após as purgas, se fez vácuo por aproximadamente meia hora e depois disso todas as saídas de ar foram fechadas e o sistema foi submetido a uma pressão de 2 *Bar* de gás hidrogênio 6.0.



Figura 3.6: *Sistema de hidrogenação de amostras.*



Figura 3.7: *Forno de cerâmica.*

- O forno de cerâmica, Figura (3.7), foi suspenso de modo que a ampola ficasse em seu interior. Assim, a amostra foi aquecida a 800°C e permaneceu nesta temperatura por aproximadamente meia hora.
- Passados os 30 minutos, o forno foi baixado de modo que a amostra pudesse esfriar. É no processo de esfriamento que a amostra absorve o hidrogênio e se torna um hidreto.
- Na medida em que a amostra ia esfriando e absorvendo hidrogênio, obviamente, a pressão ia caindo, assim, precisávamos sempre ir aumentando a mesma, através de inserção de gás hidrogênio 6.0, até a pressão inicial de 2 Bar .
- Quando esta pressão ficava estabilizada, ou seja, parava de cair, significava que o composto tinha absorvido a máxima quantidade de hidrogênio.
- O procedimento final era a selagem a nitrogênio líquido. A ampola ainda acoplada ao sistema foi colocada em um recipiente contendo nitrogênio líquido, temperatura aproximada de 77 K , e em seguida a válvula de entrada de ar (oxigênio) foi aberta de modo que os poros onde os átomos de hidrogênio entraram no composto pudessem ser oxidados impedindo assim a saída dos mesmos.

- Finalmente foi feita a pesagem em balança de precisão da massa de composto hidrogenado. Dessa foi determinado a quantidade de hidrogênio presente na amostra.

3.4 Caracterização Estrutural por Difração de Raios-X

Os Raios-X são ondas eletromagnéticas que possuem comprimento de onda na ordem de alguns angstroms, a mesma ordem do espaçamento entre os átomos em um cristal, sendo portanto muito utilizada na determinação da estrutura cristalina dos sólidos.

Os difratômetros de Raios-X disponíveis no mercado são dominados pela geometria parafocal Bragg-Bretano [43]; seu arranjo geométrico básico pode constituir-se de um goniômetro horizontal ($\theta - 2\theta$) ou vertical ($\theta - 2\theta$ ou $\theta - \theta$). Outras configurações, mais sofisticadas e específicas para estudos na área de ciências de materiais e de monocristais, podem ser também encontradas [43].

Para a geometria $\theta - 2\theta$, Figura (3.8), o goniômetro, acoplado aos acessórios de recepção do feixe difratado, move-se (H) com velocidade angular (2θ /passo) sobre o eixo P e rotaciona a amostra (P) com metade dessa velocidade angular (θ /passo). O raio do círculo do goniômetro é fixo, apresentando iguais distâncias do tubo gerador de Raios-X à amostra e da amostra à fenda de recepção "D" ($LP = PD$).

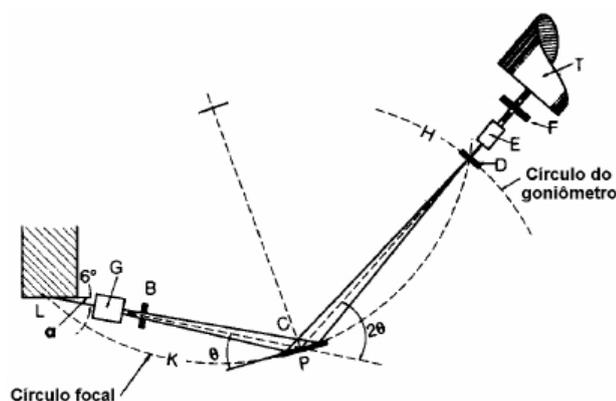


Figura 3.8: Geometria Bragg-Bretano de um difratômetro de Raios-X. L é a fonte de Raios-X, G e E são as fendas Soller, B é a fenda divergente, C é a amostra, D é a fenda receptora, F é a fenda de espalhamento e T é o detector de Raios-X (Figura retirada da referência [43]).

O plano do círculo focal contém os raios incidentes e difratados, isto é, a fonte, a amostra e a fenda de recepção [43]. A partir da fonte, os Raios-X atravessam a fenda Soller

ou colimadores paralelos (G), a fenda de divergência (B) e irradiam a superfície da amostra (C). Os raios difratados em determinado ângulo 2θ convergem para a fenda de recepção (D). Antes ou depois da fenda de recepção pode ser colocado um segundo conjunto de colimadores (E) e uma fenda de espalhamento (F). Um monocromador do feixe difratado pode ser colocado após a fenda de recepção, na posição da fenda de espalhamento [43].

Através da análise do difratograma de raios-X podem-se determinar os parâmetros estruturais dos compostos, fornecendo informações da localização, forma e simetria dos sítios ocupados pelos átomos dentro da célula unitária. Na Figura (3.9) são mostradas as informações que podem ser obtidas de um difratograma de raios-X.

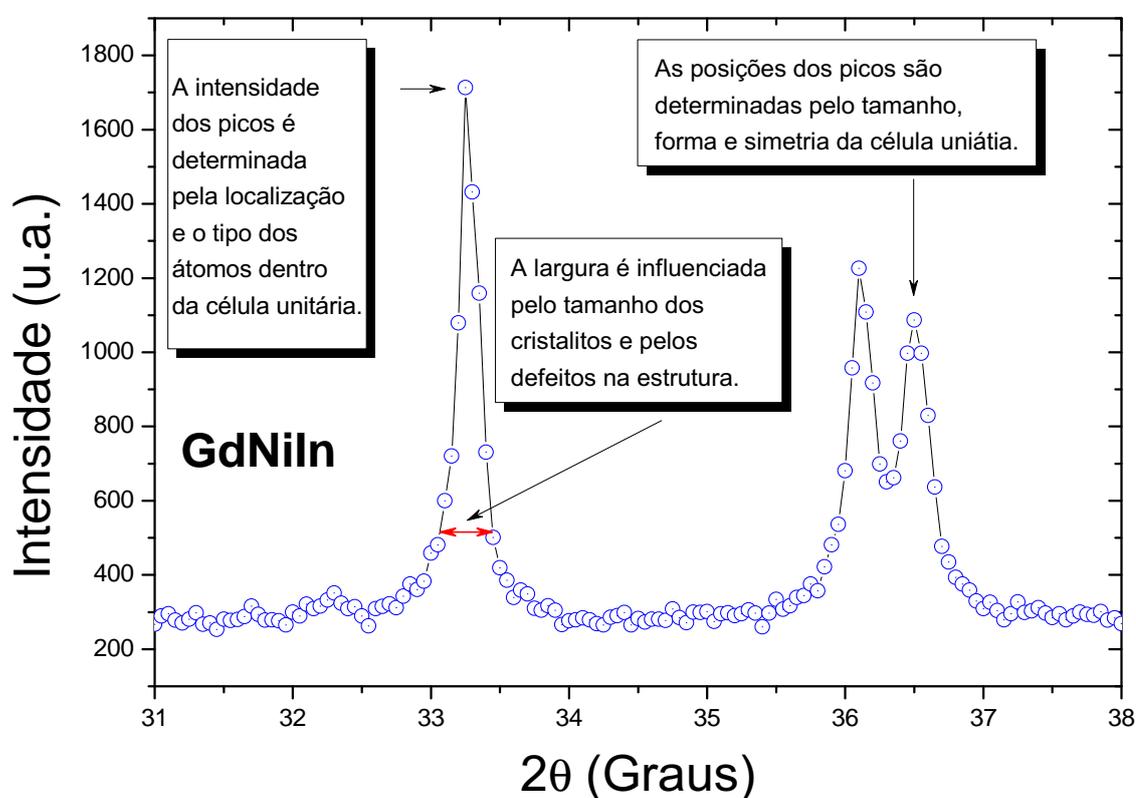


Figura 3.9: Descrição das informações obtidas de um difratograma de raios-X.

Para o presente trabalho utilizamos medidas de raios-X na faixa de $10 - 90^\circ$, $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$ e com uma velocidade de $0.5^\circ/\text{minuto}$. O refinamento usando o método de Rietveld foi feito considerando a função 1 (Lorentziana) do programa DBWS dada por:

$$\frac{\sqrt{C_1}}{2H_k} \left(1 + \frac{C_1(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2} \right), \quad (3.1)$$

onde C_1 é uma constante, H_k^2 é a largura a meia-altura do pico de difração para a k-ésima reflexão e $2\theta_i - 2\theta_k$ é o ângulo de Bragg para a k-ésima reflexão.

Os difratogramas obtidos nas medidas de XRD (medidas em amostras em pó), foram feitos usando o equipamento de Raios-X (difratômetro da Rigaku) do Instituto de Geociências da UnB, o equipamento de Raios-X (difratômetro da Philips) do Instituto de Química da UnB e o equipamento de Raios-X (difratômetro da Rigaku) do Campus Ceilândia da UnB. Este sistema utiliza tubos de Raios-X com radiação de Cu-K α com comprimentos de onda 1,540562Å e 1,544398Å para as linhas α_1 e α_2 , respectivamente. Os difratogramas obtidos foram analisados através do método de Rietveld, usando o programa DBWS9411.

Os resultados das análises, tais como parâmetros de rede, posições atômicas, etc., foram comparados com valores encontrados em dados cristalográficos de artigos científicos publicados. Também foi utilizado o programa PowderCell para ajudar na identificação inicial do tipo de estrutura formada. Além disso, se usou o programa Match, um banco de dados cristalográficos, que ajuda na análise dos dados experimentais, em especial, para encontrar possíveis formações de fases adicionais.

3.5 Caracterização Magnética

No presente trabalho as medidas magnéticas foram feitas utilizando o método da amostra vibrante (VSM), um método indutivo que consiste basicamente em colocar a amostra em vibração dentro de um espaço, onde um campo magnético a magnetiza. Neste método, a vibração da amostra produz um fluxo magnético induzido e captado por bobinas de detecção, onde a magnetização da amostra é proporcional à voltagem produzida nas bobinas. A Figura (3.10) mostra um esquema do módulo VSM de uma estação PPMS (Physical Properties Measurements System).

Medidas de magnetização em função do campo aplicado, medidas de susceptibilidade magnética DC em função da temperatura foram realizadas para as amostras estudadas. As medidas foram realizadas usando o módulo VSM do sistema PPMS do Laboratório de

Caracterização Magnética do Instituto de Física da UnB.

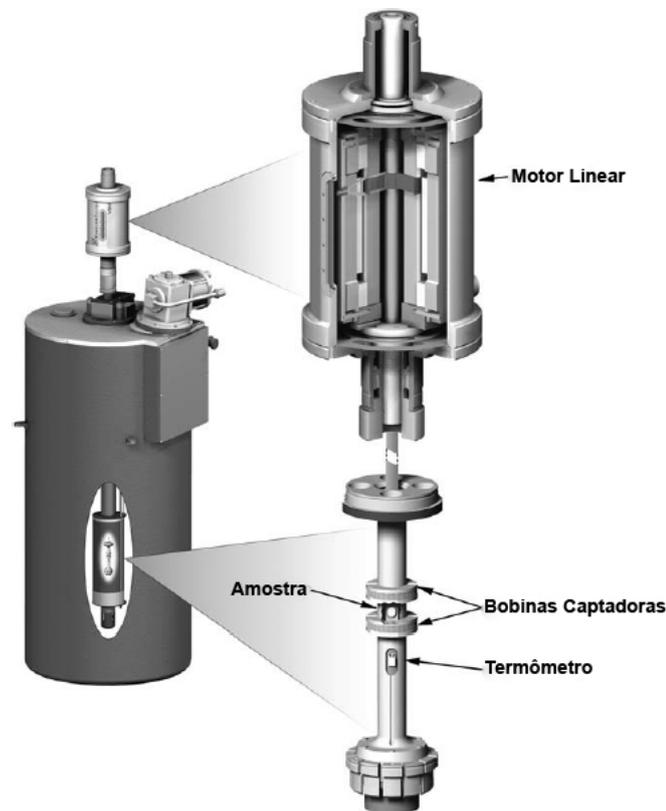


Figura 3.10: Esquema do módulo VSM de uma estação PPMS. À esquerda é mostrado a estação PPMS e à direita uma ampliação dos principais conjuntos que descrevem o mecanismo de operação do módulo VSM (Figura retirada da referência [44]).

3.6 Caracterização por Microscopia Eletrônica

Medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram feitas no Laboratório de Microscopia do Instituto de Ciências Biológicas - IB da Universidade de Brasília - UnB.

Medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) de Alta Resolução foram feitas no Laboratório de Microscopia do Instituto de Física - IF da Universidade Federal de Goiás - UFG. A Figura (3.11) acima nos mostra um exemplo de um Microscópio Eletrônico

de Transmissão.



Figura 3.11: *Microscópio Eletrônico de Transmissão.*

3.7 Caracterização por Espectroscopia Mössbauer

As medidas de espectroscopia Mössbauer (MS) de amostras contendo átomos de Sn foram realizadas utilizando uma fonte de ^{119}Sn no Laboratório de Caracterização por Espectroscopia Mössbauer do Instituto de Física da Universidade de São Paulo - USP. Foram feitas medidas em temperatura ambiente e a 4.2 K. A Figura (3.12) abaixo mostra um esquema de um espectrômetro Mössbauer:

Medidas feitas na amostra com a qual testamos o moinho de bolas, Fe_2O_3 , foram realizadas utilizando uma fonte de ^{57}Co no Laboratório de Caracterização por Espectroscopia

Mössbauer do Instituto de Física da Universidade de Brasília - UnB.

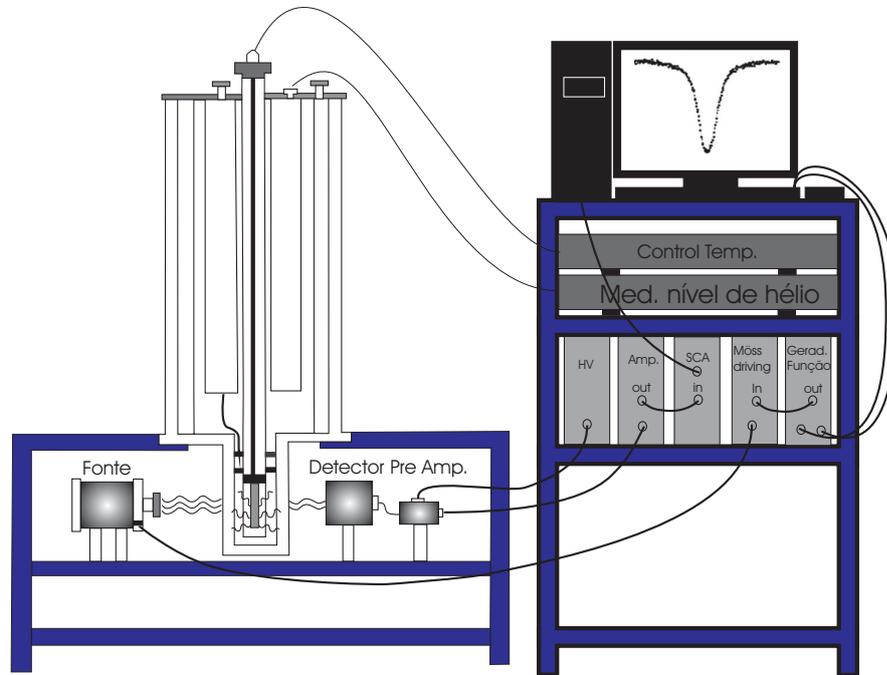


Figura 3.12: *Esquema de um Espectrômetro Mössbauer. (Cortesia Fermin Fidel Herrera Aragón).*

Capítulo 4

Resultados e Discussões

4.1 $\text{Gd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{NiIn}$ e $\text{Gd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{NiInH}_y$

Com o intuito de estudar as mudanças estruturais na absorção de H causadas pela substituição de átomos de gadolínio (Gd) por átomos cério (Ce) no composto GdNiIn se fez uma dopagem em diferentes concentrações, resultando nos compostos $\text{Gd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{NiIn}$, onde, $x = 1, 0.99, 0.95, 0.9, 0.8, 0.6, 0.4, 0.2$ e 0. Posteriormente se fez a hidrogenação das amostras $\text{Gd}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{NiIn}$ e $\text{Gd}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{NiIn}$, amostras estas escolhidas devido a estarem no extremo onde a temperatura de Curie desaparece, como será mostrado mais adiante nos resultados das medidas magnéticas.

4.1.1 Difração de raios-X (XRD)

Os difratogramas de raios-X das amostras estudadas bem como os dados obtidos dos refinamentos usando o método de Rietveld são mostrados nas figuras e tabelas adiante.

4.1.1.1 GdNiIn e CeNiIn

O padrão de difração das amostras GdNiIn e CeNiIn são mostrados na Figura (4.1).

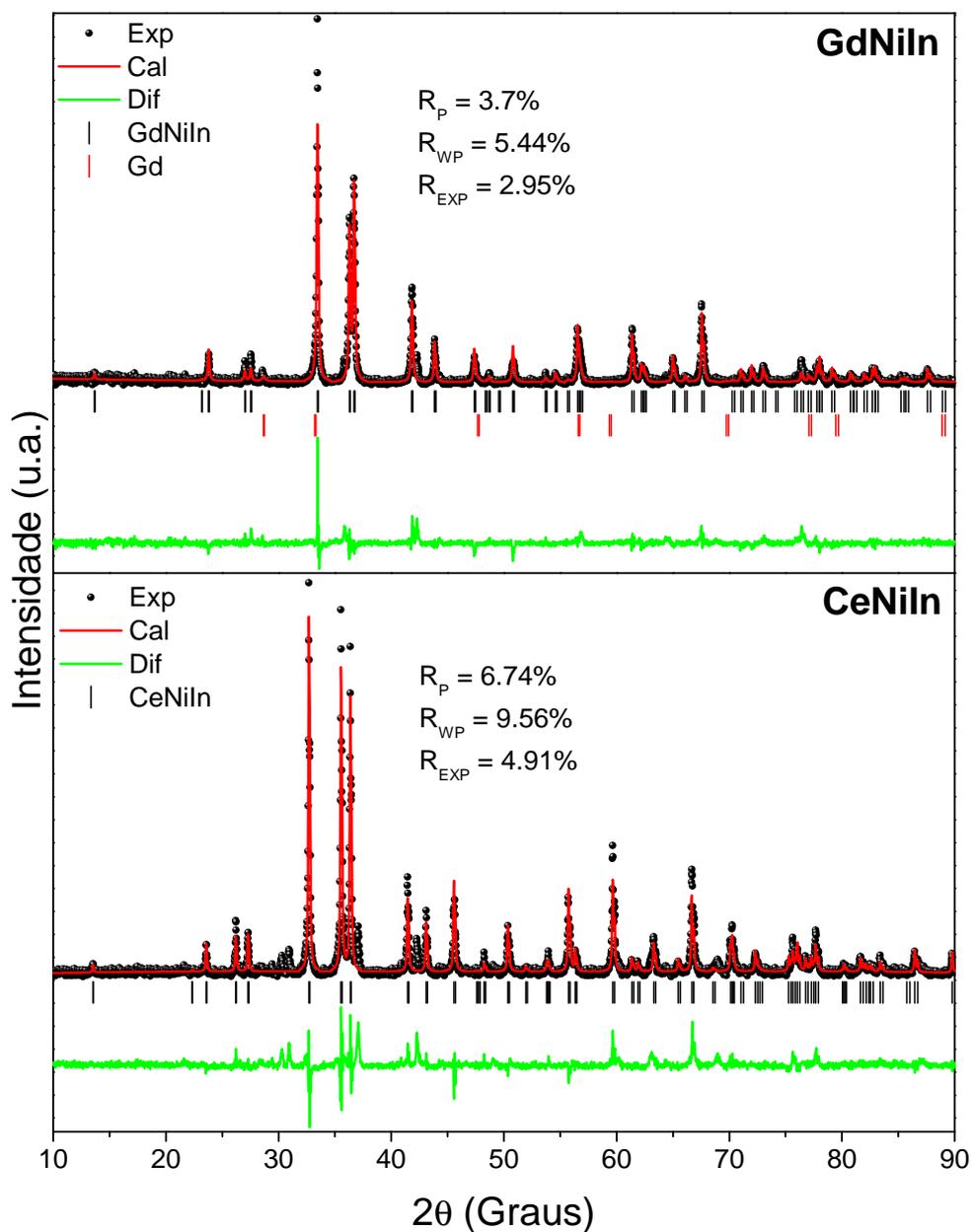


Figura 4.1: Difractogramas de raios-X dos compostos $GdNiIn$ e $CeNiIn$. As bolas pretas representam os pontos experimentais, a linha sólida em vermelho representa o refinamento obtido usando o método de Rietveld e a linha sólida em verde representa a diferença entre os pontos experimentais e o ajuste. As barras em preto representam as fases $GdNiIn$ e $CeNiIn$ em seus respectivos gráficos e as barras em vermelho representam uma fase de Gd metálico. R_p , R_{WP} e R_{EXP} representam a qualidade do ajuste.

Uma análise preliminar usando o banco de dados cristalográficos “Match!” indica que os picos de difração correspondem à estruturas hexagonais de grupo espacial $P\bar{6}2m$, do tipo ZrNiAl. O refinamento dos dados experimentais pelo método de Rietveld confirma a presença das fases cristalinas mencionadas acima bem como a presença de Gd metálico de 11% em massa na amostra $GdNiIn$ e alguma fase extra, a qual não identificamos, na amostra $CeNiIn$, porém, estes picos, em comparação com os picos principais da fase $CeNiIn$, possuem intensidade muito baixa, o que quer dizer que não influenciam nos resultados obtidos pelo ajuste dos dados experimentais.

Na Tabela (4.1), mostram-se alguns parâmetros obtidos do refinamento. Os parâmetros x , y e z estão relacionados com as posições atômicas dos respectivos átomos que compõem a célula unitária nos respectivos sítios de simetria.

Tabela 4.1: *Posições atômicas, parâmetros de rede, densidade e volume dos compostos $GdNiIn$ e $CeNiIn$. Os valores entre parênteses representam o erro estimado no último dígito.*

	GdNiIn				CeNiIn			
Átomo	Gd	Ni(1)	Ni(2)	In	Ce	Ni(1)	Ni(2)	In
Sítio	3g	1b	2c	3f	3g	1b	2c	3f
x	0.5972(4)	0	1/3	0.2533(4)	0.5830(4)	0	1/3	0.2461(5)
y	0	0	2/3	0	0	0	2/3	0
z	1/2	1/2	0	0	1/2	1/2	0	0
$a = b$ (Å)	7.4766(1)				7.5353(1)			
c (Å)	3.8345(1)				3.9759(1)			
d (g/cm ³)	8.872				7.989			
V (Å ³)	185.631(2)				195.511(2)			

Ao compararmos a Tabela (4.1) com as Tabelas (2.1) e (2.2) podemos afirmar que nossos resultados são satisfatórios e estão em bom acordo com os resultados reportados na literatura [23, 24].

4.1.1.2 $Gd_xCe_{1-x}NiIn$

A Figura (4.2) a seguir mostra os padrões de difração das amostras $Gd_xCe_{1-x}NiIn$, onde $x = 0.99, 0.95, 0.9, 0.8, 0.6, 0.4$ e 0.2 .

Uma análise preliminar dos difratogramas usando o banco de dados cristalográficos

“Match!” indica que os picos de difração correspondem à estrutura hexagonal de grupo espacial $P\bar{6}2m$.

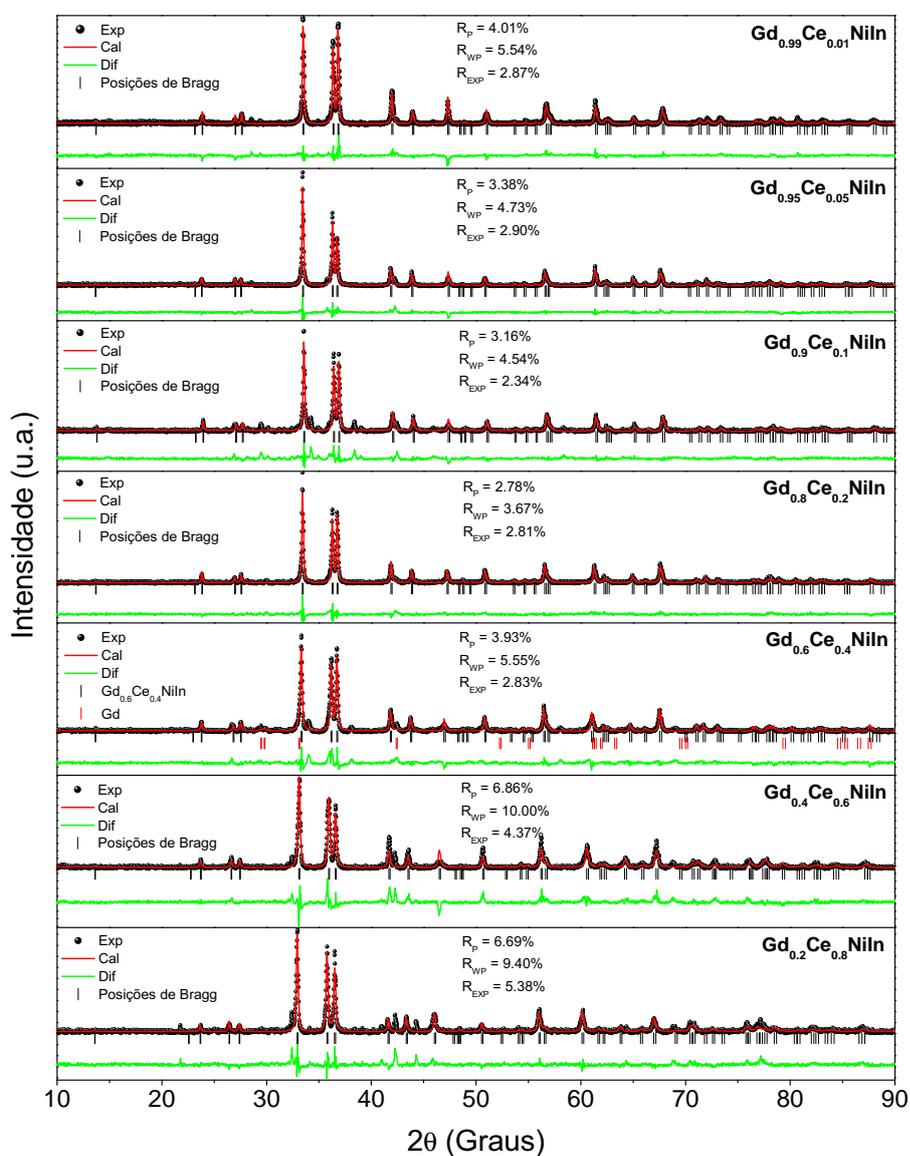


Figura 4.2: Difratomogramas de raios-X dos compostos $Gd_xCe_{1-x}NiIn$, onde $x = 0.99, 0.95, 0.9, 0.8, 0.6, 0.4$ e 0.2 . As bolas pretas representam os pontos experimentais, a linha sólida em vermelho representa o refinamento obtido usando o método de Rietveld e a linha sólida em verde representa a diferença entre os pontos experimentais e o ajuste. As barras em preto representam as fases cristalinas em seus respectivos gráficos e as barras em vermelho representam uma fase de Gd metálico. R_p , R_{wp} e R_{exp} representam a qualidade do ajuste.

Ao olharmos para o gráfico referente ao composto $\text{Gd}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{NiIn}$, podemos notar que a fase extra observada, a qual não identificamos, apresenta picos um pouco mais acentuados do que os mostrados nos outros gráficos, porém, em comparação com os picos da fase principal ainda é pouco relevante a ponto de vir a influenciar os resultados do ajuste. Além do mais, estamos interessados em estudar o comportamento da fase principal à medida que átomos de gadolínio vão sendo substituídos por átomos de cério. Fases extras, desde que não formadas em porcentagens altas, são de pouca importância para nossos estudos.

O refinamento dos dados experimentais pelo método de Rietveld confirma a presença das fases cristalinas esperadas, pertencentes a família ZrNiAl , bem como a presença de fases adicionais em alguns difratogramas, as quais não nos preocupamos em identificar pois a nossa fase principal é majoritária. Porém, olhando para a Figura (4.1) anterior, podemos estimar que as fases extras em alguns difratogramas também sejam fases de Gd metálico.

Os resultados obtidos pelos ajustes dos dados experimentais estão expressos na Tabela (4.2).

Tabela 4.2: *Dimensões da célula unitária e parâmetros de posição dos átomos (em Å), densidade (em g/cm^3) e volume (em Å^3), para os compostos do tipo ZrNiAl , grupo espacial $P\bar{6}2m$; Sítios: Gd-Ce em $3g$ ($x, 0, 1/2$), Ni em $1b$ ($0, 0, 1/2$) e $2c$ ($1/3, 2/3, 0$), e In em $3f$ ($x, 0, 0$). Os valores entre parênteses representam os erros estimados no último dígito.*

Composto	Parâmetros a e c	Parâmetros de Posição	d	V
GdNiIn	7.4766(1) e 3.8345(1)	Gd: $x = 0.5972(4)$; In: $x = 0.2533(4)$	8.872	185.631(2)
$\text{Gd}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{NiIn}$	7.4492(1) e 3.8390(1)	Gd-Ce: $x = 0.5894(4)$; In: $x = 0.2484(5)$	8.927	184.487(3)
$\text{Gd}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{NiIn}$	7.4694(1) e 3.8361(1)	Gd-Ce: $x = 0.5891(4)$; In: $x = 0.2526(5)$	8.886	185.350(3)
$\text{Gd}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{NiIn}$	7.4536(1) e 3.8418(1)	Gd-Ce: $x = 0.5872(5)$; In: $x = 0.2486(6)$	8.910	184.840(5)
$\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{NiIn}$	7.4713(1) e 3.8466(1)	Gd-Ce: $x = 0.5885(3)$; In: $x = 0.2525(4)$	8.857	185.952(3)
$\text{Gd}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{NiIn}$	7.4694(1) e 3.8652(1)	Gd-Ce: $x = 0.5842(5)$; In: $x = 0.2501(5)$	8.819	186.756(3)
$\text{Gd}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{NiIn}$	7.4978(2) e 3.9031(1)	Ce-Gd: $x = 0.5843(7)$; In: $x = 0.2525(8)$	8.220	190.024(7)
$\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{NiIn}$	7.5126(1) e 3.9395(1)	Ce-Gd: $x = 0.5829(6)$; In: $x = 0.2417(8)$	8.112	192.554(7)
CeNiIn	7.5353(1) e 3.9759(1)	Ce: $x = 0.5830(4)$; In: $x = 0.2461(5)$	7.989	195.511(2)

A partir da amostra $\text{Gd}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{NiIn}$ temos uma porcentagem maior de cério do que de gadolínio em nosso composto. Logo, o ajuste dos dados experimentais foi mais focado nos parâmetros estruturais do CeNiIn do que nos do GdNiIn, e assim foi com os demais compostos daí por diante.

