

Universidade de Brasília – UnB  
Instituto de Física – IF

JOSÉ ANDRÉ FILHO

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO COMPOSTO  
INTERMETÁLICO  $\text{GdNiIn}$  E AS MODIFICAÇÕES  
INTRODUZIDAS APÓS A ABSORÇÃO DE HIDROGÊNIO

Brasília  
2011

JOSÉ ANDRÉ FILHO

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO COMPOSTO  
INTERMETÁLICO GdNiIn E AS MODIFICAÇÕES  
INTRODUZIDAS APÓS A ABSORÇÃO DE HIDROGÊNIO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade de Brasília – UnB como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Física Experimental.

Orientador Prof. Dr. José Antonio Huamani Coaquira.

Brasília  
2011

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade de Brasília. Acervo 987260.

A555p André Filho, José.  
Preparação e caracterização do composto intermetálico  
GdNiIn e as modificações introduzidas após a absorção  
de hidrogênio / José André Filho. -- 2011.  
116 f. : il. ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) - Universidade de Brasília,  
Departamento de Física, 2011.

Inclui bibliografia.

Orientação: José Antonio Humaní Coaquira.

1. Metais. 2. Magnetismo. I. Coaquira, José Antonio  
Humaní. II. Título.

CDU 538

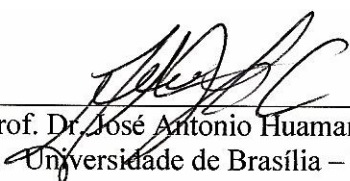
JOSÉ ANDRÉ FILHO

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO COMPOSTO  
INTERMETÁLICO GdNiIn E AS MODIFICAÇÕES  
INTRODUZIDAS APÓS A ABSORÇÃO DE HIDROGÊNIO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade de Brasília – UnB como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Física Experimental.

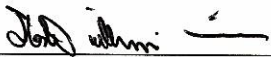
Aprovado em 14 de Março de 2011.

BANCA EXAMINADORA



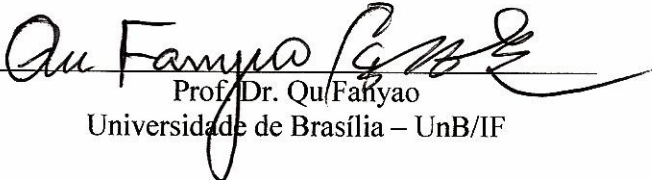
---

Prof. Dr. José Antonio Huamaní Coaquira  
Universidade de Brasília – UnB/IF



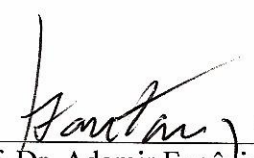
---

Prof. Dr. Sebastião Willian da Silva  
Universidade de Brasília – UnB/IF



---

Prof. Dr. Qu Fahyao  
Universidade de Brasília – UnB/IF



---

Prof. Dr. Ademir Eugênio de Santana  
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 Huamani Coaquira, pelo carinho, apoio, compreensão, amizade e pelas inesquecíveis lições.

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

À ANEEL/Eletronorte, pelo apoio financeiro em relação às pesquisas de campo.

À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Edi Mendes Guimarães do Laboratório de Difração de Raios X do Instituto de Geociências, pelos experimentos de Difração de Raios X.

Ao Prof. Dr. José Alves Dias do Laboratório de Catálise do Instituto de Química, pelos experimentos de Difração de Raios X.

Aos amigos do IPEN/USP, Prof. Dr. José Mestnik-Filho, Prof. Dr. André Luiz Lapolli, Prof. Dr. Arthur Wilson Carbonari e Prof. MSc. Gabriel Adolfo Cabrera Pasca, pela ajuda e apoio na preparação das amostras.

Ao Prof. Dr. Rogério de Almeida do Instituto de Física da Unicamp, pelos experimentos de Calor Específico.

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 Fermin Fidel Herrera Aragón, Igor Bruno Pereira 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.

A mente que se abre a uma nova idéia jamais voltará ao seu tamanho original. (Albert Einstein)

## RESUMO

ANDRÉ FILHO, José. Preparação e caracterização do composto intermetálico GdNiIn e as modificações introduzidas após a absorção de hidrogênio. **Dissertação de Mestrado**, Brasília, 116p. mar. 2011.

Neste trabalho apresenta-se o estudo experimental do intermetálico GdNiIn, sintetizado por forno de arco e do seu hidreto, preparado pelo método de Sievert. A caracterização estrutural foi feita por difração de raios-x e a análise dos difratogramas indicam a formação de fase cristalina única, tanto para o intermetálico quanto para seu hidreto, ambos de estrutura hexagonal tipo ZrNiAl, grupo espacial  $P\bar{6}2m$ . A análise mais detalhada dos dados da amostra hidrogenada proporcionou informação das mudanças introduzidas pelo hidrogênio na estrutura tais como mudança na posição dos átomos da matriz, aumento do volume da célula unitária e diminuição da densidade cristalográfica. Uma estimativa dos raios dos possíveis sítios intersticiais ocupados pelo hidrogênio indicou a preferência pelo sítio 2d seguido pelo sítio 4h. À distância H-H no sítio 4h foi estimada em 1.3286 Å, o qual é um valor inferior ao imposto pela regra 2.0 Å, mas compatível como reportado na literatura para este tipo de composto. Medidas de magnetização do intermetálico indicam que o composto apresenta um comportamento ferromagnético com ausência de histerese magnética. Através de medidas de magnetização em função da temperatura e usando a lei de Curie-Weiss, foram obtidos um momento efetivo  $\sim 8.0 \mu_B$  e um  $\theta \sim 80$  K. O primeiro sendo compatível com um momento magnético vindo somente de íons  $Gd^{3+}$ . A análise das medidas de magnetização variando o campo magnético e em várias temperaturas usando o gráfico “Arrot plot” indica que a transição do estado ordenado para o estado paramagnético acontece em  $T_C = 85.4$  K. Após a absorção de hidrogênio, as propriedades magnéticas são modificadas. O momento efetivo sofre uma diminuição ( $\sim 6.0 \mu_B$ ) e a temperatura paramagnética cai para  $\sim 60$  K. Similar diminuição foi determinada para a temperatura de transição ( $T_C \sim 53.3$  K). Estas mudanças foram associadas à presença de hidrogênio na estrutura, que produz o efeito de localizar carga perto dos sítios que ocupa, com isso diminui o momento magnético, e afasta os átomos magnéticos devido à expansão da rede, diminuindo o valor da constante de troca do sistema. A transição magnética do composto intermetálico, foi também observada através da medida de resistividade em função da temperatura. A curva de resistividade vs. temperatura em campo nulo apresenta uma mudança de derivado no comportamento metálico em  $\sim 85$  K. Essa mudança fica mais suave quando se aumenta o campo. A medida de calor específico em função da temperatura do composto intermetálico mostra um pico em torno de  $\sim 85$  K e confirma que ocorre uma transição ferromagnética observada em medidas de magnetização. O valor de saturação do calor específico (74.4 J/mol.K) cumpre com a lei de Dulong-Petit. A análise dos dados proporcionou uma variação de entropia magnética na faixa de 6 – 15 J/K. Deste valor foi estimado um spin de no máximo  $S \sim 5/2$ , o qual é menor do que o esperado para o íon  $Gd^{3+}$  ( $S = 7/2$ ).

**Palavras-chave:** Intermetálicos de Terras Raras. Hidretos. Magnetização.



## ABSTRACT

ANDRÉ FILHO, José. Preparação e caracterização do composto intermetálico GdNiIn e as modificações introduzidas após a absorção de hidrogênio. **Dissertação de Mestrado**, Brasília, 116p. mar. 2011.

In this work, the experimental study of the intermetallic GdNiIn compound, prepared by arc-voltaic furnace, and its hydride, prepared by the Sievert method, is presented. The structural characterization was obtained by x-ray diffraction technique and the data analyses indicate the formation of a single crystalline phase for the intermetallic compound and its hydride, both of which pertaining to the hexagonal ZrNiAl-type structure, space group  $P\bar{6}2m$ . Detailed analysis of data of hydrogenated sample provided information about the changes introduced by the hydrogen into the structure such as shifts in atom positions, increase in the unit cell volume and reduction on the crystallographic density. The ray estimation of the interstitial sites, possibly occupied by the hydrogen, indicates the preferential occupation of the 2d site followed by the 4h site. The estimated H-H distance between hydrogen atoms in 4h sites is 1.3286 Å, which is smaller than the value imposed by the 2.0 Å rule, but it is compatible with those values reported in the literature for this family of intermetallic compounds. Magnetization measurements of the intermetallic compound indicate that this compound shows a ferromagnetic behavior and the absence of hysteresis. Through magnetization vs. temperature measurements and using the Curie-Weiss law an effective magnetic moment  $\sim 8.0 \mu_B$  and  $\theta \sim 80$  K were obtained. The effective moment is found to be compatible with the moment of  $Gd^{3+}$  ion. The analysis of the Arrot plot obtained from the magnetization as a function of magnetic field curves at different temperatures indicates that the transition from the ordered state to the paramagnetic state happens at  $T_C = 85.4$  K. After the absorption of hydrogen, the magnetic properties suffer modifications. The effective moment is decreased ( $\sim 6.0 \mu_B$ ) and the paramagnetic temperature goes to  $\sim 60$  K. Similar reduction was determined for the transition temperature ( $T_C \sim 53.3$  K). Those modifications were associated with the presence of hydrogen in the structure, which is thought to induce a charge localization near to the sites the hydrogen occupies and to move away the magnetic atoms due to the lattice expansion. The magnetic transition of the intermetallic compound was also observed through resistivity as a function of the temperature measurements. The curve of the resistivity as a function of the temperature obtained with  $H = 0$  Oe shows a derivative change in the metallic behavior at  $\sim 85$  K. That derivative change becomes smoother as the strength of magnetic field is increased. The specific heat vs. temperature curve of the intermetallic compound shows a pick centered at  $\sim 85$  K and confirms the occurrence of ferromagnetic transition observed in magnetic measurements. The saturation value of the specific heat (74.4 J/mol.K) satisfies the Dulong-Petit law. The data analysis provides a variation of the magnetic entropy in the range of 6 – 15 J/K. From those results, a spin value no more than  $S \sim 5/2$  has been estimated which is smaller than that expected for  $Gd^{3+}$  ion ( $S = 7/2$ ).

**Keywords:** Rare-Earth Intermetallic. Hydrides. Magnetization.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Esquemáticamente se representa o volume de 4 kg de hidrogênio compactado de modos diferentes, com tamanho relativo ao tamanho de um carro (Figura reproduzida da referência 1).....	17
<b>Figura 2:</b> Representação do comportamento ideal da lei de Curie-Weiss. O valor de $\theta$ fornece a informação sobre o tipo de comportamento observado (Figura reproduzida da referência 12).....	36
<b>Figura 3:</b> Representação da célula unitária do GdNiIn. ....	38
<b>Figura 4:</b> Subrede dos átomos de Gd no composto intermetálico GdNiIn – Rede de Kagomé (Figura reproduzida da referência 14).....	39
<b>Figura 5:</b> Estrutura hexagonal do GdNiIn (Figura reproduzida da referência 14). ....	39
<b>Figura 6:</b> 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 reproduzida da referência 19).....	41
<b>Figura 7:</b> (a) Diagrama de fase pressão-concentração para o processo de absorção do hidrogênio, considerando interações entre átomos intersticiais. (b) Diagrama de fase temperatura-concentração à pressão constante (Figura reproduzida da referência 19). ....	42
<b>Figura 8:</b> (a) A estrutura cristalina tipo ZrNiAl na qual a família de compostos RTM se forma. 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 reproduzida da referência 22).....	44
<b>Figura 9:</b> Forno de arco voltaico. ....	47
<b>Figura 10:</b> Amostra sendo selada em um tubo de sílica sob vácuo.....	47
<b>Figura 11:</b> Ampola de quartzo usada no processo de hidrogenação do composto GdNiIn.....	48
<b>Figura 12:</b> Ampola acoplada ao sistema de hidrogenação de amostras. ....	49
<b>Figura 13:</b> Sistema de hidrogenação de amostras. ....	49
<b>Figura 14:</b> Forno de cerâmica.....	50

<b>Figura 15:</b> Geometria Bragg-Bretano de um difratômetro de raios X, mostrando as diferentes fendas utilizadas (Figura reproduzida da referência 23).	52
<b>Figura 16:</b> Esquema de um Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM). (Figura reproduzida da referência 24).	54
<b>Figura 17:</b> Arranjo para medidas de resistividade pelo método quatro pontas (ou de quatro terminais). A letra “s” representa a distância entre as pontas, que deve ser conhecida (Figura reproduzida da referência 25).	55
<b>Figura 18:</b> Lei de Dulong-Petit - o calor específico molar a volume constante nos sólidos é igual a $3R$ independentemente da substância (Figura reproduzida da referência 26).	56
<b>Figura 19:</b> Descrição das informações obtidas de um difratograma de raios X.	57
<b>Figura 20:</b> Difratograma de raios X do composto GdNiIn. Os pontos experimentais são representados pelas cruces e a curva calculada pela linha contínua em vermelho. A diferença entre ambas as curvas é mostrada em verde na parte inferior do gráfico. As marcas verticais representam as posições dos picos de Bragg da estrutura hexagonal correspondente.	59
<b>Figura 21:</b> Célula unitária da estrutura hexagonal do GdNiIn. O sítio 4h é representado pelo tetraedro irregular.	61
<b>Figura 22:</b> Representação do sítio 4h para o composto GdNiIn. Em vermelho temos o átomo de Gd(3g), em azul o átomo de Ni(2c) e o ponto preto o centro do tetraedro.	61
<b>Figura 23:</b> Representação da célula unitária do GdNiIn. O sítio 2d é representado pelo poliedro.	63
<b>Figura 24:</b> Representação do sítio 2d para o composto GdNiIn. Em vermelho o átomo de Gd(3g), em azul o átomo de Ni(2c) e o ponto preto o centro do sítio (trigonal-bipiramidal) 2d.	63
<b>Figura 25:</b> Representação da célula unitária do GdNiIn. O sítio 3g é representado pelos poliedros. Os pontos pretos representam os centros dos poliedros.	65
<b>Figura 26:</b> Representação do sítio 3g para o composto GdNiIn. Em vermelho o átomo de Gd(3g), em azul o átomo de Ni(1b), em verde o átomo de In(3f) e o ponto preto é o centro do poliedro.	65
<b>Figura 27:</b> Difratograma de raios X do composto GdNiInH <sub>0.5</sub> .	67
<b>Figura 28:</b> Representação da célula unitária do hidreto GdNiInH <sub>0.5</sub> . O sítio 4h é representado pelos tetraedros. A bola preta representa o átomo de H.	69
<b>Figura 29:</b> Representação do sítio 4h para o hidreto GdNiInH <sub>0.5</sub> . A bola preta representa o átomo de H.	69
<b>Figura 30:</b> Representação da célula unitária do hidreto GdNiInH <sub>0.5</sub> . O sítio 2d está representado pelos poliedros. A bola preta representa o átomo de H.	71

<b>Figura 31:</b> Representação do sítio 2d para o hidreto $\text{GdNiInH}_{0.5}$ . A bola preta representa o átomo de H. ....	71
<b>Figura 32:</b> Representação da célula unitária do hidreto $\text{GdNiInH}_{0.5}$ . O sítio 3g está representado pelos poliedros. A bola preta representa o átomo de H. ....	72
<b>Figura 33:</b> Representação do sítio 3g para o hidreto $\text{GdNiInH}_{0.5}$ . Em vermelho o átomo de Gd(3g), em azul o átomo de Ni(1b), em verde o átomo de In(3f) e em preto o átomo de H(3g).....	72
<b>Figura 34:</b> Deslocamento dos picos de difração devido à inserção de hidrogênio no composto. A linha preta corresponde ao composto $\text{GdNiIn}$ e a linha vermelha a seu hidreto. ....	74
<b>Figura 35:</b> Curvas ZFC e FC para o composto $\text{GdNiIn}$ .....	77
<b>Figura 36:</b> Gráfico da magnetização em função da temperatura para o composto $\text{GdNiIn}$ . Medidas realizadas em campo magnético de 1 kOe.....	78
<b>Figura 37:</b> Gráfico da susceptibilidade em função da temperatura para o composto $\text{GdNiIn}$ em um campo magnético de 1 kOe. A linha sólida representa o ajuste feito pela lei de Curie-Weiss com relação aos dados experimentais (pontos em azul).....	80
<b>Figura 38:</b> Gráfico da magnetização em função da temperatura para o composto $\text{GdNiIn}$ em uma faixa de temperatura de 100 a 300 K e sob um campo magnético de 5 kOe.....	81
<b>Figura 39:</b> Gráfico da susceptibilidade em função da temperatura para o composto $\text{GdNiIn}$ sob um campo magnético de 5 kOe. A linha sólida representa o ajuste aos dados experimentais feito com a lei de Curie-Weiss.....	82
<b>Figura 40:</b> Gráfico da histerese magnética do $\text{GdNiIn}$ em diferentes faixas de temperatura. .	84
<b>Figura 41:</b> Gráfico da histerese magnética do $\text{GdNiIn}$ à temperatura de 5 K. ....	85
<b>Figura 42:</b> Gráfico de M em função da inversa de H para o composto $\text{GdNiIn}$ .....	85
<b>Figura 43:</b> Gráfico de Arrot para o composto $\text{GdNiIn}$ nas diferentes temperaturas indicadas no gráfico.....	87
<b>Figura 44:</b> Gráfico do intercept em função da temperatura para o composto $\text{GdNiIn}$ .....	88
<b>Figura 45:</b> Gráfico da magnetização em função da temperatura para o composto $\text{GdNiInH}_{0.5}$ . Medidas realizadas em campo magnético de 1 kOe.....	89
<b>Figura 46:</b> Gráfico da susceptibilidade em função da temperatura para o composto $\text{GdNiInH}_{0.5}$ em um campo magnético de 1 kOe. A linha sólida representa o ajuste feito pela lei de Curie-Weiss com relação aos dados experimentais.....	90
<b>Figura 47:</b> Gráfico da magnetização em função da temperatura para o composto $\text{GdNiInH}_{0.5}$ em uma faixa de temperatura de 100 a 300 K e sob um campo magnético de 5 kOe. ....	91

<b>Figura 48:</b> Gráfico da susceptibilidade em função da temperatura para o composto GdNiInH <sub>0.5</sub> sob um campo magnético de 5 kOe. A linha sólida representa o ajuste aos dados experimentais feito com a lei de Curie-Weiss. ....	91
<b>Figura 49:</b> Gráfico da histerese magnética do GdNiInH <sub>0.5</sub> à temperatura de 4.2 K. ....	92
<b>Figura 50:</b> Gráfico de M em função da inversa de H para o composto GdNiInH <sub>0.5</sub> . ....	93
<b>Figura 51:</b> Gráfico de Arrot para o composto GdNiInH <sub>0.5</sub> nas diferentes temperaturas indicadas no gráfico. ....	94
<b>Figura 52:</b> Gráfico do intercept em função da temperatura para o composto GdNiInH <sub>0.5</sub> . ....	94
<b>Figura 53:</b> Gráfico da magnetização em função da temperatura para o GdNiIn e seu hidreto. ....	95
<b>Figura 54:</b> Gráfico do calor específico em função da temperatura. A linha sólida foi obtida através do ajuste com uma função polinomial de grau 7. ....	98
<b>Figura 55:</b> Calor específico do composto GdNiIn em função da temperatura. Construção do ajuste polinomial: em vermelho temos a linha sólida correspondente à função polinomial de grau 7 e em verde a linha sólida correspondente à função polinomial de grau 6. ....	100
<b>Figura 56:</b> Contribuição magnética do calor específico do composto GdNiIn em função da temperatura. Em preto temos a contribuição calculada a partir da função polinomial de grau 7 e em azul a contribuição calculada a partir da função polinomial de grau 6. ....	100
<b>Figura 57:</b> Gráfico de $C_{mag}/T$ em função da temperatura do composto GdNiIn. Em preto temos a contribuição calculada a partir da função polinomial de grau 7 e em azul a contribuição calculada a partir da função polinomial de grau 6. ....	101
<b>Figura 58:</b> Variação de entropia magnética do GdNiIn em função da temperatura. ....	102
<b>Figura 59:</b> Resistividade elétrica em função da temperatura e sob a influência do campo magnético aplicado do composto GdNiIn. A figura inserida mostra a variação percentual da resistividade para dois valores de campo magnético. ....	115
<b>Figura 60:</b> Dependência da resistividade relativa com o campo magnético da amostra GdNiIn em temperaturas abaixo e acima da transição ferromagnética. ....	116