Como podemos ver na tabela não se observa mudanças muito significativas, o CeNiIn e o GdNiIn são ambos de estrutura hexagonal e pertencem ao mesmo grupo espacial, os sítios cristalinos dos átomos que compõem a célula unitária de ambos os compostos são os

mesmos, logo, temos compostos bastante similares em relação a parâmetros estruturais.

No gráfico da Figura (4.3) é mostrado a evolução dos parâmetros de rede e do volume da célula unitária em função da concentração de gadolínio.

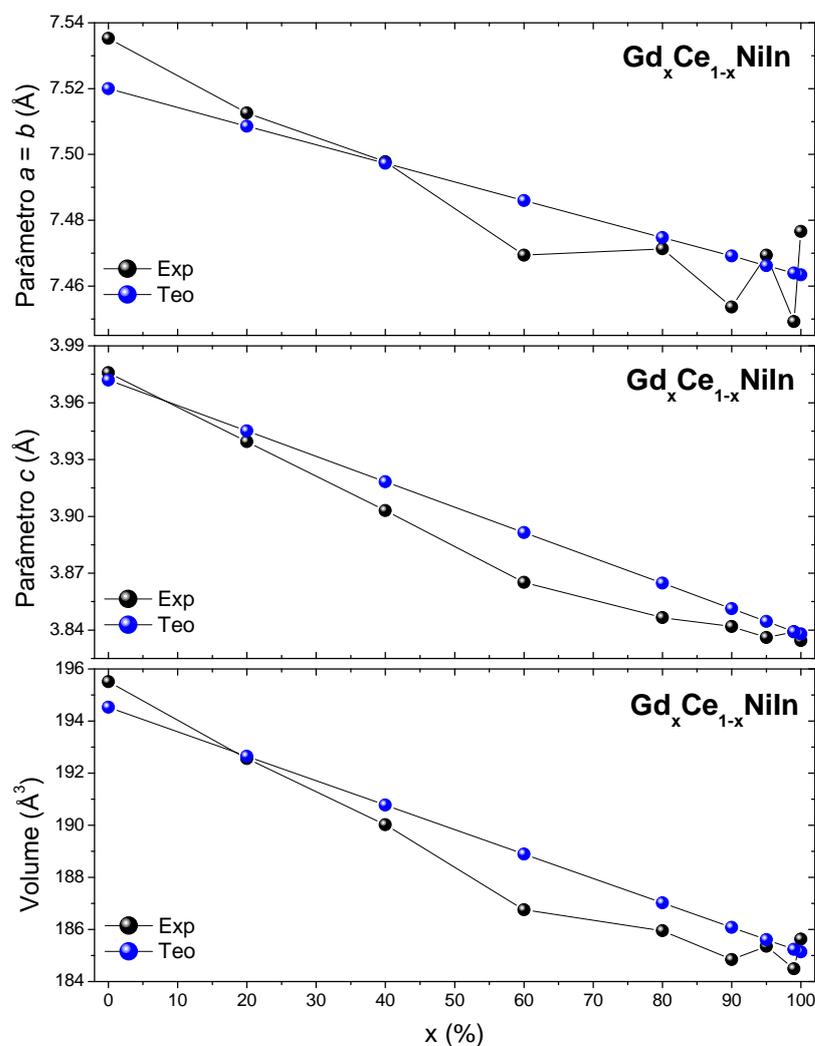


Figura 4.3: Gráfico da dependência dos parâmetros de rede e volume da célula unitária em função da concentração de Gd. Em preto temos os pontos experimentais e em azul os pontos representando os valores teóricos.

Podemos ver pelos gráficos que nosso composto obedece a Lei de Vegard, ou seja, à medida que aumentamos a concentração de Gd, ou diminuimos a concentração de Ce, podemos notar que tanto os parâmetros de rede quanto o volume da célula unitária vão diminuindo. Isto é esperado já que o raio iônico do Gd^{3+} (1.078 Å) é menor do que o raio

iônico do Ce^{3+} (1.15 Å). Além disso, podemos afirmar que essa diminuição é praticamente linear.

Outro resultado interessante se obtém quando se faz o gráfico da razão a/c vs. x , Figura (4.4).

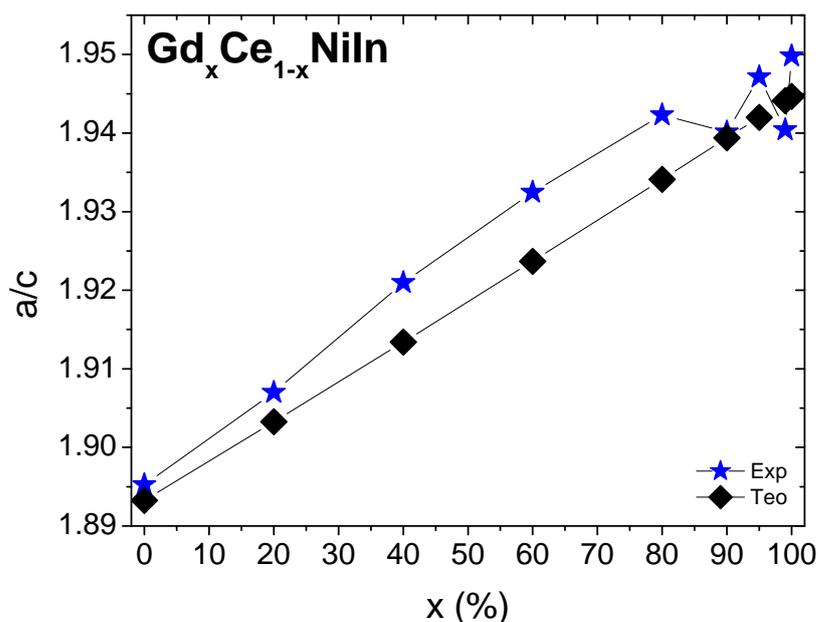


Figura 4.4: Gráfico da razão a/c em função da concentração de Gd. Em azul temos os pontos experimentais e em preto os pontos representando os valores teóricos.

Como pode observar-se, esta razão dos parâmetros de rede cresce linearmente com a concentração de Gd nas amostras, o que sugere uma mudança anisotrópica nas dimensões da célula unitária, sendo maior no eixo c do que no eixo a , como pode inferir-se do gráfico da Figura (4.3). Estas mudanças estruturais afetam drasticamente as propriedades magnéticas como será visto mais adiante.

4.1.1.3 Hidretos

Os difratogramas de raios-X das amostras $\text{Gd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{NiInH}_y$, onde $x = 1, 0.6, 0.4$ e 0 e y é a quantidade de hidrogênio absorvida, são mostrados na Figura (4.5).

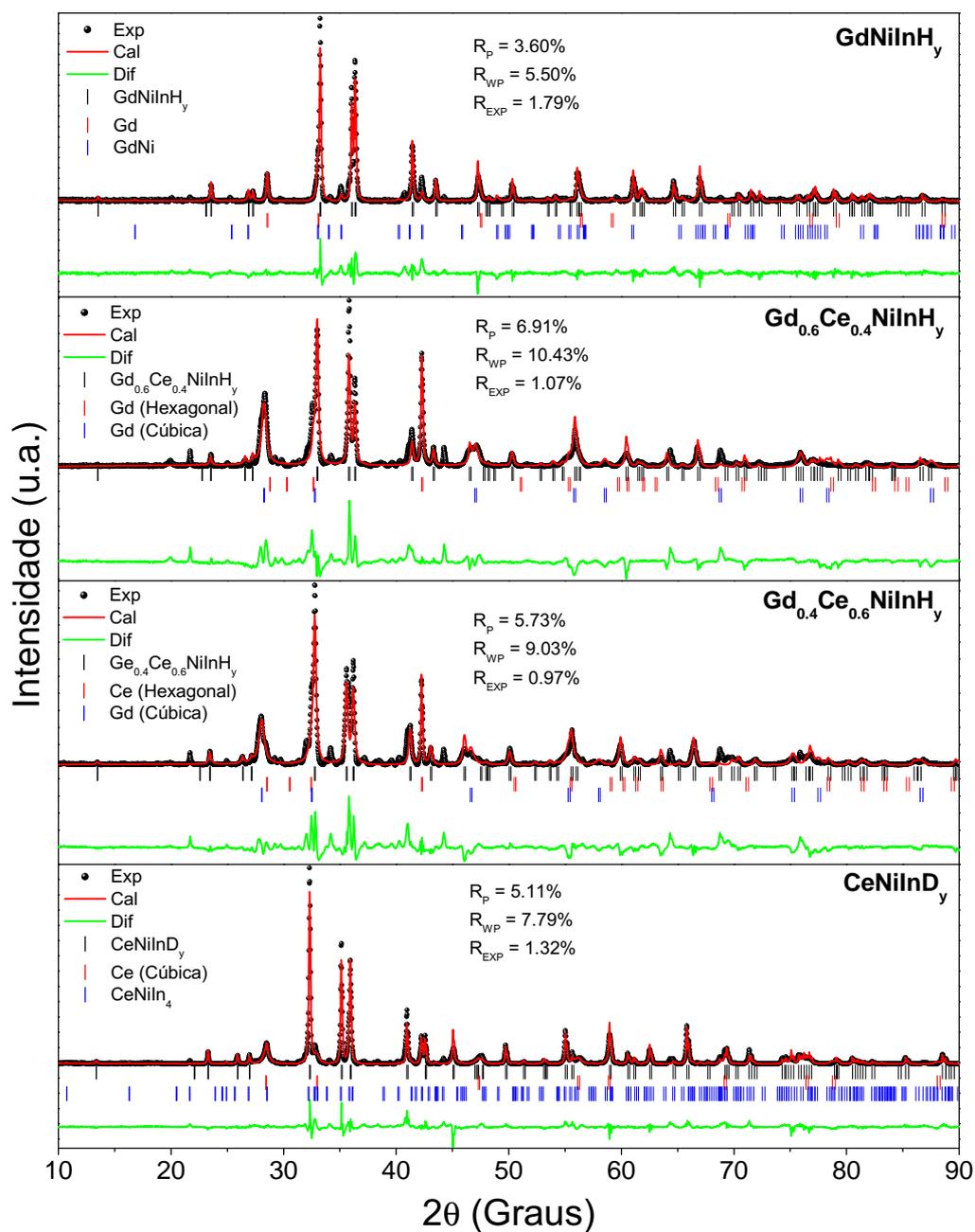


Figura 4.5: Difratomogramas de raios-X dos compostos $Gd_xCe_{1-x}NiInH_y$. As bolas pretas representam os pontos experimentais, a linha s3lida em vermelho representa o refinamento obtido usando o m3t3o de Rietveld e a linha s3lida em verde representa a diferen3a entre os pontos experimentais e o ajuste. As barras representam as posi33es de Bragg dos picos de difrac33o. R_p , R_{WP} e R_{EXP} representam a qualidade do ajuste.

Na Tabela (4.3) a seguir são mostrados alguns resultados obtidos pelo refinamento dos dados experimentais através do método de Rietveld.

Tabela 4.3: *Dimensões da célula unitária e parâmetros de posição dos átomos (em Å), densidade (em g/cm³) e volume (em Å³), para os hidretos do tipo ZrNiAl, grupo espacial $P\bar{6}2m$; Sítios: Gd-Ce em 3g ($x, 0, 1/2$), Ni em 1b ($0, 0, 1/2$) e 2c ($1/3, 2/3, 0$), e In em 3f ($x, 0, 0$). Os valores entre parênteses representam os erros estimados no último dígito.*

Composto	Parâmetros a e c	Parâmetros de Posição	d	V
$GdNiInH_y$	7.5395(1) e 3.8418(1)	Gd: $x = 0.5978(4)$; In: $x = 0.2531(5)$	8.708	189.124(2)
$Gd_{0.6}Ce_{0.4}NiInH_y$	7.5401(1) e 3.8963(1)	Gd-Ce: $x = 0.5838(9)$; In: $x = 0.2586(11)$	8.585	191.839(7)
$Gd_{0.4}Ce_{0.6}NiInH_y$	7.5774(2) e 3.9378(1)	Ce-Gd: $x = 0.5989(8)$; In: $x = 0.2530(9)$	7.977	195.807(8)
$CeNiInD_y$	7.6210(1) e 4.0173(1)	Ce: $x = 0.5964(4)$; In: $x = 0.2518(5)$	7.730	202.066(2)

Depois da hidrogenação a amostra apresenta uma maior acentuação dos picos de difração referentes às fases de Gd metálico. Além disso, podemos ver pelos dados mostrados nas Tabelas (4.2) e (4.3) que os parâmetros de rede e volume da célula unitária aumentam visivelmente, efeito causado pela hidrogenação.

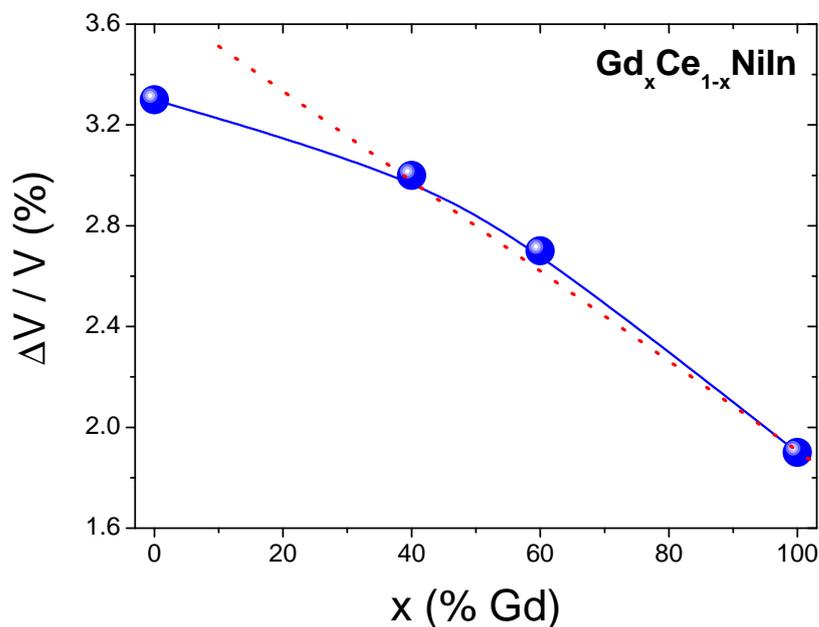


Figura 4.6: Gráfico de $\Delta V/V$ vs. x para a série $Gd_xCe_{1-x}NiIn$.

O hidrogênio ao penetrar na estrutura do composto ocasiona uma expansão na rede e consequentemente um aumento do volume e diminuição da densidade, como pode ser

observado, por exemplo, $\Delta a/a = 0.8\%$, $\Delta c/c = 0.2\%$ e $\Delta V/V = 1.9\%$ para o GdNiIn , $\Delta a/a = 0.9\%$, $\Delta c/c = 0.8\%$ e $\Delta V/V = 2.7\%$ para o $\text{Gd}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{NiIn}$, $\Delta a/a = 0.1.1\%$, $\Delta c/c = 0.9\%$ e $\Delta V/V = 3.0\%$ para o $\text{Gd}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{NiIn}$ e $\Delta a/a = 1.1\%$, $\Delta c/c = 1.0\%$ e $\Delta V/V = 3.3\%$ para o CeNiIn . Estes resultados indicam que a expansão no volume da célula unitária cresce quase linearmente com a concentração de Ce (ver Figura (4.6)), o que sugeriria a absorção de uma quantidade maior de H nos compostos com maior conteúdo de Ce. A absorção de H causa algumas mudanças nas propriedades magnéticas como será discutido mais adiante.

Devido a um ligeiro aumento nos parâmetros de rede e volume da célula unitária de algumas das fases de Gd metálico, podemos afirmar que estas também absorveram hidrogênio. Porém, nossos estudos estão unicamente voltados aos compostos principais, logo não entraremos em detalhes em relação a estas fases extras.

4.1.2 Medidas de Magnetização

Os resultados das medidas de magnetização são mostrados nos gráficos e tabelas a seguir. Nossos estudos se baseiam em calcular os momentos magnéticos efetivos e os momentos de saturação para os compostos intermetálicos em análise tomando como ponto de partida os gráficos de M vs T e M vs H , respectivamente.

4.1.2.1 Medidas de M vs. T

Fazendo a substituição de átomos de Gd por átomos de Ce no composto GdNiIn espera-se que o momento magnético efetivo juntamente com a temperatura de Curie (T_C) diminua à medida que a concentração de cério aumenta e a concentração de gadolínio diminui, uma vez que o Ce^{3+} possui um momento magnético menor ($2.54 \mu_B$) do que o do Gd^{3+} ($7.94 \mu_B$). Este fenômeno pode ser observado nas curvas de magnetização em função da temperatura para a série $\text{Gd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{NiIn}$, onde, $x = 1, 0.99, 0.95, 0.9, 0.8, 0.6, 0.4, 0.2$ e 0 , que são mostradas no gráfico da Figura (4.7).

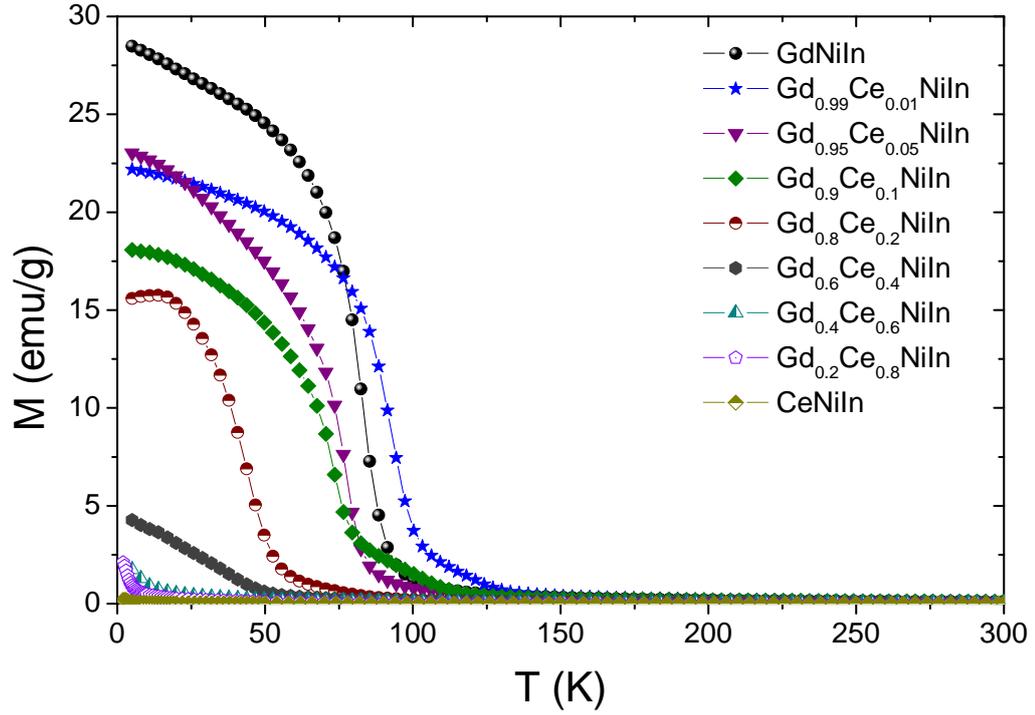


Figura 4.7: Gráfico de M vs. T para a série $Gd_xCe_{1-x}NiIn$. $H = 1$ kOe.

Por outro lado, uma forma usual de determinar a temperatura ferromagnética (T_C) é através da derivada com relação a temperatura da curva de magnetização em função da temperatura. Para determinar o ponto representativo da transição do estado magneticamente ordenado para o estado paramagnético, nós ajustamos o pico observado com uma função gaussiana do tipo:

$$y = y_0 + \left(\frac{A}{w\sqrt{\frac{\pi}{2}}} \right) \exp \left(-2 \left(\frac{x - x_c}{w} \right)^2 \right), \quad (4.1)$$

onde, y_0 , A , w e x_c são parâmetros da função e x_c é exatamente a temperatura de Curie (T_C).

Tal ajuste, para a amostra GdNiIn, é mostrado no gráfico da Figura (4.8). Os ajustes foram feitos para os gráficos de todas as amostras, porém, os mesmos não serão mostrados aqui. Os resultados obtidos dos ajustes estão expressos na Tabela (4.4).

Com exceção da curva referente ao composto $Gd_{0.99}Ce_{0.01}NiIn$, todas as demais se comportam como o esperado, ou seja, a medida que a concentração de Ce aumenta T_C diminui juntamente com o momento magnético. O ligeiro aumento da T_C , nessa amostra, pode

estar associado a mudanças estruturais observadas em baixas concentrações de Ce. Isto implicaria em tensões produzidas na rede que levariam a um ligeiro aumento do T_C .

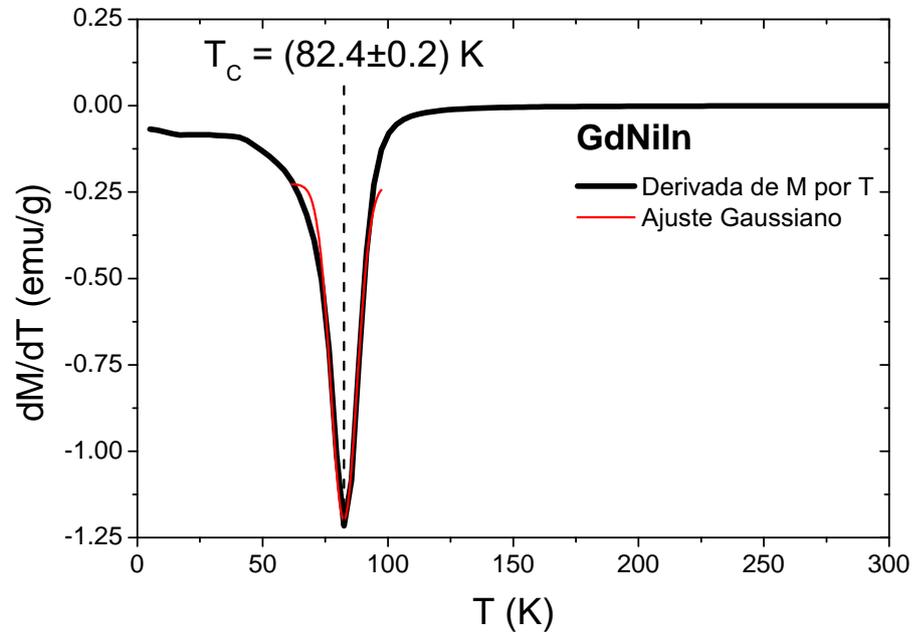


Figura 4.8: Gráfico da derivada da magnetização com relação a temperatura em função da temperatura para o composto $GdNiIn$. A linha sólida em vermelho representa o ajuste feito por uma função Gaussiana.

Tabela 4.4: χ_0 (em $emu/g.Oe$), C (em $emu.K/g.Oe$), θ e T_C (em K), μ_{eff} e μ_{sat} (em μ_B) para os compostos intermetálicos da série $Gd_xCe_{1-x}NiIn$. Os valores entre parênteses representam os erros estimados no último dígito.

Composto	$\chi_0 (\times 10^{-5})$	$C (\times 10^{-2})$	θ	T_C	μ_{eff}^{Exp}	μ_{eff}^{Cal}	μ_{sat}^{Exp}	μ_{sat}^{Cal}
GdNiIn	1.24(4)	2.091(5)	82.54(6)	82.4(2)	7.43(1)	7.94	7.35(2)	7.0
Gd _{0.99} Ce _{0.01} NiIn	1.01(7)	2.13(1)	94.6(3)	92.1(2)	7.51(3)	7.90	7.40(7)	6.95
Gd _{0.95} Ce _{0.05} NiIn	0.70(2)	2.121(3)	72.95(5)	76.6(3)	7.48(1)	7.76	7.01(4)	6.75
Gd _{0.9} Ce _{0.1} NiIn	1.40(10)	1.99(2)	72.8(6)	72.6(2)	7.23(4)	7.57	7.5(5)	6.51
Gd _{0.8} Ce _{0.2} NiIn	0.40(2)	1.089(5)	43.2(3)	43.0(3)	5.34(1)	7.19	3.42(3)	6.03
Gd _{0.6} Ce _{0.4} NiIn	0.52(2)	1.610(6)	10.1(3)	35.5(7)	6.46(1)	6.36	5.3(4)	5.06
Gd _{0.4} Ce _{0.6} NiIn	0.40(1)	1.048(2)	0.64(13)	-	5.20(1)	5.39	3.38(12)	4.09
Gd _{0.2} Ce _{0.8} NiIn	0.70(2)	0.495(3)	0.50(18)	-	3.54(1)	4.21	1.6(2)	3.12
CeNiIn	-0.07(2)	0.301(21)	-219.0(142)	-	2.74(10)	2.54	0.20(1)	2.15

Já para maiores concentrações, a distribuição de Ce e de Gd fica cada vez mais ho-

mogênea e o T_C segue um comportamento esperado. Ao analisarmos o gráfico da Figura (4.7) podemos ver que em concentrações abaixo de 60% de Gd o T_C desaparece, ou seja, já não existe mais transição do estado ferromagnético para o paramagnético e as amostras apresentam apenas um comportamento paramagnético em temperaturas acima de 2 K.

Sabe-se que a temperatura de Curie de ligas à base de terras raras é proporcional à concentração de íons magnéticos[45] e é bem descrita pelo fator de De Gennes $G = (g-1)^2J(J+1)$, onde g é o fator de Landê e J é o momento angular total [46, 47]. Segundo reportes na literatura, sabe-se que alguns desvios da dependência linear de T_C observados experimentalmente podem ser explicados por alterações nos parâmetros de rede[48] assim como por variações da estrutura de bandas das ligas à base de terras raras[49]. Segundo Sharoyan[45], a dependência de T_C sobre os parâmetros de rede é essencial já que as interações de troca entre íons de terras raras localizados são realizadas pelos elétrons de condução através do mecanismo RKKY que depende da distância entre os íons, como foi descrito no capítulo de revisão bibliográfica.

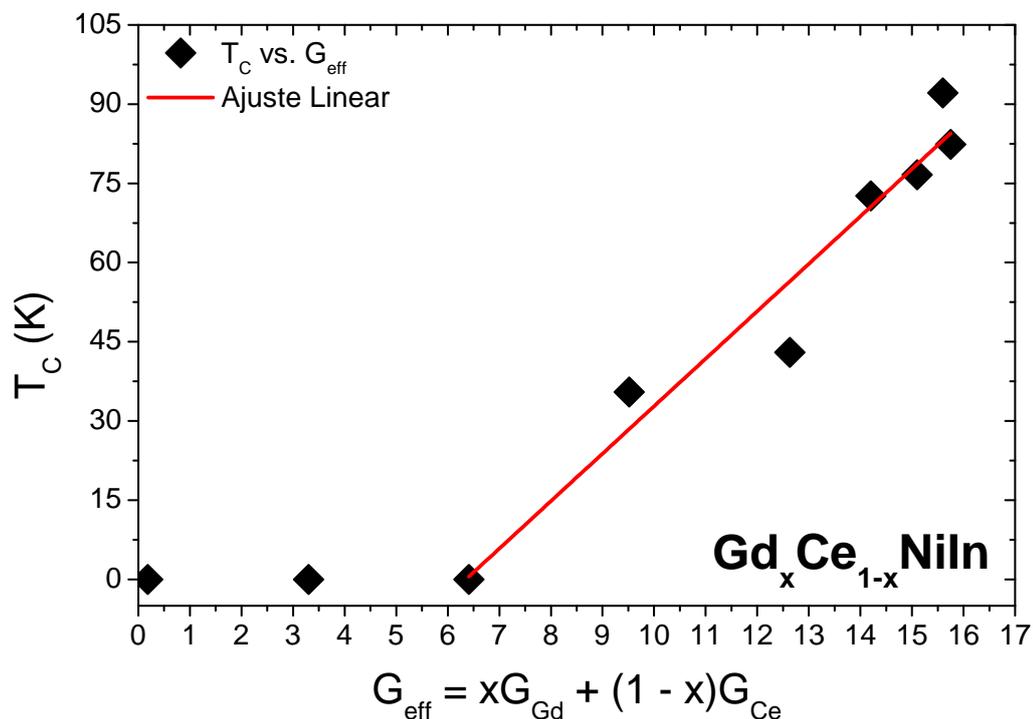


Figura 4.9: Gráfico de T_C em função do fator De Gennes efetivo para a série $Gd_xCe_{1-x}NiIn$.

A Figura (4.9) mostra o gráfico da temperatura de Curie em função do fator De Gennes

[46] para a série $\text{Gd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{NiIn}$. Este fator efetivo é dado por uma composição linear dada por:

$$G_{eff} = xG_{Gd} + (1 - x)G_{Ce}, \quad (4.2)$$

onde G_{Gd} é o fator De Gennes para o Gd^{3+} (15.75) e G_{Ce} é o fator De Gennes para o Ce^{3+} (0.18).

A partir da concentração de 40% de Gd, na qual T_C desaparece, temos um crescimento linear da temperatura de Curie de modo que a inclinação da reta, ou seja, a derivada de T_C com relação G vale $\frac{dT_C}{dG} = (9.0 \pm 1.0) K$. Isto indica que a temperatura de Curie ferromagnética é proporcional ao fator De Gennes efetivo que resulta da solução sólida entre Gd e Ce no intermetálico.

Resultados similares foram reportados por E. Burzo[46] e Sharoyan[45] para sistemas onde uma terra rara como o Gd é misturada com um metal não magnético.

A ausência de ordem magnética nas amostras com conteúdo de Gd menor do que 40% (conteúdo de Ce maior do 60%) pode estar associada não somente com o afastamento maior entre os íons magnéticos na rede cristalina hexagonal (ver Figura (4.3)), mas também com as mudanças nas propriedades eletrônicas governadas pela presença majoritária de íons de Ce. Isto é esperado, já que o composto CeNiIn não mostra ordem ferromagnética de longo alcance[50], o que sugeriria que a concentração crítica de Ce para o desaparecimento dessa ordem no $\text{Gd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{NiIn}$ é de $\sim 40\%$.

4.1.2.2 Momento Magnético Efetivo (μ_{eff})

Segundo o modelo de íons magnéticos livres, o momento efetivo é dado por:

$$\mu_{eff} = g\mu_B\sqrt{J(J+1)}, \quad (4.3)$$

onde, g é dado pela equação (2.37). Assumindo que o estado de valência do gadolínio (Gd) no composto GdNiIn é Gd^{3+} e que apenas átomos de Gd contribuem para o magnetismo do composto, temos que $S = \frac{7}{2}$; $L = 0$ e $J = \frac{7}{2}$, assim, $g = 2$. Logo,

$$\mu_{eff} = g\mu_B\sqrt{J(J+1)} = 7.94 \mu_B, \quad (4.4)$$

este é nosso momento efetivo calculado, para o átomo de Gd. Para o cério (Ce) o processo é análogo. Assumindo que o estado de valência do Ce no composto CeNiIn é Ce^{3+} e que apenas átomos de Ce contribuem para o magnetismo do composto, temos que $S = \frac{1}{2}$; $L = 3$ e $J = \frac{5}{2}$, assim, $g = 0.86$. Logo,

$$\mu_{eff} = g\mu_B\sqrt{J(J+1)} = 2.54 \mu_B, \quad (4.5)$$

este é nosso momento efetivo calculado, para o átomo de Ce.

Para cálculos experimentais do momento magnético efetivo iremos utilizar a equação (2.54). Conhecendo os valores da constante de Curie C e do peso molecular A do composto¹, podemos determinar facilmente o momento magnético efetivo do sistema.

A lei de Curie-Weiss é dada pela equação (2.77). Incluindo a esta lei um termo χ_0 , que são contribuições com comportamento independente da temperatura, teremos:

$$\chi = \chi_0 + \frac{C}{T - \theta}, \quad (4.6)$$

onde C é a constante de Curie.

Utilizando esta lei para ajustar o gráfico da susceptibilidade magnética em função da temperatura na região paramagnética, bem acima da temperatura de Curie (T maiores que $2T_C$), que é onde esta lei governa, iremos encontrar o valor experimental da constante de Curie, única a cada composto, e assim, poderemos fazer o cálculo do momento magnético efetivo para as amostras em estudo através da equação (2.54). O gráfico desde ajuste, para a amostra GdNiIn , é mostrado na Figura (4.10).

Através do ajuste do gráfico de χ vs T pela lei de Curie-Weiss nós encontramos $\chi_0 = (1.24 \pm 0.04) \times 10^{-5} \text{emu/g.Oe}$, $C = (2.091 \pm 0.005) \times 10^{-2} \text{emu.K/g.Oe}$ e $\theta = (82.54 \pm 0.06) \text{K}$. Levando os valores do peso molecular e da constante de Curie à equação (2.54) teremos:

¹O peso molecular do composto GdNiIn , por exemplo, é a soma das massas atômicas dos átomos que compõem o mesmo vezes a devida proporção, ou seja, $[(A_{Gd} \times 1) + (A_{Ni} \times 1) + (A_{In} \times 1)] = [(157.25 \times 1) + (58.71 \times 1) + (144.82 \times 1)] \text{g/mol} = 330.78 \text{g/mol}$.

$$\mu_{eff} = 2.828\sqrt{CA} \mu_B = (7.43 \pm 0.01) \mu_B. \quad (4.7)$$

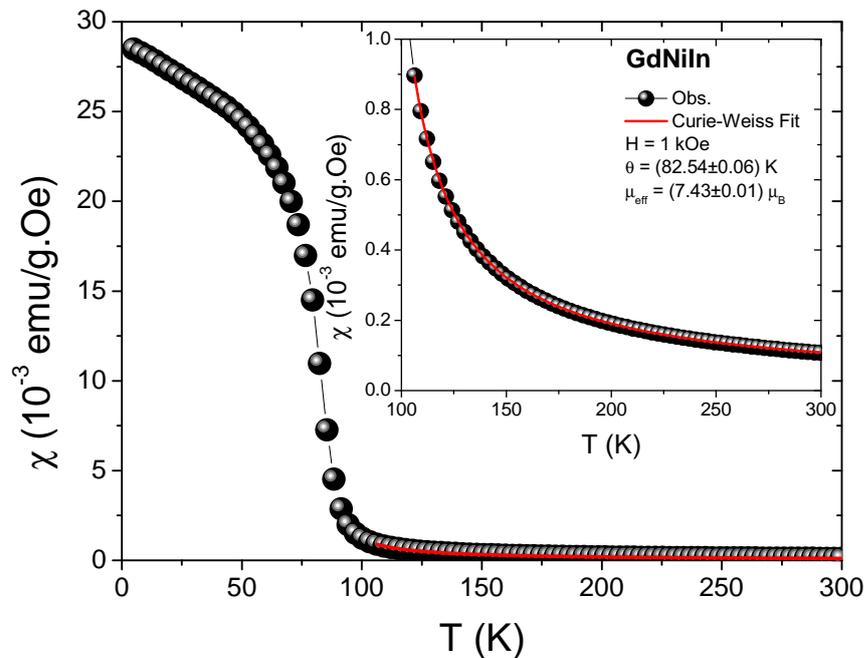


Figura 4.10: Gráfico da susceptibilidade magnética em função da temperatura para o composto $GdNiIn$. A linha sólida em vermelho representa o ajuste feito pela lei de Curie-Weiss. O gráfico inserido mostra um zoom na região do ajuste.

Ajustes similares foram realizados para as outras amostras. Na figura (4.11) são mostrados os gráficos de $1/(\chi - \chi_0)$ vs. T para várias concentrações de Gd. O comportamento linear destes gráficos indicam o comportamento Curie Weiss das amostras.

A curva referente ao composto $CeNiIn$ não foi mostrada no gráfico, uma vez que o mesmo apresentaria um comportamento que não segue a lei de Curie-Weiss. Fujii e colaboradores mostraram que este composto apresenta um comportamento Kondo[50] (compensação dos momentos magnéticos dos íons magnéticos realizadas pelos elétrons itinerantes na vizinhança) ou de mistura de estados de valência (Ce^{4+} e Ce^{3+})[51].

Os parâmetros resultantes desses ajustes são listados na Tabela (4.4).

A Figura (4.12) a seguir apresenta o gráfico do momento magnético efetivo (μ_{eff}) em função da concentração de Gd (x).

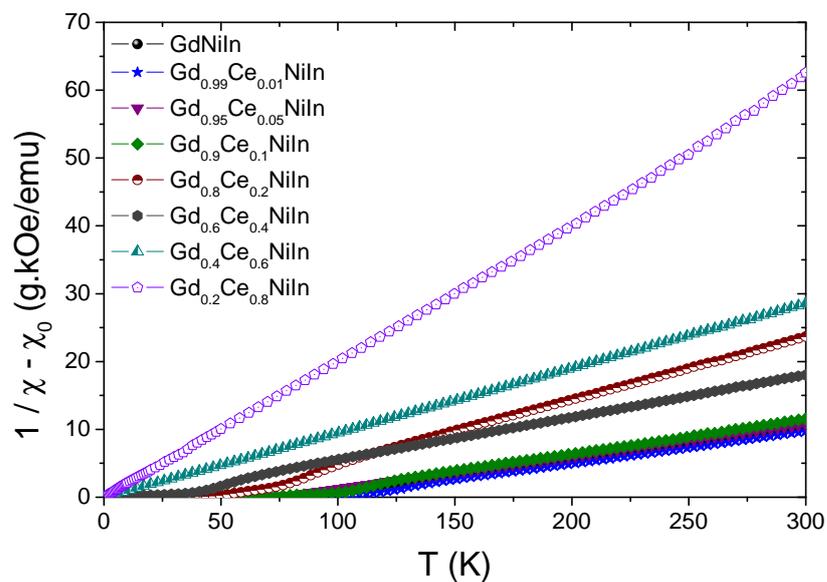


Figura 4.11: Gráfico da inversa de $(\chi - \chi_0)$ em função de T para a série $Gd_xCe_{1-x}NiIn$.

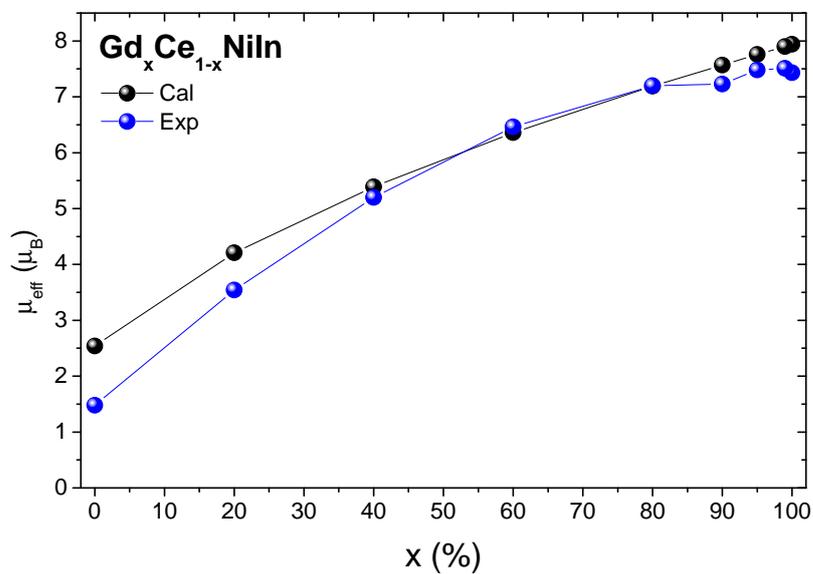


Figura 4.12: Gráfico do momento efetivo em função da concentração de Gd para a série $Gd_xCe_{1-x}NiIn$. Em preto temos os valores teóricos e em azul os pontos experimentais.

Como podemos ver pela figura o momento magnético efetivo obtido experimentalmente

segue razoavelmente o comportamento esperado segundo a relação:

$$\mu_{eff} = \sqrt{(x)(\mu_{effGd})^2 + (1-x)(\mu_{effCe})^2}. \quad (4.8)$$

A diminuição do momento magnético é esperada, já que o grau de hibridização dos orbitais $4f$ das terras raras com orbitais dos elétrons itinerantes (d ou s) muda ao trocar-se a terra rara[52]. Isto leva as propriedades magnéticas da solução sólida tentar ser governada pela presença majoritária da terra rara. Por outro lado, os momentos magnéticos efetivos menores observados para concentrações de Gd abaixo de 40% pode estar associado com a provável coexistência de estados de valência de Ce^{3+} e Ce^{4+} , sendo este último não magnético, que provocaria a diminuição do momento magnético efetivo. Um estudo mais detalhado sobre estados de valência do Ce se faz necessário para esclarecer este assunto.

4.1.2.3 Momento Magnético de Saturação (μ_{sat})

Na Figura (4.13) mostram-se as curvas de M vs. H obtidas em $T = 5K$. Como podemos observar, na região de campos altos as curvas mostram tendência a saturar. A análise dos dados nesta região nos ajudaram a determinar o valor da magnetização de saturação. O valor da magnetização de saturação pode ser obtido usando a lei de aproximação à saturação [53], expressa por:

$$M = M_{sat} \left(1 - \frac{\alpha}{H} - \frac{\beta}{H^2} \right) + \chi H, \quad (4.9)$$

onde, $\frac{\alpha}{H}$ expressa as contribuições devido a inclusões ou defeitos na estrutura, e $\frac{\beta}{H^2}$ é um termo relacionado com a anisotropia do sistema.

Para o nosso caso, onde tivemos resultados das medidas de magnetização em bom acordo com reportes da literatura, iremos considerar apenas o primeiro termo. Assim, temos:

$$M = M_{sat} \left(1 - \frac{\alpha}{H} \right) = M_{sat} - \alpha M_{sat} \frac{1}{H}. \quad (4.10)$$

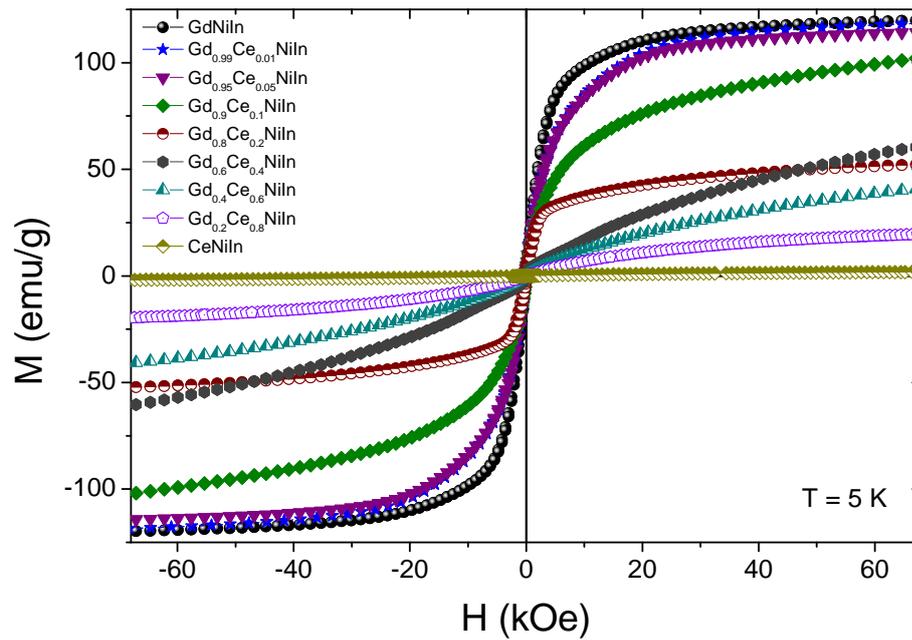


Figura 4.13: Gráfico da magnetização em função do campo magnético aplicado para a série $Gd_xCe_{1-x}NiIn$. $T = 5 K$.

A equação (4.10) é similar a equação de uma reta: $y = a + bx$, onde $y = M$, $a = M_{sat}$, $b = -\alpha M_{sat}$ e $x = 1/H$. Logo, tomando o gráfico da magnetização versus o inverso do campo magnético e fazendo um ajuste linear nos extremos da curva do laço de histerese magnética nós iremos obter o valor da magnetização de saturação e com este valor poderemos determinar o momento magnético de saturação do composto que será dado por:

$$\mu_{sat}^* = \frac{A M_{sat}}{N_a \mu_B} \mu_B \quad (4.11)$$

onde, $\mu_{sat}^* = \mu_{sat}/moléculas$, A é o peso molecular do composto, N_a é o número de Avogadro e μ_B é o Magneton de Bohr.

Como podemos observar na Figura (4.13) as curvas apresentam campo coercivo (H_c) baixo: 70, 100, 130, 30, 150, 20, 20, 0 e 0 Oe para as ligas intermetálicas $Gd_xCe_{1-x}NiIn$, onde $x = 1, 0.99, 0.95, 0.9, 0.8, 0.6, 0.4, 0.2$ e 0, respectivamente. Estes valores baixos podem estar associados com algum tipo de orientação preferencial ao longo de algum eixo, provavelmente do eixo hexagonal que domina a resposta magnética no sistema. Neste caso,

a síntese e caracterização de monocristais destes compostos ajudariam a esclarecer este assunto.

Para o cálculo do momento magnético de saturação nós utilizamos os extremos do laço de histerese e plotamos o gráfico da inversa do campo magnético aplicado em função da magnetização, como citamos anteriormente, em uma temperatura de 5 K . Em seguida, fazemos um ajuste linear deste gráfico para determinar M_{sat} , que por sua vez será usado para o cálculo do momento magnético de saturação através da equação (4.11).

A Figura (4.14) mostra o ajuste do gráfico da inversa do campo magnético aplicado em função da magnetização em $T = 5\text{ K}$ para o composto intermetálico $GdNiIn$.

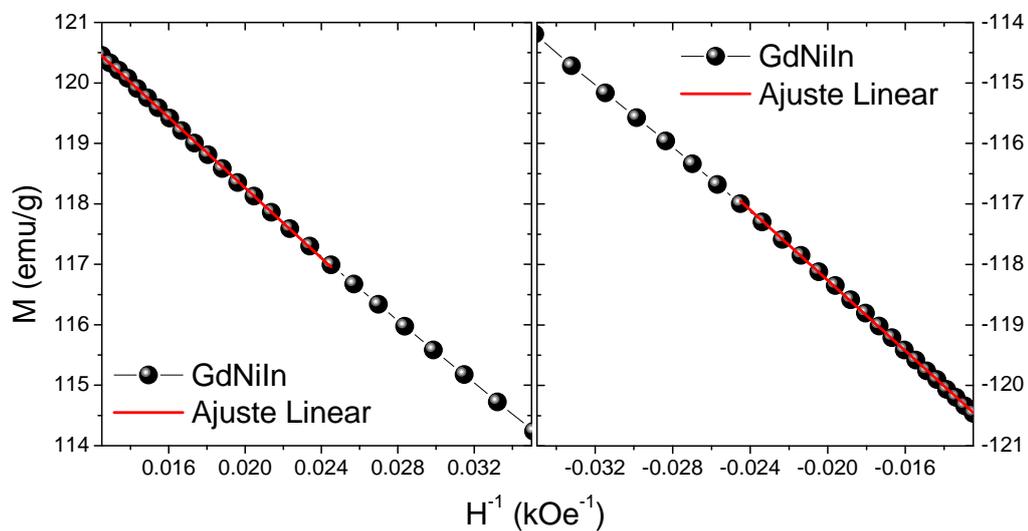


Figura 4.14: Gráfico de M vs H^{-1} para o $GdNiIn$. A linha sólida em vermelho representa o ajuste linear feito sobre os pontos experimentais. $T = 5\text{ K}$.

Após o ajuste encontramos o valor de $M_{sat} = 124.08(2)\text{ emu/g}$. Levando este valor, juntamente com o valor do peso molecular do $GdNiIn$ à equação (4.11), temos:

$$\mu_{sat} = \frac{A M_{sat}}{N_a \mu_B} \mu_B = 7.35(2) \mu_B. \quad (4.12)$$

Este valor está um pouco acima do momento magnético de saturação esperado para íons de Gd^{3+} livres ($\mu_{sat} = 7 \mu_B$), porém, está próximo do valor experimental reportado na literatura $\mu_{sat} = 7.2 \mu_B$ [23].

Análises similares foram realizadas para as amostras onde uma fração de Gd foi substituída por Ce. Neste caso, os valores calculados do momento de saturação foram obtidos usando a seguinte equação:

$$\mu_{sat} = (x)(\mu_{satGd}) + (1 - x)(\mu_{satCe}). \quad (4.13)$$

A Figura (4.15) apresenta o gráfico do momento magnético de saturação (μ_{sat}) em função da concentração de Gd (x).

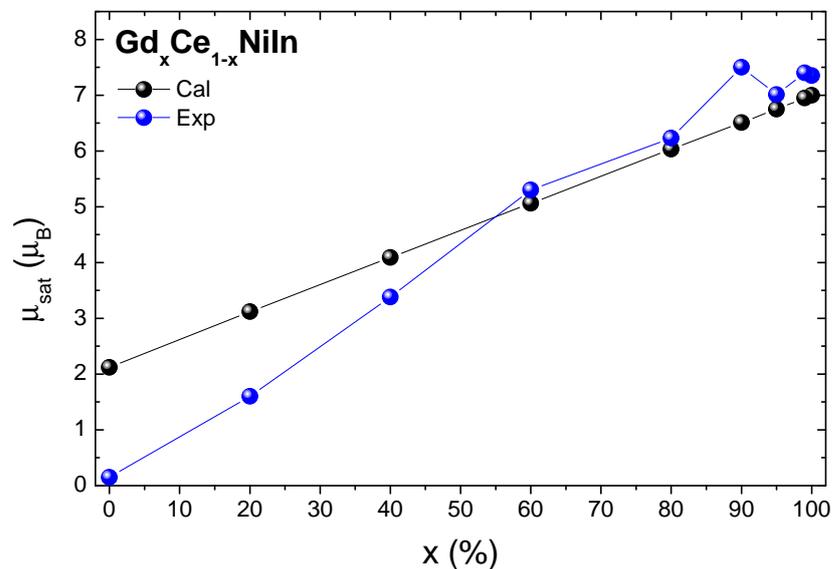


Figura 4.15: Gráfico do momento de saturação em função da concentração de Gd para a série $Gd_xCe_{1-x}NiIn$. Em preto temos os valores teóricos e em azul os pontos experimentais.

A Tabela (4.4) mostra os resultados obtidos dos ajustes.

Embora os valores experimentais não estejam totalmente de acordo com os valores teóricos eles acompanham a tendência dos valores calculados. O desvio acentuado dos valores experimentais para concentrações de Gd abaixo de 40% pode estar relacionado com a ausência de temperatura de Curie para estas amostras, sendo o comportamento magnético governado principalmente pelas propriedades do $CeNiIn$ que apresentaria uma coexistência de estados de valência[51]. Este resultado está em concordância com o obtido nos momentos magnéticos efetivos.

4.1.2.4 Hidretos

Mostraremos as diferenças existentes nas amostras antes e depois da hidrogenação. As Figuras (4.16), (4.17) e (4.18) apresentam as curvas de M vs T , M vs H em $T = 5\text{ K}$ e M vs H em $T = 300\text{ K}$, respectivamente, para o composto GdNiIn e seu respectivo hidreto.

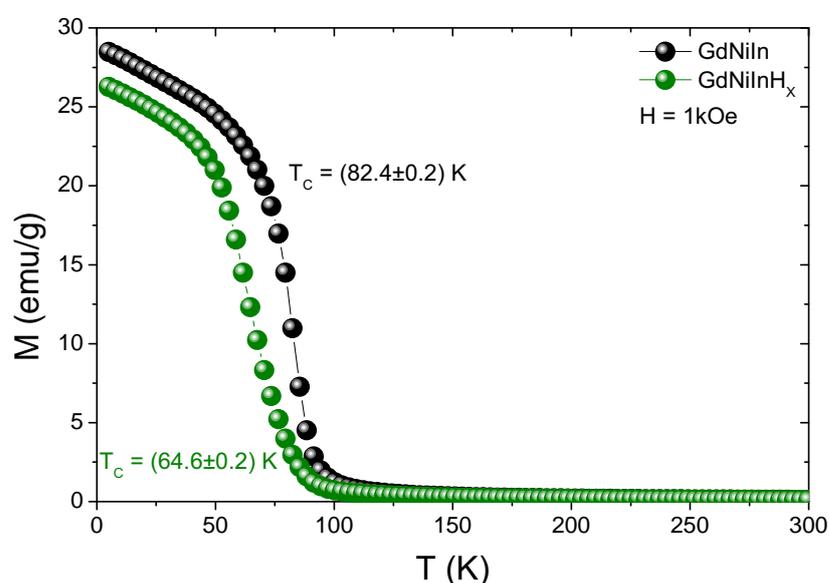


Figura 4.16: Gráfico de M vs T para o GdNiIn e seu respectivo hidreto. $H = 1\text{ kOe}$.

Como se pode observar na curva de M vs T , após a hidrogenação houve uma diminuição da temperatura de Curie. Uma possível explicação para estes resultados é exposta logo mais adiante. Vale a pena mencionar que as propriedades estruturais e magnéticas para a liga intermetálica GdNiIn e seu hidreto foram estudadas e os resultados foram publicados por André-Filho, J. e colaboradores [54].

Os resultados das medidas magnéticas referentes aos compostos hidrogenados são mostrados na Tabela (4.5).

A presença do hidrogênio no composto ocasiona mudanças similares nos mesmos independentemente da concentração de Gd, como por exemplo, a diminuição da temperatura de Curie, do momento magnético efetivo e da temperatura de Curie-Weiss.

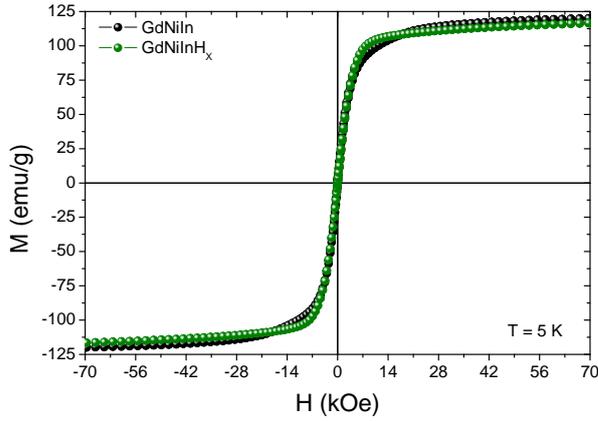


Figura 4.17: Gráfico de M vs H para o $GdNiIn$ e seu respectivo hidreto. $T = 5$ K.

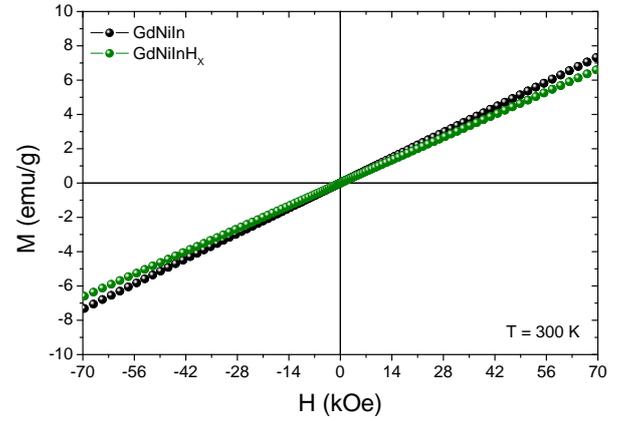


Figura 4.18: Gráfico de M vs H para o $GdNiIn$ e seu respectivo hidreto. $T = 300$ K.

Tabela 4.5: χ_0 (em $emu/g.Oe$), C (em $emu.K/g.Oe$), θ e T_C (em K), μ_{eff} e μ_{sat} (em μ_B) para os compostos intermetálicos $GdNiIn$, $Gd_{0.6}Ce_{0.4}NiIn$, $Gd_{0.4}Ce_{0.6}NiIn$, $CeNiIn$ e seus respectivos hidretos. Os valores entre parênteses representam os erros estimados no último dígito.

Composto	χ_0 ($\times 10^{-5}$)	C ($\times 10^{-2}$)	θ	T_C	μ_{eff}^{Exp}	μ_{eff}^{Cal}	μ_{sat}^{Exp}	μ_{sat}^{Cal}
$GdNiIn$	1.24(4)	2.091(5)	82.54(6)	82.4(2)	7.43(1)	7.94	7.35(2)	7.0
$GdNiInH_y$	1.55(5)	1.961(8)	71.27(1)	64.6(2)	7.20(1)	-	7.28(8)	-
$Gd_{0.6}Ce_{0.4}NiIn$	0.52(2)	1.610(6)	10.1(3)	35.5(7)	6.46(1)	6.36	5.3(4)	5.06
$Gd_{0.6}Ce_{0.4}NiInH_y$	1.55(3)	1.211(8)	25.8(4)	6.2(1)	5.60(2)	-	5.85(20)	-
$Gd_{0.4}Ce_{0.6}NiIn$	0.40(1)	1.048(2)	0.64(13)	-	5.20(1)	5.39	3.38(12)	4.09
$Gd_{0.4}Ce_{0.6}NiInH_y$	0.46(1)	1.0100(3)	-3.44(1)	-	5.09(1)	-	3.48(12)	-
$CeNiIn$	-0.07(2)	0.301(21)	-219.0(142)	-	2.74(10)	2.54	0.20(1)	2.15
$CeNiInD_y$	0.17(99)	0.125(3)	-35.7(28)	-	1.77(2)	-	0.40(1)	-

A hipótese que propomos para explicar o fato de termos consideráveis alterações nos valores do momento magnético efetivo, temperatura de Curie e temperatura Curie-Weiss, por exemplo, após a hidrogenação dos compostos é a seguinte: quando átomos de hidrogênio são difundidos no intermetálico proporcionam um elétron para o sistema. Este elétron itinerante tentará achar um sítio intersticial no intermetálico de maneira que o mesmo possa alcançar uma configuração $1s^2$ e assim completar sua camada de valência [39].

Outro mecanismo para tal processo é que um átomo de hidrogênio ao entrar no interme-

tálico dá seu próprio elétron ao interstício coletivo (assim formando um íon de H^+ (a saber, um próton nu)), sofre difusão de rede, e se localiza em um sítio intersticial disponível onde atrai elétrons itinerantes do sistema e estabelece um estado de valência [39]. O resultado líquido dos dois processos é o mesmo, o hidrogênio ganha um elétron da rede anfitriã e estabelece um estado H^- com uma configuração $1s^2$ [39]. Em certas regiões intersticiais os elétrons têm spin apropriado disponível para completar a camada de valência dos átomos de hidrogênio incorporados. Se mais de um sítio intersticial mostra elétrons livres em uma matriz particular, parece provável que os primeiros átomos de hidrogênio irão para o sítio com a quantia maior de elétrons livres. Como resultado do preenchimento deste sítio, a localização de elétrons em outros sítios pode aumentar ou diminuir [39].

Como sabemos os responsáveis pela ordem magnética dos materiais são os elétrons. Se quando um átomo de hidrogênio entra na estrutura e se aloja em um interstício e atrai os elétrons itinerantes da matriz intermetálica para esta região, é fácil imaginar que parte da densidade eletrônica, principalmente a que proporciona o momento magnético para o átomo de gadolínio ou cério seja transferida para as regiões onde os átomos de hidrogênio se encontram [55], ocasionando assim, uma diminuição do valor do momento magnético efetivo.