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 1:** Propriedades físicas e químicas do hidrogênio, metano e petróleo (Tabela reproduzida da referência 1)..... 16
- Tabela 2:** Posições atômicas dos átomos que compõem a estrutura hexagonal do composto GdNiIn (Tabela reproduzida da referência 13). ..... 38
- Tabela 3:** Dimensões da célula unitária (em Å) e parâmetros de posição, energia de formação de hidreto (em kJ/mol), e a separação de 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 reproduzida da referência 22)..... 45
- Tabela 4:** Posições atômicas obtidas do ajustamento do difratograma da amostra GdNiIn. Os parâmetros de rede também são mostrados. Os parâmetros térmicos B foram retirados da referência 13 e mantidos fixos..... 60
- Tabela 5:** Posições atômicas obtidas do refinamento de Rietveld da estrutura cristalina de GdNiInH<sub>0.5</sub>..... 68
- Tabela 6:** Comparação entre os dados experimentais das estruturas GdNiIn e GdNiInH<sub>0.5</sub>, respectivamente. Dados obtidos da caracterização por difração de raios X. .... 75
- Tabela 7:** Comparação entre os raios médios dos interstícios do composto com os de seu hidreto e as respectivas distâncias entre os sítios preferenciais para o átomo de H... 75
- Tabela 8:** Resultados de medidas de magnetização para o GdNiIn e seu hidreto. .... 96

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>16</b>
1.1	Motivação do Trabalho .....	16
1.2	Objetivos do trabalho .....	19
<b>2</b>	<b>REVISÃO TEÓRICA</b> .....	<b>20</b>
2.1	Propriedades magnéticas dos materiais.....	20
2.1.1	Diamagnetismo .....	22
2.1.2	Paramagnetismo .....	25
2.1.3	Ferromagnetismo .....	30
2.2	Propriedades estruturais do GdNiIn.....	37
2.3	Hidrogenação de compostos intermetálicos .....	40
<b>3</b>	<b>PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS E MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO</b> .....	<b>46</b>
3.1	Preparação do composto intermetálico.....	46
3.2	Preparação do hidreto GdNiInH <sub>x</sub> .....	48
3.3	Caracterização estrutural por difração de raios X.....	51
3.4	Caracterização magnética .....	53
3.5	Caracterização elétrica .....	54
3.6	Medidas de calor específico.....	55
<b>4</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DAS AMOSTRAS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X</b> .....	<b>57</b>
4.1	Breve descrição do método de Rietveld .....	57
4.2	Resultados das medidas de difração de raios X.....	58
4.2.1	Composto GdNiIn .....	58
4.2.2	Composto GdNiInH <sub>0,5</sub> .....	66
4.3	Comparação entre os resultados .....	73
<b>5</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA</b> .....	<b>77</b>
5.1	Composto GdNiIn .....	77
5.1.1	Propriedades do composto GdNiIn na região paramagnética .....	78
5.1.2	Magnetização de saturação.....	83

5.1.3	Determinação da temperatura de Curie .....	86
5.2	Composto $\text{GdNiInH}_{0.5}$ .....	88
5.2.1	Propriedades do composto $\text{GdNiInH}_{0.5}$ na região paramagnética.....	88
5.2.2	Magnetização de saturação.....	92
5.2.3	Determinação da temperatura de Curie .....	93
5.3	Comparação entre os resultados e discussão.....	95
6	MEDIDA DE CALOR ESPECÍFICO DO $\text{GdNiIn}$ .....	98
6.1	Entropia magnética.....	99
7	CONCLUSÕES .....	105
8	TRABALHOS FUTUROS E CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	107
	REFERÊNCIAS .....	108
	APÊNDICE A – Método de Rietveld .....	111
	APÊNDICE B – Caracterização elétrica do $\text{GdNiIn}$ .....	115



# 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 são mostrados algumas propriedades do hidrogênio, metano e petróleo para comparação.

**Tabela 1:** Propriedades físicas e químicas do hidrogênio, metano e petróleo (Tabela reproduzida da referência 1).

Propriedades	Hidrogênio (H <sub>2</sub> )	Metano (CH <sub>4</sub> )	Petróleo (-CH <sub>2</sub> -)
Menor valor de aquecimento (kWh kg <sup>-1</sup> )	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 (mW s)	0.02	0.29	0.24
Propagação das chamas no ar (m s <sup>-1</sup> )	2.65	0.4	0.4
Coefficiente de difusão no ar (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	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 tradicionais 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 hidrogênios levam vantagem. Na Figura 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 6.5wt% (em peso) [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].



**Figura 1:** Esquemáticamente se representa o volume de 4 kg de hidrogênio compactado de modos diferentes, com tamanho relativo ao tamanho de um carro (Figura reproduzida da referência 1).

Por exemplo, a capacidade de armazenamento de hidrogênio atingida para o composto  $LaNi_5$  é de  $\sim 1$ wt% e de  $\sim 1.9$  wt% 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 = 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 = 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 às propriedades estruturais e magnéticas do composto GdNiIn e o seu hidreto.

## 1.2 Objetivos do trabalho

Os objetivos do presente trabalho são:

- ✓ Preparar a liga intermetálica da família GdNiIn.
- ✓ Estudar as propriedades magnéticas e estruturais do composto intermetálico GdNiIn.
- ✓ Hidrogenar o composto intermetálico para produzir o seu hidreto (GdNiInH<sub>x</sub>).
- ✓ Realizar o estudo das propriedades estruturais e magnéticas do hidreto e comparar com as propriedades do intermetálico antes da absorção de hidrogênio.

## 2 REVISÃO TEÓRICA

### 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:

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{i=1}^Z \left( \frac{p_i^2}{2m} + V_i \right) \quad (2.1)$$

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

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

Da teoria eletromagnética sabe-se que:

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

onde  $\mathbf{A}$  é chamado de potencial vetorial. Como

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

teremos, então, que

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

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

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

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

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

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

onde,

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

e

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

O hamiltoniano é dado por:

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

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

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

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

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

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

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

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

### 2.1.1 Diamagnetismo

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

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

Neste caso, temos unicamente a seguinte contribuição

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

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

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

e o quadrado desse produto é dado por:

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

$$(\mathbf{B} \times \mathbf{r}_i)^2 = B^2(x^2 + y^2) \quad (2.18)$$

Assim, o termo hamiltoniano fica dado por:

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



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

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

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:

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

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

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

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

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:

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

Utilizando o teorema da projeção [10], projetamos na direção  $\mathbf{J}$ .

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

onde  $j_z$  é a projeção de  $\mathbf{J}$  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  $\beta = \frac{1}{kT}$ . 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:

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

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  $j = J$ , temos que a magnetização é dada por:

$$M = Ng\mu_B J B_J(x) \quad (2.47)$$

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:

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

A susceptibilidade magnética fica da seguinte forma:

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

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:

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

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

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

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

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

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

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

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

onde os termos 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 [11].

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

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

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

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:

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

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

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

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

onde  $\mathcal{H}_0 = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2$  da Equação (2.57).

Sabendo que,

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

Temos que as energias para as duas simetrias são:

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

$$E_S = E_a + E_b + K + J \quad (2.68)$$

onde,

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

$$J = \int \psi_a^*(1)\psi_b^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_b(1)\psi_a(2) d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \leftrightarrow \text{Integral de troca} \quad (2.70)$$

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:

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

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

$$\mathcal{H} = - \sum_{ij} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (2.72)$$

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  $\lambda M$ , 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.

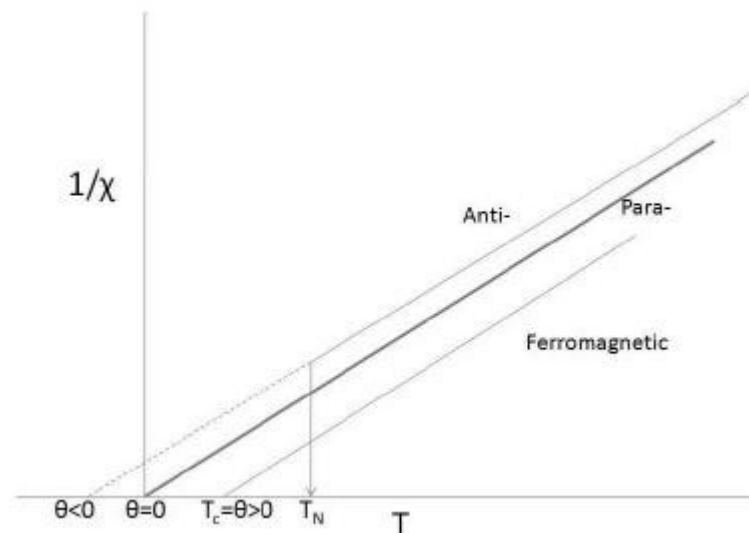
A partir de  $\theta_{CW}$  é possível determinar a interação de troca  $J$  através da equação

$$\theta_{CW} = \lambda C = \frac{zJS(S+1)}{3k} \quad (2.78)$$

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  $\chi$  em função da temperatura para a direita (Figura 2) [12].
- $\theta_{CW} < 0$  temos uma interação antiferromagnética com  $\lambda < 0$ , caracterizado por um deslocamento da Lei de Curie em um gráfico de  $\chi$  em função da temperatura para a esquerda (Figura 2) [12].



**Figura 2:** Representação do comportamento ideal da lei de Curie-Weiss. O valor de  $\theta$  fornece a informação sobre o tipo de comportamento observado (Figura reproduzida da referência 12).

Experimentalmente, o  $\theta_{CW}$  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  $\theta_{CW}$ . Seu valor é melhor avaliado quando  $T \geq 10 \theta_{CW}$ , dado

que a curvatura de  $\chi^{-1}$  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  $\theta_{CW}$ , a curva  $\chi^{-1}$  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 Propriedades estruturais do GdNiIn

O composto GdNiIn é um intermetálico que possui uma estrutura cristalina hexagonal do tipo ZrNiAl, pertencente ao grupo espacial  $P\bar{6}2m$  [13] e 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

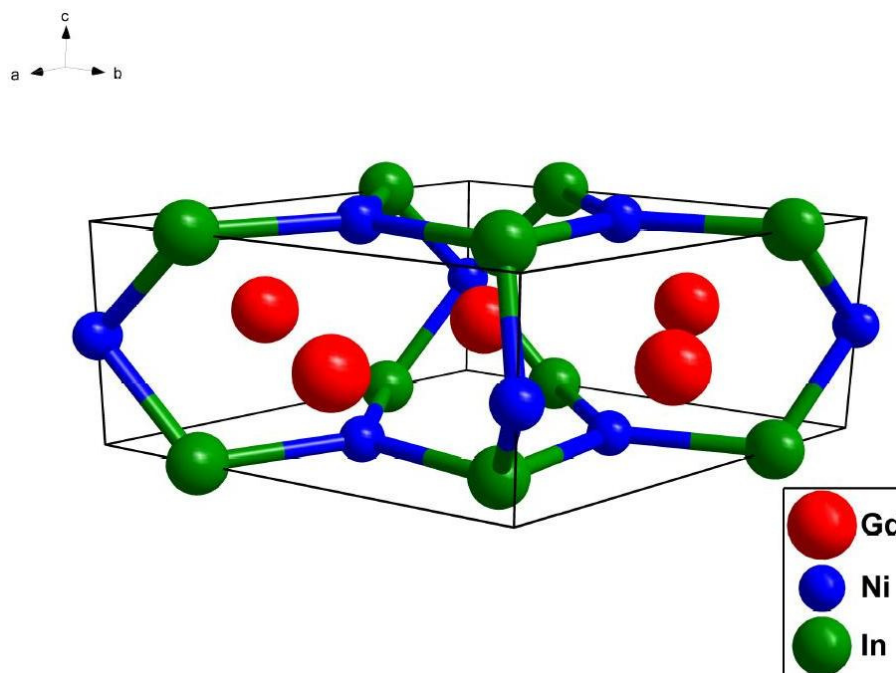
sítio 3f, com posições  $x, 0, 0$ . A Tabela 2 a seguir mostra detalhes da estrutura do referido composto. O valor do parâmetro térmico  $U_{eq}$  mostrado na tabela será usado mais adiante na análise do difratograma de raios X pelo método de Rietveld. Os parâmetros  $x$ ,  $y$  e  $z$  estão relacionados 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,  $x = x/a$ ,  $y = y/a$  e  $z = z/c$ ).

**Tabela 2:** Posições atômicas dos átomos que compõem a estrutura hexagonal do composto GdNiIn (Tabela reproduzida da referência 13).

Átomo	Sítio	$x$	$y$	$z$	$U_{eq} (\text{Å}^2)$
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)

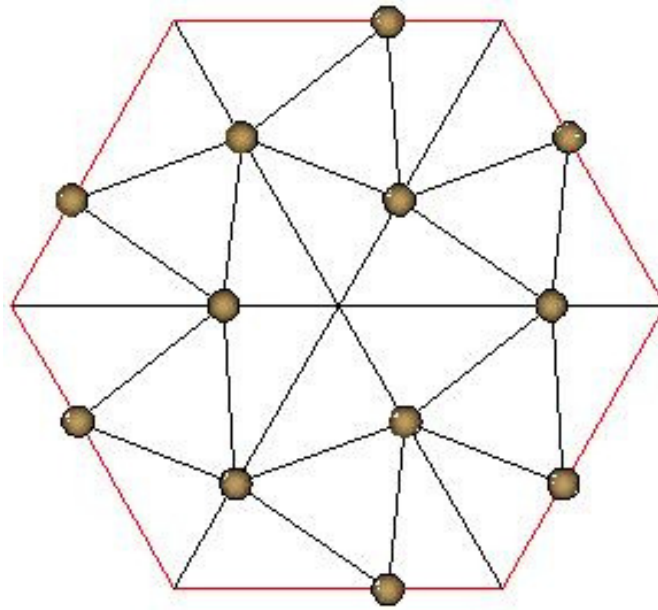
Estrutura tipo ZrNiAl, grupo espacial  $P\bar{6}2m$ , parâmetros de rede  $a = b = 7.452(1) \text{ Å}$  e  $c = 3.837(1) \text{ Å}$ .

A célula unitária do composto GdNiIn é representada na Figura 3.

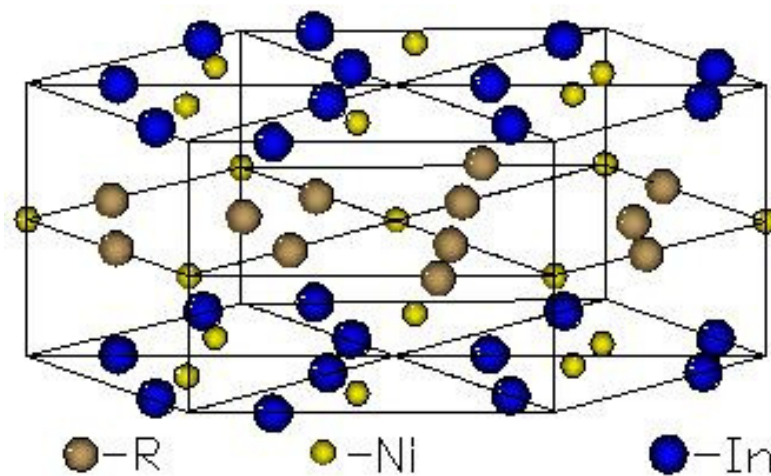


**Figura 3:** Representação da célula unitária do GdNiIn.

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 4); porém, deformada, onde os átomos de Gd formam triângulos eqüiláteros [14].



**Figura 4:** Subrede dos átomos de Gd no composto intermetálico GdNiIn – Rede de Kagomé (Figura reproduzida da referência 14).



**Figura 5:** Estrutura hexagonal do GdNiIn (Figura reproduzida da referência 14).



A Figura 5 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).

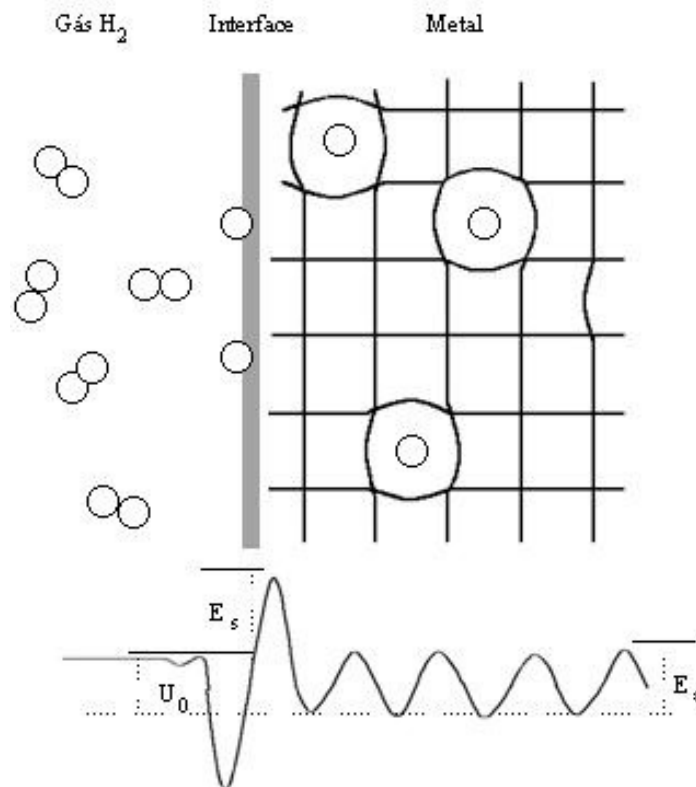
### 2.3 Hidrogenação de compostos intermetálicos

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 [15,16].

Hidrogenação de compostos intermetálicos (IMC), 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 que permitem alteração e otimização no desempenho do armazenamento de H nos mesmos. Os átomos de H entram nos interstícios que estão originalmente disponíveis no intermetálico virgem [17], e esta acomodação de hidrogênio na rede metálica é acompanhada tipicamente por modestas mudanças das distâncias interatômicas metal-metal.

Com o interesse de procurar alternativas para os compostos tipo  $AB_5$ , surgiram os compostos de fases de Laves  $AB_2$ . Estes intermetálicos, sob certas condições, também podem absorver grandes quantidades de hidrogênio. 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 [18]. Estes compostos são chamados de metaestáveis. Outros compostos podem converter-se em amorfos depois absorver hidrogênio e alguns formam a estrutura de fase de Laves só após absorver hidrogênio perdendo a estrutura quando o hidrogênio é removido [18]. 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 [18].



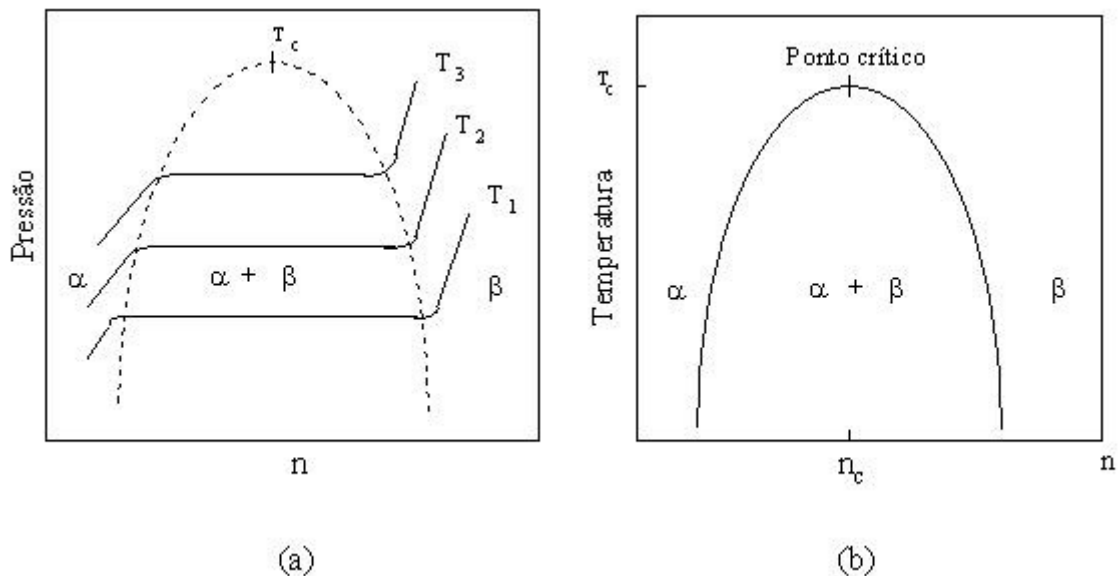
**Figura 6:** Esquema ilustrativo da reação gás-metal. As moléculas diatômicas são separadas na superfície e entram no intermetálico.  $U_0$  é a energia efetiva da reação,  $E_a$  é a barreira de difusão no intermetálico e  $E_s$  é a barreira de energia para cruzar a superfície (Figura reproduzida da referência 19).

Fenomenologicamente, o processo de absorção pode ser representado pela 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 posicionar-se em um dos interstícios desocupados.

Na Figura 6, é mostrado esquematicamente o modelo gás-metal [19]. 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 de fase análogo ao diagrama de Van Der Waals. Na Figura 7a, tem-se o diagrama de fase da pressão vs concentração de hidrogênio ( $n_H$ ), onde a fase  $\alpha$  é o metal com poucos hidrogênios intersticiais (fase diluída) e a fase  $\beta$  é o metal rico em hidrogênios intersticiais (fase concentrada). É importantes mencionar que estas fases  $\alpha$  e  $\beta$  dizem respeito à quantidade de hidrogênio no composto e não devem ser confundidas com a fase cristalina do composto.



**Figura 7:** (a) Diagrama de fase pressão-concentração para o processo de absorção do hidrogênio, considerando interações entre átomos intersticiais. (b) Diagrama de fase temperatura-concentração à pressão constante (Figura reproduzida da referência 19).

Existem três regiões bem definidas em uma determinada curva (isoterma). Na região inicial, de baixas pressões, é possível alojar hidrogênios aleatoriamente distribuídos em todo o volume do metal, formando-se unicamente a fase  $\alpha$  (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 se origina 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  $\beta$  (região de grande concentração de átomos de hidrogênio). 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  $\beta$ . A pressão do patamar está relacionada com a temperatura pela relação empírica:

$$\ln P_{eq} = -\Delta S + \frac{\Delta H}{T} \quad (2.80)$$

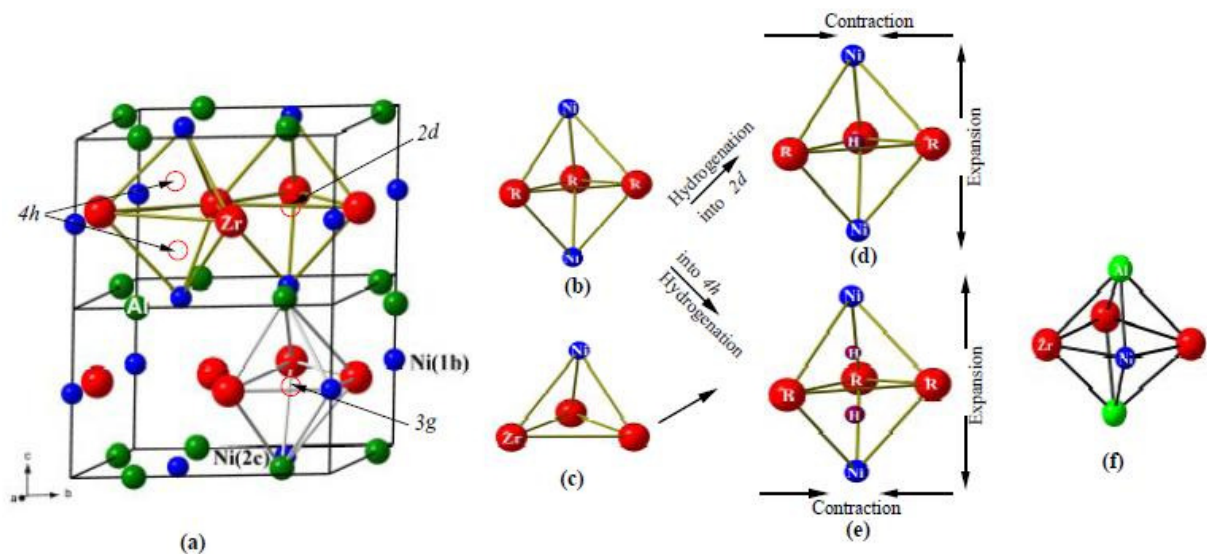
conhecida como relação de Van't Hoff [20,21].  $\Delta S$  e  $\Delta H$  são as variações da entropia e do calor de formação do processo de hidrogenação.

No diagrama de fase temperatura vs concentração à pressão constante (Figura 7b), pode observar-se uma temperatura crítica (ponto máximo da curva), abaixo da qual as fases  $\alpha$  e  $\beta$  coexistem em uma ampla região de concentrações. Acima dessa temperatura, há uma evolução contínua de absorção de hidrogênio [19].

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 a distância mínima entre H-H não pode ser inferior a  $2.0\text{\AA}$  [22]. Esta regra,

também denominada "regra 2-Å" parece se aplicável para a maioria absoluta de estruturas de hidretos metálicos. Porém, o conhecimento estrutural para hidretos está em geral muito limitado devido à complexidade em arranjos estruturais e dificuldades envolvidas no estabelecimento das posições de hidrogênio.

Como se mencionou anteriormente, quando os átomos hidrogênio entram na estrutura cristalina eles se deslocam para os interstícios disponíveis que encontram no caminho. Na estrutura do tipo ZrNiAl, a qual pertence o composto GdNiIn, são identificados oito sítios intersticiais diferentes identificados cristalograficamente como 2d, 2e, 3f, 3g, 4h, 6i, 6k, e 12l [22]. Destes, os sítios tetrahedrais 4h, os sítios trigonal-bipiramidal 2d, e os sítios octahedrais distorcidos 3g são os mais prováveis de serem ocupados pelo hidrogênio [22].



**Figura 8:** (a) A estrutura cristalina tipo ZrNiAl na qual a família de compostos RTM se forma. 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 reproduzida da referência 22).

Um recente estudo experimental em RNiIn (R = La, Ce, Nd, geralmente um elemento de terra rara) mostra séries de hidretos destas combinações que violam a "regra 2-Å" vigorosamente [22]. Usando cálculos de densidades funcionais, P. Vajeeston *et al* [22]

explicaram a origem para a violação e sugeriram que a separação de H-H pode ser reduzida até mesmo para menos de 1.5Å por combinações de outros elementos. Devido a esta regra, os oito sítios que o hidrogênio prefere 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) [22]. A Figura 8 exibe os sítios principais que o hidrogênio prefere ocupar.

A Tabela 3 exibe alguns resultados importantes obtidos por P. Vajeeston *et al.* [22] tais como parâmetros de rede, parâmetros de posição, energia de formação de hidreto e a separação H-H mais curta nos sítios intersticiais que o átomo de hidrogênio pode ocupar.

**Tabela 3:** Dimensões da célula unitária (em Å) e parâmetros de posição, energia de formação de hidreto (em kJ/mol), e a separação de 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 reproduzida da referência 22).

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 <sub>0.666</sub>	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 <sub>1.333</sub>	7.3853 e 4.6761	R: x = -0.6036; M: x = -0.2444 H(4h): z = 0.6728	46.26	1.63
LaNiInH <sub>2.333</sub>	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 <sub>1.333</sub>	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 <sub>1.333</sub>	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 <sub>0.666</sub>	7.4611 e 3.8182	R: x = -0.5912; M: x = -0.2539 H(2d)	64.36	3.72

### 3 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS E MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

#### 3.1 Preparação do composto intermetálico

As amostras foram preparadas no Laboratório de Interações Hiperfinais do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN da Universidade de São Paulo – USP. O seguinte procedimento foi realizado:

a) Pesagem em balança de precisão dos metais de partida (reagentes) na estequiometria adequada para obtenção do composto ternário RMIn (R = Terra Rara, M = Metal de transição). Neste trabalho, o elemento terra rara usado foi o Gd comprado da Sigma Aldrich, com pureza de 99,9%. O metal de transição Ni também da Sigma Aldrich, com pureza de 99,99%. E os pedaços de In, também comprados da Sigma Aldrich, com pureza de 99,99%.

b) Fusão em forno de arco (Figura 9), em atmosfera de argônio puro. Na primeira etapa fundiram-se o elemento terra rara e o metal de transição e posteriormente o In. Devido à volatilidade do In, foi utilizado um excedente de 2% deste material necessário para obter a relação estequiométrica adequada para composição da liga ternária após a fusão.

c) Após a fusão, o composto foi selado em tubo de sílica (Figura 10) 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 9:** Forno de arco voltaico.



**Figura 10:** Amostra sendo selada em um tubo de sílica sob vácuo.



d) A qualidade cristalina do composto intermetálico foi caracterizada por difração de raios X. Para isso, uma parte da amostra foi separada e pulverizada em almofariz de ágata e enviada ao Laboratório de Difração de Raios X do Instituto de Geociências.

### 3.2 Preparação do hidreto $\text{GdNiInH}_x$

A hidrogenação do composto  $\text{GdNiIn}$  também foi realizada no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN da Universidade de São Paulo – USP. O seguinte procedimento foi realizado:

- a) Pesagem em balança de precisão da massa de composto antes da hidrogenação.
- b) Após a pesagem o composto foi colocado em um porta amostra de titânio e em seguida colocado em uma ampola de quartzo (Figura 11).



**Figura 11:** Ampola de quartzo usada no processo de hidrogenação do composto  $\text{GdNiIn}$ .

c) Por conseguinte, a ampola foi acoplada ao sistema (Figura 12 e Figura 13) e submetido a vácuo a fim de se limpar impurezas tanto no sistema quando na ampola e no porta amostra.



**Figura 12:** Ampola acoplada ao sistema de hidrogenação de amostras.



**Figura 13:** Sistema de hidrogenação de amostras.

d) Para se garantir um sistema totalmente limpo de impurezas foram realizadas 7 purgas no sistema com gás hidrogênio 6.0.

e) 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 1200 mBar de gás hidrogênio 6.0.

f) O forno de cerâmica (Figura 14) 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.



**Figura 14:** Forno de cerâmica.

g) 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.

h) 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 1200 mBar.

i) Quando esta pressão ficava estabilizada, ou seja, parava de cair, significava que o composto tinha absorvido a máxima quantidade de hidrogênio.

j) O procedimento final era a selagem a nitrogênio líquido. A ampola ainda acoplada ao sistema era colocada em um recipiente contendo nitrogênio líquido, temperatura aproximada de 77 K, e em seguida a válvula de entrada de ar (oxigênio) era aberta de modo que os poros onde os átomos de hidrogênio entraram no composto pudessem ser oxidados impedindo assim a saída dos mesmos.

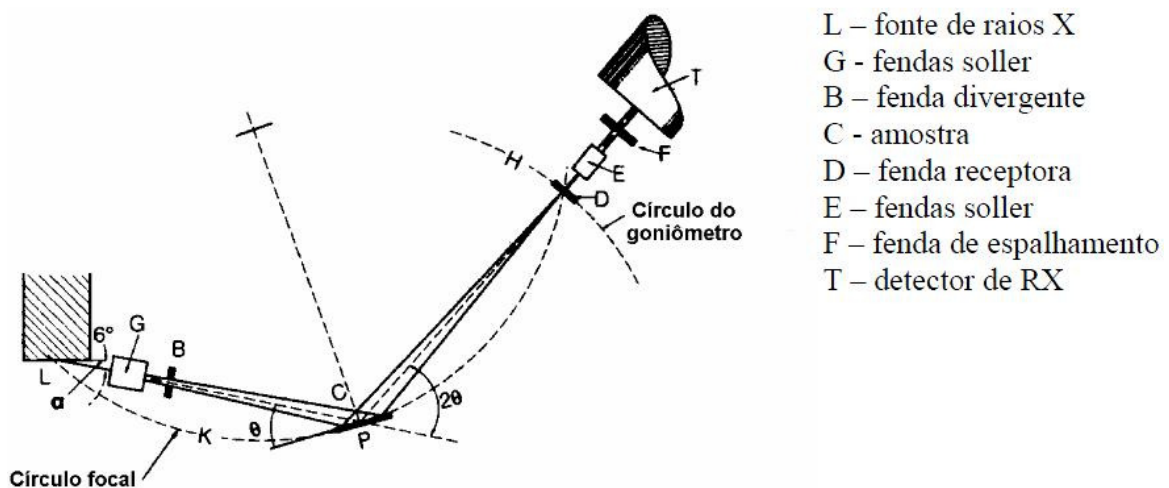
k) Finalmente foi feita a pesagem em balança de precisão da massa de composto hidrogenado. Dessa foi determinado que a quantidade de hidrogênio presente na amostra por uma fórmula  $\text{GdNiInH}_{(0.510 \pm 0.001)}$ .

### 3.3 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 [23]; 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 [23].

Para a geometria  $\theta - 2\theta$  (Figura 15), o goniômetro, acoplado aos acessórios de recepção do feixe difratado, move-se (H) com velocidade angular ( $2\theta/\text{passo}$ ) sobre o eixo P e rotaciona a amostra (P) com metade dessa velocidade angular ( $\theta/\text{passo}$ ). 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 15:** Geometria Bragg-Bretano de um difratômetro de raios X, mostrando as diferentes fendas utilizadas (Figura reproduzida da referência 23).

O plano do círculo focal contém os raios incidentes e difratados, isto é, a fonte, a amostra e a fenda de recepção [23]. A partir da fonte, os raios X atravessam a fenda Sollér ou colimadores paralelos (G), a fenda de divergência (B) e irradiam a superfície da amostra (C). Os raios difratados em determinado ângulo  $2\theta$  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 [23].

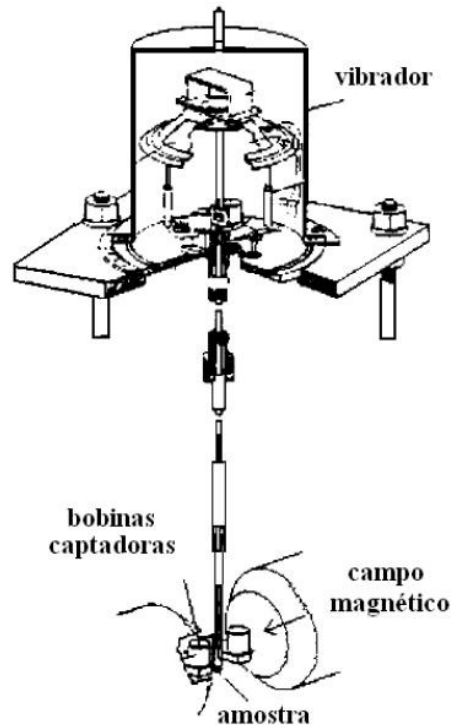
Os difratogramas obtidos nas medidas de XRD (medidas em amostras em pó), foram feitos usando o equipamento de raios X (difratômetro da Rigaku) do Instituto de Geociências da UnB. Este sistema utiliza tubo de raios X com radiação de  $\text{CuK}\alpha$  com comprimentos de onda 1,540562 Å e 1,544398 Å para as linhas  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$ , 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, e em especial, para encontrar possíveis formações de fases adicionais.

### **3.4 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 (Figura 16) [24]. Medidas de magnetização em função do campo aplicado, medidas de susceptibilidade

magnética DC em função da temperatura foram realizadas para as amostras estudadas assim como medidas Zero Field Cooled (ZFC) e Field Cooled (FC) para a amostra GdNiIn.



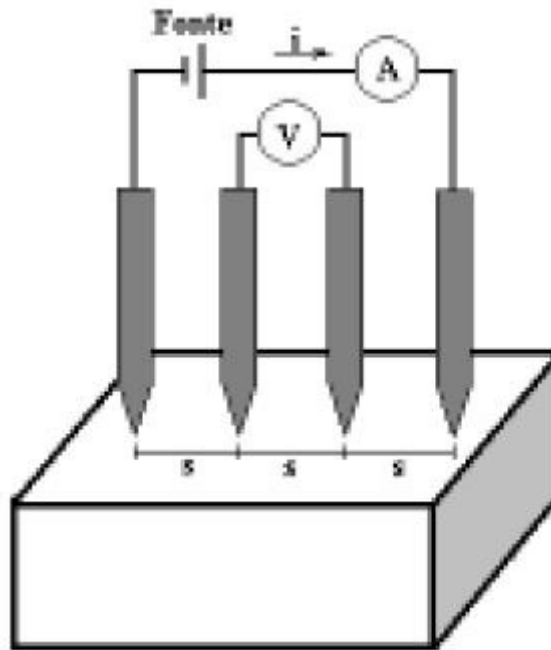
**Figura 16:** Esquema de um Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM). (Figura reproduzida da referência 24).

As medidas foram realizadas usando o magnetômetro de amostra vibrante (VSM) do Laboratório de Caracterização Magnética do Instituto de Física da UnB (IF-UnB). Também, foi usado o módulo VSM do sistema PPMS (Physical Properties Measurements System) do Centro Internacional de Física da Matéria Condensada – CIFMC.

### 3.5 Caracterização elétrica

A caracterização elétrica do composto GdNiIn foi feita através de medidas resistividade elétrica em função da temperatura, na faixa de 4.2 – 300 K, e sob a influencia de

campo magnético aplicado de até 7 T. O método de medida da resistência elétrica (resistividade) usado foi o método de sonda de quatro pontas e as medidas foram realizadas no Laboratório de Caracterização Magnética do Instituto de Física da UnB (IF-UnB).



**Figura 17:** Arranjo para medidas de resistividade pelo método quatro pontas (ou de quatro terminais). A letra “s” representa a distância entre as pontas, que deve ser conhecida (Figura reproduzida da referência 25).

A Figura 17 ilustra o arranjo experimental para a sonda de quatro pontas. Sendo este o método experimental mais utilizado para caracterização elétrica de metais e semicondutores [25].

### 3.6 Medidas de calor específico

A seguir uma breve introdução de calor específico. Os átomos que compõem a rede cristalina não estão estacionários, mas a oscilar continuamente em torno da sua posição

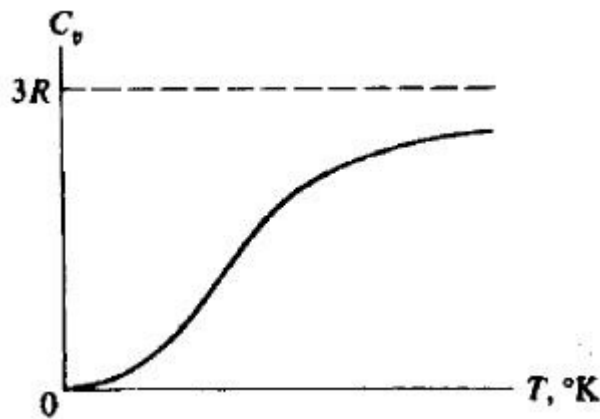


de equilíbrio devido à agitação térmica. Estas vibrações afetam as propriedades térmicas, acústicas e ópticas dos sólidos.

Calor específico molar a volume constante é a quantidade de calor necessária que devemos fornecer a um mole de substância para aumentar a sua temperatura de um grau kelvin mantendo constante o seu volume. Como o processo é a volume constante o calor trocado com o exterior coincide com a variação de energia interna pelo que,

$$C_v = \left( \frac{\delta Q}{\delta T} \right)_v = \left( \frac{dU}{dT} \right)_v \quad (3.1)$$

Verifica-se experimentalmente que o calor específico tem o comportamento da Figura 18. Tende para zero a baixas temperaturas e a altas temperaturas é igual a  $3R = 24.9 \text{ J/mol.K}$  [26].