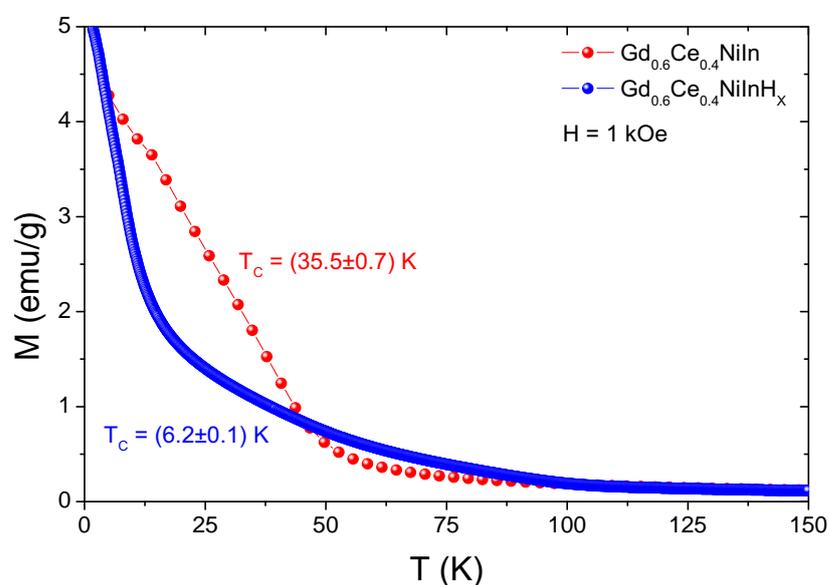


Figura 4.19: Gráfico de M vs T para o $Gd_{0.6}Ce_{0.4}NiIn$ e seu hidreto. $H = 1$ kOe.

Para estudar o efeito da presença de Ce nas propriedades magnéticas dos hidretos nas

Figuras (4.19), (4.20) e (4.21) apresentam-se as curvas de M vs T , M vs H em $T = 5 K$ e M vs H em $T = 300 K$, respectivamente, para o composto $Gd_{0.6}Ce_{0.4}NiIn$ e seu respectivo hidreto.

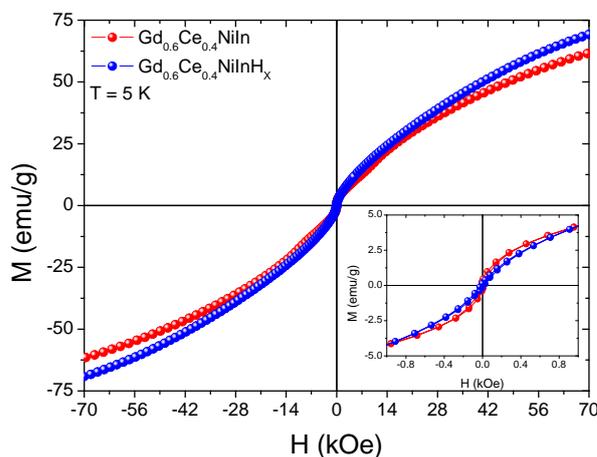


Figura 4.20: Gráfico de M vs H para o composto $Gd_{0.6}Ce_{0.4}NiIn$ e seu respectivo hidreto. $T = 5 K$. O gráfico inserido mostra um zoom na região central.

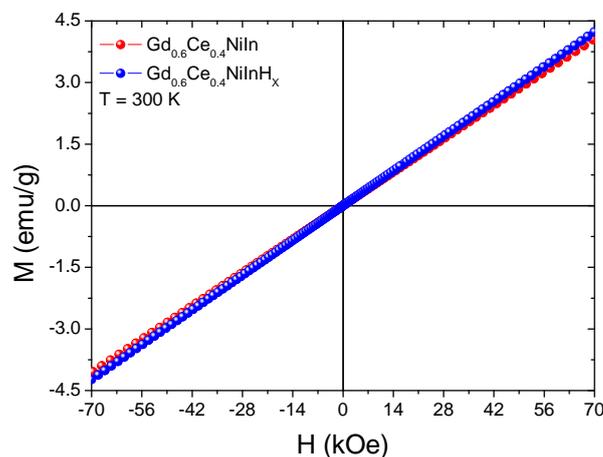


Figura 4.21: Gráfico de M vs H para o composto $Gd_{0.6}Ce_{0.4}NiIn$ e seu respectivo hidreto. $T = 300 K$.

Como pode observar-se, antes da hidrogenação o intermetálico apresentava um comportamento ferromagnético com um $T_C \sim 35 K$. Após a absorção de hidrogênio, o material mostra uma diminuição do T_C para $\sim 6 K$. Este mesmo efeito tem sido observado na liga sem Ce. Além disso, na região central da curva M vs. H obtida em $5 K$ para a amostra hidrogenada são claramente observadas duas contribuições magnéticas (ver Figura (4.20)). Isto está de acordo com os resultados obtidos da análise dos difratogramas de raios-X que indicam a presença da fase intermetálica, que não absorveu hidrogênio, e da fase hidreto, cuja resposta magnética provoca uma saturação mais acentuada.

Nas Figuras (4.22), (4.23) e (4.24) apresentam-se as curvas de M vs T , M vs H em $T = 5 K$ e M vs H em $T = 300 K$, respectivamente, para o composto $Gd_{0.4}Ce_{0.6}NiIn$ e seu respectivo hidreto.

Neste caso, e devido a que a liga intermetálica não mostra temperatura de ordenamento magnético acima de $2 K$, a amostra após absorver hidrogênio também não mostra ordem magnética, como era de se esperar, já que essa temperatura de ordem teria que ser inferior a da liga intermetálica. Esta ausência de ordem magnética é corroborada pelos resultados

obtidos nas curvas M vs. H em 5 e 300 K , cuja resposta magnética não muda antes e após a hidrogenação.

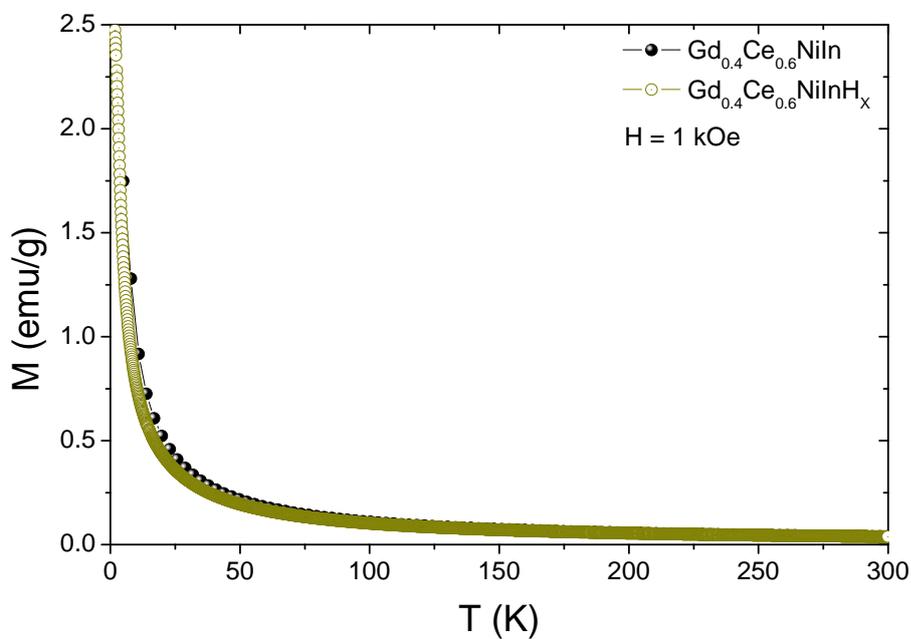


Figura 4.22: Gráfico de M vs T para o $Gd_{0.4}Ce_{0.6}NiIn$ e seu hidreto. $H = 1$ kOe.

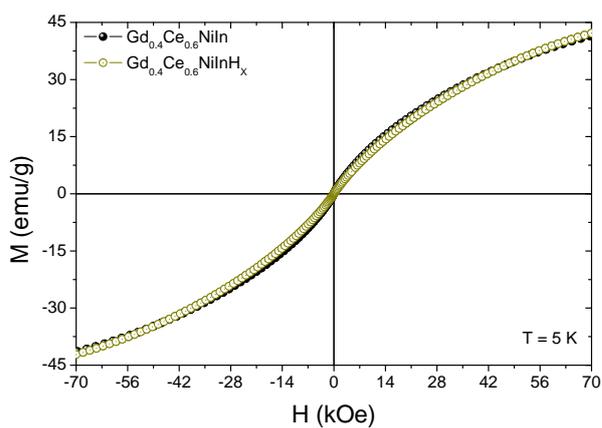


Figura 4.23: Gráfico de M vs H para o composto $Gd_{0.4}Ce_{0.6}NiIn$ e seu respectivo hidreto. $T = 5$ K.

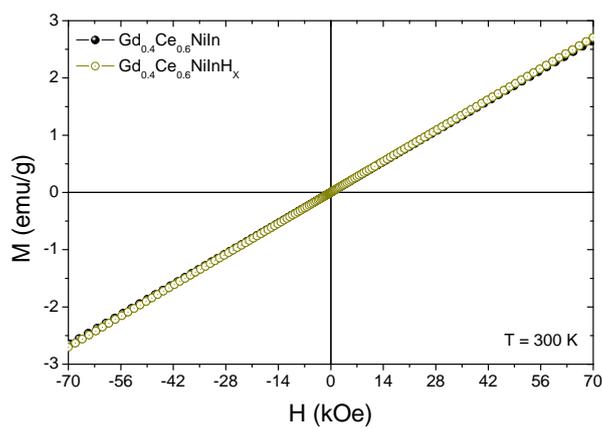


Figura 4.24: Gráfico de M vs H para o composto $Gd_{0.4}Ce_{0.6}NiIn$ e seu respectivo hidreto. $T = 300$ K.

4.2 Estudo das propriedades do GdNiSn e seu hidreto

O GdNiSn é um composto intermetálico de estrutura cristalina ortorrômbica da família do tipo TiNiSi com grupo espacial $Pnma$ (Nº 62). No que se refere às propriedades magnéticas o mesmo apresenta um comportamento antiferromagnético, como veremos nas medidas de magnetização mais adiante. Suas propriedades estruturais foram estudadas, neste trabalho, via difração de raios-X e os resultados obtidos são mostrados na subseção seguinte. O composto foi hidrogenado via método de Sievert e os resultados obtidos também são discutidos nesta seção.

4.2.1 Difração de Raios-X (XRD)

4.2.1.1 GdNiSn

O difratograma de raios-X do composto intermetálico GdNiSn é mostrado na Figura (4.25). A Tabela (4.6) lista os resultados obtidos para a fase principal.

Tabela 4.6: *Posições atômicas, parâmetros de rede, densidade e volume dos compostos GdNiSn e GdNiSnH_{1.33}. Após a hidrogenação temos: $\Delta a/a = -0.10\%$, $\Delta b/b = 0.07\%$, $\Delta c/c = 0.20\%$ e $\Delta V/V = 0.13\%$.*

Átomo Sítio	GdNiSn			GdNiSnH _{1.33}		
	Gd 4c	Ni 4c	Sn 4c	Gd 4c	Ni 4c	Sn 4c
x	0.4883(8)	0.2074(14)	0.8115(7)	0.4820(15)	0.1683(34)	0.8256(16)
y	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4
z	0.2991(4)	0.5977(18)	0.2533(4)	0.3099(8)	0.5941(33)	0.5805(16)
a (Å)	7.2091(1)			7.2025(1)		
b (Å)	4.4796(1)			4.4826(1)		
c (Å)	7.6761(1)			7.6885(1)		
V (Å ³)	247.893(2)			248.230(7)		
d (g/cm ³)	8.960			8.948		

A partir da análise dos difratogramas usando o método de Rietveld se determinou a presença de três fases cristalinas: a fase principal GdNiSn, e as fases secundárias GdNi₂ e GdNi_{4.89}Sn. As porcentagens dessas fases são 88%, 6% e 6%, respectivamente. O di-

fratograma de raios-X foi bem reproduzido com estas três fases e nossa fase principal é majoritária.

Os parâmetros estruturais listados na tabela indicam que nossos resultados estão em bom acordo com dados reportados na literatura [27, 28] para o intermetálico GdNiSn.

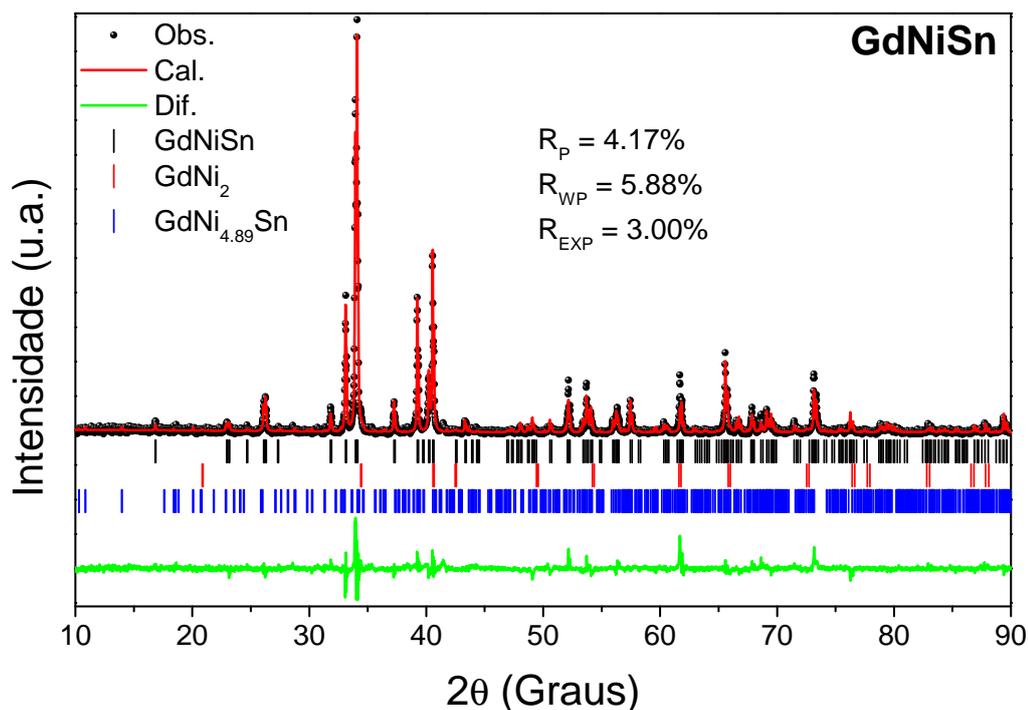


Figura 4.25: Difratoograma de Raios-X do composto GdNiSn. As bolas pretas representam os pontos experimentais, a linha sólida em vermelho representa o ajuste feito pelo método de Rietveld e a linha sólida em verde representa a diferença entre os pontos experimentais e o ajuste. As barras representam as posições de Bragg dos picos de difração das fases encontradas. Os fatores R_P , R_{WP} e R_{EXP} representam a qualidade do ajuste.

Com o intuito de investigar as consequências causadas pela absorção de hidrogênio a amostra foi hidrogenada através do método de Sievert. Os resultados referentes ao composto hidrogenado (hidreto) são discutidos na subseção seguinte.

4.2.1.2 Hidreto

O difratograma de raios-X do hidreto referente ao composto intermetálico GdNiSn é mostrado na Figura (4.26).

A análise do difratograma indica que além das fases que já esperávamos (GdNiSnH, GdNi₂ e GdNi_{4.89}Sn) temos também a presença da fase preliminar GdNiSn. Isso indica que o composto absorveu hidrogênio de forma irregular, ou seja, temos a formação da fase GdNiSn, que pode ter absorvido muito pouco hidrogênio, também chamada de fase alfa e a GdNiSnH_{1.33} ou fase beta, a que absorveu bastante hidrogênio. As porcentagens das fases para esta amostra são: GdNiSnH_{1.33} com 60%, GdNi₂ com 2%, GdNiSn com 20% e GdNi_{4.89}Sn com 18%. Dito isso podemos afirmar que em nossa amostra a fase β (GdNiSnH_{1.33}) é majoritária.

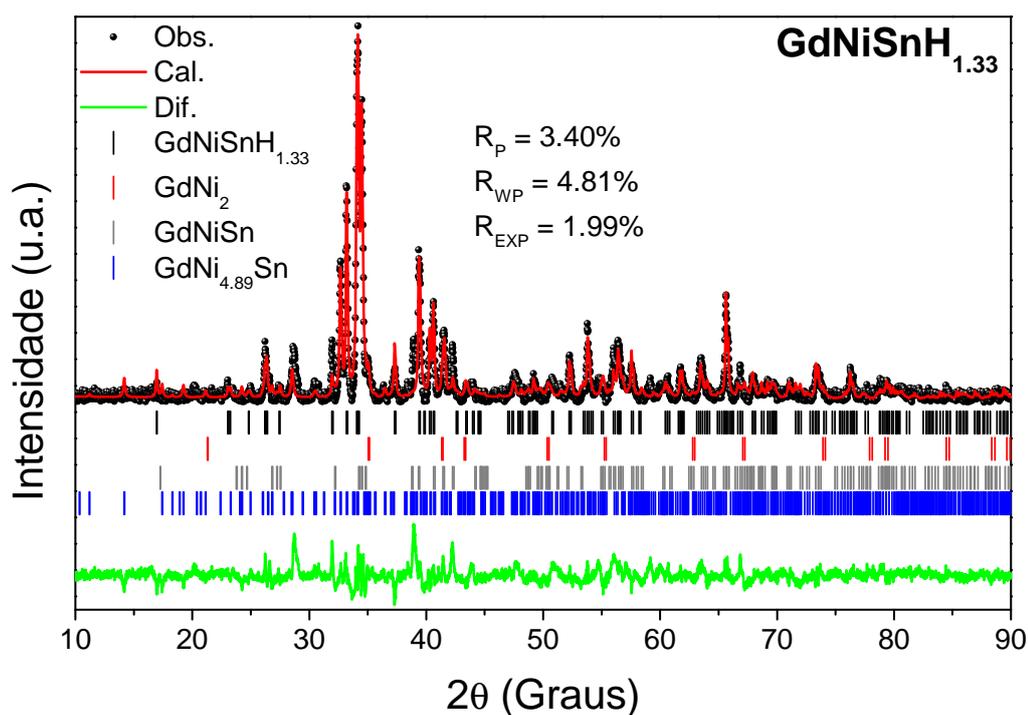


Figura 4.26: Difratograma de Raios-X do hidreto GdNiSnH_{1.33}. As bolas pretas representam os pontos experimentais, a linha sólida em vermelho representa o ajuste feito pelo método de Rietveld e a linha sólida em verde representa a diferença entre os pontos experimentais e o ajuste. As barras representam as posições de Bragg dos picos de difração das fases encontradas. Os fatores R_P , R_{WP} e R_{EXP} representam a qualidade do ajuste.

Fica evidente também que o hidrogênio mudou completamente o padrão de raio-X do composto. Dizemos isso em relação ao alargamento dos picos e intensidade dos mesmos em comparação com a amostra antes da hidrogenação. Mais adiante veremos que as propriedades magnéticas também foram afetadas pela presença de H na estrutura cristalina.

Os resultados do ajuste pelo método de Rietveld são apresentados na Tabela (4.6).

Não encontramos na literatura referências a hidretos do composto GdNiSn, porém, temos referências para o composto LaNiSn. Segundo a literatura neste último os átomos de hidrogênio se localizam no sítios intersticiais 4c [29]. Como o GdNiSn pertence a mesma família (TiNiSi) e ao mesmo grupo espacial ($Pnma$) julgamos que neste composto os átomos de hidrogênio ocupam estes mesmos sítios intersticiais.

4.2.2 Medidas de Magnetização

Os resultados das medidas de magnetização são mostrados nos gráficos e tabelas a seguir. Nossos estudos se baseiam em calcular os momentos magnéticos efetivos e os momentos de saturação para os compostos intermetálicos em análise tomando como ponto de partida os gráficos de M vs T e M vs H , respectivamente.

4.2.2.1 Curvas M vs. T e Momento Magnético Efetivo

A Figura (4.27) a seguir nos mostra o gráfico da magnetização em função da temperatura para o GdNiSn e seu respectivo hidreto.

Os Gráficos de M vs T da Figura (4.27) nos mostram que após a hidrogenação o composto que antes era antiferromagnético passa a ser ferromagnético em baixas temperaturas.

Ao combinar medidas de espectroscopia Mössbauer com fonte de ^{155}Gd e difração de nêutrons, N. R. Lee-Hone e colaboradores[56], foram capazes de mostrar que o composto GdNiSn do tipo TiNiSi adota uma estrutura antiferromagnética SqWM (Square-Wave Modulated) incomensurada com momentos orientados ao longo do eixo c . A estrutura magnética do GdNiSn é consistente com as relatadas previamente para compostos RNiSn do tipo TiNiSi com terras raras pesadas [56].

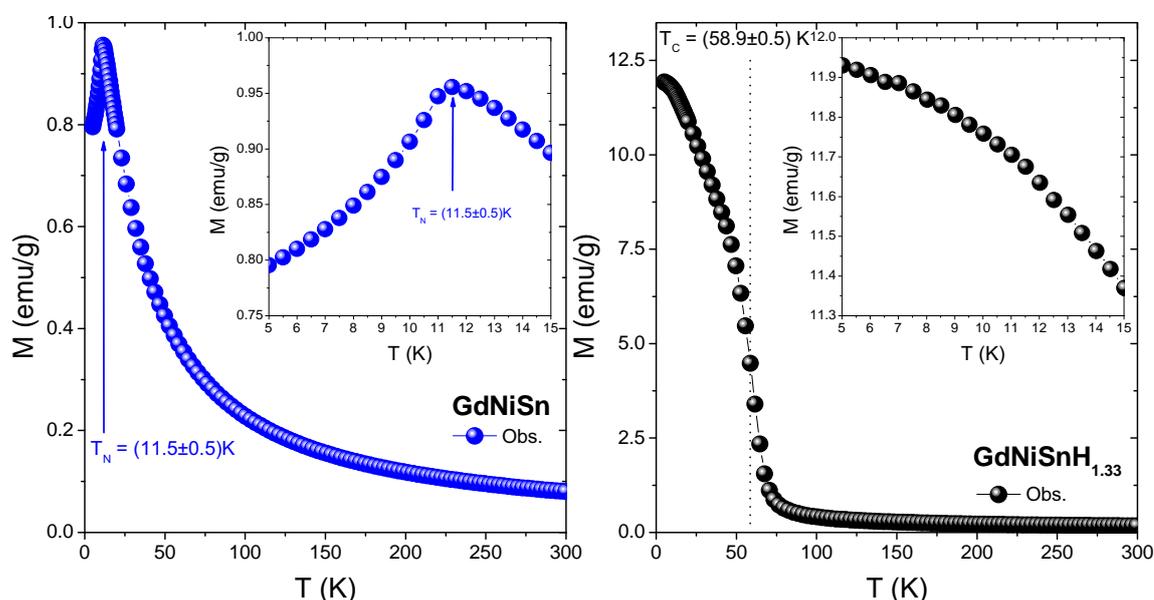


Figura 4.27: Gráfico de M vs T para o GdNiSn e seu hidreto. $H = 1 \text{ kOe}$. Os gráficos inseridos mostram um zoom na região entre 5 e 15 K.

Este resultado sugere que o hidrogênio ao penetrar na estrutura do composto provoca um reordenamento na orientação dos momentos magnéticos dos átomos de Gd, mudando a ordem magnética do ordenamento antiferromagnético para ferromagnético. Efeitos de reorientação de spin provocados pela presença de átomos de H na estrutura tem sido reportados na literatura, como por exemplo, no sistema TbFe_2H_x [57] e no sistema CeNiSnH_x [58]. No entanto, existe a possibilidade de que alguma das fases secundárias possam ser responsáveis pela nova resposta magnética que surgiu após a entrada de átomos de H na estrutura, já que como se mostrou na seção anterior, a porcentagem das fases secundárias, em especial a fase $\text{GdNi}_{4.89}\text{Sn}$ aumentaram após a formação do hidreto.

Fizemos a hidrogenação de três amostras diferentes e calculamos, via método das massas antes e depois da hidrogenação, a quantidade de hidrogênio presente nas amostras. Primeiramente conseguimos o hidreto $\text{GdNiSnH}_{0.6}$ depois $\text{GdNiSnH}_{0.8}$ e por fim $\text{GdNiSnH}_{1.33}$. O gráfico de M vs. T para estas amostras é mostrado na Figura (4.28). Observamos que à medida que se obtém uma maior concentração de hidrogênio o composto vai perdendo suas propriedades antiferromagnéticas e se tornando ferromagnético em baixas temperaturas. Em $\text{GdNiSnH}_{0.6}$ o composto ainda apresentava o pico antiferromagnético com $T_N \approx 12 \text{ K}$. Já em $\text{GdNiSnH}_{0.8}$ a ordem antiferromagnética desaparece dando lugar a uma ordem fer-

romagnética. Note que de 0.6 para 0.8 temos um intervalo muito pequeno e este pequeno intervalo foi suficiente para causar essas mudanças drásticas.

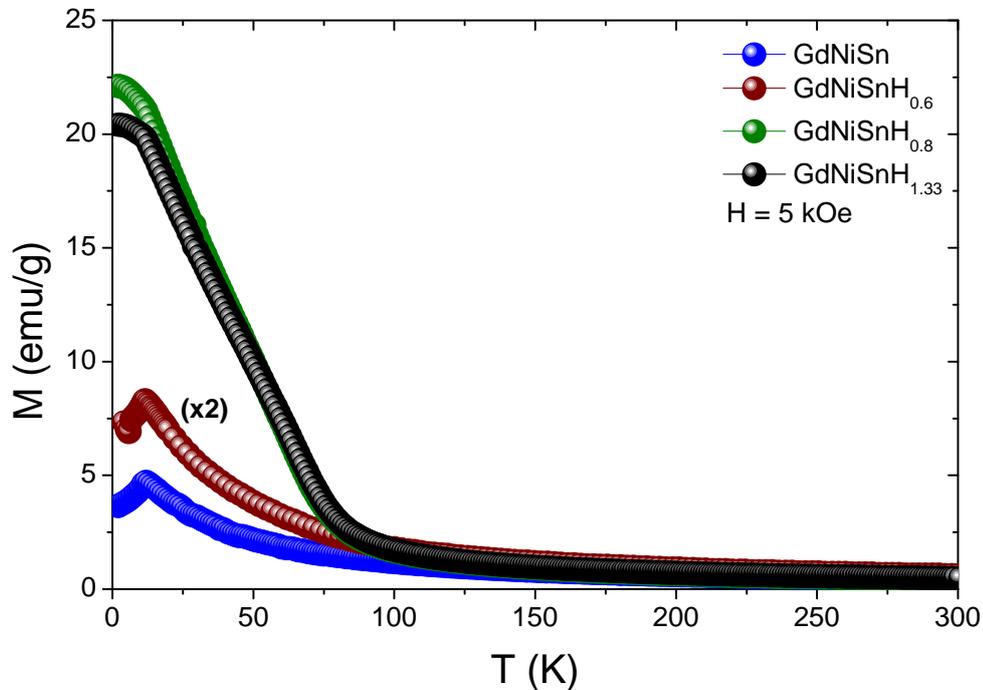


Figura 4.28: Gráfico de M vs T para os compostos $GdNiSnH_x$, onde $x = 0, 0.6, 0.8$ e 1.33 . $H = 10$ kOe para o $GdNiSnH_{0.6}$ e $H = 5$ kOe para as demais amostras.

Devemos ter em mente que o cálculo do conteúdo de hidrogênio na amostra nos fornece um valor aproximado e não um valor exato, uma vez que fizemos o cálculo baseado na massa pesada antes e depois da hidrogenação. Ou seja, podemos ter uma margem de erro relativamente grande. Ainda assim, são dados satisfatórios, uma vez que as medidas de raios-X para estas amostras nos dão os volumes de 248.057(6), 248.174(10) e 248.230(7) Å³, para as amostras GdNiSnH_{0.6}, GdNiSnH_{0.8} e GdNiSnH_{1.33}, respectivamente. Isto indica que a quantidade de H nas amostras é diferente. Segundo a análise dos dados de difração de raios-X, a porcentagem das fases hidrogenadas é de 75, 31 e 60%, para as amostras GdNiSnH_{0.6}, GdNiSnH_{0.8} e GdNiSnH_{1.33}, respectivamente.

O ajuste da susceptibilidade magnética em função da temperatura, Figura (4.29), proporcionou os seguintes parâmetros: $\chi_0 = (1.4 \pm 0.9) \times 10^{-7}$ emu/g.Oe, $C = (2.449 \pm 0.003) \times 10^{-2}$ emu.K/g.Oe e $\theta = (-7.3 \pm 0.1)$ K. Levando os valores do peso molecular ($A_{GdNiSn} = 334.633$ g/mol) e da constante de Curie à equação (2.54) teremos:

$$\mu_{eff} = 2.828\sqrt{CA} \mu_B = (8.09 \pm 0.01) \mu_B. \quad (4.14)$$

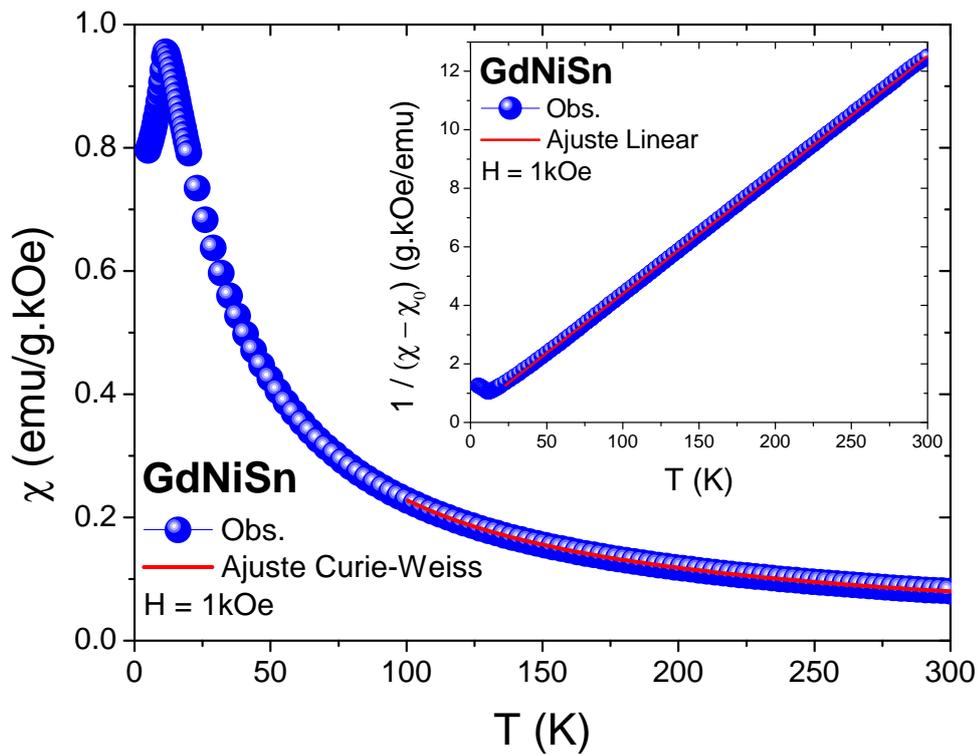


Figura 4.29: Gráfico de χ vs. T para o composto $GdNiSn$. A linha sólida em vermelho representa o ajuste feito pela lei de Curie-Weiss. O gráfico inserido mostra o ajuste linear do gráfico de $1/(\chi - \chi_0)$ vs. T para o $GdNiSn$. $H = 1$ kOe.