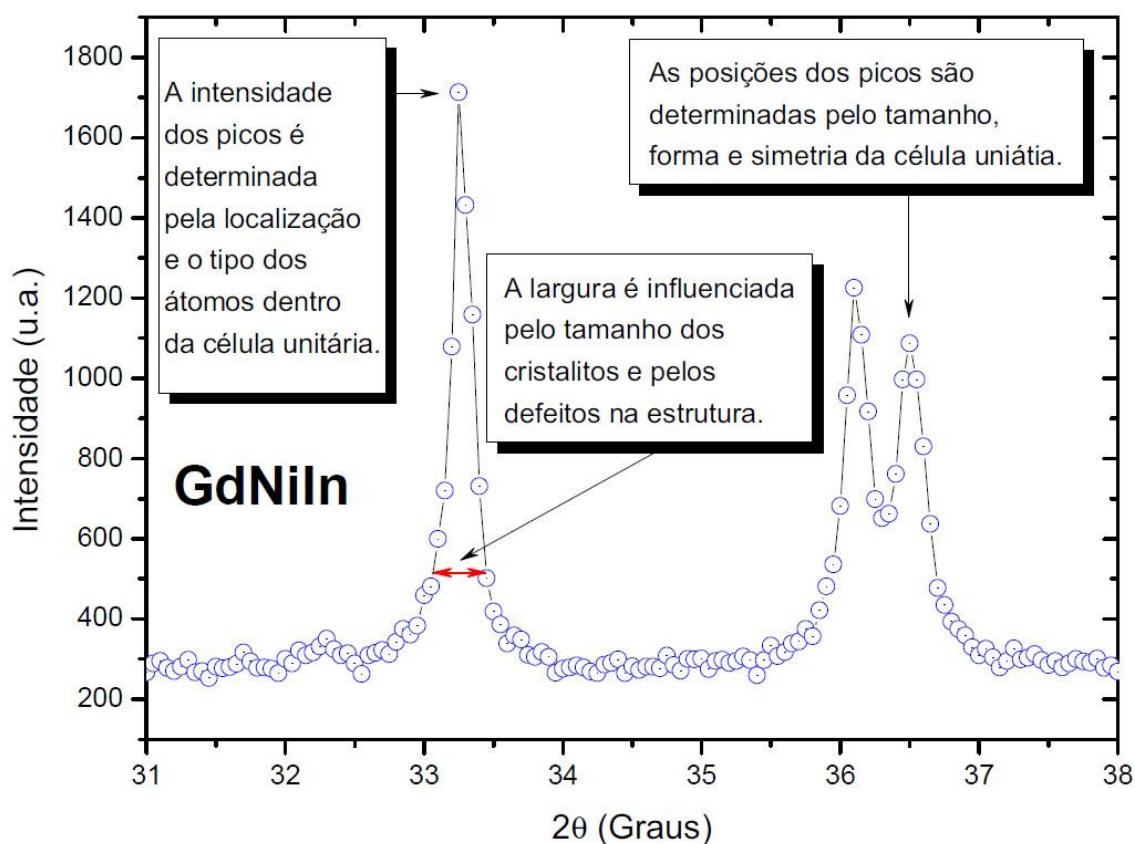
**Figura 18:** Lei de Dulong-Petit - o calor específico molar a volume constante nos sólidos é igual a  $3R$  independentemente da substância (Figura reproduzida da referência 26).

Foram feitas medidas de calor específico, num sistema PPMS, da amostra intermetálica, em colaboração com o Prof. Dr. R. de Almeida, no Instituto de Física Gleb Wataghin na UNICAMP. A faixa de temperatura usada foi de 5 a 300K.

## 4 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DAS AMOSTRAS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X

### 4.1 Breve descrição do método de Rietveld

Através da análise do difratograma de raios X podem-se determinar os parâmetros estruturais dos compostos, fornecendo informação da localização, forma e simetria dos sítios ocupados pelos átomos dentro da célula unitária. Na Figura 19 são mostradas as informações que podem ser obtidas de um difratograma de raios X.



**Figura 19:** Descrição das informações obtidas de um difratograma de raios X.

Para o presente trabalho utilizamos medidas de raios X na faixa de  $10 - 90^\circ$ ,  $\Delta 2\theta = 0.05^\circ$  e com um tempo de 24 segundos por ponto (velocidade =  $2^\circ/\text{minuto}$ ). O refinamento usando o método de Rietveld foi feito considerando a função 5 (Pseudo-Voigt) do programa DBWS dada por:

$$\eta L + (1 - \eta)G \quad (4.1)$$

A função Pseudo – Voigt determina a forma dos picos de difração e é formada por uma combinação linear de uma função Gaussiana e uma função Lorentziana. Se  $\eta = 0$  o parâmetro descreve a forma dos picos de difração de uma Gaussiana, se  $\eta = 1$  descreve a forma dos picos de difração de uma Lorentziana. Se o valor está entre 0 e 1 é uma combinação de ambos [27], onde:

$$\eta = NA + NB.2\theta \quad (4.2)$$

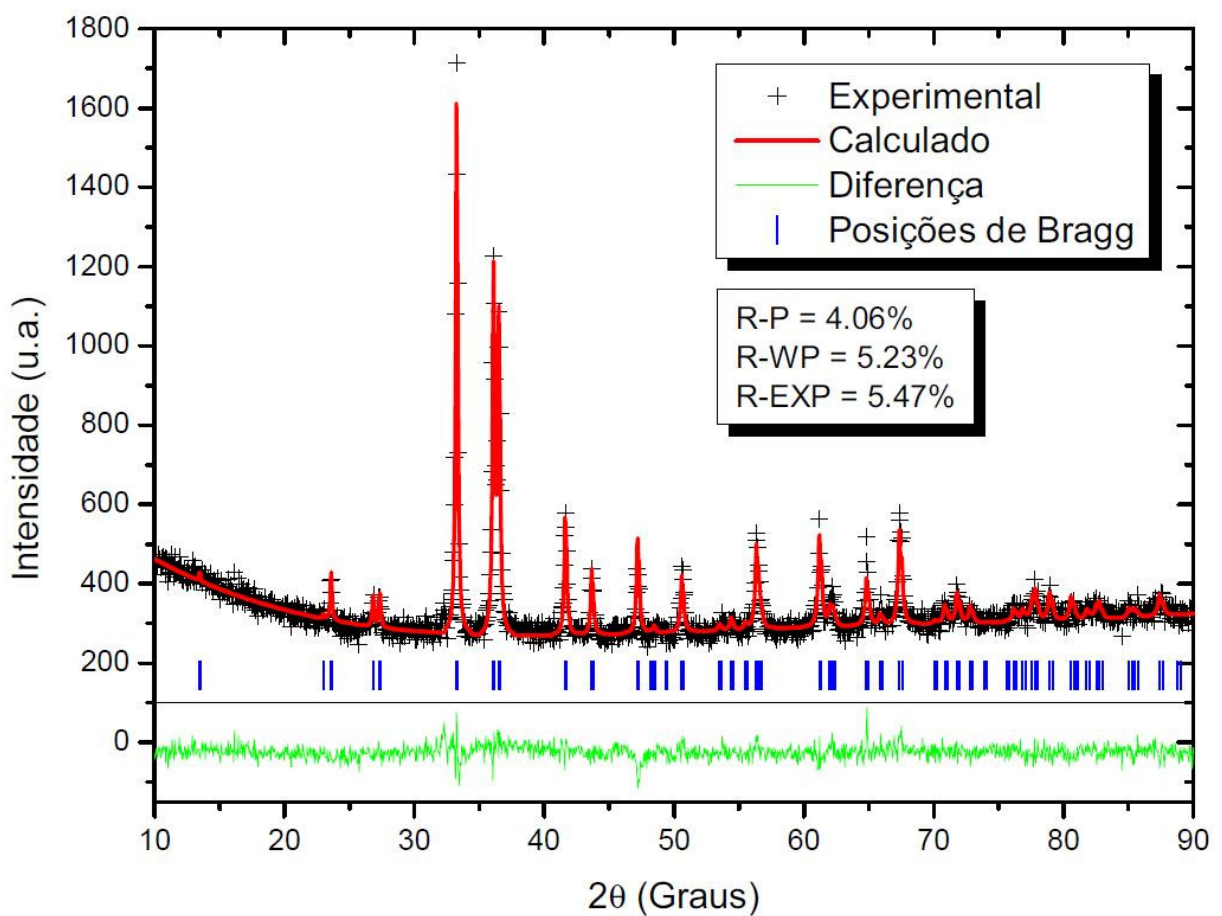
sendo  $NA$  e  $NB$  variáveis refináveis.

Outros parâmetros que podem ser obtidos do refinamento são os parâmetros de rede, posições atômicas, parâmetros térmicos, etc.

## 4.2 Resultados das medidas de difração de raios X

### 4.2.1 Composto GdNiIn

O padrão de difração da amostra GdNiIn é mostrado na Figura 20. Uma análise preliminar indica que os picos de difração correspondem à estrutura hexagonal de grupo espacial  $P\bar{6}2m$ . O refinamento dos dados experimentais pelo método de Rietveld confirma a presença de fase cristalina única na amostra, ou seja, não se observam picos adicionais no difratograma.



**Figura 20:** Difratograma de raios X do composto GdNiIn. Os pontos experimentais são representados pelas cruzes e a curva calculada pela linha contínua em vermelho. A diferença entre ambas as curvas é mostrada em verde na parte inferior do gráfico. As marcas verticais representam as posições dos picos de Bragg da estrutura hexagonal correspondente.

Na Tabela 4, 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. O parâmetro térmico  $B$  foi

obtido da referência 13, onde  $B = 8\pi^2 U_{eq}$  e, no ajuste, tal parâmetro foi mantido fixo. Ao compararmos a Tabela 4 com a Tabela 2 podemos afirmar que nossos resultados são satisfatórios e estão em bom acordo com os resultados reportados na literatura.

**Tabela 4:** Posições atômicas obtidas do ajustamento do difratograma da amostra GdNiIn. Os parâmetros de rede também são mostrados. Os parâmetros térmicos B foram retirados da referência 13 e mantidos fixos.

Átomo	Sítio	$x$	$y$	$z$	$B(\text{Å}^2)$
Gd	3g	$(0.5898 \pm 0.0008)$	0	1/2	0.8290
Ni (1)	1b	0	0	1/2	0.7970
Ni (2)	2c	1/3	2/3	0	0.8680
In	3f	$(0.2548 \pm 0.0010)$	0	0	0.8050

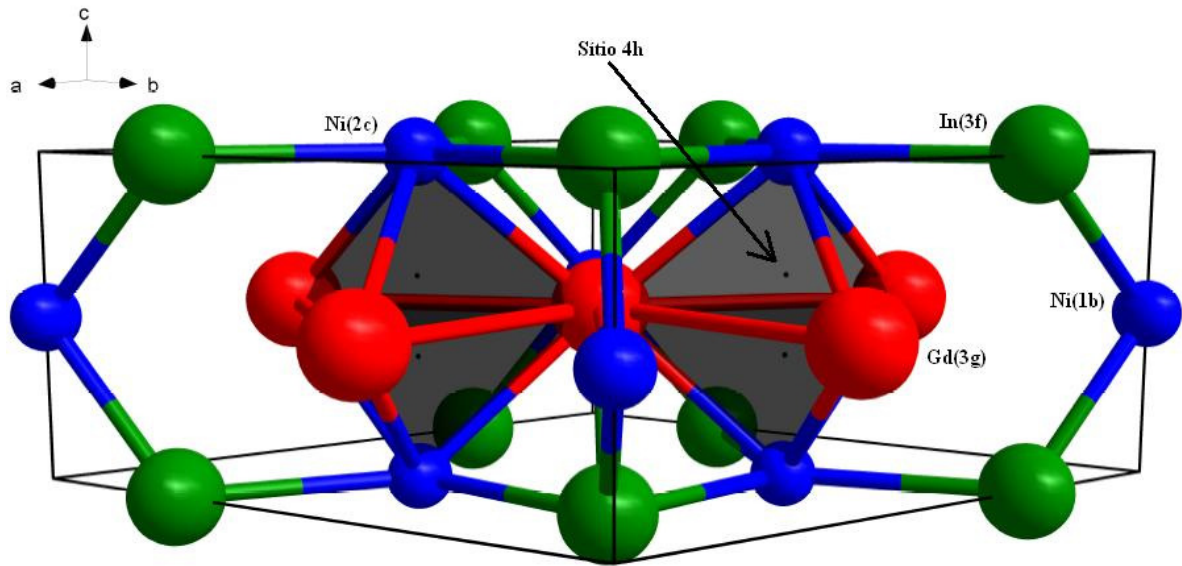
Estrutura tipo  $ZrNiAl$ , grupo espacial  $P\bar{6}2m$ , parâmetros de rede  $a = b = (7.4771 \pm 0.0001) \text{Å}$  e  $c = (3.8341 \pm 0.0001) \text{Å}$ , volume da célula unitária  $v = (185.636 \pm 0.007) \text{Å}^3$  e densidade  $d = 8.872 \text{g/cm}^3$ .

Com os dados cristalográficos obtidos da análise do difratograma de raios X iremos calcular o raio aproximado dos interstícios 4h, 2d e 3g; os quais, segundo a literatura consultada, apresentam a maior probabilidade de serem ocupados pelos átomos de hidrogênio na amostra hidrogenada.

#### 4.2.1.1 Sítio 4h

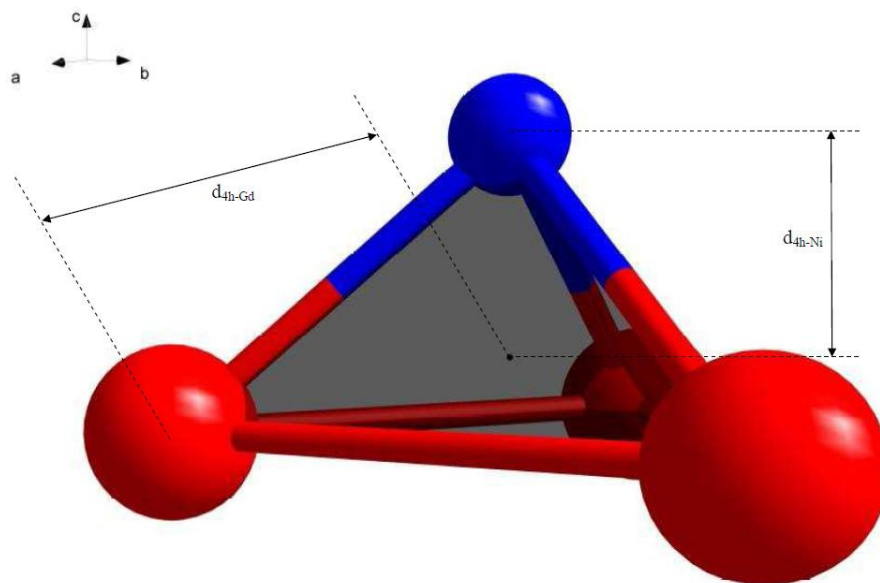
A Figura 21 mostra o sítio 4h na célula unitária do GdNiIn. Este sítio é formado por três átomos de gadolínio (sítio de simetria 3g) e um átomo de níquel (sítio de simetria 2c).

Na Figura 22, é mostrado o tetraedro do sítio 4h. Como o que interessa é saber as distâncias do centro do tetraedro (sítio intersticial de simetria 4h) aos vértices, com a ajuda do programa comercial Diamond, versão 3.2, foram determinadas as seguintes distâncias: distância do centro de um átomo de gadolínio ao centro de outro  $d_{Gd-Gd} = 3.9153 \text{Å}$  e a distância do centro do átomo de gadolínio ao centro do átomo de níquel  $d_{Gd-Ni} = 2.9639 \text{Å}$ .



**Figura 21:** Célula unitária da estrutura hexagonal do GdNiIn. O sítio 4h é representado pelo tetraedro irregular.

As distâncias do centro do tetraedro aos vértices foram de:  $d_{4h-Gd} = 2.3556 \text{ \AA}$  (distância do centro do tetraedro ao centro do átomo de gadolínio),  $d_{4h-Ni} = 1.2545 \text{ \AA}$  (distância do centro do tetraedro ao centro do átomo de níquel) e  $d_{4h-4h} = 1.3251 \text{ \AA}$  (distância do centro de um tetraedro ao centro de outro).



**Figura 22:** Representação do sítio 4h para o composto GdNiIn. Em vermelho temos o átomo de Gd (3g), em azul o átomo de Ni (2c) e o ponto preto o centro do tetraedro.

Assumindo o modelo de esferas rígidas como sendo válido, o raio cristalográfico do gadolínio será a distância do centro de um átomo de gadolínio ao centro de outro ( $d_{\text{Gd-Gd}}$ ) dividida por dois, e o raio cristalográfico do níquel será a distância do centro do átomo de gadolínio ao centro do átomo de níquel ( $d_{\text{Gd-Ni}}$ ) menos o raio do gadolínio. Desta forma teremos, respectivamente, os seguintes raios cristalográficos:  $R_{\text{Gd}} = 1.95765 \text{ \AA}$  e  $R_{\text{Ni}} = 1.00625 \text{ \AA}$ . Considerando as distâncias obtidas anteriormente e os valores dos raios cristalográficos dos átomos, podemos estimar o raio do sítio tetraédrico,

$$R' = d_{4\text{h-Gd}} - R_{\text{Gd}} = 0.3979 \text{ \AA}$$

$$R'' = d_{4\text{h-Ni}} - R_{\text{Ni}} = 0.2482 \text{ \AA}$$

Onde  $R'$  é o raio do sítio intersticial calculado a partir de dados relativos ao átomo de gadolínio e  $R''$  é o raio do sítio intersticial calculado a partir de dados relativos ao átomo de níquel. Vemos que o raio desse sítio é maior na direção do átomo de Ni do que na direção do átomo de Gd, o que sugere que o centro do interstício se encontra ligeiramente acima do valor reportado na literatura. Uma estimativa razoável pode ser obtida calculando o raio médio do interstício, que é dado por:

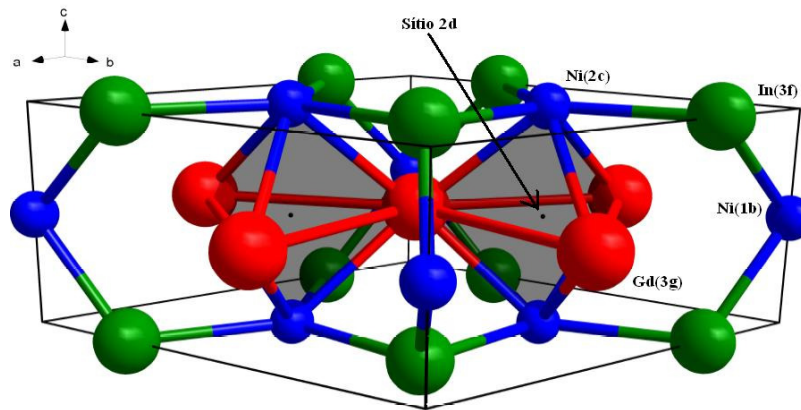
$$R_{4\text{h}} = \frac{R' + R''}{2} = 0.3231 \text{ \AA}$$

Onde  $R_{4\text{h}}$  é o raio médio do interstício tetrahedral 4h. O sítio 4h possui as seguintes posições atômicas:  $x = 1/3$ ,  $y = 2/3$  e  $z = z$  (parâmetro ajustável). Na literatura nós não encontramos nenhum valor de  $z$  para este sítio referente ao composto intermetálico GdNiIn. Logo, utilizamos para a posição  $z$  do sítio 4h o valor de  $z = 0.6728$  (obtido de P. Vajeeston *et al*

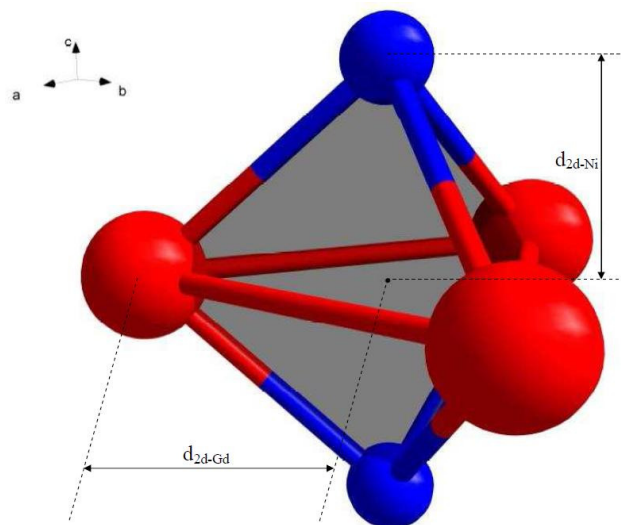
[22]) correspondente ao composto LaNiIn que pertence a mesma família e obviamente ao mesmo grupo espacial.

#### 4.2.1.2 Sítio 2d

A Figura 23 mostra a localização dos sítios intersticiais 2d na célula unitária do GdNiIn.



**Figura 23:** Representação da célula unitária do GdNiIn. O sítio 2d é representado pelo poliedro.



**Figura 24:** Representação do sítio 2d para o composto GdNiIn. Em vermelho o átomo de Gd (3g), em azul o átomo de Ni (2c) e o ponto preto o centro do sítio (trigonal-bipiramidal) 2d.



De modo análogo ao da seção anterior e de acordo com os dados da Figura 24, temos:  $d_{\text{Gd-Gd}} = 3.9153 \text{ \AA}$ ,  $d_{\text{Gd-Ni}} = 2.9639 \text{ \AA}$ ,  $d_{\text{Ni-Ni}} = 3.8341 \text{ \AA}$ ,  $d_{2\text{d-Gd}} = 2.2604 \text{ \AA}$ ,  $d_{2\text{d-Ni}} = 1.9171 \text{ \AA}$  e  $d_{2\text{d-2d}} = 3.8342 \text{ \AA}$ . Assim temos:  $R_{\text{Gd}} = 1.95765 \text{ \AA}$  e  $R_{\text{Ni}} = 1.00625 \text{ \AA}$ . Como o sítio 2d se encontra no centro do interstício trigonal-bipiramidal podemos considerar que o átomo de Ni por estar mais afastado deste centro não tocaria a esfera rígida que representa o átomo de hidrogênio, logo, podemos desconsiderar a contribuição do átomo de Ni no cálculo do raio do interstício trigonal-bipiramidal 2d. Deste modo:

$$R_{2\text{d}} = d_{2\text{d-Gd}} - R_{\text{Gd}} = 0.30275 \text{ \AA}$$

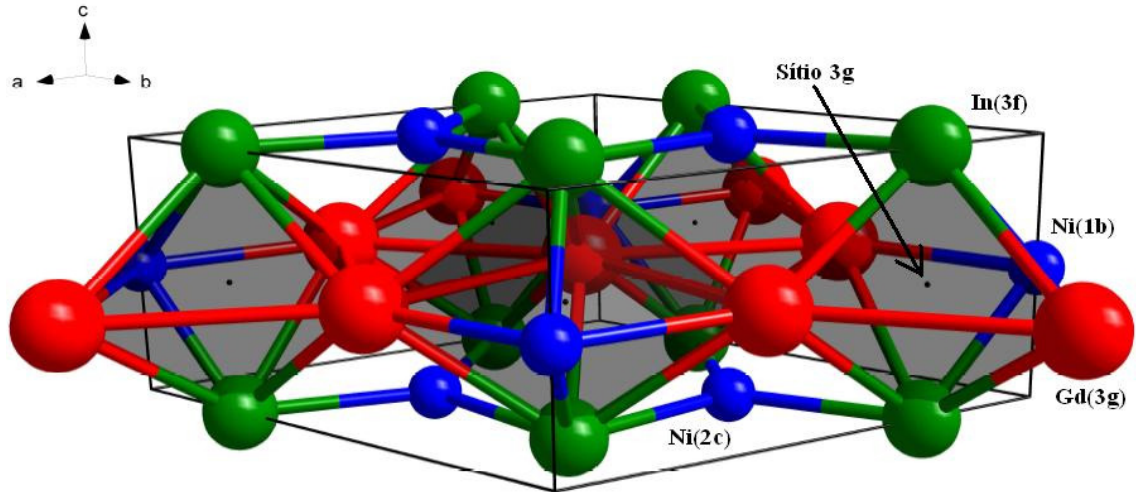
Aqui  $R_{2\text{d}}$  é o raio cristalográfico do sítio 2d que possui as seguintes posições atômicas:  $x = 2/3$ ,  $y = 1/3$  e  $z = 1/2$ .

#### 4.2.1.3 Sítio 3g

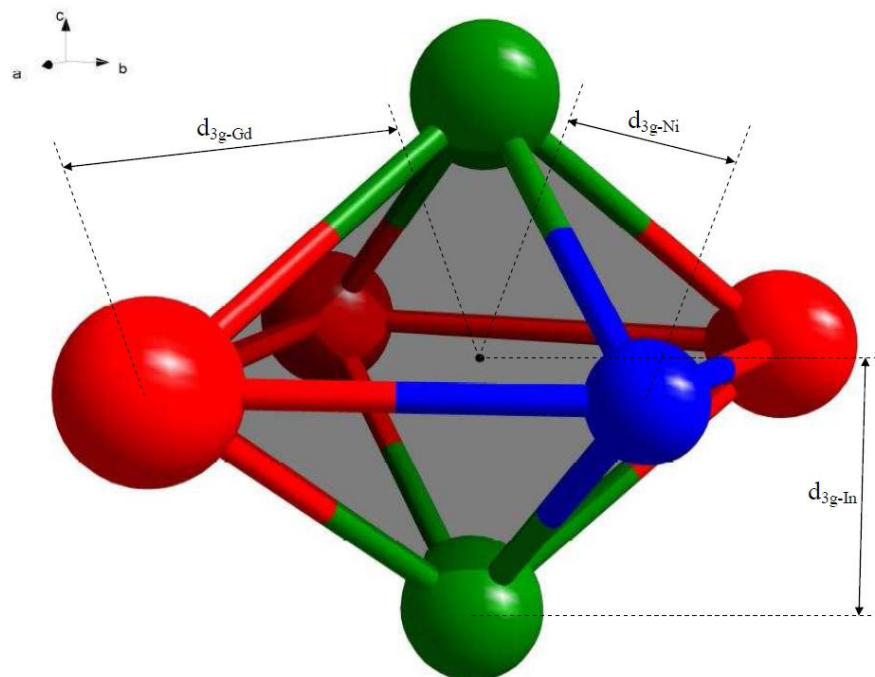
A Figura 25 mostra os sítios 3g representados na célula unitária do GdNiIn.

De acordo com a apresentação da Figura 26 e valores das distâncias interatômicas calculadas, temos:  $d_{\text{Gd-Gd}} = 3.9153 \text{ \AA}$ ,  $d_{\text{Gd-Ni}} = 3.0671 \text{ \AA}$ ,  $d_{\text{Ni-In}} = 2.7027 \text{ \AA}$ ,  $d_{\text{Gd-In}} = 3.2492 \text{ \AA}$ ,  $d_{3\text{g-Gd}} = 2.6956 \text{ \AA}$ ,  $d_{3\text{g-Ni}} = 1.6397 \text{ \AA}$ ,  $d_{3\text{g-In}} = 1.9353 \text{ \AA}$  e  $d_{3\text{g-3g}} = 3.8706 \text{ \AA}$ . Para este sítio o raio cristalográfico do gadolínio será a distância do centro de um átomo de gadolínio ao centro de outro ( $d_{\text{Gd-Gd}}$ ) dividida por dois, o raio cristalográfico do níquel será a distância do centro do átomo de gadolínio ao centro do átomo de níquel ( $d_{\text{Gd-Ni}}$ ) menos o raio do gadolínio e o raio cristalográfico do índio será a distância do centro do átomo de gadolínio ao centro do

átomo de índio ( $d_{\text{Gd-In}}$ ) menos o raio do gadolínio, assim, temos, respectivamente:  $R_{\text{Gd}} = 1.95765 \text{ \AA}$ ,  $R_{\text{In}} = 1.29155 \text{ \AA}$  e  $R_{\text{Ni}} = 1.10945 \text{ \AA}$ .



**Figura 25:** Representação da célula unitária do GdNiIn. O sítio 3g é representado pelos poliedros. Os pontos pretos representam os centros dos poliedros.



**Figura 26:** Representação do sítio 3g para o composto GdNiIn. Em vermelho o átomo de Gd (3g), em azul o átomo de Ni (1b), em verde o átomo de In (3f) e o ponto preto é o centro do poliedro.

O raio do interstício ao longo da direção dos átomos que o formam é dado por:

$$R' = d_{3g-Gd} - R_{Gd} = 0.7379 \text{ \AA}$$

$$R'' = d_{3g-Ni} - R_{Ni} = 0.5302 \text{ \AA}$$

$$R''' = d_{3g-In} - R_{In} = 0.6437 \text{ \AA}$$

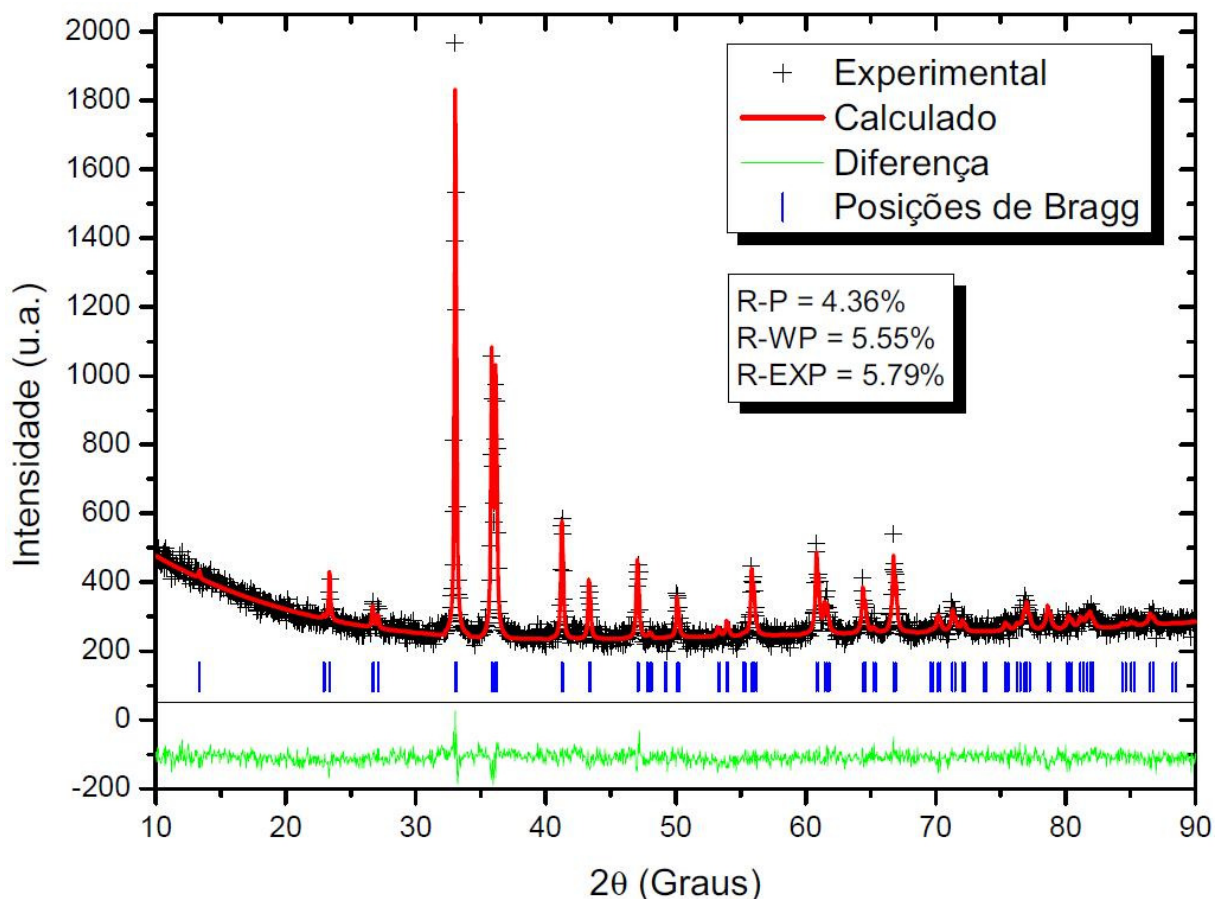
Onde  $R'$  é o raio do sítio intersticial calculado a partir de dados relativos ao átomo de gadolínio,  $R''$  é o raio do sítio intersticial calculado a partir de dados relativos ao átomo de níquel e  $R'''$  é o raio do sítio intersticial calculado a partir de dados relativos ao átomo de índio. Uma estimativa razoável do tamanho do interstício é o valor médio que é dado por:

$$R_{3g} = \frac{R' + R'' + R'''}{3} = 0.6373 \text{ \AA}$$

Onde  $R_{3g}$  é o raio cristalográfico médio do interstício octahedral distorcido 3g. O sítio 3g possui as seguintes posições atômicas:  $x = x$  (parâmetro ajustável),  $y = 0$  e  $z = 1/2$ . Na literatura nós não encontramos nenhum valor de  $x$  para este sítio referente ao composto GdNiIn. Logo, também utilizamos para a posição  $x$  do sítio intersticial 3g o valor de  $x = 0.2193$  (obtido de P. Vajeeston *et al* [22]) correspondente ao composto LaNiIn que pertence a mesma família e ao mesmo grupo espacial.

#### 4.2.2 Composto GdNiInH<sub>0.5</sub>

O padrão de difração da amostra hidrogenada indica a preservação da estrutura cristalina e a formação de fase hidrogenada cristalina única. A estrutura corresponde também à fase hexagonal com grupo espacial  $P\bar{6}2m$  similar à esperada para GdNiIn. Na Figura 27, é mostrado o difratograma e seu refinamento.



**Figura 27:** Difratograma de raios X do composto GdNiInH<sub>0.5</sub>.

A Tabela 5 fornece alguns parâmetros para a amostra de GdNiInH<sub>0.5</sub> obtidos da análise e refinamento 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. O parâmetro térmico  $B$  foi obtido da referência 13 e, no ajuste, tal parâmetro foi mantido fixo. A primeira vista a Tabela 5 é exatamente igual a Tabela 4, no entanto, possuem valores ligeiramente diferentes que serão comparados e discutidos mais adiante.

**Tabela 5:** Posições atômicas obtidas do refinamento de Rietveld da estrutura cristalina de GdNiInH<sub>0.5</sub>.

Átomo	Sítio	$x$	$y$	$z$	B(Å <sup>2</sup> )
Gd	3g	(0.6010 ± 0.0008)	0	1/2	0.8290
Ni (1)	1b	0	0	1/2	0.7970
Ni (2)	2c	1/3	2/3	0	0.8680
In	3f	(0.2560 ± 0.0010)	0	0	0.8050

Estrutura tipo ZrNiAl, grupo espacial  $P\bar{6}2m$ , parâmetros de rede  $a = b = (7.5422 \pm 0.0004) \text{ \AA}$  e  $c = (3.8443 \pm 0.0002) \text{ \AA}$ , volume da célula unitária  $v = (189.385 \pm 0.017) \text{ \AA}^3$ , densidade  $d = 8.697 \text{ g/cm}^3$ .

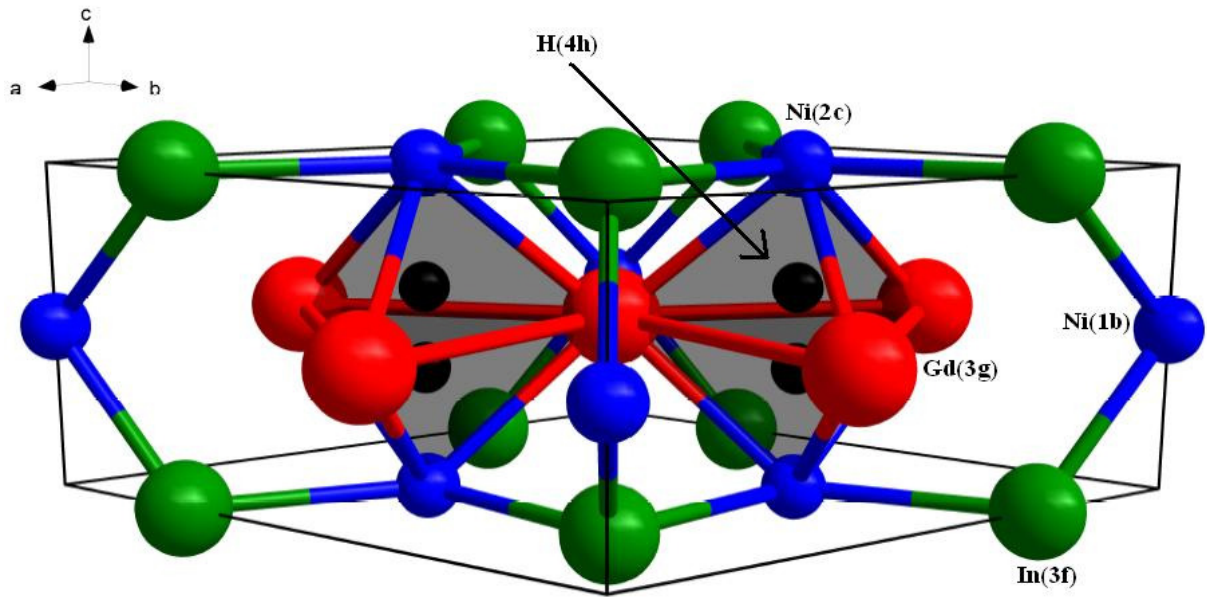
A seguir calcularemos o raio cristalográfico médio dos mais prováveis interstícios ocupados pelo hidrogênio.

#### 4.2.2.1 Sítio 4h

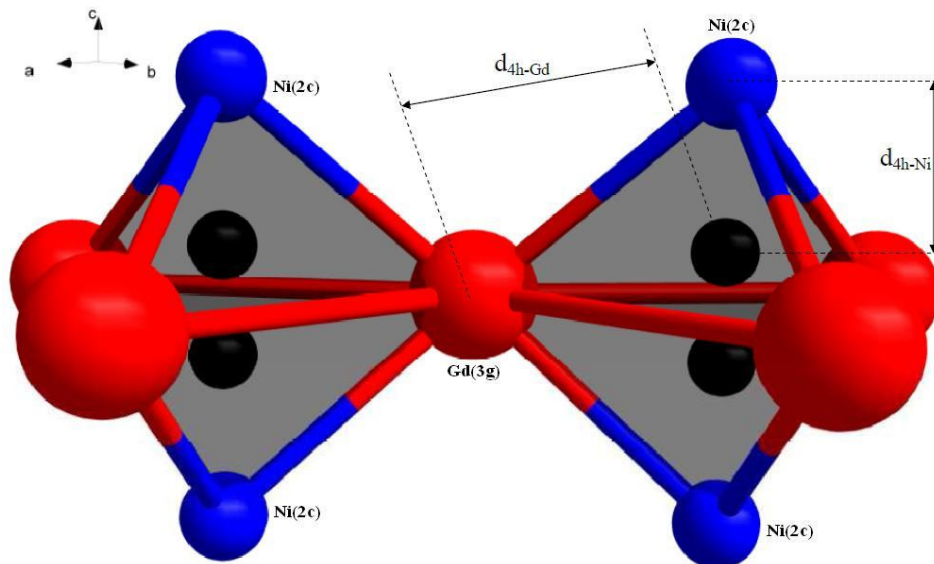
Anteriormente mostramos os raios médios dos interstícios sem a presença do hidrogênio no composto GdNiIn. Agora faremos os mesmos cálculos para a amostra hidrogenada.

A Figura 28 mostra os sítios 4h na célula unitária do GdNiInH<sub>0.5</sub>.

Na Figura 29, se representam os tetraedros do sítio 4h. Novamente fazendo uso do programa Diamond, obtivemos as distâncias do centro de um átomo a outro. Para o sítio 4h do hidreto GdNiInH<sub>0.5</sub> temos as seguintes distâncias:  $d_{\text{Gd-Gd}} = 3.9953 \text{ \AA}$ ,  $d_{\text{Gd-Ni}} = 3.0026 \text{ \AA}$ ,  $d_{4\text{h-Gd}} = 2.4005 \text{ \AA}$ ,  $d_{4\text{h-Ni}} = 1.2579 \text{ \AA}$  e  $d_{4\text{h-4h}} = 1.3286 \text{ \AA}$ . Assumindo que os tamanhos dos átomos se mantiveram após a hidrogenação, ou seja, que os raios cristalográficos do gadolínio e do níquel sejam respectivamente:  $R_{\text{Gd}} = 1.95765 \text{ \AA}$  e  $R_{\text{Ni}} = 1.00625 \text{ \AA}$ , o raio do interstício ao longo da direção dos átomos que formam o sítio 4h será dado por:  $R' = 0.4428 \text{ \AA}$  e  $R'' = 0.2516 \text{ \AA}$ .