Tabela 4.7: C (em $emu.K/g.Oe$), θ , T_N e T_C (em K) e μ_{eff} (em μ_B) para o composto intermetálico $GdNiSn$ e seus hidretos.

Composto	$C (\times 10^{-2})$	θ	T_N	T_C	μ_{eff}^{Exp}	μ_{eff}^{Cal}
GdNiSn	2.449(3)	-7.3(1)	11.5(5)	-	8.09(1)	7.94
GdNiSnH _{0.6}	1.590(20)	8.1(10)	12.0(4)	62.5(10)	6.52(4)	-
GdNiSnH _{0.8}	1.800(9)	42.6(2)	-	64.0(10)	6.94(2)	-
GdNiSnH _{1.33}	1.358(30)	57.6(1)	-	58.9(5)	6.02(8)	-

O ajuste foi feito também para as amostras hidrogenadas. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela (4.7).

4.2.2.2 Curvas de M vs. H

Os gráficos das curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado em $T = 5$ e 300 K para o composto GdNiSn são mostrados na Figura (4.30). As curvas M vs. H para a amostra GdNiInH_{1.33} são mostradas na Figura (4.31).

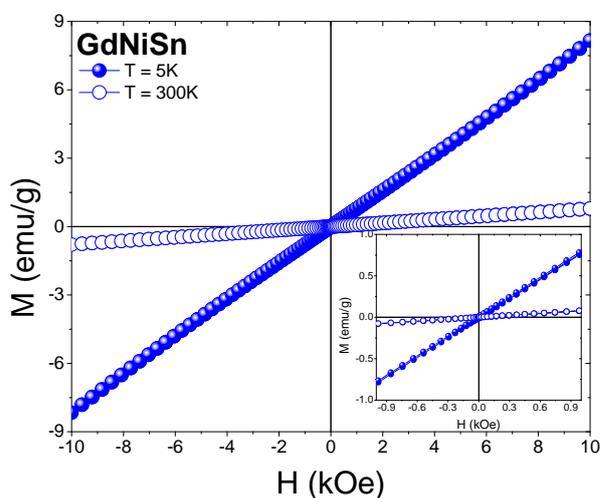


Figura 4.30: Gráfico de M vs H para o composto GdNiSn. O gráfico inserido mostra um zoom na região central.

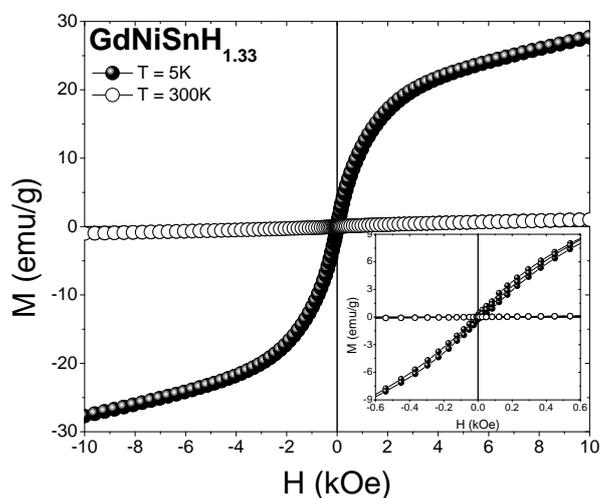


Figura 4.31: Gráfico de M vs H para o hidreto GdNiSnH_{1.33}. O gráfico inserido mostra um zoom na região central.

Como podemos ver pelo gráfico da Figura (4.30), tanto em 300 quanto em 5 K a curva não apresenta um laço de histerese magnética. Como o comportamento das curvas a 300 K é de um material paramagnético a curva segue um comportamento determinado pela lei de Brillouin. No gráfico inserido vemos que na região central o composto também não apresenta campo coercivo para a curva obtida a 5 K, o que é esperado para um sistema antiferromagnético. Já no gráfico do hidreto, Figura (4.31), vemos que em baixas temperaturas a presença de hidrogênio induziu uma ordem ferromagnética representada por um laço de histerese.

Em estudos feitos para a amostra $\text{GdNiSnH}_{0.6}$, evidenciamos que esta ordem ferromagnética aparece em temperaturas abaixo de 75 K , como podemos observar no gráfico da Figura (4.32) para este composto. A Figura (4.33) mostra o gráfico das curvas de M vs. H para os três hidretos estudados. As medidas foram feitas em temperaturas de 2 e 4.2 K .

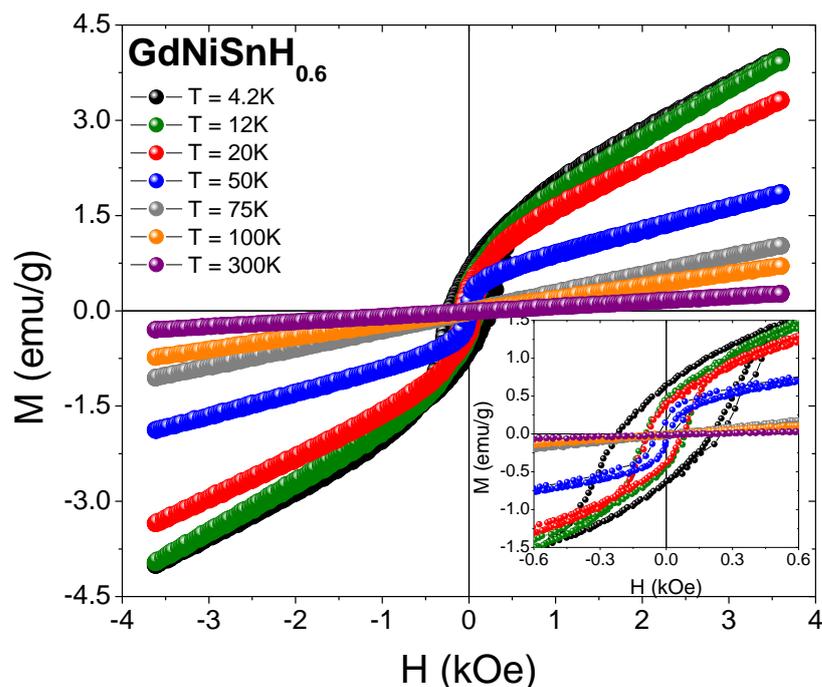


Figura 4.32: Gráfico de M vs H para o hidreto $\text{GdNiSnH}_{0.6}$. O gráfico inserido mostra um zoom na região central.

Ao observar o gráfico da Figura (4.33) vemos que no intervalo de 0.6 para 0.8 de concentração de hidrogênio houve um aumento gradativo da ordem ferromagnética e após a concentração de 0.8 de H o ordenamento ferromagnético parece se estabilizar, isto é, não se observa um aumento relativamente alto dos valores dos momento magnéticos.

Devido à presença de fases extras, em especial a $\text{GdNi}_{4.89}\text{Sn}$, não é possível afirmar que o sinal ferromagnético venha da fase GdNiSn hidrogenada com 100% de certeza. Para excluir esta possibilidade, foi sintetizada exitosamente a fase $\text{GdNi}_{4.89}\text{Sn}$ e os resultados preliminares indicam que essa não seria a fase responsável pelo ordenamento ferromagnético observado. No entanto, é necessário fazer o estudo da amostra $\text{GdNi}_{4.89}\text{Sn}$ hidrogenada para confirmar este resultado. Todas as evidências encontradas tanto na caracterização estrutural e magnética indicam fortemente que o responsável pela resposta ferromagnética

seja o hidreto de GdNiSn.

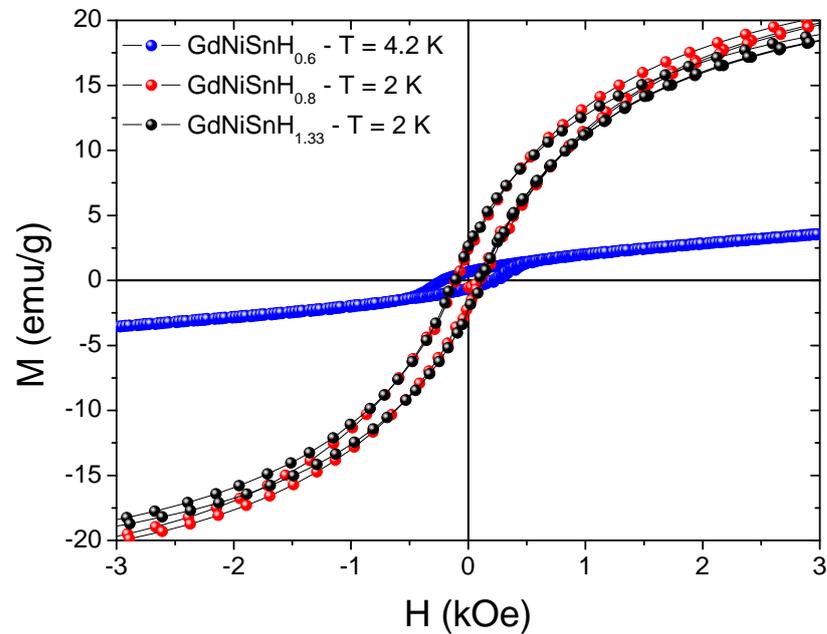


Figura 4.33: Gráfico de M vs H para os hidretos $GdNiSnH_{0,6}$, $GdNiSnH_{0,8}$ e $GdNiSnH_{1,33}$ em baixa temperatura.

A Tabela (4.7) mostra os resultados obtidos dos ajustes. Na próxima subseção serão discutidos os resultados de espectroscopia Mössbauer que irão corroborar os resultados obtidos por medidas de magnetização.

4.2.3 Espectroscopia Mössbauer

A Figura (4.34) mostra o gráfico do espectro Mössbauer para o composto intermetálico GdNiSn em temperaturas de 4.2 e 300 K .

Em 300 K o espectro é bem ajustado com dois dubletos, características de um material paramagnético em concordância com os resultados obtidos das medidas magnéticas. Já em 4.2 K tivemos que fazer uso de três sextetos, características de um material magneticamente ordenado.

Em 300 K , o dubleto de maior área espectral ($\sim 95\%$) vem da contribuição dos átomos

de Sn que ocupam o sítio de simetria $4c$ da estrutura ortorrômbica, $Pnma$. O segundo dubleto de menor área ($\sim 5\%$) representa a contribuição vinda de átomos de Sn que ocupam sítios defeituosos, provavelmente sítios de Ni, o que provoca um aumento no desdobramento quadrupolar desta componente (ver Tabela (4.8)). Similar interdifusão entre Sn/Ni tem sido reportado no intermetálico LaNiSn[59].

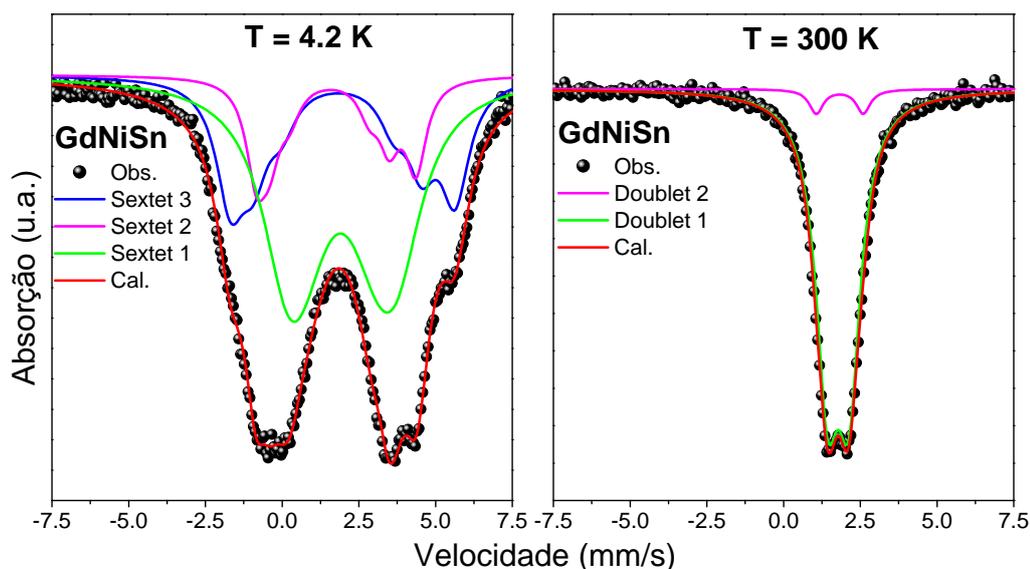


Figura 4.34: Espectro Mössbauer para o GdNiSn em 4.2 e 300 K.

Segundo o observado nas medidas magnéticas, quando a temperatura da amostras GdNiSn é inferior a 11 K, o sistema apresenta ordenamento magnético. O espectro Mössbauer obtido a 4.2 K é consistente com essa ordem magnética.

Sabe-se que o Sn é um elemento não magnético e, por conseguinte, não apresenta ordenamento magnético. No entanto, como ele se encontra mergulhado no cristal, a interação com o meio modifica essa propriedade do átomo de Sn livre. A ordem magnética provocada pelo ordenamento dos átomos de Gd, via o mecanismo RKKY, chega a ser sentido pelos átomos de Sn ocupando sítios mais próximos através de um campo magnético chamando de campo transferido[60] o qual representa o campo hiperfino quantificado numa medida de espectroscopia Mössbauer. Assumindo que esse campo hiperfino é paralelo aos momentos magnéticos de Gd, o número de sextetos magnéticos dependerá do número de sítios magnéticos não equivalentes do Gd no estado ordenado. Sabe-se que a estrutura magnética de GdNiSn é do tipo antiferromagnético modulado por onda quadrada (SqMW), modulada

por onda sinusoidal (SMW)[56] ou estrutura antiferromagnética não-colinear[60], no qual o momento magnético dos átomos de Gd podem ter orientações variadas.

Tabela 4.8: *Temperatura, desvio isomérico, desdobramento quadrupolar, campo hiperfino, largura de linha, porcentagem de área e qui-quadrado para o composto intermetálico GdNiSn e seu hidreto.*

Composto	T (K)	δ (mm/s)	2ϵ (mm/s)	B_{hf} (T)	Γ (mm/s)	Área (%)	χ^2
GdNiSn	4.2	1.91(1)	0.08(3)	2.76(6)	2.05(3)	55	1.45
		1.65(2)	0.22(2)	3.90(2)	0.82(3)	16	1.45
		1.89(1)	0.16(2)	5.50(1)	1.13(3)	29	1.45
	300	1.780(2)	0.70(1)	-	0.92(1)	95	1.00
		1.83(2)	1.53(1)	-	0.55(16)	5	1.00
	GdNiSnH _{1.33}	4.2	1.90(2)	0.04(14)	1.95(3)	2.40(5)	35
1.85(3)			0.04(3)	3.96(3)	1.12(4)	22	1.74
1.94(2)			0.24(5)	5.65(3)	1.22(5)	22	1.74
1.90(1)			0.74(2)	15.75(2)	0.99(3)	21	1.74
20		1.880(2)	0.810(5)	-	1.10(1)	73	1.81
		1.94(1)	0.69(2)	DIST	-	27	1.81
35		1.870(8)	0.83(1)	-	1.09(2)	75	1.20
		1.960(46)	0.77(5)	DIST	-	25	1.20
50		1.90(1)	0.80(2)	-	1.24(3)	79	1.10
		1.79(5)	0.56(7)	DIST	-	21	1.10
65		1.91(1)	0.93(2)	-	1.16(3)	95	1.02
		1.69(5)	0.65(8)	-	0.47(1)	5	1.02
80		1.92(1)	0.93(3)	-	1.12(4)	87	1.08
		1.74(6)	0.77(7)	-	0.64(1)	13	1.08
100		1.92(1)	0.89(2)	-	1.09(3)	90	0.99
		1.64(5)	0.65(7)	-	0.60(9)	10	0.99
300		1.80(1)	0.83(1)	-	0.90(2)	86	1.00
		2.16(4)	1.01(5)	-	0.80(1)	14	1.00

Isto se manifestaria através de sextetos com campos hiperfinos de intensidade diferente e desvio quadrupolar que depende da orientação entre o momento magnético do Gd e o gradiente de campo elétrico sentido pelo elétrons itinerantes que levam a informação para os átomo de Sn. No ajuste do espectro Mössbauer obtido a 4.2 K, se determinaram a existência de no mínimo 3 sextetos, que representam as possíveis orientações dos momentos magnéticos nucleares de Gd no intermetálico.

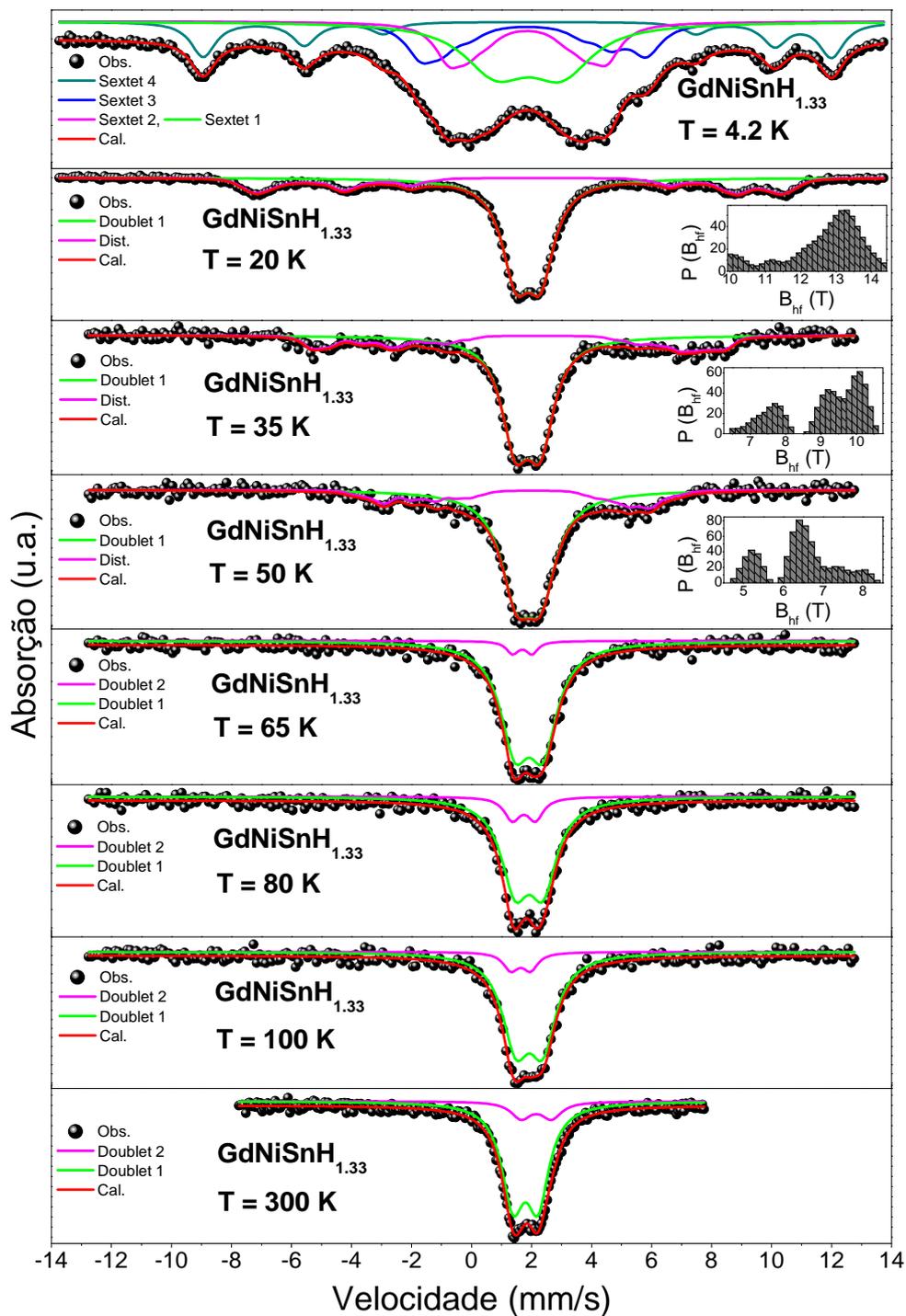


Figura 4.35: Espectros Mössbauer para o $\text{GdNiSnH}_{1.33}$ em temperaturas de 4.2 a 300 K. O gráfico inserido mostra a probabilidade de campo hiperfino em função do campo magnético hiperfino.

Um estudo sistemático deste sistema aplicando campos magnéticos externos pode ajudar a determinar o número exato de componentes magnéticas e a orientação relativa dos momentos magnéticos do sistema.

A Figura (4.35) mostra o gráfico dos espectros Mössbauer para o composto intermetálico GdNiSnH_{1.33} em temperaturas de 4.2 a 300 K.

Os resultados obtidos do ajuste são mostrados na Tabela (4.8).

Olhando para o gráfico da esquerda ($T = 4.2 K$) na Figura (4.34) e para o primeiro gráfico de cima para baixo ($T = 4.2 K$) na Figura (4.35) podemos ver que após a hidrogenação os sextetos magnéticos observados no intermetálico estão presentes. Além disso, surgiu um quarto sexteto, com campo hiperfino maior ($B_{hf} = 15.8 T$), o qual foi associado com o momento magnético da fase hidrogenada.

Os espectros em 20, 35 e 50 K foram ajustados com um dubleto juntamente com uma distribuição de campos hiperfinos, que representaria a componente associada ao hidreto.

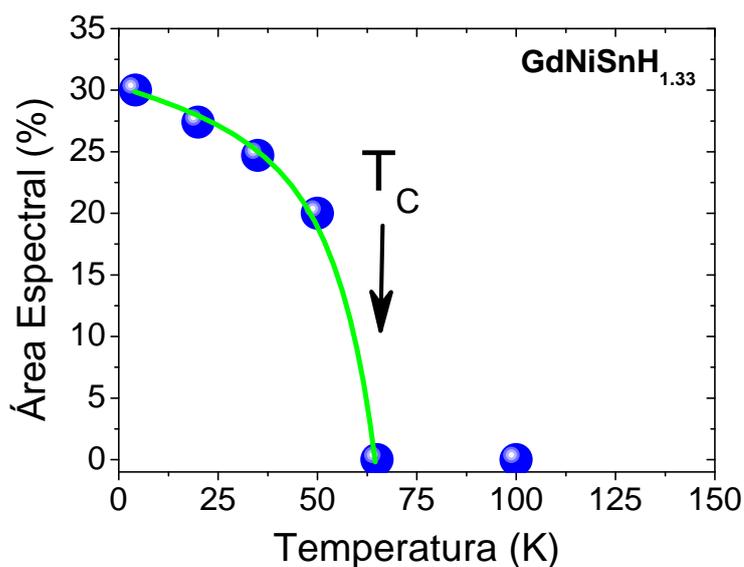


Figura 4.36: Gráfico da área espectral em função da temperatura para o sexteto de maior campo hiperfino no composto GdNiSnH_{1.33}.

Vale mencionar que não se encontrou na literatura dados de espectroscopia Mössbauer para o composto GdNiSn medido com fonte de ¹¹⁹Sn. Então, para encontrar os valores de partida para os campos hiperfinos dos sextetos magnéticos tivemos antes que fazer um ajuste por distribuição de campos hiperfinos e depois utilizar os valores encontrados como

base para o ajuste através dos sextetos. Os três sextetos de menor campo e que foram identificados como a fase que não absorveu hidrogênio desaparecem no espectro obtido a 20 K. Isto confirma essa origem uma vez que acima de 12 K não se observa mais sextetos magnéticos e somente dubleto para a fase não hidrogenada.

Por outro lado, a área espectral do sexteto de maior campo hiperfino associado com o hidreto mostra uma dependência bem definida com a temperatura como mostrado na Figura (4.36). Desse gráfico pode se inferir que essa componente passa a ser dubleto para temperaturas acima de ~ 60 K, o que é consistente com a transição ferromagnética determinada nas medidas magnéticas. Este resultado sugere fortemente um efeito de reorientação de spins provocado pela inserção de hidrogênio na matriz intermetálica GdNiSn.

4.3 Estudo das propriedades do LaNiSn e seu hidreto

Com o objetivo de estudar a absorção de hidrogênio e os efeitos da mesma em diferentes compostos, preparou-se ligas intermetálicas do tipo TiNiSi, de estrutura cristalina ortorrômbica e pertencente ao grupo espacial $Pnma$ número 62. As ligas de LaNiSn, após preparadas, foram moídas em um moinho de bolas por diferentes tempos de moagem a fim de se diminuir o tamanho dos grãos para se chegar em escala nanométrica. Isso, teoricamente, facilita a absorção de hidrogênio, uma vez que as distâncias que os átomos de hidrogênio precisam percorrer até se localizar em um interstício desocupado são menores. As técnicas que utilizamos para caracterização foram a Difração de raios-X, microscopia eletrônica e espectroscopia Mössbauer com fonte de estanho.

4.3.1 Difração de raios-X (XRD)

4.3.1.1 LaNiSn Sem Moagem

O difratograma de raios-x do composto intermetálico LaNiSn é mostrado na Figura (4.37).

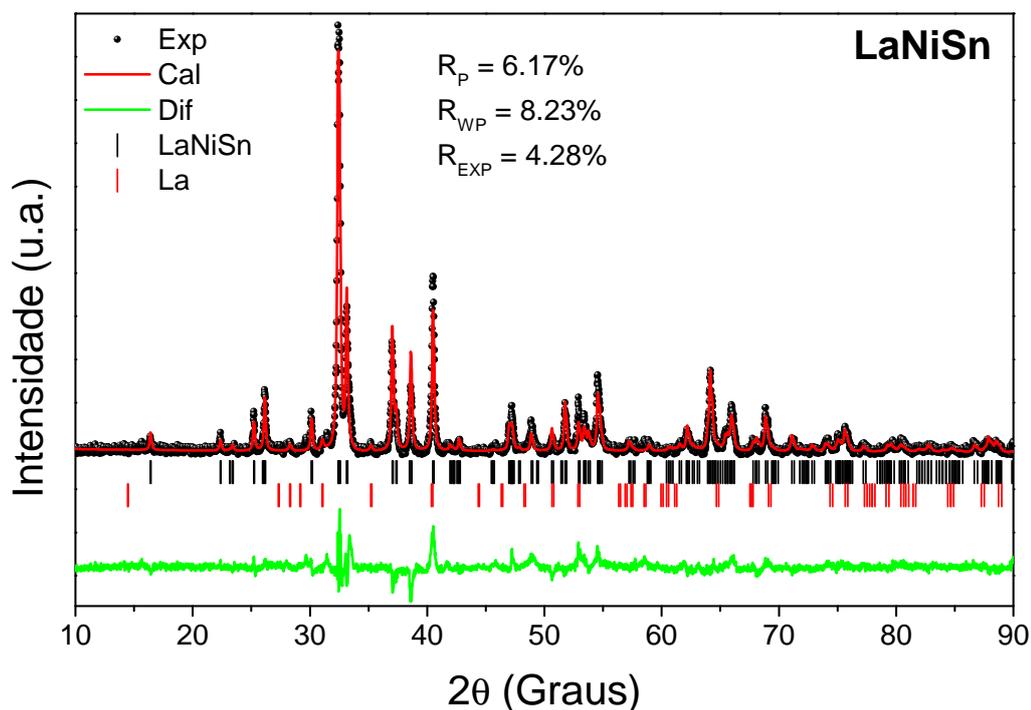


Figura 4.37: Difratoograma de raios-X do composto LaNiSn . As bolas pretas representam os pontos experimentais, a linha sólida em vermelho representa o ajuste feito pelo método de Rietveld e a linha sólida em verde representa a diferença entre os pontos experimentais e o ajuste. As barras representam as posições de Bragg dos picos de difração das fases LaNiSn (preto) e La (vermelho). Os fatores R_P , R_{WP} e R_{EXP} representam a qualidade do ajuste.

Os valores dos parâmetros mostrados na Tabela (4.9) estão de acordo com os valores reportados na literatura[30]. Isto nos permite afirmar que a fase esperada de LaNiSn foi formada.

Tabela 4.9: Posições atômicas, parâmetros de rede $a = 7.6833(1)\text{Å}$, $b = 4.6624(1)\text{Å}$ e $c = 7.6036(1)\text{Å}$, densidade $d = 7.708\text{ g/cm}^3$ e volume $V = 272.380(7)\text{Å}^3$ do composto LaNiSn . Estrutura ortorrômbica tipo TiNiSi , grupo espacial $Pnma$.

Átomo	Sítio	x	y	z
La	4c	0.4782(6)	1/4	0.2009(4)
Ni	4c	0.6831(14)	1/4	0.5791(15)
Sn	4c	0.8143(6)	1/4	0.9059(7)

Depois de moída a amostra perde um pouco de suas propriedades estruturais, isto é, os cristalitos são fragmentados de modo que a largura dos picos de reflexão tendem a ficar cada vez maiores sugerindo um decréscimo das regiões de correlação cristalina, também chamadas de cristalitos.

Os efeitos causados pela moagem são mostrados a seguir.

4.3.1.2 LaNiSn Com Moagem

Após a moagem em um moinho de bolas a amostra parece perder um pouco de suas propriedades cristalinas, ou seja, a medida que o tempo de moagem aumenta a largura de linha aumenta rapidamente o que pode ser interpretado como um decréscimo do tamanho dos grãos e introdução de tensões devido a essa divisão dos grãos com a moagem.