**Figura 28:** Representação da célula unitária do hidreto  $\text{GdNiInH}_{0.5}$ . O sítio 4h é representado pelos tetraedros. A bola preta representa o átomo de H.



**Figura 29:** Representação do sítio 4h para o hidreto  $\text{GdNiInH}_{0.5}$ . A bola preta representa o átomo de H.

O valor médio do raio cristalográfico deste sítio será:

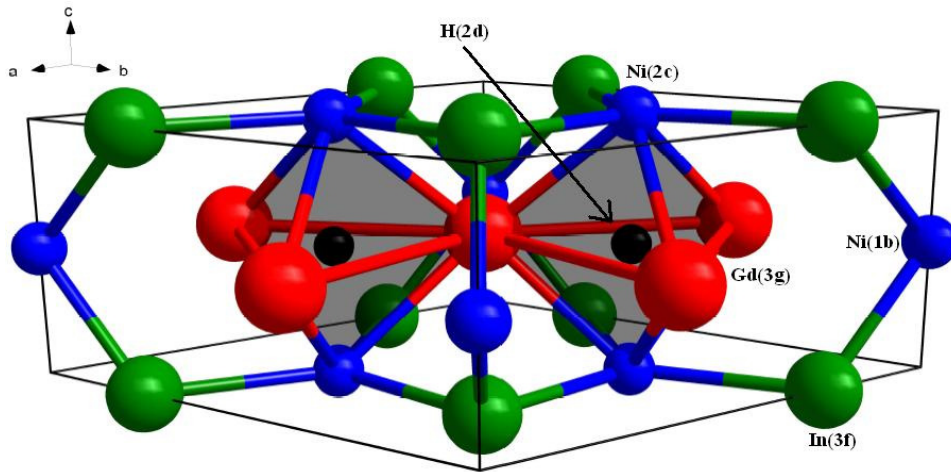
$$R_{4h} = 0.3472 \text{ \AA}$$

Onde também se usou para sítio 4h o valor de  $z = 0.6728$  obtido de P. Vajeeston *et al* [22]. É importante mencionar que para determinar com precisão este valor é necessário realizar medidas de difração de nêutrons, uma vez que a difração de raios X não “enxerga” os átomos de hidrogênio sendo assim impossível refinar o valor de  $z$ .

#### 4.2.2.2 Sítio 2d

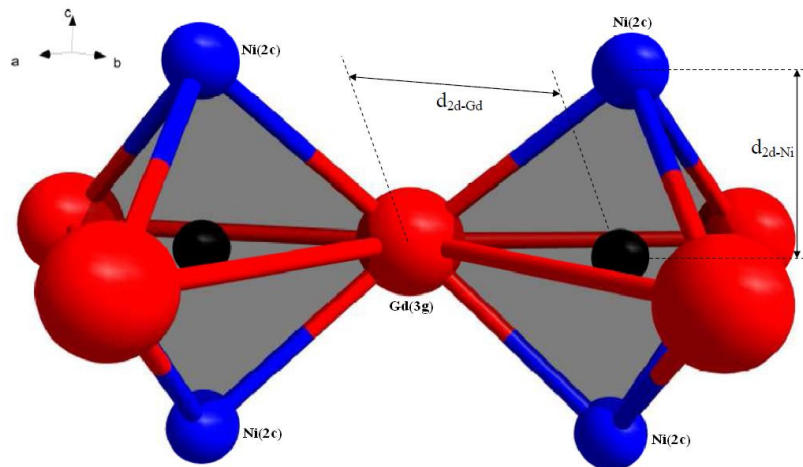
A Figura 30 mostra o sítio 2d representado na célula unitária do hidreto  $\text{GdNiInH}_{0.5}$ .

De acordo com a Figura 31 e as distâncias calculadas, temos:  $d_{\text{Gd-Gd}} = 3.9953 \text{ \AA}$ ,  $d_{\text{Gd-Ni}} = 3.0025 \text{ \AA}$ ,  $d_{\text{Ni-Ni}} = 3.8443 \text{ \AA}$ ,  $d_{2d-\text{Gd}} = 2.3066 \text{ \AA}$ ,  $d_{2d-\text{Ni}} = 1.92215 \text{ \AA}$  e  $d_{2d-2d} = 3.8443 \text{ \AA}$ . Procedendo da mesma forma que para o caso do sítio 4h, temos que os raios cristalográficos para o gadolínio e para o níquel são respectivamente:  $R_{\text{Gd}} = 1.95765 \text{ \AA}$  e  $R_{\text{Ni}} = 1.00625 \text{ \AA}$ . Como o sítio 2d se encontra no centro do interstício trigonal-bipiramidal podemos considerar que o átomo de Ni está mais afastado deste centro e não tocaria a esfera rígida que representa o átomo de hidrogênio, logo, podemos desconsiderar a contribuição do átomo de Ni no cálculo do raio do interstício trigonal-bipiramidal 2d.



**Figura 30:** Representação da célula unitária do hidreto  $\text{GdNiInH}_{0.5}$ . O sítio 2d está representado pelos poliedros. A bola preta representa o átomo de H.

Deste modo:  $R' = 0.3489 \text{ \AA}$ , e assim,  $R_{2d} = 0.3489 \text{ \AA}$ .



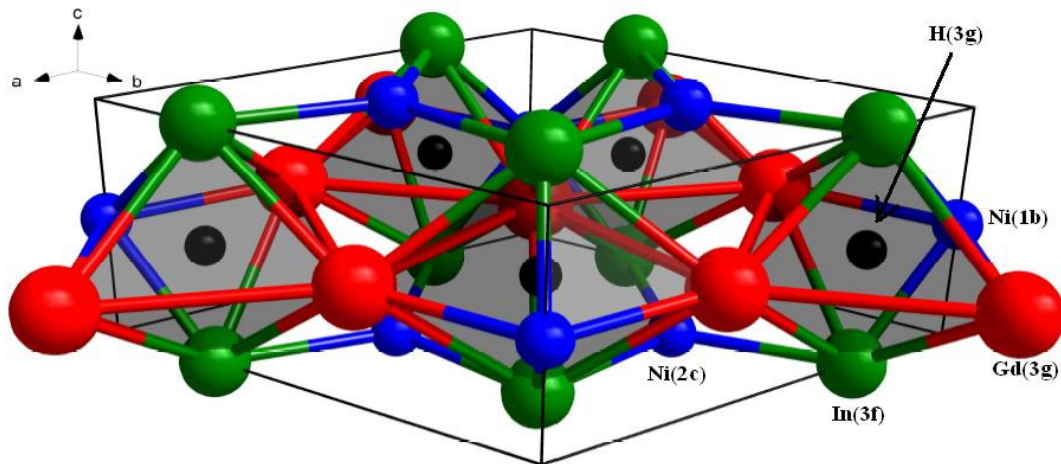
**Figura 31:** Representação do sítio 2d para o hidreto  $\text{GdNiInH}_{0.5}$ . A bola preta representa o átomo de H.

$R_{2d}$  é o raio do sítio 2d que possui as seguintes posições atômicas:  $x = 2/3$ ,  $y = 1/3$  e  $z = 1/2$ .

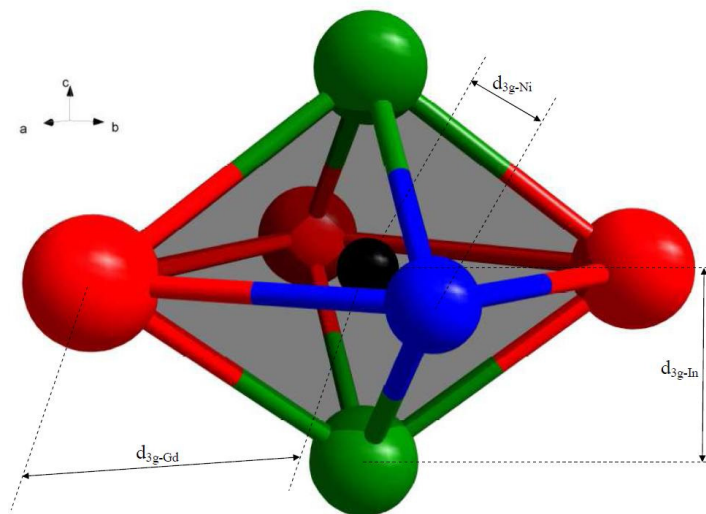
#### 4.2.2.3 Sítio 3g



A Figura 32 mostra o sítio 3g representado na célula unitária do  $\text{GdNiInH}_{0.5}$ .



**Figura 32:** Representação da célula unitária do hidreto  $\text{GdNiInH}_{0.5}$ . O sítio 3g está representado pelos poliedros. A bola preta representa o átomo de H.



**Figura 33:** Representação do sítio 3g para o hidreto  $\text{GdNiInH}_{0.5}$ . Em vermelho o átomo de Gd (3g), em azul o átomo de Ni (1b), em verde o átomo de In (3f) e em preto o átomo de H(3g).

Usando as distâncias interatômicas obtidas e os dados da Figura 33, temos:  $d_{\text{Gd-Gd}} = 3.9953 \text{ \AA}$ ,  $d_{\text{Gd-Ni}} = 3.0093 \text{ \AA}$ ,  $d_{\text{Ni-In}} = 2.7245 \text{ \AA}$ ,  $d_{\text{Gd-In}} = 3.2558 \text{ \AA}$ ,  $d_{3g\text{-Gd}} = 2.6999 \text{ \AA}$ ,  $d_{3g\text{-Ni}} = 1.6540 \text{ \AA}$ ,  $d_{3g\text{-In}} = 1.9220 \text{ \AA}$  e  $d_{3g\text{-}3g} = 3.8840 \text{ \AA}$ . Como anteriormente feito para os outros interstícios, vamos assumir que os tamanhos dos átomos não mudam após a absorção de hidrogênio, assim, temos os respectivos raios cristalográficos:  $R_{\text{Gd}} = 1.95765 \text{ \AA}$ ,  $R_{\text{In}} = 1.29155 \text{ \AA}$  e  $R_{\text{Ni}} =$

1.10945 Å. O raio estimado do interstício ao longo das direções do átomo de Gd, Ni e In será dado por:  $R' = 0.7422$  Å,  $R'' = 0.5445$  Å e  $R''' = 0.6304$  Å, respectivamente. O valor representativo do raio do sítio é dado pelo valor médio:

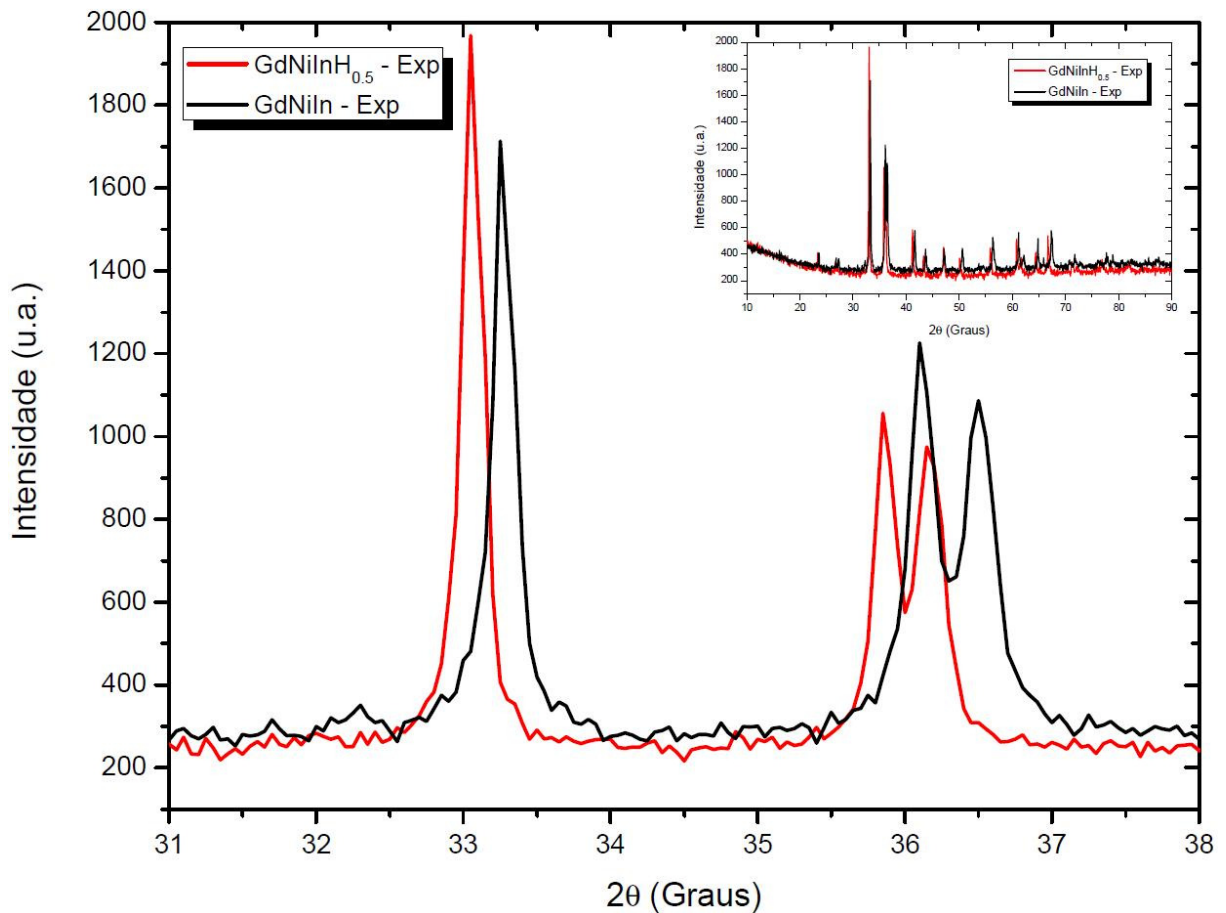
$$R_{3g} = \frac{R' + R'' + R'''}{3} = 0.6390 \text{ Å}$$

Onde,  $R_{3g}$  é o raio do sítio 3g para o qual também se usou o valor para a posição atômica  $x$  de  $x = 0.2193$  obtido de P. Vajeeston *et al* [22].

### 4.3 Comparação entre os resultados

O hidrogênio ao penetrar e se alojar na estrutura cristalina do intermetálico provoca a expansão da célula unitária, o que explica o aumento dos parâmetros de rede e deslocamento dos picos de difração. Este efeito pode ser observado claramente na Figura 34, onde o deslocamento dos picos é mostrado.

Observando os resultados das duas seções anteriores fica evidente que o hidrogênio provoca algumas mudanças na estrutura do composto, tais como apontadas na Tabela 6 abaixo. Nota-se um aumento, após a hidrogenação, nos valores ajustáveis das posições atômicas dos átomos de gadolínio e de índio, este aumento se deve ao afastamento destes átomos causados pela inserção de hidrogênio na estrutura [28], se observa também um aumento nos parâmetros de rede e volume da célula unitária. A porcentagem de variação do volume, com relação ao valor sem hidrogênio, é de  $\Delta V/V = 2.02\%$ . Nota-se ainda que o valor da densidade “sofre” uma diminuição depois que o hidrogênio é inserido no composto.



**Figura 34:** Deslocamento dos picos de difração devido à inserção de hidrogênio no composto. A linha preta corresponde ao composto GdNiIn e a linha vermelha a seu hidreto.

Essa diminuição da densidade cristalográfica é esperada uma vez que ao entrar átomos muito mais leves que os átomos formadores da matriz intermetálica, produzem uma expansão da rede cristalina e diminui a massa do composto.

A Tabela 7 faz uma comparação entre os dados obtidos dos cálculos dos raios dos interstícios para o intermetálico e seu hidreto. Como pode observar-se na tabela, existe uma expansão do raio dos interstícios. A distância entre H-H para o sítio 4h é pequena e viola o critério de Switendick ou regra 2.0 Å, no entanto, este valor é aceitável já que reportes da literatura indicam que nestes compostos essa regra é violada e que essa separação pode ser reduzida para até 1.5-1.6 Å [28].

**Tabela 6:** Comparação entre os dados experimentais das estruturas GdNiIn e GdNiInH<sub>0,5</sub>, respectivamente. Dados obtidos da caracterização por difração de raios X.

	GdNiIn				GdNiInH <sub>0,5</sub>			
Átomo	Gd	Ni (1)	Ni (2)	In	Gd	Ni (1)	Ni (2)	In
Sítio	3g	1b	2c	3f	3g	1b	2c	3f
<i>x</i>	0.5898	0	1/3	0.2548	0.6010	0	1/3	0.2560
<i>y</i>	0	0	2/3	0	0	0	2/3	0
<i>z</i>	1/2	1/2	0	0	1/2	1/2	0	0
B(Å <sup>2</sup> )	0.8290	0.7970	0.8680	0.8050	0.8290	0.7970	0.8680	0.8050
a = b (Å)	7.4771				7.5422			
c (Å)	3.8341				3.8443			
d (g/cm <sup>3</sup> )	8.872				8.697			
v (Å <sup>3</sup> )	185.636				189.385			

Estruturas tipo ZrNiAl, grupo espacial  $P\bar{6}2m$ .

Valores da separação H-H para o sítio 4h reportados para compostos RNiInH<sub>x</sub> são maiores do que os determinados neste trabalho. Este resultado pode ser devido a nós assumirmos as posições do sítio 4h, ao longo do eixo c, fixo. Isto por que não foi possível achar na literatura, valores reportados para o composto GdNiIn. Uma ligeira variação no valor do *z* provocaria um aumento da distância entre H-H para estes sítios a valores coerentes com os reportes da literatura.

**Tabela 7:** Comparação entre os raios médios dos interstícios do composto com os de seu hidreto e as respectivas distâncias entre os sítios preferenciais para o átomo de H.

	GdNiIn		GdNiInH <sub>0,5</sub>	
Sítios	D (Å)	Sítio-Sítio (Å)	D (Å)	Sítio-Sítio (Å)
4h	0.3231	1.3251	0.3472	1.3286
2d	0.3027	3.8342	0.3489	3.8443
3g	0.6373	3.8706	0.6390	3.8840

Por outro lado, uma ocupação parcial do sitio 4h excluiria a ação de repulsão eletrostática, já que teríamos unicamente um tetraedro 4d ocupado e o outro desocupado. Isto pode produzir valores de *z* menores do esperado para o hidreto com maior quantidade de hidrogênio absorvido. Um menor valor de *z* implica em uma menor distância de separação H-

H. Apesar do sítio 3g satisfazer os critérios que limitam a ocupação do H, poucos reportes na literatura indicam a ocupação deste sítio e mencionam que o sítio preferencialmente ocupado é o 4h [29].