Os difratogramas de raios-X do composto intermetálico LaNiSn moído em diferentes tempos de moagem são mostrados na Figura (4.38).

Deve notar-se que o ajuste dos dados experimentais vão perdendo qualidade com o tempo de moagem como pode observar-se. Apesar dessa perda de qualidade não é possível afirmar que se formaram outras fases cristalinas com o aumento do tempo de moagem.

Também foi realizada a moagem da amostra misturando-a com 10% de grafite em pó (Figura (4.39)).

Este estudo foi feito porque o grafite atua como catalisador no processo de hidrogenação possibilitando uma otimização na hidrogenação. Porém, notamos que o grafite faz mais do que isso. O grafite ajuda a conservar a estrutura cristalina do composto durante o processo de moagem no moinho de bolas.

Adiante serão mostradas algumas imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura deste composto nos diferentes tempos de moagem.

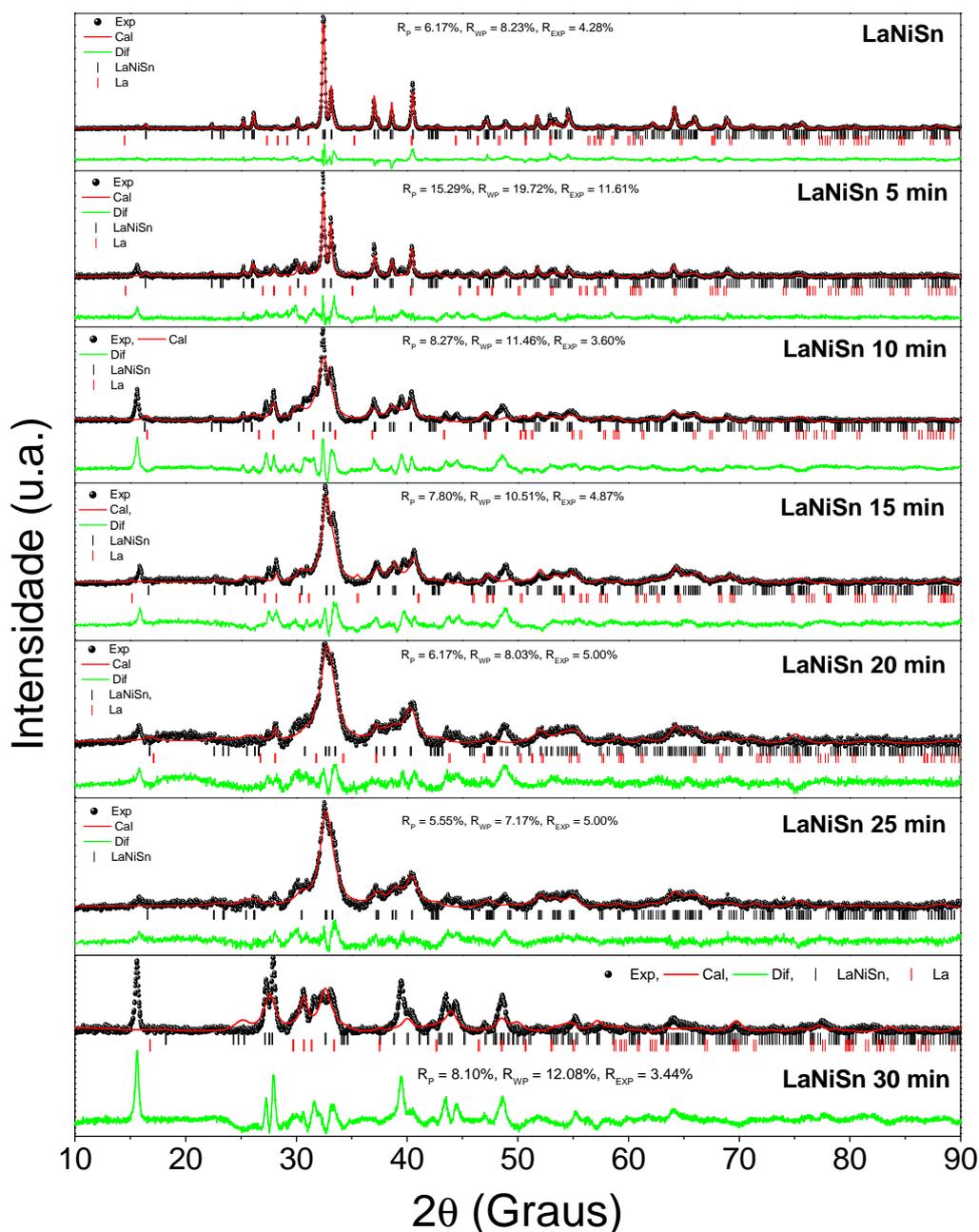


Figura 4.38: Difratoograma de raios-X do composto LaNiSn moído em tempos de 0 a 30 minutos. As bolas pretas representam os pontos experimentais, a linha sólida em vermelho representa o ajuste feito pelo método de Rietveld e a linha sólida em verde representa a diferença entre os pontos experimentais e o ajuste. As barras representam as posições de Bragg dos picos de difração. R_p , R_{wp} e R_{exp} representam a qualidade do ajuste.

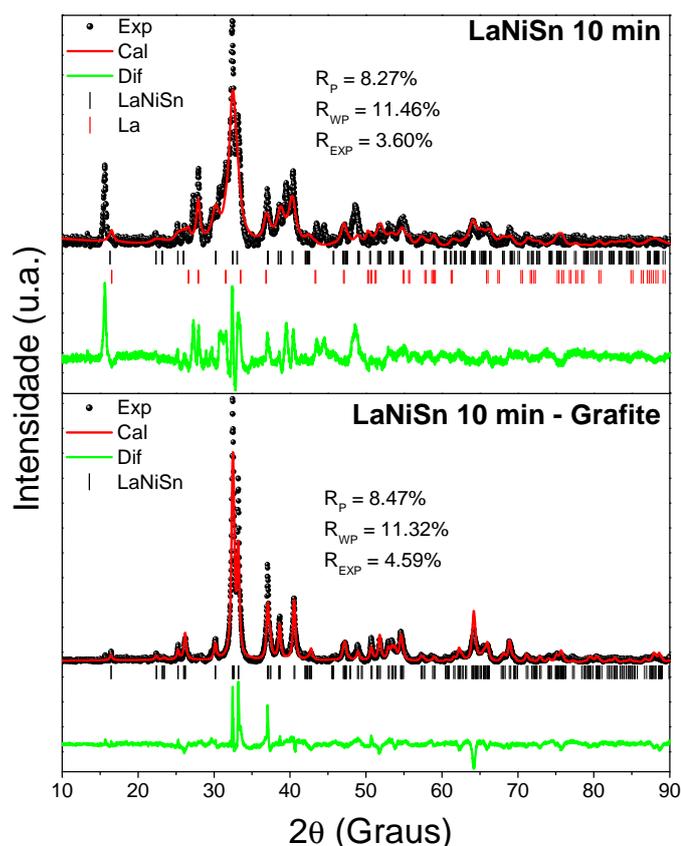


Figura 4.39: Difratoograma de raios-X do composto LaNiSn moído em tempos de 10 minutos sem e com grafite. As bolas pretas representam os pontos experimentais, a linha sólida em vermelho representa o ajuste feito pelo método de Rietveld e a linha sólida em verde representa a diferença entre os pontos experimentais e o ajuste. As barras representam as posições de Bragg dos picos de difração. Os fatores R_P , R_{WP} e R_{EXP} representam a qualidade do ajuste.

4.3.1.3 Hidretos

A hidrogenação de todas as amostras nos diferentes tempos de moagem foi realizada. Nesta seção discutiremos o efeito do grafite sobre a absorção de H do composto LaNiSn.

De fato o grafite ajuda bastante no processo de hidrogenação. Notamos que a amostra moída durante 10 minutos com grafite absorveu bastante hidrogênio quando comparado à amostra moída sem grafite como pode inferir-se na Figura (4.40).

Não se pode estipular a quantidade de hidrogênio absorvida através do cálculo de massa, mas ficou evidente que esta amostra absorveu grande quantidade de hidrogênio, uma vez que foram necessárias várias recargas de gás H durante o processo de hidrogenação. Na amostra

moída sem grafite houve uma absorção de hidrogênio bem menor. Também, observou-se que após a hidrogenação o difratograma de raios-X mostra picos extras (ver Figura (4.40)) os quais não correspondem às fases cristalinas formadas que não foram identificadas.

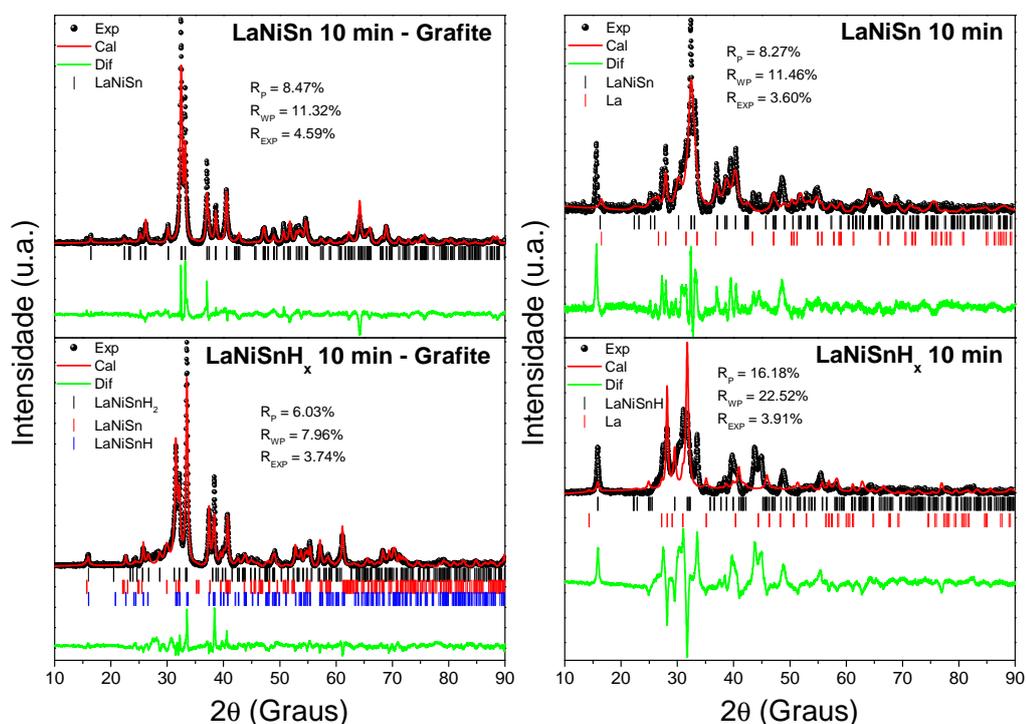


Figura 4.40: Difratogramas de raios-X dos compostos $LaNiSn$ -10min-Grafite, $LaNiSnH_x$ -10min-Grafite, $LaNiSn$ -10min e $LaNiSnH_x$ -10min. As bolas pretas representam os pontos experimentais, a linha sólida em vermelho representa o ajuste feito pelo método de Rietveld e a linha sólida em verde representa a diferença entre os pontos experimentais e o ajuste. As barras representam as posições de Bragg dos picos de difração. Os fatores R_P , R_{WP} e R_{EXP} representam a qualidade do ajuste.

Já para a amostra moída com grafite, o ajuste permitiu identificar uma fase α - $LaNiSnH_x$ e uma fase β - $LaNiSnH_x$, ou seja, uma fase pobre em hidrogênios na matriz e uma fase rica em hidrogênios na matriz, além da fase intermetálica que não absorveu hidrogênio. As porcentagens destas fases foram 79 e 15% para as fase α e β , respectivamente. A fase que não absorveu hidrogênio foi de 6%.

Comparando o difratograma inicial (Figura (4.37)), o difratograma após a moagem com grafite e o difratograma após a hidrogenação e moído com grafite, fica evidente que o pro-

cesso de moagem modifica o padrão de difração e também fica evidente que a hidrogenação mais uma vez modifica esse padrão. O que era esperado, baseado em outros estudos com ligas intermetálicas absorvedoras de hidrogênio.

A Tabela (4.10) mostra os parâmetros obtidos através do refinamento pelo método de Rietveld do difratograma de raios-X para o composto hidrogenado moído com grafite.

Tabela 4.10: *Parâmetros de rede, densidade, volume e posições atômicas dos compostos LaNiSn, LaNiSnH e LaNiSnH₂.*

	Grupo <i>Pnma</i>	Átomo	Sítio	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
LaNiSn	$a = 7.6833(1) \text{ \AA}$	La	4c	0.4782(6)	1/4	0.2009(4)
	$b = 4.6624(1) \text{ \AA}$	Ni	4c	0.6831(14)	1/4	0.5791(15)
	$c = 7.6036(1) \text{ \AA}$	Sn	4c	0.8143(6)	1/4	0.9059(7)
	$d = 7.708 \text{ g/cm}^3$					
	$V = 272.380(7) \text{ \AA}^3$					
	Grupo <i>Pna21</i>	Átomo	Sítio	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
LaNiSnH	$a = 7.3350(1) \text{ \AA}$	La	4a	0.0039(10)	0.3063(6)	6.0013(99)
	$b = 8.6121(2) \text{ \AA}$	Ni	4a	0.7871(17)	0.8835(16)	6.0305(99)
	$c = 4.4434(1) \text{ \AA}$	Sn	4a	0.6617(8)	0.5666(7)	5.0461(99)
	$d = 3.740 \text{ g/cm}^3$					
	$V = 280.686(10) \text{ \AA}^3$					
	Grupo <i>Pnma</i>	Átomo	Sítio	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
LaNiSnH ₂	$a = 8.7331(10) \text{ \AA}$	La	4c	0.4307(18)	1/4	0.1800(14)
	$b = 4.4899(4) \text{ \AA}$	Ni	4c	0.6830(44)	1/4	0.5374(33)
	$c = 7.2795(6) \text{ \AA}$	Sn	4c	0.8359(18)	1/4	0.8649(16)
	$d = 7.356 \text{ g/cm}^3$					
	$V = 285.435(48) \text{ \AA}^3$					

A largura dos picos de difração são influenciados pelos tamanhos dos cristalitos que compõem o pó com o qual se fez a medida de difração de raios-X. Quanto maior for o cristalito mais fina será a largura dos picos. Assim, podemos afirmar que após a moagem nosso composto teve seus cristalitos reduzidos em escala nanométrica e de acordo com os resultados dos ajustes do difratograma com valores da ordem de 48 nm para o LaNiSn moído durante 10 minutos com grafite.

Ao analisarmos os dados da Tabela (4.10), podemos ver que após a hidrogenação houve uma variação dos parâmetros de rede de $\Delta a/a = 13.7\%$, $\Delta b/b = -3.7\%$ e $\Delta c/c = -4.3\%$ e o volume da célula unitária aumentou em $\Delta V/V = 4.8\%$, o que demonstra claramente

o efeito positivo do grafite na melhora da absorção de hidrogênio como na preservação da estrutura cristalina do composto. Por outro lado, os parâmetros estruturais da fase α são comparáveis aos reportados na literatura para a fase $Pna21$ [30].

4.3.2 Microscopia Eletrônica

As figuras a seguir mostram as micrografias feitas em um microscópio eletrônico de varredura para o composto LaNiSn moído em tempos de 0 a 30 minutos.

Como podemos observar nas Figuras (4.41) e (4.42) em apenas 5 minutos de moagem houve uma grande diminuição nos tamanhos dos grãos do composto.

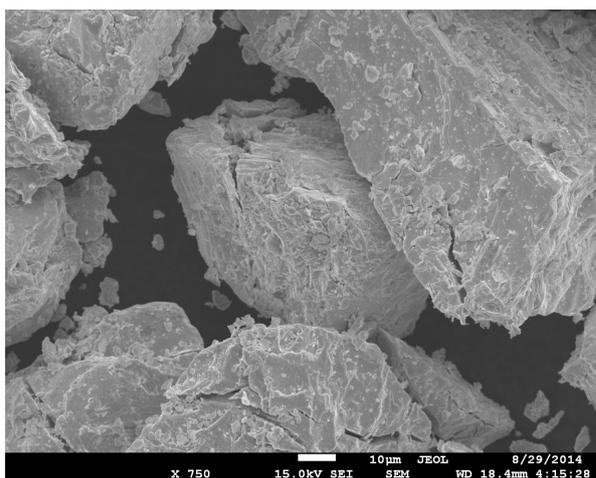


Figura 4.41: *Micrografia do composto LaNiSn.*

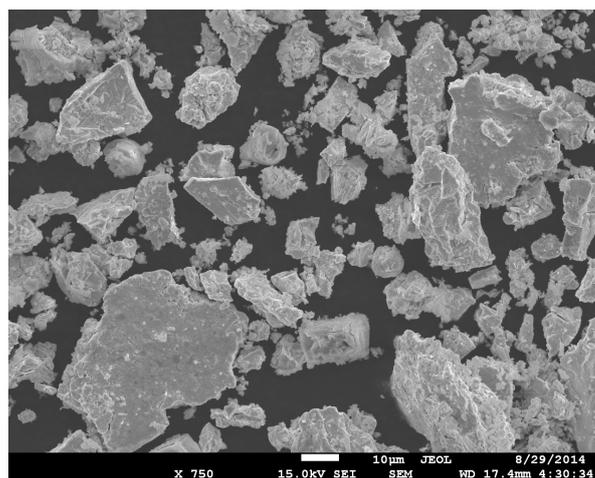


Figura 4.42: *Micrografia do composto LaNiSn moído em moinho de bolas durante 5 minutos.*

Já nas Figuras (4.43) e (4.44) temos as micrografias do composto LaNiSn moído durante 10 minutos sem e com grafite. Aqui podemos observar que os grãos diminuíram ainda mais se comparamos com as figuras anteriores e também que o grafite ajudou para que a diminuição dos grãos ocorresse de forma mais regular, ou seja, temos uma moagem com tamanhos de grãos mais uniforme.

Nas Figuras (4.45), (4.46), (4.47) e (4.48) podemos ver que moagens em tempos superiores a 15 minutos não fazem muita diferença, uma vez que o tamanho dos grãos parecem semelhantes. Nestas figuras podemos ver tamanhos muito pequenos dos grãos formando

aglomerados.

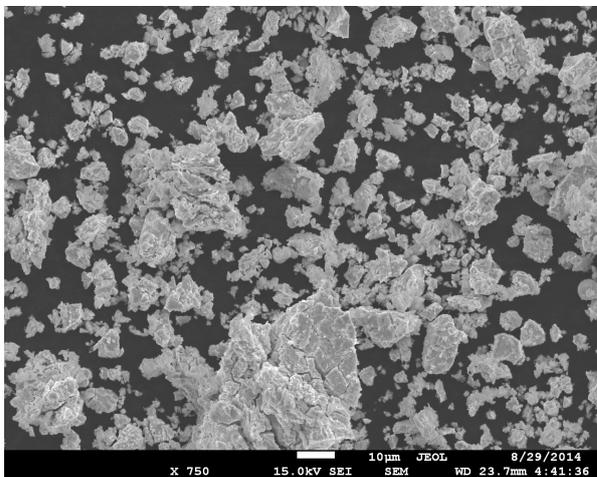


Figura 4.43: *Micrografia do composto LaNiSn moído em moinho de bolas durante 10 minutos.*

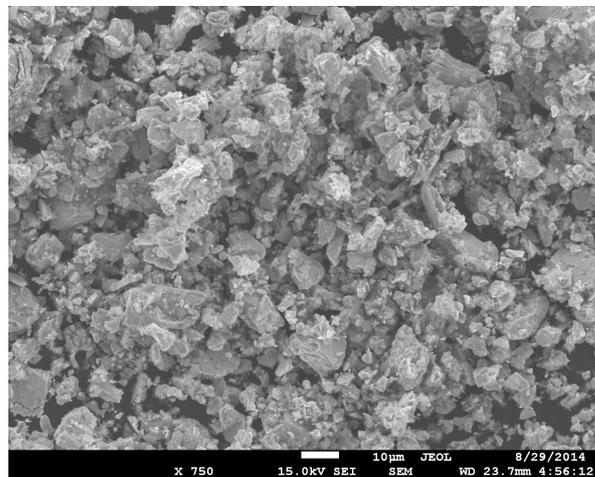


Figura 4.44: *Micrografia do composto LaNiSn moído em moinho de bolas durante 10 minutos com grafite.*

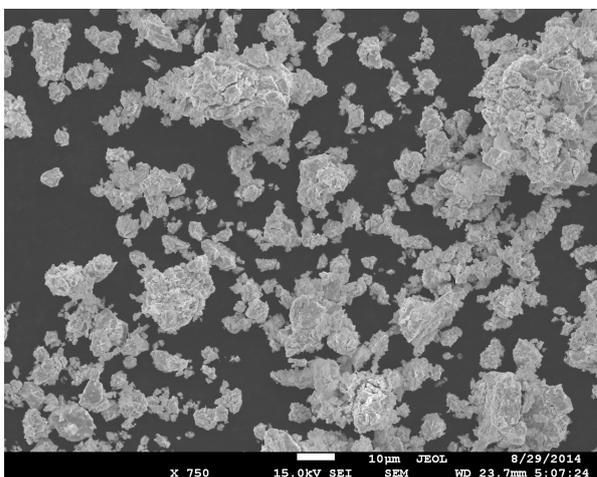


Figura 4.45: *Micrografia do composto LaNiSn moído em moinho de bolas durante 15 minutos.*

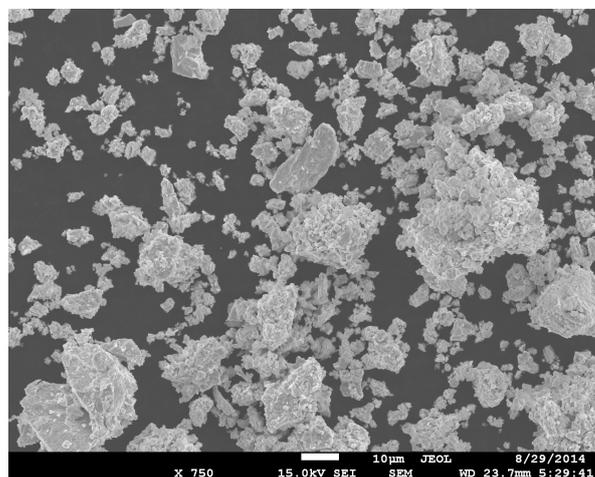


Figura 4.46: *Micrografia do composto LaNiSn moído em moinho de bolas durante 20 minutos.*

Para estes compostos não conseguimos um ajuste dos difratogramas de raios-X razoavelmente bom por causa da suposta destruição da estrutura cristalina e a provável formação

de outras fases cristalinas não identificadas.

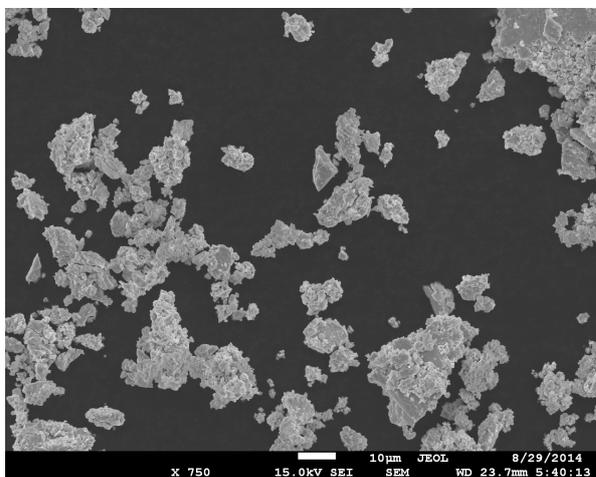


Figura 4.47: *Micrografia do composto LaNiSn moído em moinho de bolas durante 25 minutos.*

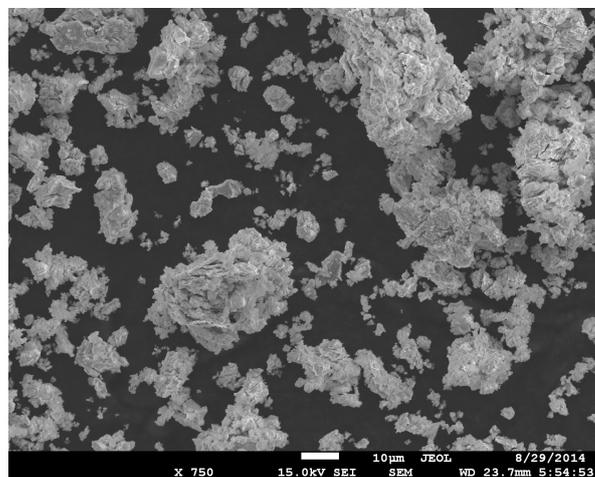


Figura 4.48: *Micrografia do composto LaNiSn moído em moinho de bolas durante 30 minutos.*

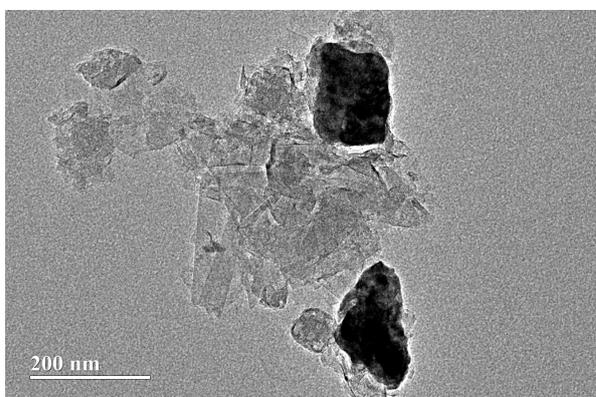


Figura 4.49: *Micrografia do composto LaNiSn moído em moinho de bolas com grafite durante 10 minutos. A barra na parte inferior da figura mostra o tamanho de 200 nm.*

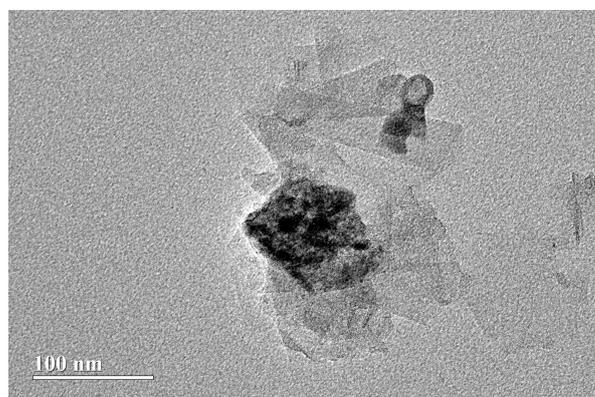


Figura 4.50: *Micrografia do composto LaNiSn moído em moinho de bolas com grafite durante 10 minutos. A barra na parte inferior da figura mostra o tamanho de 100 nm.*

As figuras a seguir mostram as micrografias feitas em um microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução para o composto intermetálico LaNiSn moído durante 10 minutos com grafite.

As regiões mais escuras das imagens mostradas nas Figuras (4.49) a (4.52) foram associadas ao composto LaNiSn e as partes claras ao grafite nanocristalino.

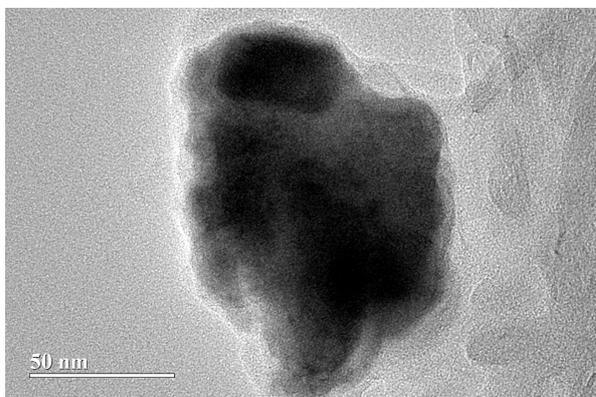


Figura 4.51: *Micrografia do composto LaNiSn moído em moinho de bolas com grafite durante 10 minutos. A barra na parte inferior da figura mostra o tamanho de 50 nm.*

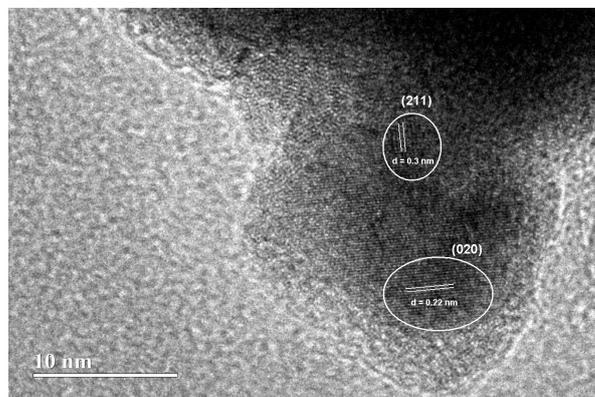


Figura 4.52: *Micrografia do composto LaNiSn moído em moinho de bolas com grafite durante 10 minutos. A barra na parte inferior da figura mostra o tamanho de 10 nm.*

A imagem da Figura (4.52) nos permite ver os planos cristalinos do composto. As distâncias $d = 3 \text{ \AA}$ e $d = 2.2 \text{ \AA}$, correspondem, respectivamente, aos planos ($hkl = 211$ e 020) da estrutura ortorrômbica do composto LaNiSn. Como pode observar-se na figura existem regiões claras em torno da região escura cristalina, o que sugeriria que o grafite se concentra na superfície das partículas formando uma estrutura caroço/casca (core/shell). A diferença da amostra moída sem grafite por 10 minutos é que a estrutura cristalina é completamente preservada na amostra moída com grafite (ver Figura (4.39)). Isto indica que o grafite ajuda a estabilizar a estrutura cristalina dos cristalitos cujos tamanhos são diminuídos com a moagem. Apesar de observar-se uma distribuição bastante larga de tamanhos dos cristalitos coerente com o resultado obtido por difração de raios-X, na Figura (4.52) observa-se um tamanho de partícula da ordem de $\sim 20 \text{ nm}$, considerando a estrutura completa caroço/casca. Vale mencionar que medidas similares estão planejadas para a amostra hidrogenada e os resultados serão incluídos numa publicação, em preparação.

A seguir trataremos das medidas de espectroscopia Mössbauer feitas no composto intermetálico LaNiSn e seus hidretos utilizando uma fonte de ^{119}Sn .