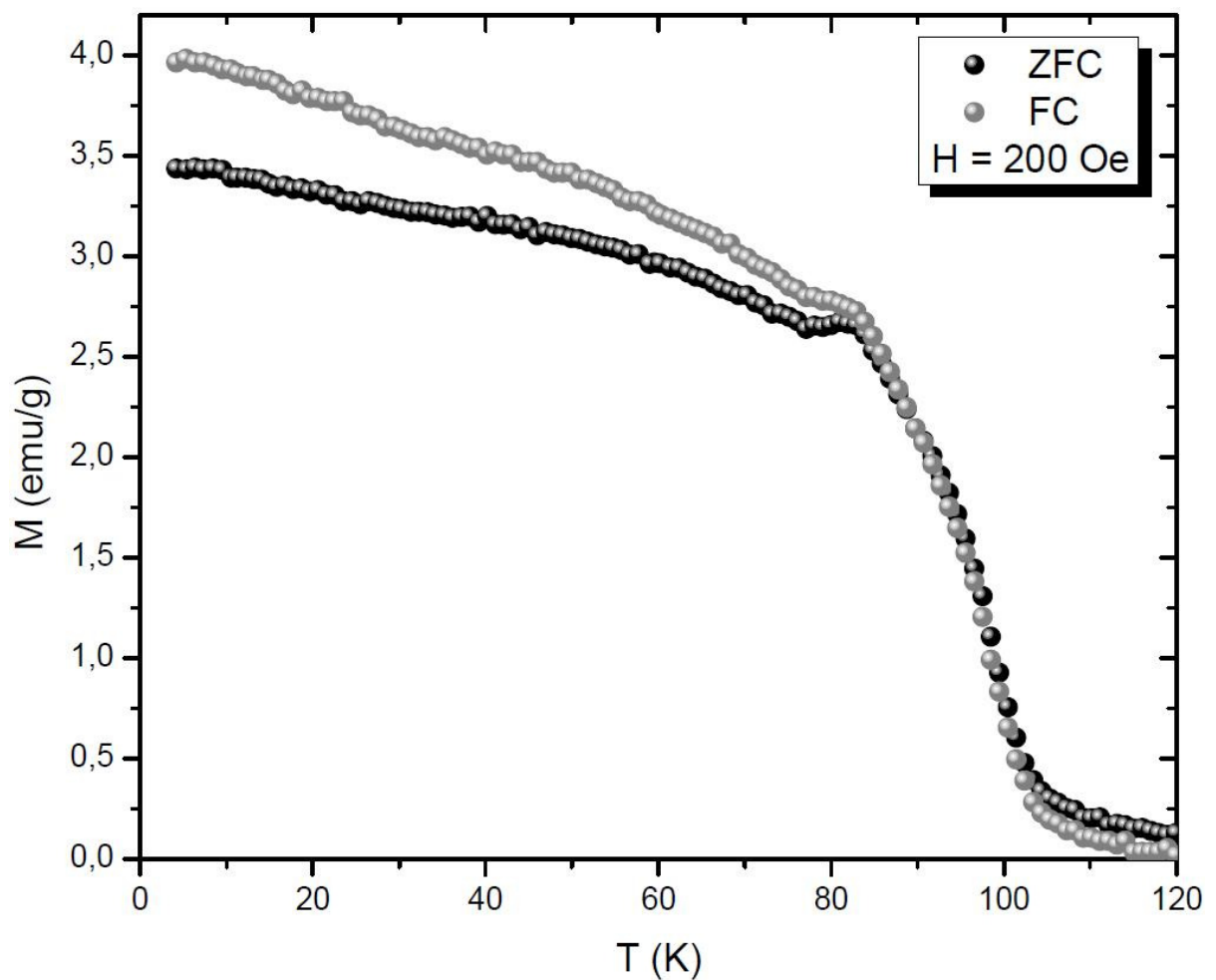
No entanto, a variação do raio dos sítios após a absorção de hidrogênio proporcionam valores de 7.5%, 15% e 0.2%, para os sítios 4h, 2d e 3g, respectivamente. Isto sugere fortemente que o sítio que foi ocupado preferencialmente foi o 2d seguido do 4h. Estes resultados devem ser confirmados através de alguma técnica que proporcione informação direta da posição dos átomos de hidrogênio, tal como difração de nêutrons.

## 5 CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA

### 5.1 Composto GdNiIn

Na Figura 35 é apresentada a curva da magnetização em função da temperatura usando ciclos de magnetização ZFC e FC. Observam-se duas características importantes:

i) As curvas de magnetização mostram uma transição de estado ordenado, em baixas temperaturas, para um estado paramagnético, em temperaturas acima de 90 K.

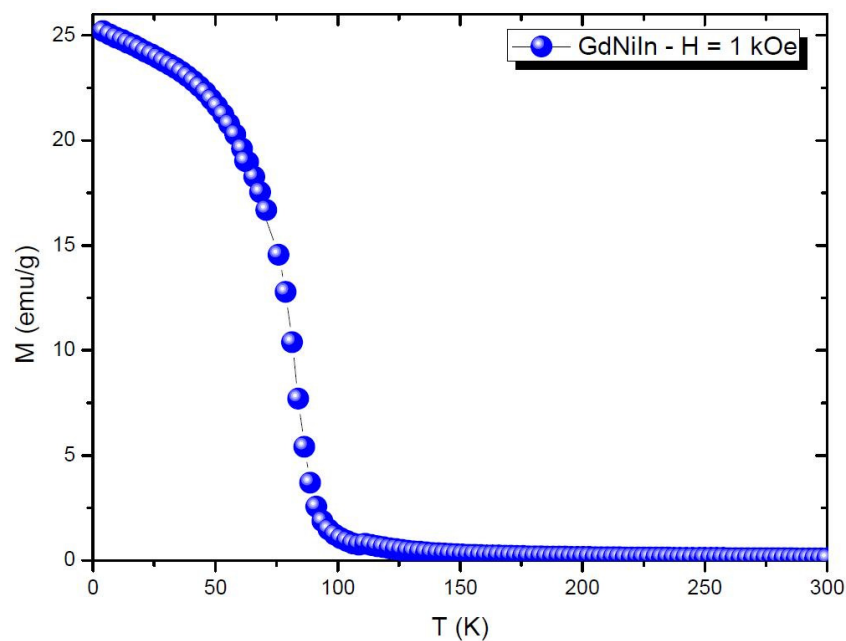


**Figura 35:** Curvas ZFC e FC para o composto GdNiIn.

(ii) Observa-se a ocorrência de pequena irreversibilidade entre as medidas ZFC e FC abaixo de  $\sim 85$  K. A pequena diferença de irreversibilidade entre as curvas sugere que o sistema deve estar relacionado com as propriedades anisotrópicas do material [30] como será discutido mais em diante.

### 5.1.1 Propriedades do composto GdNiIn na região paramagnética

A Figura 36 nos mostra o gráfico da magnetização em função da temperatura para o composto GdNiIn em um campo magnético de 1 kOe. Como se observa na figura, na região de temperaturas altas, a magnetização mostra um decréscimo pronunciado com a temperatura o qual pode ser modelado pela lei de Curie-Weiss (Eq. 2.77).



**Figura 36:** Gráfico da magnetização em função da temperatura para o composto GdNiIn. Medidas realizadas em campo magnético de 1 kOe.

Usando essa equação podem ser determinados o momento efetivo e a temperatura de Curie-Weiss ou  $\theta_{CW}$ .

**a) Momento efetivo e temperatura de Curie-Weiss em campo magnético de 1 kOe**

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

$$\mu_{eff} = g\mu_B\sqrt{J(J+1)} \quad (5.1)$$

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

$$\mu_{eff} = g\mu_B\sqrt{J(J+1)} = 7.94\mu_B \quad (5.2)$$

este é nosso momento efetivo calculado. Para os cálculos experimentais, conhecendo os valores da constante de Curie  $C$  e de  $A$ , onde  $A$  é o peso molecular, podemos determinar facilmente o momento magnético efetivo do sistema. O peso molecular do composto intermetálico GdNiIn é dado por:

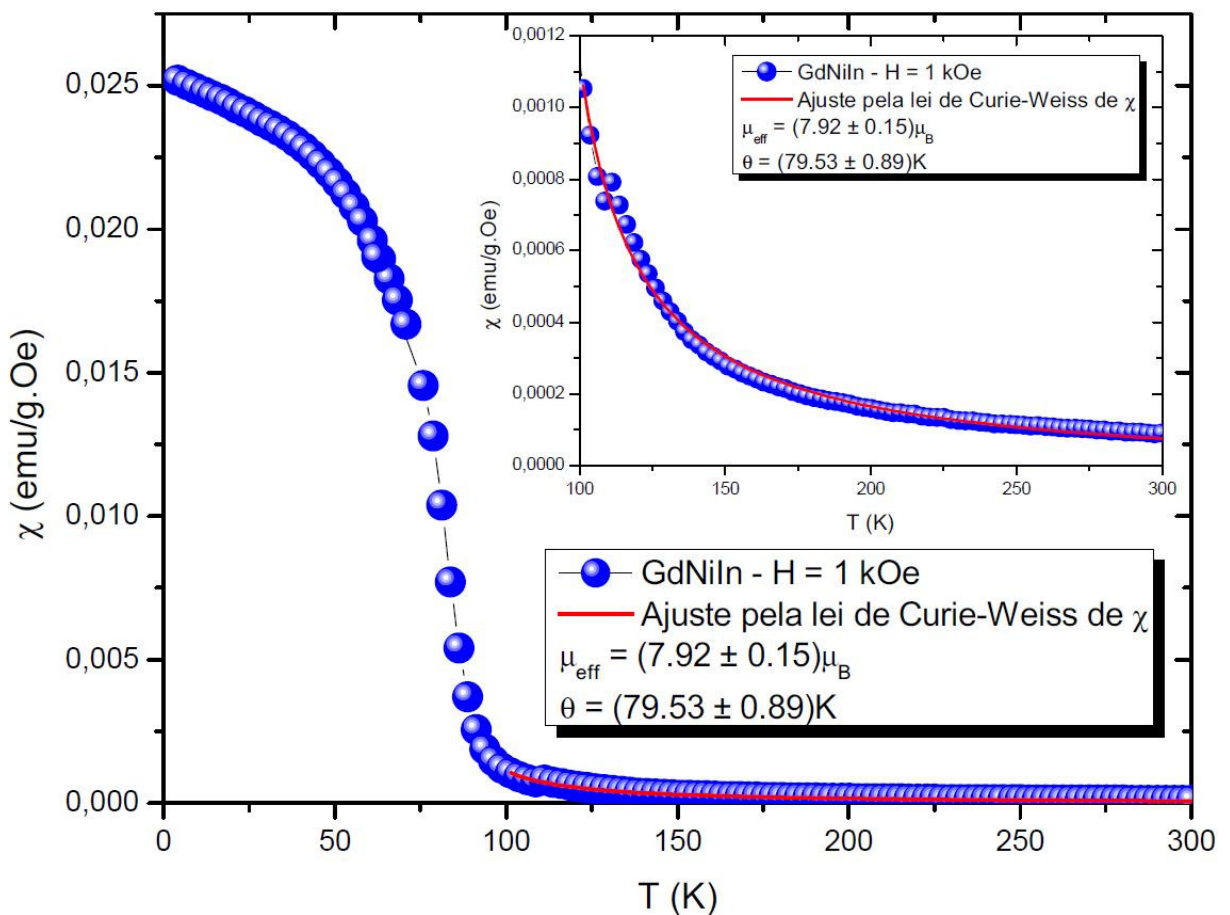
$$\left. \begin{array}{l} A_{Gd} = 157.25 \text{ g/mol} \\ A_{Ni} = 58.71 \text{ g/mol} \\ A_{In} = 144.82 \text{ g/mol} \end{array} \right\} A = 157.25 + 58.71 + 144.82 = 330.78 \text{ g/mol}$$



Para encontrar o valor do momento magnético efetivo do composto intermetálico nós iremos ajustar os valores experimentais do gráfico da susceptibilidade em função da temperatura através da lei de Curie-Weiss, dada por:

$$\chi = \chi_0 + \frac{C}{T - \theta} \quad (5.3)$$

onde  $\chi_0$  representa possíveis contribuições não magnéticas.



**Figura 37:** Gráfico da susceptibilidade em função da temperatura para o composto GdNiIn em um campo magnético de 1 kOe. A linha sólida representa o ajuste feito pela lei de Curie-Weiss com relação aos dados experimentais (pontos em azul).

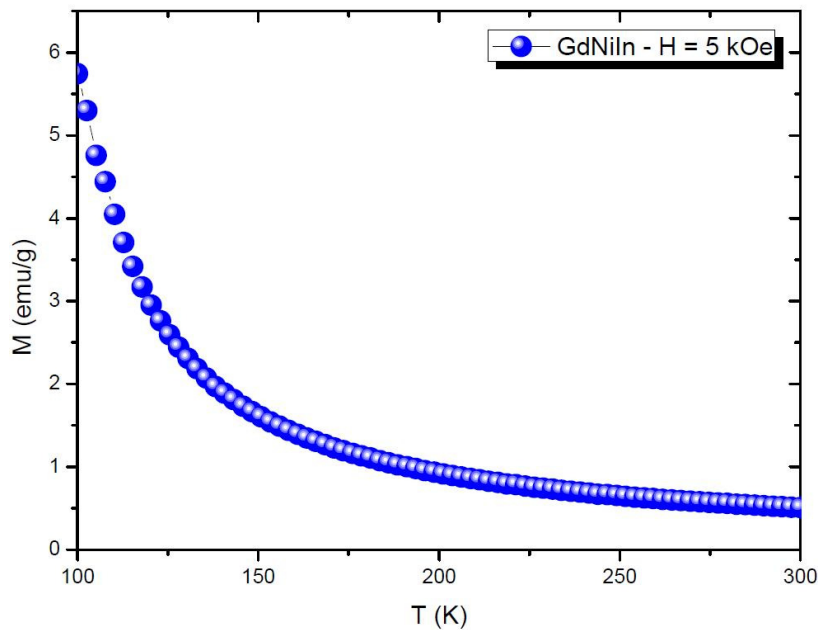
Através do ajuste dos dados experimentais mostrados na Figura 37 usando a equação (5.3), obtemos:  $\chi_0 = (-3.1 \times 10^{-5} \pm 6.7 \times 10^{-6}) \text{emu/g.Oe}$ ,  $C = (0.02377 \pm 9.1 \times 10^{-4}) \text{emu.K/g.Oe}$  e  $\theta = (79.53 \pm 0.89) \text{K}$ , logo, o momento efetivo será:

$$\mu_{eff} = 2.828\sqrt{CA}\mu_B = (7.92 \pm 0.15)\mu_B \quad (5.4)$$

Este valor se encontra dentro da margem de erro quando comparado ao valor teórico, o que nos faz pensar que nossos achados estão em bom acordo com os reportados na literatura.

### b) Momento efetivo e temperatura de Curie-Weiss em campo magnético de 5 kOe

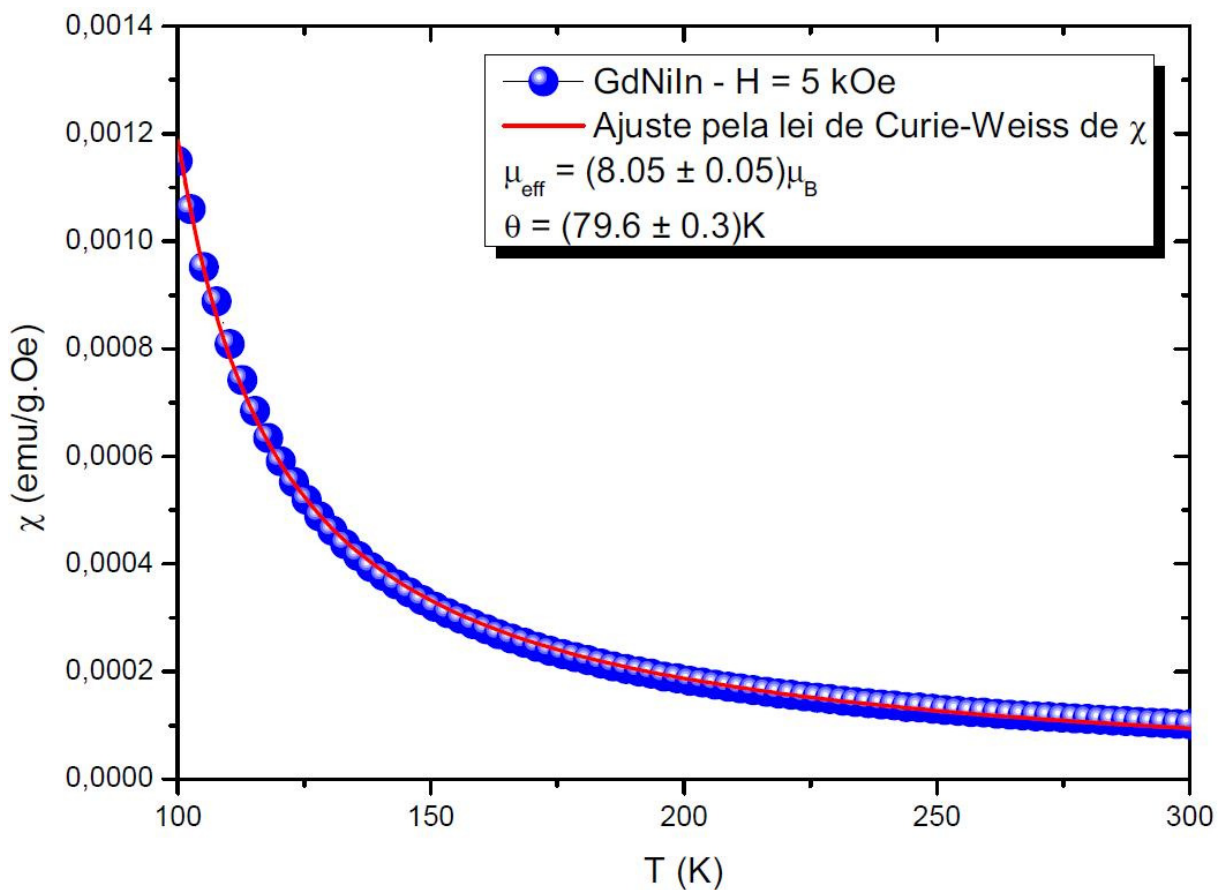
Para termos uma resolução melhor de nossos dados e conseqüentemente dos valores do momento magnético efetivo, foram feitas medidas de magnetização em um campo mais alto com valor de 5 kOe.



**Figura 38:** Gráfico da magnetização em função da temperatura para o composto GdNiIn em uma faixa de temperatura de 100 a 300 K e sob um campo magnético de 5 kOe.

A Figura 38 mostra o gráfico da magnetização em função da temperatura para o composto GdNiIn na presença deste campo magnético.

De modo análogo ao anterior, feito para o cálculo do momento magnético efetivo do composto em campo magnético de 1 kOe, novamente nós ajustamos os valores experimentais do gráfico da susceptibilidade em função da temperatura através da lei de Curie-Weiss (Eq. 5.3) e obtemos o gráfico mostrado na Figura 39. A partir deste ajuste obtemos os seguintes valores:



**Figura 39:** Gráfico da susceptibilidade em função da temperatura para o composto GdNiIn sob um campo magnético de 5 kOe. A linha sólida representa o ajuste aos dados experimentais feito com a lei de Curie-Weiss.

$$\chi_0 = (-1.6 \times 10^{-5} \pm 2.6 \times 10^{-6}) \text{emu/g.Oe}, \quad C = (0.02454 \pm 3.4 \times 10^{-4}) \text{emu.K/g.Oe},$$

$\theta = (79.6 \pm 0.3) K$  e conseqüentemente  $\mu_{\text{eff}} = (8.05 \pm 0.05) \mu_B$ . O qual contém o valor calculado do momento efetivo dentro da faixa de incertezas.

Estes resultados indicam que realmente a contribuição magnética vem principalmente dos íons  $Gd^{3+}$  e que a contribuição dos íons Ni para o magnetismo do sistema é desprezível.