4.3.3 Espectroscopia Mössbauer

As medidas de espectroscopia Mössbauer foram realizadas nas amostras de LaNiSn e GdNiSn, os resultados referentes ao GdNiSn serão mostrados na seção seguinte. Estas medidas foram feitas utilizando uma fonte radioativa de ^{119}Sn no Laboratório de Espectroscopia Mössbauer do Instituto de Física da USP em São Paulo.

4.3.3.1 LaNiSn

A Figura (4.53) mostra o espectro Mössbauer para o composto intermetálico LaNiSn sem moagem e sem grafite em uma temperatura de 4.2 e 300 K.

Os espectros foram bem ajustados com um único dubleto e obtivemos os valores de $\delta = 1.900(2) \text{ mm/s}$ e $2\epsilon = 0.500(11) \text{ mm/s}$ em 4.2 K e os valores de $\delta = 1.846(1) \text{ mm/s}$ e $2\epsilon = 0.444(6) \text{ mm/s}$ em 300 K. O valor menor do desvio isomérico em 300 K é esperado uma vez que ao aumentar a temperatura o termo correspondente ao efeito Doppler de segunda ordem é maior. Já o valor do desdobramento quadrupolar diminui com a temperatura devido ao efeito térmico, cuja média fica cada vez menor ao aumentar a temperatura.

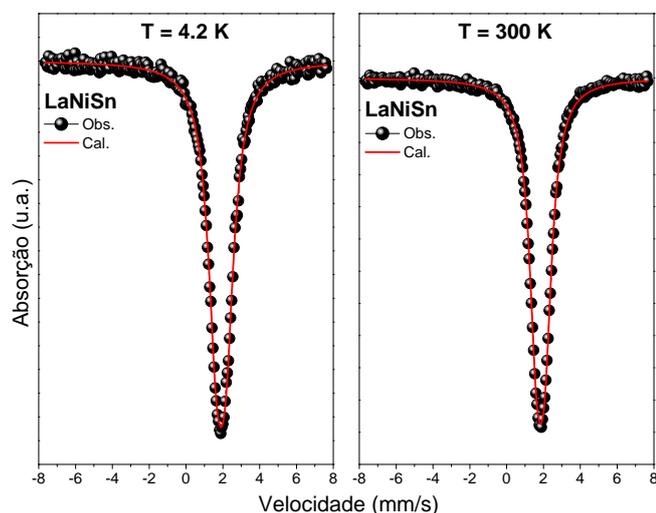


Figura 4.53: Espectro Mössbauer do LaNiSn em 4.2 K e em temperatura ambiente.

Os gráficos da Figura (4.54) mostram os espectros Mössbauer na temperatura de 4.2 e

300 K para a série LaNiSn moído em moinho de bolas em tempos de 0 a 30 minutos.

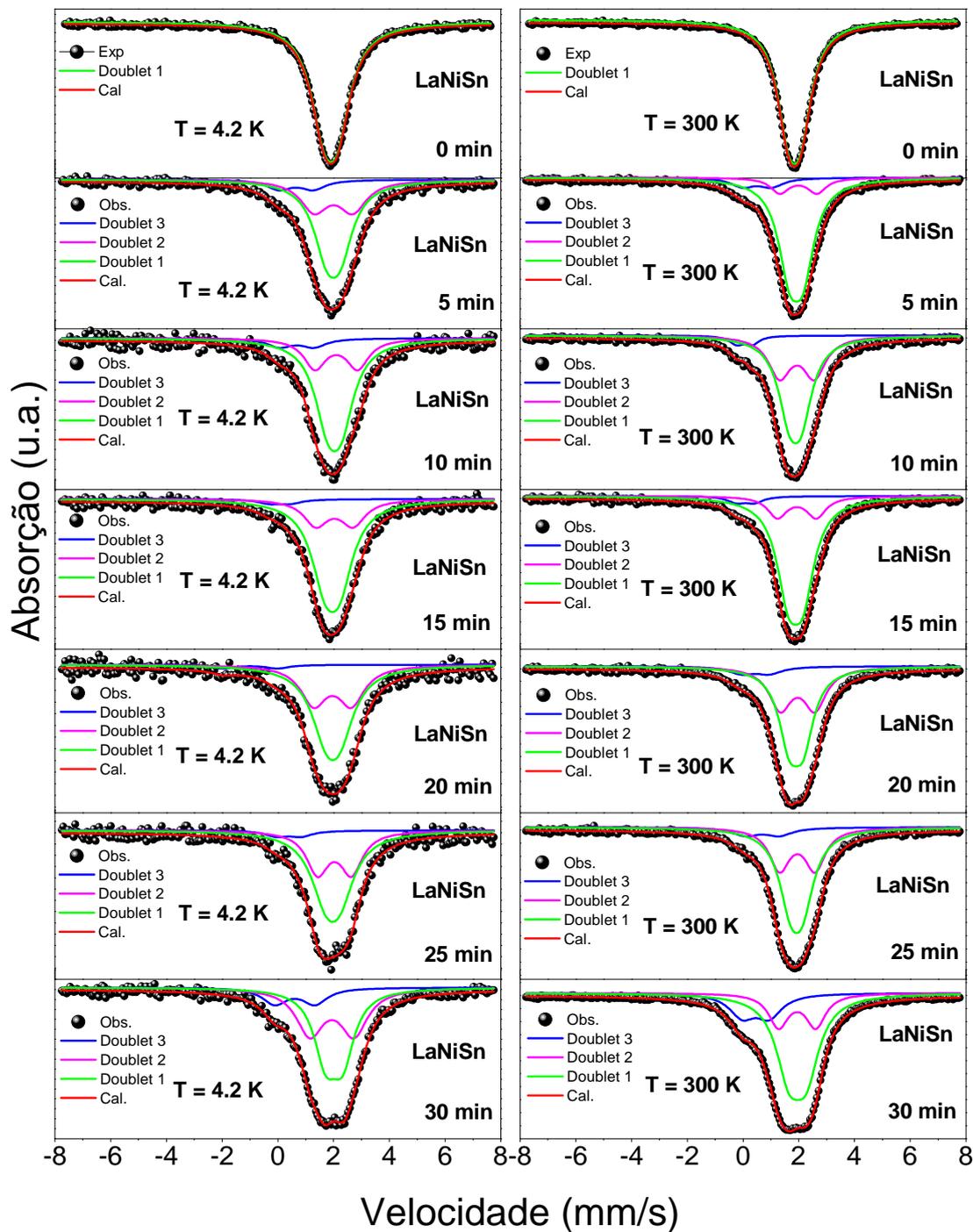


Figura 4.54: Espectros Mössbauer em temperatura de 4.2 K e ambiente para as amostras de LaNiSn moídas em moinho de bolas em tempos de 0 a 30 minutos.

Os resultados obtidos do ajuste dos espectros Mössbauer são mostrados na Tabela (4.11).

Tabela 4.11: *Temperatura, desvio isomérico, desdobramento quadrupolar, largura de linha, porcentagem de área e qui-quadrado para o composto intermetálico LaNiSn moído em tempos de 0 a 30 minutos.*

Composto	T (K)	δ (mm/s)	2ϵ (mm/s)	Γ (mm/s)	Área (%)	χ^2
LaNiSn 0 min	4.2	1.900(2)	0.500(11)	1.143(14)	100	0.97
	300	1.846(1)	0.444(6)	0.974(8)	100	0.97
LaNiSn 5 min	4.2	1.990(9)	0.500(Fixado)	1.130(49)	59	1.22
		1.996(171)	1.381(394)	1.193(37)	32	1.22
		0.655(485)	1.230(993)	1.065(101)	9	1.22
	300	1.912(4)	0.496(11)	0.972(18)	78	1.09
		1.985(15)	1.327(52)	0.799(52)	13	1.09
		0.505(51)	1.028(64)	1.029(102)	9	1.09
LaNiSn 10 min	4.2	2.030(Fixado)	0.500(Fixado)	1.121(37)	67	1.16
		2.094(130)	1.530(246)	0.968(61)	25	1.16
		0.676(530)	1.231(990)	1.065(315)	8	1.16
	300	1.878(3)	0.439(21)	0.927(35)	59	1.06
		1.934(7)	1.250(38)	0.978(30)	36	1.06
		0.045(28)	0.557(42)	0.611(87)	5	1.06
LaNiSn 15 min	4.2	1.955(6)	0.534(46)	1.189(53)	72	1.21
		2.029(24)	1.332(89)	1.064(80)	24	1.21
		0.063(150)	0.741(238)	1.000(Fixado)	4	1.21
	300	1.888(4)	0.529(13)	1.003(22)	79	1.14
		1.930(15)	1.395(47)	0.835(50)	17	1.14
		0.085(62)	0.637(80)	0.769(172)	4	1.14
LaNiSn 20 min	4.2	1.970(Fixado)	0.500(Fixado)	1.283(88)	60	1.13
		1.960(21)	1.351(104)	1.136(71)	37	1.13
		-0.986(198)	1.924(351)	1.000(Fixado)	3	1.13
	300	1.908(6)	0.505(13)	0.919(32)	56	1.12
		1.957(8)	1.242(39)	0.983(29)	37	1.12
		0.439(90)	0.995(100)	1.120(168)	7	1.12
LaNiSn 25 min	4.2	1.966(16)	0.512(138)	1.287(137)	60	0.99
		2.031(22)	1.215(88)	0.960(87)	35	0.99
		0.391(261)	0.883(325)	1.000(Fixado)	5	0.99
	300	1.922(5)	0.439(28)	1.001(38)	58	0.91
		1.948(21)	1.271(59)	0.887(28)	34	0.91
		0.684(194)	1.222(300)	1.163(189)	8	0.91
LaNiSn 30 min	4.2	2.020(9)	0.618(22)	0.999(52)	47	0.99
		1.939(28)	1.582(58)	1.185(45)	40	0.99
		0.606(75)	1.444(158)	1.075(120)	13	0.99
	300	1.959(5)	0.622(13)	1.128(23)	60	1.21
		1.942(5)	1.336(24)	0.849(20)	21	1.21
		0.453(20)	0.964(22)	1.122(36)	19	1.21

A Figura (4.55) mostra o gráfico do desvio isomérico e desdobramento quadrupolar em

função do tempo de moagem para os três dubletos da amostra LaNiSn em temperaturas de 4.2 e 300 K.

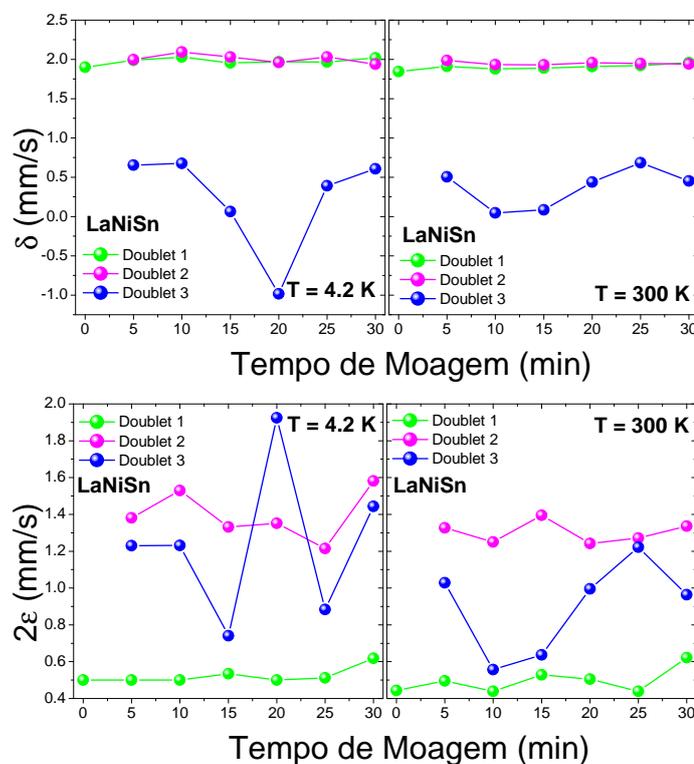


Figura 4.55: Gráfico de δ e 2ϵ em função do tempo de moagem para o LaNiSn.

Como pode ser observado, à medida que aumentamos o tempo de moagem o desvio isomérico dos dubletos 1 e 2 apresentam uma evolução praticamente constante, tanto em 4.2 quanto em 300 K. Já o terceiro dubleto mostra algumas flutuações, porém, devido a baixa porcentagem de área espectral do mesmo, podemos afirmar que essa flutuação esteja associada com a resolução desta componente no espectro. No que tange ao desdobramento quadrupolar, fica evidente que à medida que aumentamos o tempo de moagem o dubleto principal mostra uma ligeira tendência a aumentar. Um comportamento constante é observado para o segundo dubleto e um comportamento bastante flutuante para o terceiro dubleto.

A Figura (4.56) mostra o gráfico das áreas espectrais dos três dubletos referentes ao espectro Mössbauer do LaNiSn em temperatura de 4.2 e 300 K. A população de átomos de Sn vista por espectroscopia Mössbauer é representada pela área espectral de cada com-

ponente.

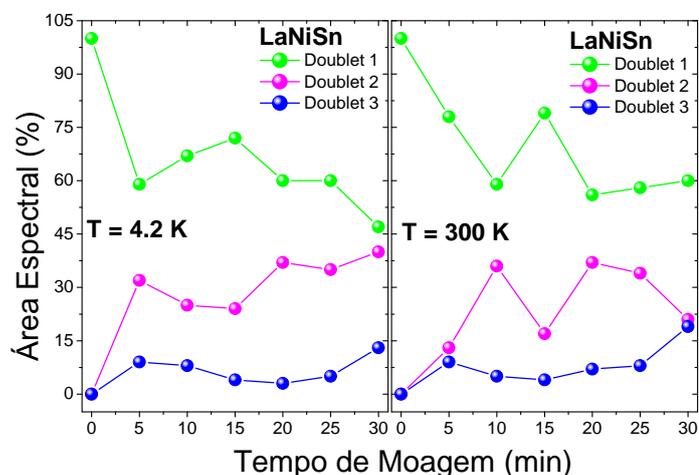


Figura 4.56: Gráfico da área espectral em função do tempo de moagem para o LaNiSn.

Como se pode ver na Figura, a população de átomos de Sn no sítio original decresce com o tempo de moagem; enquanto que a população dos átomos de Sn difundidos cresce à medida que o tempo é aumentado. Isto indica que mais átomos de Sn deixam o sítio regular para ocupar o sítio de Ni e outras regiões dos cristalitos. Este resultado está de acordo com o obtido da análise de difração de raios-X, que indica que a qualidade cristalina das amostras fica prejudicada à medida que se aumenta o tempo de moagem.

4.3.3.2 Hidretos

Os gráficos da Figura (4.57) mostram os espectros Mössbauer na temperatura de 4.2 e 300 K para a série LaNiSnH_x moído em moinho de bolas em tempos de 0 a 30 minutos. Os resultados obtidos do ajuste dos espectros Mössbauer são mostrados na Tabela (4.12).

A Figura (4.58) mostra o gráfico do desvio isomérico e desdobramento quadrupolar em função do tempo de moagem para os três dubletos do hidreto da amostra LaNiSn em temperaturas de 4.2 e 300 K.

Como pode ser observado, à medida que aumentamos o tempo de moagem o desvio isomérico dos dubletos 1 e 2 são similares entre si e não mostram uma dependência com o tempo de moagem, tanto em 4.2 quanto em 300 K, porém, com valores mais elevados do

que foi observado na amostra não hidrogenada.

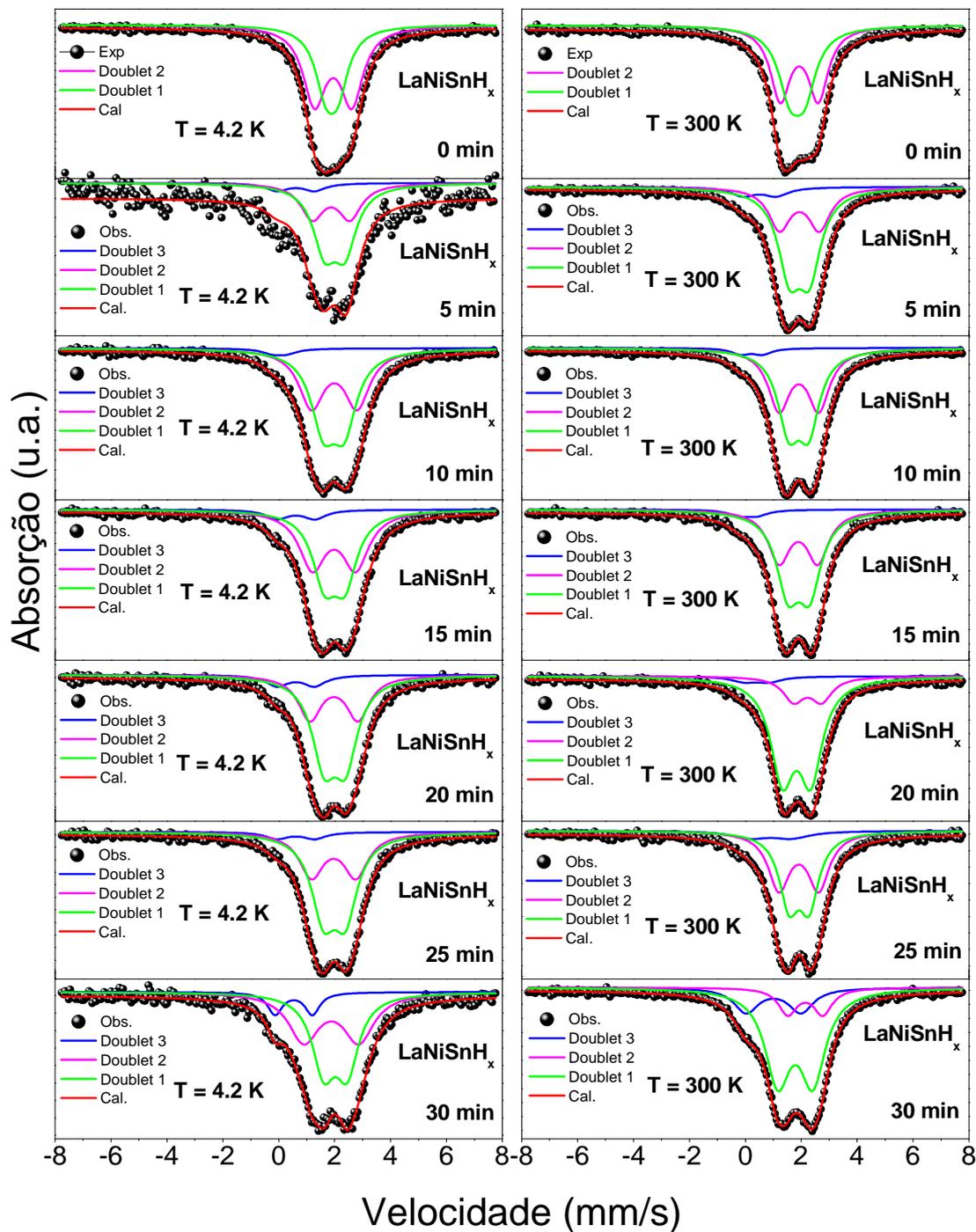


Figura 4.57: Espectros Mössbauer em temperatura de 4.2 K e ambiente para as amostras de LaNiSnH_x moídas em moinho de bolas em tempos de 0 a 30 minutos.

Tabela 4.12: Temperatura, desvio isomérico, desdobramento quadrupolar, largura de linha, porcentagem de área e qui-quadrado para o composto intermetálico LaNiSnH_x moído em tempos de 0 a 30 minutos.

Composto	T (K)	δ (mm/s)	2ϵ (mm/s)	Γ (mm/s)	Área (%)	χ^2
LaNiSnH _x 0 min	4.2	1.897(4)	0.434(26)	0.914(38)	40	0.99
		1.946(4)	1.331(19)	0.984(14)	60	0.99
	300	1.856(4)	0.527(20)	0.999(32)	48	0.96
		1.929(4)	1.356(17)	0.861(14)	52	0.96
LaNiSnH _x 5 min	4.2	2.004(15)	0.730(Fixado)	1.000(Fixado)	60	3.26
		1.871(27)	1.340(Fixado)	1.000(Fixado)	33	3.26
		0.610(Fixado)	1.340(Fixado)	0.970(Fixado)	7	3.26
	300	1.936(5)	0.718(10)	0.986(26)	62	1.20
		1.937(17)	1.425(55)	0.948(31)	31	1.20
		0.511(123)	1.179(197)	1.077(146)	7	1.20
LaNiSnH _x 10 min	4.2	1.971(6)	0.745(13)	1.067(33)	54	1.05
		1.988(8)	1.629(31)	1.092(31)	43	1.05
		0.028(99)	0.484(239)	0.979(397)	3	1.05
	300	1.907(3)	0.715(7)	0.946(17)	53	1.30
		1.916(3)	1.419(17)	0.944(13)	43	1.30
		0.221(45)	0.778(55)	0.809(99)	4	1.30
LaNiSnH _x 15 min	4.2	2.001(8)	0.729(16)	1.036(42)	48	1.06
		1.978(29)	1.544(55)	1.151(34)	46	1.06
		0.616(138)	1.347(320)	0.971(170)	6	1.06
	300	1.912(5)	0.777(14)	1.000(33)	58	1.02
		1.898(8)	1.382(39)	0.952(29)	38	1.02
		0.100(93)	0.635(130)	0.954(266)	4	1.02
LaNiSnH _x 20 min	4.2	2.005(5)	0.769(12)	1.038(26)	60	1.04
		1.975(6)	1.716(32)	1.003(33)	32	1.04
		0.610(Fixado)	1.340(Fixado)	0.970(Fixado)	8	1.04
	300	1.833(8)	1.012(6)	1.007(18)	78	0.99
		2.227(29)	0.997(33)	0.916(52)	17	0.99
		0.402(154)	0.890(161)	1.106(266)	5	0.99
LaNiSnH _x 25 min	4.2	1.992(4)	0.782(13)	1.045(31)	60	0.95
		1.965(7)	1.587(47)	1.063(35)	35	0.95
		0.610(Fixado)	1.340(Fixado)	0.970(Fixado)	5	0.95
	300	1.923(9)	0.713(15)	0.849(25)	48	1.12
		1.912(6)	1.420(27)	0.927(17)	43	1.12
		0.908(123)	1.486(257)	1.605(322)	9	1.12
LaNiSnH _x 30 min	4.2	2.030(13)	0.838(19)	1.000(Fixado)	48	1.45
		1.879(22)	1.968(43)	1.316(64)	42	1.45
		0.535(23)	1.336(73)	0.638(80)	10	1.45
	300	1.787(6)	1.255(8)	1.103(13)	68	0.91
		2.145(14)	1.253(22)	0.804(38)	14	0.91
		1.009(15)	1.959(28)	1.068(45)	18	0.91

Já o terceiro dubleto, como mencionamos anteriormente, devido a baixa porcentagem de área espectral do mesmo, mostra um comportamento flutuante e para obter um ajuste com valores de parâmetros hiperfinos fisicamente aceitáveis para as componentes 1 e 2, foi necessário fixar alguns parâmetros para esta terceira componente. No que tange ao desdobramento quadrupolar, observa-se um crescimento suave com o tempo de moagem para os sítios 1 e 2 (ver gráfico inferior da Figura (4.58)), o que sugere um aumento da população de átomos de H na estrutura (melhor absorção de H) à medida que o tempo de moagem é aumentado.

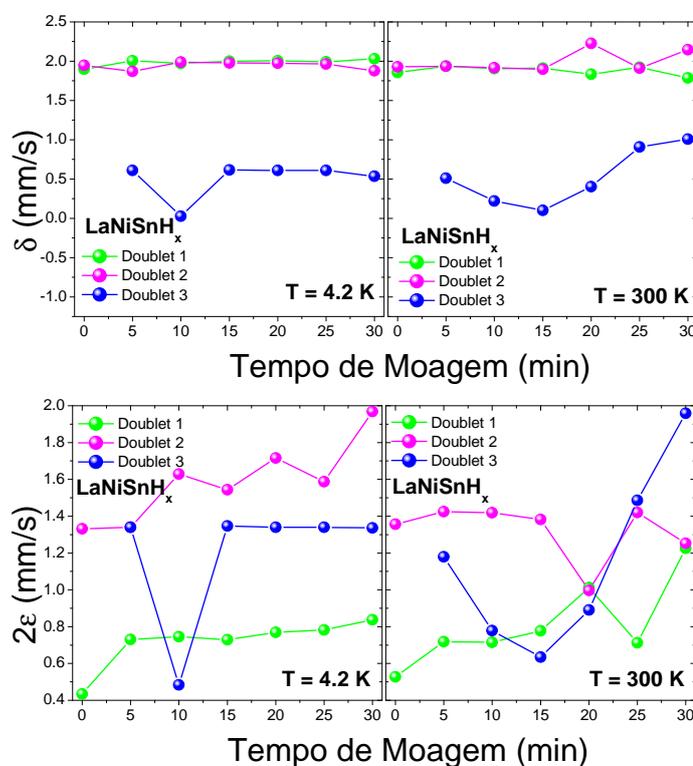


Figura 4.58: Gráfico de δ e $2e$ em função do tempo de moagem para o LaNiSn .

A Figura (4.59) mostra o gráfico das áreas espectrais dos três dubletos referentes ao espectro Mössbauer do hidreto da amostra LaNiSn em temperatura de 4.2 e 300 K.

As áreas espectrais mostram tendências similares em ambas temperaturas. Estas áreas parecem permanecer constantes dentro da faixa de flutuações, ou seja, não mudam com o tempo de moagem para os três sítios, o que sugeriria uma absorção limitada de hidrogênio pelas amostras.

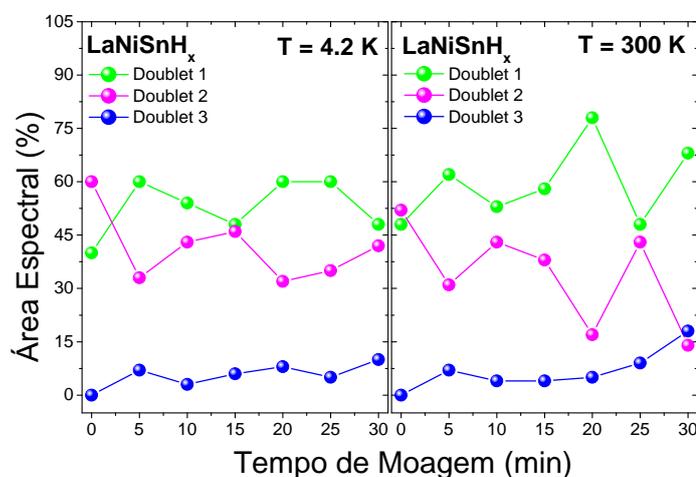


Figura 4.59: Gráfico da área espectral em função do tempo de moagem para o LaNiSn.

4.3.3.3 Efeitos da Moagem com Grafite

A Figura (4.60) mostra os espectros Mössbauer do composto LaNiSn moído com grafite e seu hidreto, em 4.2 e 300 K.

Na Tabela (4.13) mostram-se os valores dos parâmetros obtidos do ajuste dos espectros. Como pode observar-se, a moagem com grafite por 10 minutos permite ajustar o espectro com dois dubletos de desdobramentos quadrupolares pequenos (componentes 1 e 2) em concordância com o obtido para a amostra sem moagem (ver Figura (4.54)). O efeito da moagem também se reflete no surgimento do dubleto com deslocamento isomérico menor e desdobramento quadrupolar maior (componente 3).

Após a hidrogenação, observa-se uma mudança drástica nos espectros. O desvio isomérico da componente principal não sofre uma mudança drástica no seu valor após a hidrogenação o que pode estar relacionado com a natureza covalente das ligações no composto hidrogenado[55]. Após a hidrogenação, o valor dos desdobramentos quadrupolares das componentes 1 e 2 aumentam notoriamente, em especial o valor da componente 2. Isto se deve à interação indireta entre os átomos de Sn e H, o que provoca uma distribuição eletrônica assimétrica em torno dos átomos de Sn[55]. Isto demonstra que o grafite permitiu uma absorção maior de hidrogênio nas amostras, diferente das amostras moídas sem o grafite.

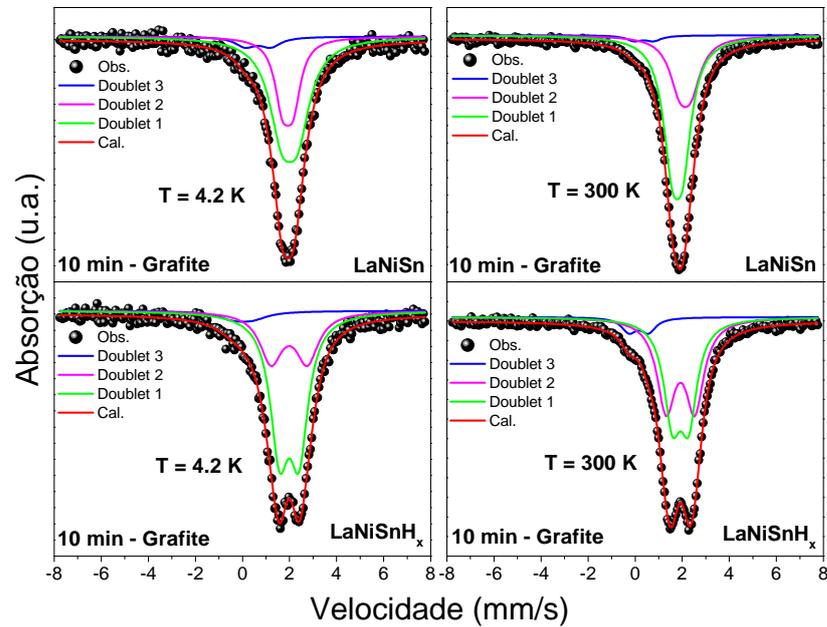


Figura 4.60: Espectros Mössbauer em temperatura de 4.2 e 300 K para a amostra LaNiSn moída em moinho de bolas durante 10 minutos com grafite e seu respectivo hidreto.

Tabela 4.13: Temperatura, desvio isomérico, desdobramento quadrupolar, largura de linha, porcentagem de área e qui-quadrado para o composto intermetálico LaNiSn e seu hidreto moído em tempos de 10 minutos com grafite.

Composto	T (K)	δ (mm/s)	2ϵ (mm/s)	Γ (mm/s)	Área (%)	χ^2
LaNiSn 10 min Grafite	4.2	2.006(38)	0.676(139)	1.278(66)	65	1.02
		1.924(53)	0.449(64)	0.781(123)	29	1.02
		0.659(166)	1.073(240)	1.047(302)	6	1.02
	300	1.792(27)	0.456(12)	0.916(27)	66	1.00
		2.128(32)	0.483(42)	1.029(47)	31	1.00
		0.368(103)	0.813(129)	0.801(228)	3	1.00
LaNiSnH _x 10 min Grafite	4.2	1.988(7)	0.828(18)	0.952(33)	65	0.95
		1.983(18)	1.537(93)	1.150(65)	30	0.95
		0.005(182)	0.827(426)	1.563(710)	5	0.95
	300	1.926(4)	0.619(16)	0.871(32)	47	0.87
		1.923(5)	1.215(32)	0.938(24)	47	0.87
		0.150(41)	0.818(55)	0.783(87)	6	0.87

Conclusões

Medidas de difração de raios-X para a série $\text{Gd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{NiIn}$ indicam a formação da fase cristalina desejada tanto para os compostos quanto para seus hidretos, todos de estrutura hexagonal tipo ZrNiAl pertencentes ao grupo espacial $P\bar{6}2m$. Após a hidrogenação, observou-se um deslocamento dos picos de difração, o que foi interpretado como sendo originado pela expansão da célula unitária devido à presença de átomos de hidrogênio na mesma. A análise de Rietveld indica que os parâmetros de rede, posições atômicas e o volume da célula unitária são modificados com a hidrogenação. Nossos compostos obedecem a Lei de Vegard, ou seja, à medida que aumentamos a concentração de Gd, ou diminuimos a concentração de Ce, podemos notar que tanto os parâmetros de rede quanto o volume da célula unitária vão diminuindo. O gráfico da razão a/c vs. x para a série $\text{Gd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{NiIn}$ sugere uma mudança anisotrópica nas dimensões da célula unitária, sendo maior no eixo c do que no eixo a . Após a hidrogenação vemos que a expansão no volume da célula unitária cresce quase linearmente com a concentração de Ce, o que sugeriria a absorção de uma quantidade maior de H nos compostos com maior conteúdo de Ce.

Medidas de magnetização em função da temperatura para a série $\text{Gd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{NiIn}$ mostraram que à medida que a concentração de cério aumenta e a concentração de gadolínio diminui, o momento magnético efetivo e a temperatura de Curie diminuem, como era esperado devido a que o Ce^{3+} possui um momento magnético menor do que o do Gd^{3+} . A temperatura de Curie de ligas à base de terras raras é proporcional à concentração de íons magnéticos e é bem descrita pelo fator de De Gennes. A partir da concentração de 40% de Gd, na qual T_C desaparece, temos um crescimento linear da temperatura de Curie de modo que a inclinação da reta, ou seja, a derivada de T_C com relação G vale $\frac{dT_C}{dG} = (9.0 \pm 1.0) K$. Isto indica que a temperatura de Curie é proporcional ao fator De Gennes efetivo que resulta da solução sólida entre Gd e Ce no intermetálico. A ausência de ordem magnética nas amostras com conteúdo de Gd menor do que 40% pode estar associada não somente

com o afastamento maior entre os íons magnéticos na rede cristalina, mas também com as mudanças nas propriedades eletrônicas governadas pela presença majoritária de íons de Ce. O momento magnético efetivo obtido experimentalmente segue razoavelmente o comportamento esperado, ou seja, diminui. E essa diminuição é esperada, já que o grau de hibridização dos orbitais $4f$ das terras raras com orbitais dos elétrons itinerantes (d ou s) muda ao trocar-se a terra rara. Os momentos magnéticos efetivos menores observados para concentrações de Gd abaixo de 40% pode estar associado com a provável coexistência de estados de valência de Ce^{3+} e Ce^{4+} , sendo este último não magnético, que provocaria a diminuição do momento magnético efetivo. A presença de hidrogênio na estrutura do composto ocasiona grandes mudanças no mesmo: os valores do momento efetivo, temperatura paramagnética, momento de saturação e temperatura de Curie diminuem consideravelmente. Esta diminuição foi associada com a presença de hidrogênio na rede que localiza carga e afasta os átomos magnéticos devido à expansão da rede em consistência com os resultados obtidos por difração de raios-X.

Medidas de difração de raios-X para o intermetálico GdNiSn indicam a formação da fase cristalina desejada tanto para o composto quanto para seu hidreto, de estrutura ortorrômbica tipo TiNiSi pertencentes ao grupo espacial $Pnma$. Três fases cristalinas foram identificadas para esta liga intermetálica: GdNiSn, GdNi₂ e GdNi_{4.89}Sn, sendo a fase principal majoritária com porcentagem de 60%. Após a hidrogenação, além das fases esperadas (GdNiSnH_x, GdNi₂ e GdNi_{4.89}Sn), também se identificou uma fase GdNiSn, a qual foi associada a uma fase que absorveu pouca quantidade de hidrogênio (fase α). O efeito de deslocamento dos picos de difração causado pela absorção de hidrogênio também foi observado neste composto.

Medidas de magnetização revelam que o GdNiSn é um composto com propriedades magnéticas de um antiferro com uma $T_N = 11.5 K$. Após a hidrogenação observamos que para os compostos com uma quantidade de hidrogênio superior a 0.6 a ordem antiferromagnética dá lugar a uma ordem ferromagnética em baixas temperaturas. Este resultado sugere que o hidrogênio ao penetrar na estrutura do composto provoca um reordenamento na orientação dos momentos magnéticos dos átomos de Gd, mudando a ordem magnética do ordenamento antiferromagnético para ferromagnético. No entanto, não se pode excluir a possibilidade deste sinal ferromagnético vir de alguma fase secundária hidrogenada.

Medidas de espectroscopia Mössbauer para o intermetálico GdNiSn em 300 K mostram que o espectro é bem ajustado com dois dubletos, características de um material para-

magnético em concordância com os resultados obtidos das medidas magnéticas. Já em 4.2 K tivemos que fazer uso de três sextetos, características de um material magneticamente ordenado. Em 300 K , o dubleto de maior área espectral ($\sim 95\%$) vem da contribuição dos átomos de Sn que ocupam o sítio de simetria $4c$ da estrutura ortorrômbica, $Pnma$. O segundo dubleto de menor área ($\sim 5\%$) representa a contribuição vinda de átomos de Sn que ocupam sítios defeituosos, provavelmente sítios de Ni, o que provoca um aumento no desdobramento quadrupolar desta componente. Após a hidrogenação podemos ver que os sextetos magnéticos observados no intermetálico estão presentes. Além disso, surgiu um quarto sexteto, com campo hiperfino maior ($B_{hf} = 15.8 T$), o qual foi associado com o momento magnético da fase hidrogenada. Os três sextetos de menor campo e que foram identificados como a fase que não absorveu hidrogênio desaparecem no espectro obtido a 20 K . Isto confirma essa origem uma vez que acima de 12 K não se observa mais sextetos magnéticos e somente dubleto para a fase não hidrogenada. A área espectral do sexteto de maior campo hiperfino associado com o hidreto mostra uma dependência bem definida com a temperatura, essa componente passa a ser dubleto para temperaturas acima de $\sim 60 K$, o que é consistente com a transição ferromagnética determinada nas medidas magnéticas. Este resultado sugere fortemente um efeito de reorientação de spins provocado pela inserção de hidrogênio na matriz intermetálica GdNiSn.

Medidas de difração de raios-X para o intermetálico LaNiSn indicam a formação da fase cristalina desejada tanto para o composto quanto para seu hidreto, de estrutura ortorrômbica tipo TiNiSi pertencentes ao grupo espacial $Pnma$. Depois de moídas as amostras perdem um pouco de suas propriedades cristalinas dificultando a análise dos parâmetros estruturais via método de Rietveld. O grafite atua como catalisador no processo de hidrogenação possibilitando uma otimização na hidrogenação. Além disso, a moagem com grafite favorece para que as amostras mantenham suas propriedades cristalinas mesmo após a moagem. Após a hidrogenação, em relação a amostra moída com grafite, também observou-se um deslocamento dos picos de difração, o que foi interpretado, novamente, como sendo originado pela expansão da célula unitária devido à presença de átomos de hidrogênio na mesma. A análise de Rietveld indica que os parâmetros de rede, posições atômicas e o volume da célula unitária são modificados com a hidrogenação.

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura corroboram os dados das medidas de difração de raios-X para o composto LaNiSn. À medida que aumentamos o tempo de moagem a amostra vai perdendo sua estrutura cristalina bem definida, este efeito

é visto pela diminuição dos tamanho dos grãos nas imagens das micrografias. O grafite contribui para que a moagem ocorra de forma mais homogênea. Em tempos superiores a 15 minutos, aparentemente, os grãos não parecem mais diminuir, mas formam aglomerados de pequenas partículas. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução revelaram que o grafite se agrega na superfície dos grãos formando uma estrutura “core/shell” que ajuda a estabilizar a estrutura cristalina dos cristalitos cujos tamanhos são diminuídos com a moagem. Pelas micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução estima-se tamanhos para as partículas da ordem de ~ 20 nm.

Os espectros Mössbauer do intermetálico LaNiSn moído mostram a presença de três dubletos associados com os Sn nos sítios regulares (dubleto 1), Sn substituindo átomos de Ni (dubleto 2) e Sn que compõem alguma fase espúria ou regiões da interface entre os grãos (dubleto 3). À medida que aumentamos o tempo de moagem o desvio isomérico dos dubletos 1 e 2 apresentam uma evolução praticamente constante. Já o terceiro dubleto mostra algumas flutuações, porém, devido a baixa porcentagem de área espectral do mesmo, podemos afirmar que essa flutuação esteja associada com a resolução desta componente no espectro. No que tange ao desdobramento quadrupolar, fica evidente que à medida que aumentamos o tempo de moagem o dubleto principal mostra uma ligeira tendência a aumentar. Um comportamento constante é observado para o segundo dubleto e um comportamento bastante flutuante para o terceiro dubleto. A população de átomos de Sn no sítio original decresce com o tempo de moagem; enquanto que a população dos átomos de Sn difundidos cresce à medida que o tempo é aumentado. Isto indica que mais átomos de Sn deixam o sítio regular para ocupar o sitio de Ni e outras regiões dos cristalitos. Após a hidrogenação o desvio isomérico da componente principal não sofre uma mudança drástica no seu valor, o que pode estar relacionado com a natureza covalente das ligações no composto hidrogenado. Após a hidrogenação, o valor dos desdobramentos quadrupolares das componentes 1 e 2 aumentam notoriamente, em especial o valor da componente 2. Isto se deve à interação indireta entre os átomos de Sn e H, o que provoca uma distribuição eletrônica assimétrica em torno dos átomos de Sn.

Trabalhos Futuros e Considerações Finais

Finalmente, podemos dizer que obtivemos sucesso na preparação e caracterização tanto dos compostos quanto de seus hidretos, no entanto, deve-se mencionar que após da análise dos resultados obtidos para a tese de doutorado percebe-se que é necessário continuar a pesquisa na linha de hidretos intermetálicos com o propósito de se confirmar com 100% de exatidão algumas questões levantadas durante o trabalho. Sendo necessário:

- Refazer algumas medidas de magnetização referentes à série $Gd_xCe_{1-x}NiIn$ e publicar os resultados obtidos.
- Refazer algumas medidas de espectroscopia Mössbauer e fazer algumas medidas de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução referentes à série $LaNiSn$ moído em diferentes tempos e publicar os resultados obtidos.
- Refazer algumas medidas de magnetização referentes ao composto $GdNiSn$ e publicar os resultados obtidos.
- Preparar e estudar ligas intermetálicas como: $LaNi_5$, $GdNi_2Sn_2$, Ce_2Ni_2In , etc. e os efeitos que o hidrogênio causa nas propriedades físicas das mesmas e ir publicando os resultados que forem sendo obtidos.
- Hidrogenar as amostras, já preparadas, $GdNi_{4.89}Sn$ sem moagem e sem grafite e moída durante 10 minutos e com grafite a fim de se estudar os efeitos causados pela hidrogenação nas propriedades magnéticas desse composto, caso existam.
- Publicar os resultados que forem obtidos referentes ao composto $GdNi_{4.89}Sn$.

Como foi citado na motivação teórica devemos sempre procurar por fontes de energia alternativas, renováveis e que agridam o mínimo possível a natureza. É sabido que a queima de combustíveis fósseis agride fortemente a camada de ozônio através da liberação na atmosfera de resíduos tóxicos como o dióxido de carbono (CO_2), logo, o uso deste tipo de combustível deveria ser extinto e se não for possível ser extinto deveria no mínimo ser bastante reduzido. Para que isso aconteça fontes alternativas de energia devem ser criadas, pesquisadas. O uso do hidrogênio como combustível em automóveis é uma alternativa sustentável, já que no processo de reação do mesmo não é liberado poluentes na atmosfera para a geração de energia. O uso de compostos intermetálicos absorvedores de hidrogênio na criação de células de combustível não oferece riscos como acontece quando se armazena hidrogênio em cilindros a altas pressões, uma vez que a liberação de hidrogênios da matriz absorvedora acontece de forma controlada. Sendo assim, podemos afirmar que estas matrizes intermetálicas possuem enorme potencial para este tipo de aplicação.

Quando se deseja utilizar algum material para alguma aplicação tecnológica, se deve antes estudar como este material se comporta em determinadas circunstâncias. O propósito deste trabalho foi estudar os efeitos causados pela absorção de hidrogênio nas propriedades físicas dos materiais pesquisados. Podemos dizer que nossos resultados mostram que os materiais pesquisados não oferecem riscos e podem ser utilizados sem problemas para armazenar hidrogênio. O que deve ser feito é uma otimização no processo de hidrogenação para que a absorção aconteça alcançando a capacidade máxima de absorção da liga intermetálica. Isso pode ser conseguido utilizando um dispositivo hidrogenador mais moderno.

Referências Bibliográficas

- [1] **Schlapbach, L. and Züttel, A.** Hydrogen-storage materials for mobile applications. *Nature*. 2001, Vol. 414, pp. 353-358.
- [2] **Kleperis, J., et al.** Electrochemical behavior of metal hydrides. *J. Solid State Electrochem.* 2001, Vol. 5, pp. 229-249.
- [3] **Kim, D., et al.** A review on the development of AB₂-type Zr-based Laves phase hydrogen storage alloys for Ni-MH rechargeable batteries in the Korea Advanced Institute of Science and Technology. *J. Alloys Compd.* 1999, Vols. 293-295, pp. 583-592.
- [4] **Sakintuna, B., et al.** Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2007, Vol. 32, pp. 1121-1140.
- [5] **Ayari, M., et al.** Magnetic properties of LaNi_{3.35}Mn_{0.4}Al_{0.3}Co_{0.75-x}Fe_x (x = 0, 0.35) compounds before and after electrochemical cycles. *J. Magn. Magn. Mat.* 2002, Vols. 242-245, pp. 850-853.
- [6] **Coaquira, J. A. H., et al.** Magnetic properties of Zr(Cr_{1-x}Fe_x)₂ alloys and their hydrides. *J. Magn. Magn. Mat.* 1999, Vols. 196-197, pp. 677-679.
- [7] **Termsuksawad, P., et al.** Measurement of hydrogen in alloys by magnetic and electronic techniques. *J. Alloys Compd.* 2004, Vol. 373, pp. 86-95.
- [8] **Gondek, Ł. et al.** Magnetism and electronic structure of RTIn (R = Ce, Pr, Nd; T = Ni, Cu, Pd, Au) ternary compounds. *Chem. Met. Alloys*. 2008, Vol. 1, pp. 92-96.
- [9] **Chevalier, B., et al.** Ferromagnetic Behavior of the New Hydride CeNiSnH_{1.8(2)}. *Chem. Mater.* 2003, Vol. 15, pp. 2181-2185.

- [10] **Alonso, M. and Valk, H.** *Quantum Mechanics Principles and Applications*. s.l. : Addison-Wesley Publishing Company, 1973. p. 249.
- [11] **Kittel, C.** *Introdução à física do estado sólido*. Rio de Janeiro. LTC, 2013.
- [12] **Ashcroft, N. W. and Mermin, N. D.** *Solid State Physics*. s.l. : Harcourt College Publishers, 1976. p. 679.
- [13] **Alves, M. F. S.** *Ordens Magnéticas: Abordagem conceitual*. Maringá : Universidade Estadual de Maringá, 2010. p. 21.
- [14] **Lapoli, A. L.** Estudos de interações hiperfinas em compostos intermetálicos Gd(Ni, Pd, Cu)In, Tb(Ni, Pd)In, Dy(Ni, Pd)In e Ho(Ni, Pd)In. São Paulo, Tese de Doutorado (Física) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - Universidade de São Paulo : USP, 2006. p. 112.
- [15] **Van Vleck, J. H.** *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, London, Oxford University Press, 1932.
- [16] **Ruderman, M. A. and Kittel, C.** Indirect Exchange Coupling of Nuclear Magnetic Moments By Conduction Electrons. *Phys. Rev.* 1954, Vol. 96, pp. 99-102.
- [17] **Kasuya, T.** A Theory of Metallic Ferromagnetism and Antiferromagnetism on Zeners Model. *Prog. Theor. Phys.* 1956, Vol. 16, pp. 45-57.
- [18] **Yosida, K.** Magnetic Properties of Cu-Mn Alloys. *Phys. Rev.* 1957, Vol. 106, pp. 893-898.
- [19] **Mattis, D.** *Theory of magnetism*, New York, Harper and Row, 1965.
- [20] **de Gennes, P. G.** Magnetic properties of the rare earth metals. *Comp. Rend. Acad. Sci.* 1958, Vol. 247, pp. 1836-1838.
- [21] **Campbell, I. A.** Indirect exchange for rare earths in metals. *J. Phys. F: Met. Phys.* 1972, Vol. 2, pp. L47-L50.
- [22] **Rechenberg, H. R.** *Introdução à Espectroscopia Mössbauer*. São Paulo, Notas de Curso - Instituto de Física - Universidade de São Paulo : IFUSP, 1995. p. 51.

- [23] **Merlo, F., et al.** Physical properties of GdNiIn. *J. Alloys Compd.* 1998, Vol. 267, pp. L12-L13.
- [24] **Shashikala, K., et al.** Hydrogen-induced localization of Ce-4f electrons in mixed-valent CeNiIn: Observation of heavy-fermion and magnetically ordered states. *J. Alloys Compd.* 2007, Vol. 437, pp. 7-11.
- [25] **Matar, S. F., et al.** Chemical pressure and hydrogen insertion effects in CeNiIn. *Solid State Sciences.* 2003, Vol. 5, pp. 1385-1393.
- [26] **Romaka, L., et al.** Interaction of the components in the Gd-Ni-Sn ternary system at 770K. *J. Alloys Compd.* 2010, Vol. 505, pp. 70-75.
- [27] **Romaka, V. V., et al.** Electrical transport properties and electronic structure of RNiSn compounds (R = Y, Gd, Tb, Dy, and Lu). *Chem. Met. Alloys.* 2008, Vol. 1, pp. 298-302.
- [28] **Morozkin, A. V., et al.** Crystallographic data of new ternary TiNiSi (Co₂Si)-type RMnGe (R = Sm, Gd, Dy-Tm) compounds. *J. Alloys Compd.* 1998, Vol. 269, pp. L1-L5.
- [29] **Yartys, V. A., et al.** Hexagonal LaNiSnD₂ with a filled ZrBeSi-type structure. *J. Alloys Compd.* 2002, Vols. 330-332, pp. 141-145.
- [30] **Aburto, A. and Orgaz, E.** *Ab initio* structural and electronic investigation of magnetic RNiSn (R = La, Ce, Pr, Nd) intermetallics and their hydrides. *Physical Review B.* 2007, Vol. 75, pp. 045130(1-9).
- [31] **Leonard, B. M.** *Synthesis and characterization of nanocrystalline binary and ternary intermetallic compounds.* Nebraska : University of Nebraska at Kearney, 2008. p. 134.
- [32] **Miedema, A. R., et al.** Which intermetallic compounds of transition metals form stable hydrides? *J. Less-Common Met.* 1976, Vol. 49, pp. 463-472.
- [33] **Qian, S. and Northwood, D. O.** Thermodynamic characterization of Zr(Fe_xCr_{1-x})₂-H systems. *J. Less-Common Met.* 1989, Vol. 147, pp. 149-159.
- [34] **Yartys, V. A., et al.** Novel intermetallic hydrides. *J. Alloys Compd.* 2006, Vols. 408-412, pp. 273-279.

- [35] **Shaltiel, D.** Hydride properties of AB₂ laves phase compounds. *J. Less-Common Met.* 1978, Vol. 62, pp. 407-416.
- [36] **Coey, J. M. D.** Interstitial intermetallics. *J. Magn. Magn. Mat.* 1996, Vol. 159, pp. 80-89.
- [37] **Shaltiel, D., et al.** Hydrogen absorption and desorption properties of AB₂ laves-phase pseudobinary compounds. *J. Less-Common Met.* 1977, Vol. 53, pp. 117-131.
- [38] **Switendick.** Hydrogen in Metals. eds. *G. Alefeld and J. Völk.* 1978, Vol. 1.
- [39] **Vajeeston, P., et al.** Site preference of hydrogen in metal, alloy, and intermetallic frameworks. *Europhys. Lett.* 2005, Vol. 72, pp. 569-575.
- [40] **Shao, H., et al.** Preparation and hydrogen storage properties of nanostructured Mg₂Cu alloy. *J. Sol. Sta. Chem.* 2005, Vol. 178, pp. 2211-2217.
- [41] **McWhorter, S., et al.** Materials-based hydrogen storage: Attributes for near-term, early market PEM fuel cells. *Current Opinion in Solid State and Materials Science.* 2011, Vol. 15, pp. 29-38.
- [42] **Zaluska, A., et al.** Structure, catalysis and atomic reactions on the nano-scale: a systematic approach to metal hydrides for hydrogen storage. *Appl. Phys. A.* 2001, Vol. 72, pp. 157-165.
- [43] **Khan, H.** Difração de Raios X. *Angelfire.* [Online] [Cited: Setembro 11, 2014.] http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_2_DIFRACAO.pdf.
- [44] **Cullity, B. D. and Graham, C. D.** *Introduction to Magnetic Materials.* John Wiley and Sons, 2009. p. 90.
- [45] **Sharoyan E. G.** Dependence of the Curie temperature on the effective de Gennes factor in ferromagnets with exchange frustration. *J. Contemp. Phys.* 2007, Vol. 42, pp. 245-247.
- [46] **Burzo, E.** Magnetic properties and exchange interactions in rare-earth-iron-based compounds. *Romanian Rep. Phys.* 2011, Vol. 63, Supplement, pp. 1316-1328.
- [47] **Tikadzumi, S.** *Physics of Ferromagnetism.* Tokio. 1978.

- [48] **Adamian, V. E., et al.** Magnetic Properties of Model Multicomponent Compounds of CsCl Structure. *Phys. Stat. Sol. B.* 1989, Vol. 156, p. 633.
- [49] **Lindgard, P.** Theory of rare-earth alloys. *Phys. Rev. B.* 1977, Vol. 16, p. 2168.
- [50] **Fujii, H., et al.** Anisotropic Kondo effect in a valence-fluctuating system: CeNiIn. *Phys. Rev. B.* 1989, Vol. 39, pp. 6840-6843.
- [51] **Sen, M., et al.** Study of magnetic susceptibility & lattice parameters of CeNiInH_x systems. *Solid State Comm.* 1994, Vol. 89, pp. 327-330.
- [52] **Szytuala, A. and Penc, B.** Magnetic Properties and Electronic Structure of CeTIn (T = Ni, Cu, Pd, Au) Compounds. *Acta Phys. Pol.* 2007, Vol. 111, pp. 475-486.
- [53] **Andreev, S. V., et al.** Law of approach to saturation in highly anisotropic ferromagnets Application to Nd-Fe-B melt-spun ribbons. *J. Alloys Compd.* 1997, Vol. 260, pp. 196-200.
- [54] **André-Filho, J., et al.** Structural and magnetic modifications induced by hydrogen atoms occupying interstitial sites in GdNiInH_{0.5} compound. *J. Alloys Compd.* 2012, Vol. 545, pp. 63-66.
- [55] **Spataru, T., et al.** The nature of the hydrogen bond in the LaNiSnH₂ and NdNiSnH hydrides. *J. Chem. Phys.* 2005, Vol. 122, pp. 124703(1-7).
- [56] **Lee-Hone, N. R., et al.** Magnetic structure of GdNiSn. *J. Appl. Phys.* 2013, Vol. 113, pp. 17E107(1-3).
- [57] **Kulshreshtha, S. K., et al.** Hydrogen-induced spin reorientation in TbFe₂H_x system. *J. Magn. Magn. Mater.* 1992, Vol. 117, pp. 33-37.
- [58] **Chevalier, B., et al.** Hydrogenation of the ternary compounds CeNiX (X = Al, Ga, In, Si, Ge and Sn): influence on the valence state of cerium. *J. Alloys Compd.* 2004, Vol. 383, pp. 4-9.
- [59] **Palade, P., et al.** Mössbauer study of LaNiSn and NdNiSn compounds and their deuterides. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2005, Vol. 266, pp. 553-556.

- [60] **Kmieć, R., et al.** Magnetic properties of GdNiSn studied by ^{155}Gd Mössbauer spectroscopy. *J. Magn. Magn. Mater.* 2004, Vol. 271, pp. 326-333.
- [61] **Young, R., et al.** *User's Guide to Program DBWS-9411*. Atlanta : School of Physics Georgia Institute of technology Atlanta, 1995.
- [62] **Corrêa, J., et al.** Caracterização da Microestrutura de Caulinitas pela Difração de Raios X. *Revista Escola de Minas.* 2006, Vol. 11, pp. 361-371.
- [63] **Santos, C., et al.** Gauss-lorentz size-strain broadening and cell parameters analysis of Mn doped SnO_2 prepared by organic route. *Materiales Structure.* 1999, Vol. 6, pp. 111-115.

Apêndice A

Método de Rietveld

O Método de Rietveld é utilizado para refinar dados experimentais obtidos por difração de raios X. Este método é utilizado pelos programas DBWS, Gsas e Fullprof. Em nosso trabalho utilizaremos o programa DBWS, versão 9411. O método de Rietveld foi desenvolvido por H. M. Rietveld em 1960, sendo na atualidade o método mais usado para o estudo das propriedades estruturais.

A.1 Breve Revisão do Refinamento pelo Método de Rietveld

O Refinamento de estruturas cristalinas pelo método de Rietveld consiste no ajuste dos dados experimentais obtidos da difração de raios X (DRX) e dos dados calculados por meio de um modelo fenomenológico baseado no método dos mínimos quadrados. O programa utiliza o algoritmo de Newton-Raphson que consiste em minimizar a quantidade:

$$S_y = \sum \omega_i (y_i - y_{ci})^2, \quad (\text{A.1})$$

onde: y_i é a intensidade observada, y_{ci} é a intensidade calculada e $\omega_i = 1/y_i$.

O principal objetivo do método de Rietveld é refinar os valores dos parâmetros estruturais de uma determinada estrutura cristalina, a qual pertence o composto estudado, para

isso existem muitos programas que executam o refinamento, em nosso caso utilizamos o programa DBWS 9411.

No programa DBWS-9411 [61] é possível selecionar as funções com as quais se realizará o refinamento.

A.2 Função Gaussiana

A função Gaussiana é dada por:

$$\frac{\sqrt{C_0}}{2H_k} \exp\left(-C_0 \frac{(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2}\right), \quad (\text{A.2})$$

onde C_0 é uma constante, H_k^2 é a largura a meia-altura do pico de difração para a k-ésima reflexão e $2\theta_i - 2\theta_k$ é o ângulo de Bragg para a k-ésima reflexão.

A.3 Função Lorentziana

A função Lorentziana é dada por:

$$\frac{2\sqrt{C_1}}{2H_k} \left(1 + \frac{C_1(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2}\right)^{-2}, \quad (\text{A.3})$$

onde C_1 é uma constante, H_k^2 é a largura a meia-altura do pico de difração para a k-ésima reflexão e $2\theta_i - 2\theta_k$ é o ângulo de Bragg para a k-ésima reflexão.

A.4 Função Pseudo-Voigt (PV)

A função Pseudo-Voigt (PV) é dada por:

$$\eta L + (1 - \eta)G. \quad (\text{A.4})$$

O modelo Pseudo-Voigt é formado por uma combinação linear de uma função Gaussiana e uma função Lorentziana. Se $\eta = 0$ o parâmetro descreve a forma do pico de difração de uma Gaussiana, se $\eta = 1$ descreve a forma do pico de difração de uma Lorentziana. Se o valor está entre 0 e 1 é uma combinação de ambos, onde:

$$\eta = NA + NB(2\theta), \quad (\text{A.5})$$

sendo NA e NB variáveis refináveis.

A.5 Função PV modificada por Thompson-Cox-Hastings (TCHZ)

Os parâmetros da forma de perfil permitem uma interpretação física do tipo de alargamento. As componentes dos alargamentos, Gaussiano e Lorentziano nesse modelo, são dadas pelas equações:

$$H_G^2 = Utg^2\theta + Vtg\theta + W + \frac{Z}{Cos^2\theta} \quad (\text{A.6})$$

e

$$H_L = Xtg\theta + \frac{Y}{Cos\theta}. \quad (\text{A.7})$$

Os parâmetros U, V, W, X, Y e Z são parâmetros que determinam a forma de perfil e

são refináveis pelo programa. Com este modelo as componentes Lorentzianas e Gaussianas podem ser obtidas. Os parâmetros U e X dão as medidas dos alargamentos isotrópicos devido às micro-deformações de natureza Gaussiana e Lorentziana respectivamente, enquanto os parâmetros Z e Y dão as medidas dos alargamentos isotrópicos devido aos efeitos dos tamanhos dos cristalitos de natureza Gaussiana e Lorentziana, respectivamente. Os parâmetros V e W descrevem somente as medidas dos alargamentos instrumentais [62]. A largura a meia altura H da linha experimental do perfil da difração é calculada por meio de um polinômio do quinto grau nas variáveis H_L e H_G [63].