### 5.1.2 Magnetização de saturação

O valor da magnetização de saturação pode ser obtido usando a lei de aproximação à saturação [31] expressa por:

$$M = M_{sat}^{exp} \left( 1 - \frac{\alpha}{H} - \frac{\beta}{H^2} \right) + \chi H \quad (5.5)$$

onde,  $\frac{\alpha}{H}$  são inclusões não magnéticas,  $\beta = \frac{8}{105} \frac{K_1^2}{(M_{sat}^{exp})^2}$  e  $K_1$  é a constante de anisotropia de 1ª ordem. Para o nosso caso, onde tivemos resultados das medidas de magnetização em bom acordo com reportes da literatura, iremos considerar apenas as inclusões não magnéticas. Assim, temos

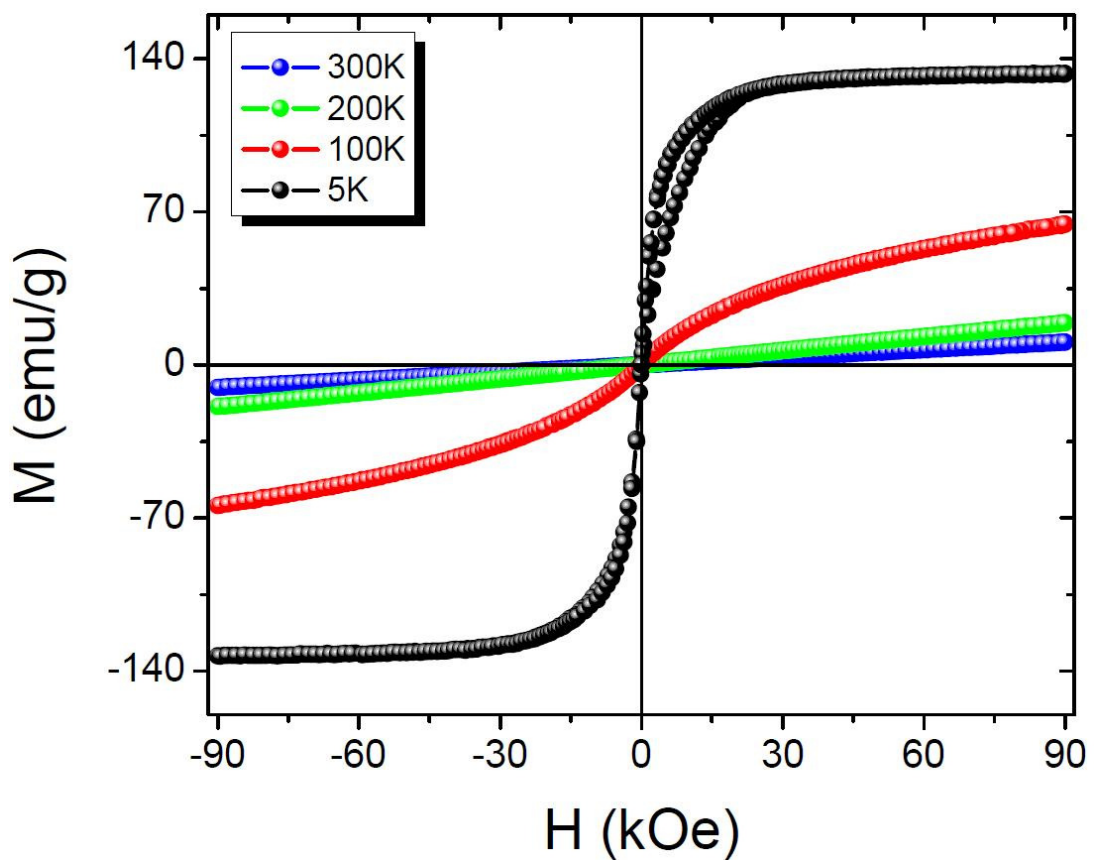
$$M = M_{sat}^{exp} \left( 1 - \frac{\alpha}{H} \right) = M_{sat}^{exp} - \alpha M_{sat}^{exp} \frac{1}{H} \quad (5.6)$$

Nossa magnetização de saturação calculada será dada por:

$$\frac{M_{sat}^{cal}}{\text{molécula}} = \frac{A \cdot M_{sat}^{exp}}{Na \cdot \mu_B} \mu_B \quad (5.7)$$

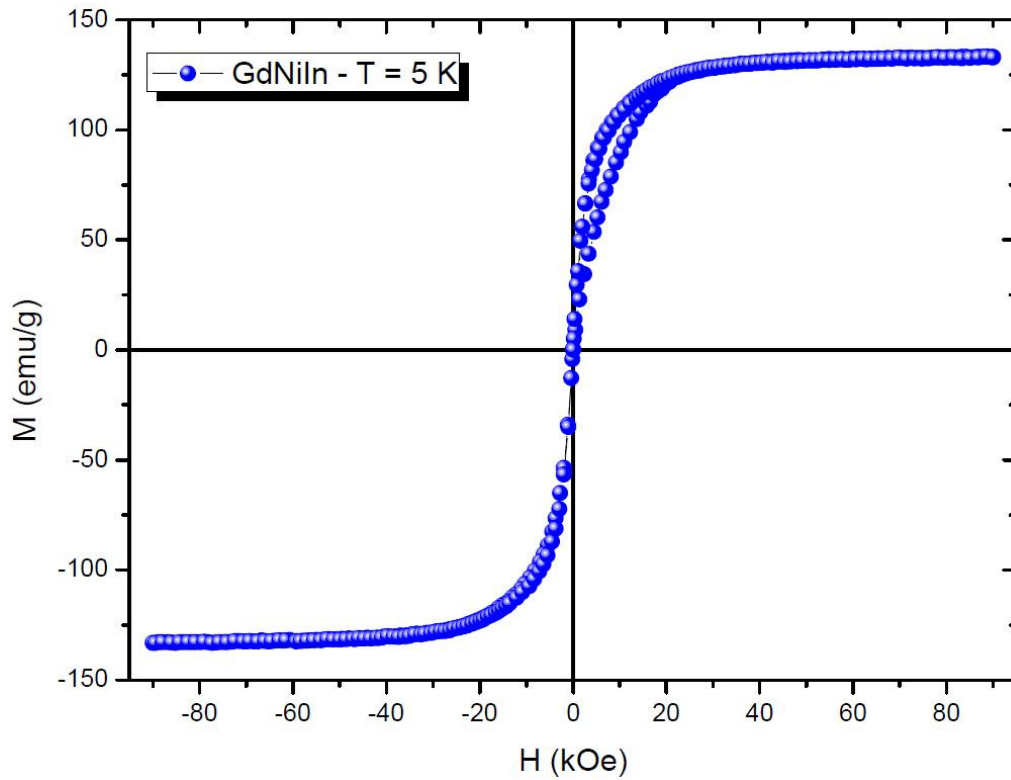
onde  $A$  é o peso molecular e  $\mu_B = 0.97 \times 10^{-20} \text{ emu}$ .

O gráfico da Figura 40 mostra os laços de histerese em diferentes faixas temperatura para o GdNiIn. Como podemos observar, a amostra apresenta um comportamento ferromagnético e atinge a saturação para campos  $H > 15 \text{ kOe}$ , em  $T = 5 \text{ K}$ . Uma característica importante é que a curva de histerese não mostra histerese magnética (campo coercivo nulo).



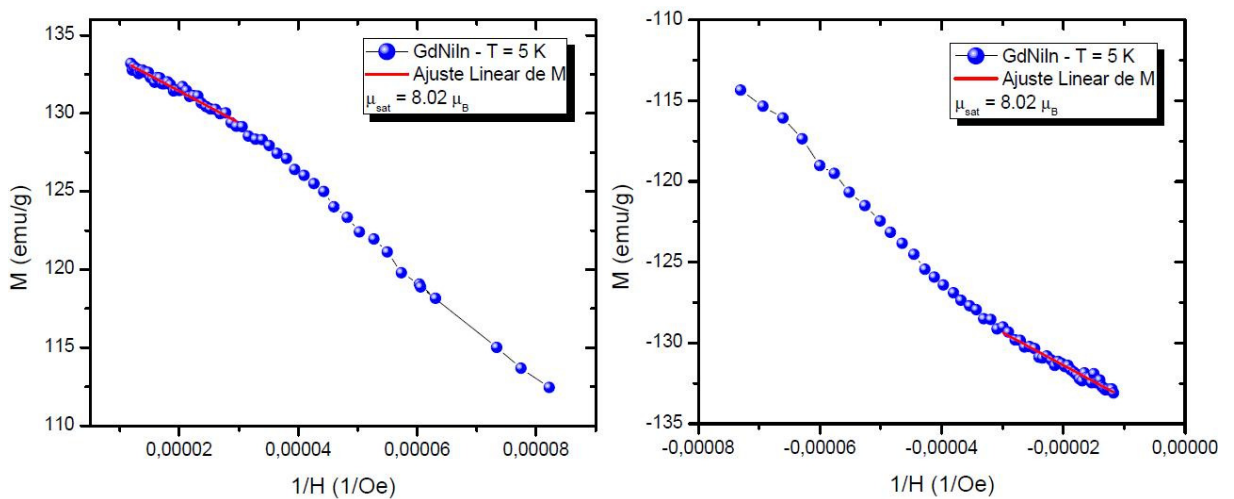
**Figura 40:** Gráfico da histerese magnética do GdNiIn em diferentes faixas de temperatura.

Para o cálculo da magnetização de saturação nós utilizamos o gráfico de histerese magnética à temperatura de 5 K (Figura 41).



**Figura 41:** Gráfico da histerese magnética do GdNiIn à temperatura de 5 K.

Fazendo o gráfico de  $M$  em função da inversa de  $H$  poderemos usar diretamente as relações matemáticas anteriores.



**Figura 42:** Gráfico de  $M$  em função da inversa de  $H$  para o composto GdNiIn.

Fazendo um ajuste linear na região dos extremos do laço de histerese (Figura 42) temos:

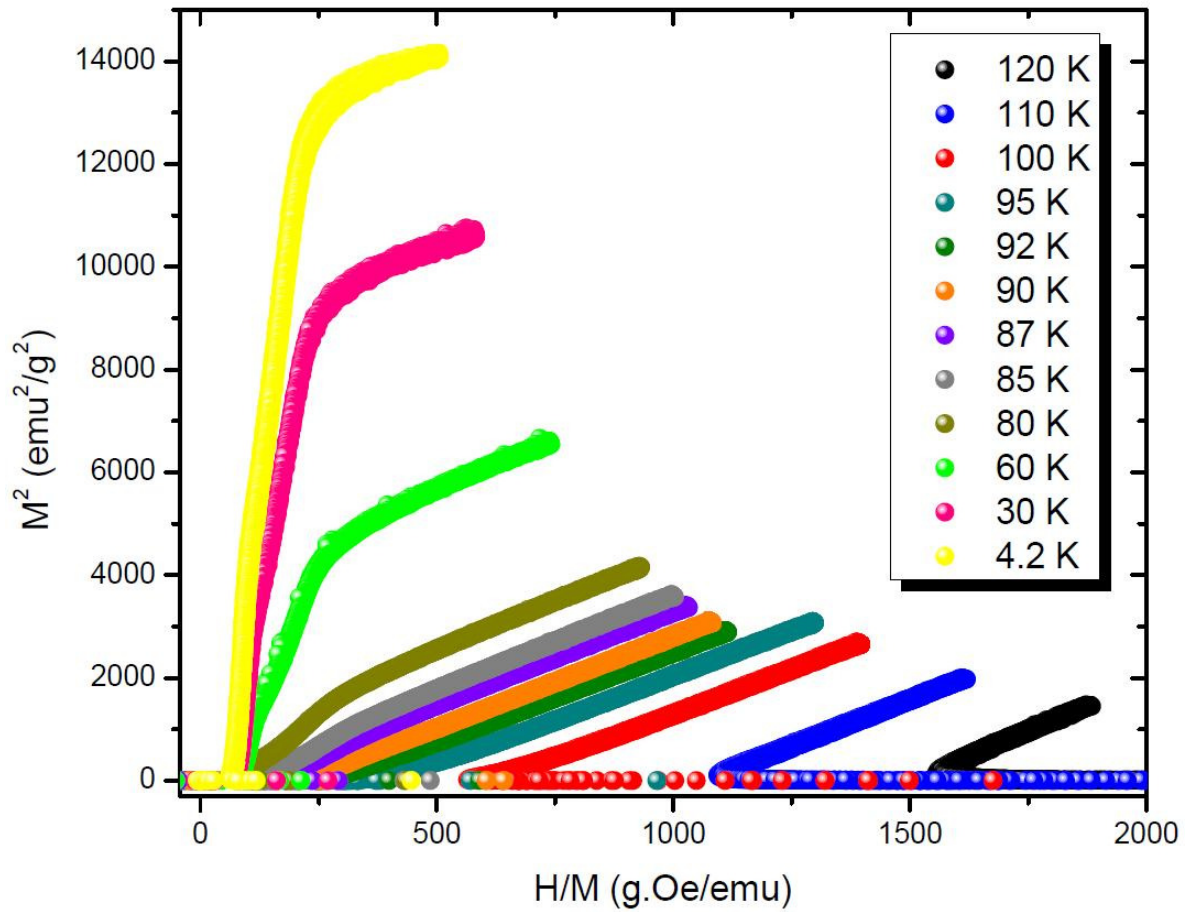
$a = M_{sat}^{exp} = 135.43$  e  $b = -201690.54$ . Assim, temos

$$M_{sat}^{cal} = \frac{A \cdot M_{sat}^{exp}}{Na \cdot \mu_B} \text{moléculas } \mu_B = 8.02\mu_B \quad (5.8)$$

Este valor de saturação é ligeiramente alto quando comparado ao valor esperado de  $7.0 \mu_B$ , considerando que somente os íons de Gd contribuem.

### 5.1.3 Determinação da temperatura de Curie

Uma vez que o composto apresenta comportamento ferromagnético em baixas temperaturas, devemos calcular a temperatura de transição. Um dos métodos bastante usados para determinar com precisão a temperatura de transição para o estado ordenado é o gráfico de Arrot (Arrot's plot). Este método consiste em fazer gráficos de  $M^2$  em função de  $H/M$  para várias temperaturas [32,33]. Este método será usado para o cálculo da temperatura de Curie do composto em estudo. Na Figura 43 mostra-se os dados experimentais de  $M^2$  em função de  $H/M$  em várias temperaturas. A parte linear da região de alto campo  $H/M$  de cada curva foi ajustada a uma reta. Em seguida, plotamos o gráfico do intercept com o eixo y em função da temperatura (Figura 44) e novamente fazemos um ajuste linear.



**Figura 43:** Gráfico de Arrot para o composto GdNiIn nas diferentes temperaturas indicadas no gráfico.

A equação da reta é dada por:

$$y = a + bx \quad (5.9)$$

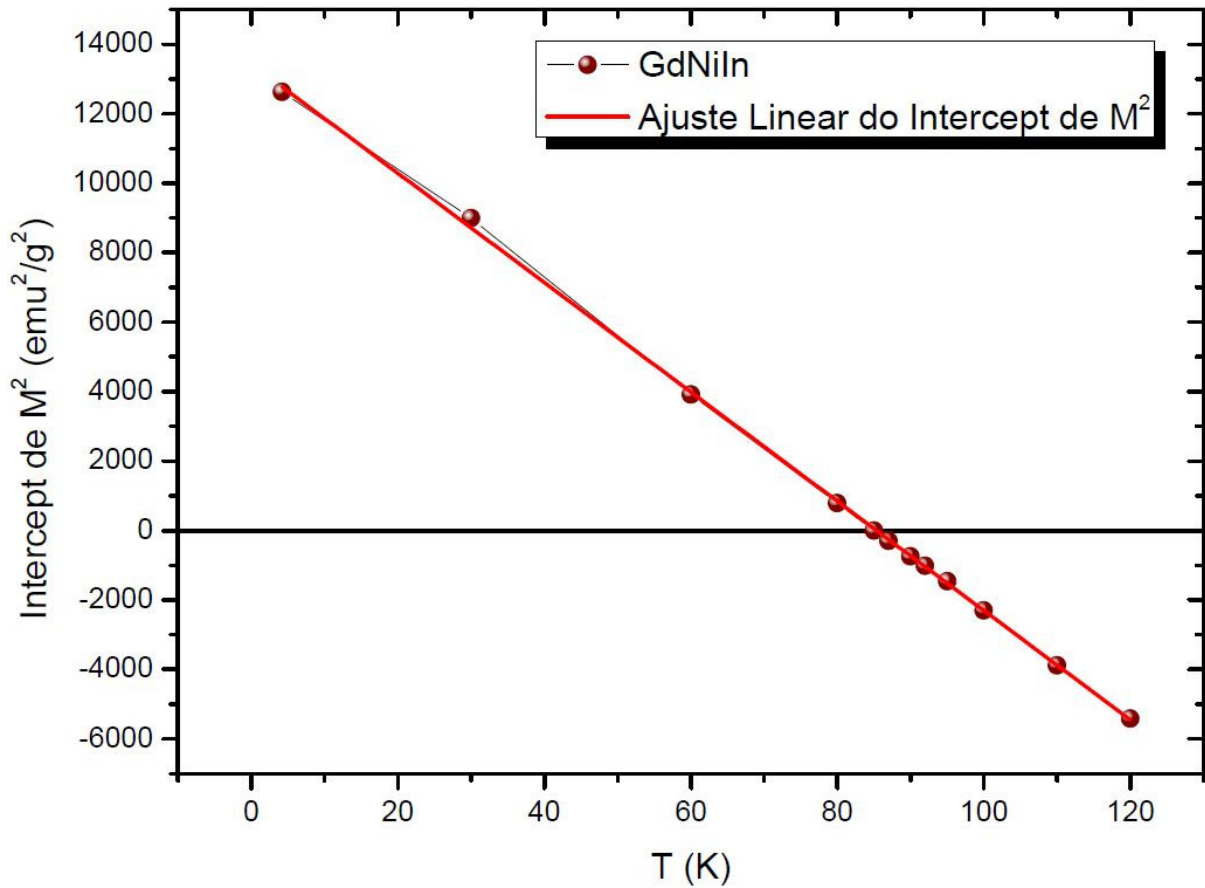
E queremos saber o valor de  $x$  quando  $y = 0$ . Onde,  $x$  corresponde à temperatura e  $y$  ao intercept. Assim, temos

$$x = -\frac{a}{b}, \text{ para } y = 0 \quad (5.10)$$

Do gráfico temos:  $a = 13435.58$  e  $b = -157.39$ , logo



$$T_C = x = (85.36 \pm 1.09)K \quad (5.11)$$



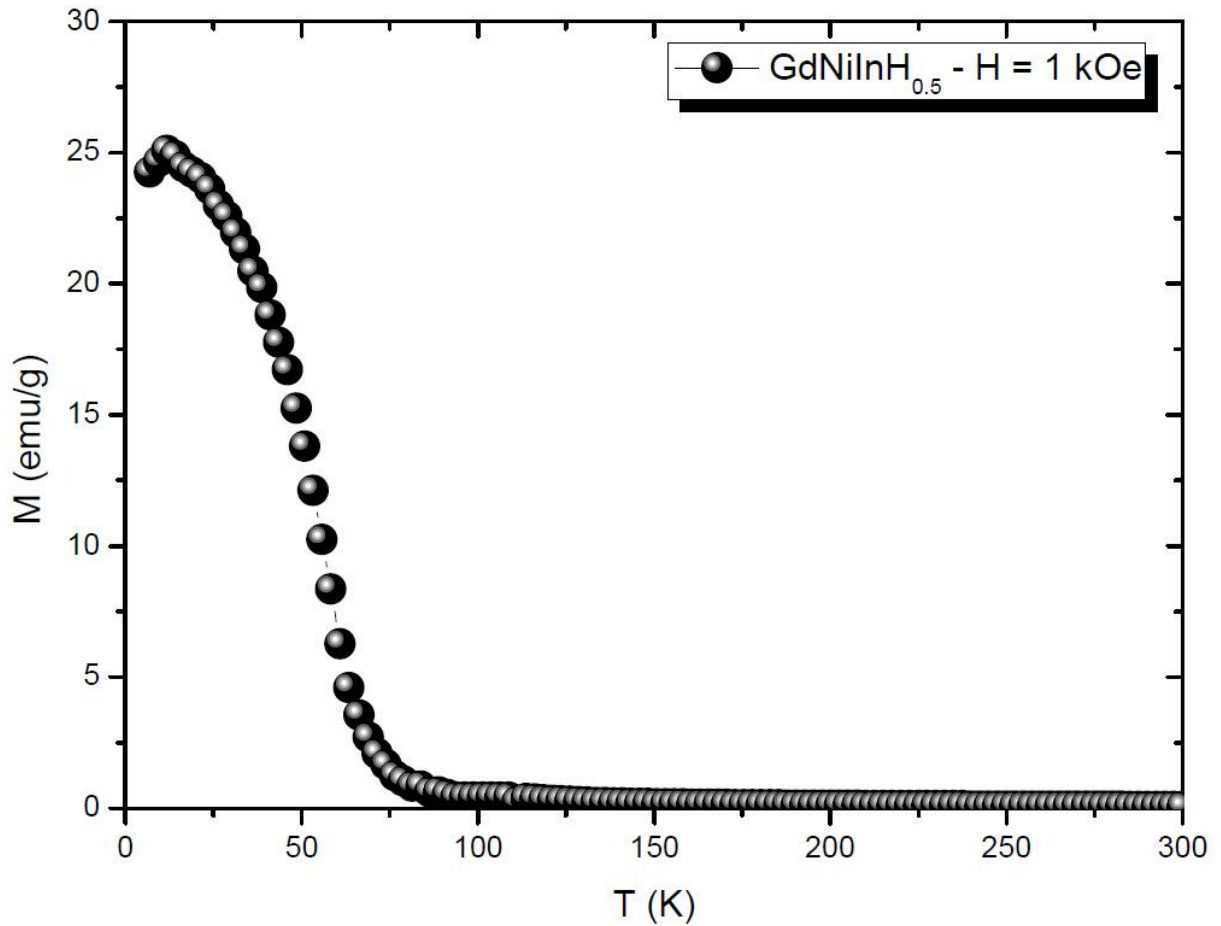
**Figura 44:** Gráfico do intercept em função da temperatura para o composto GdNiIn.

## 5.2 Composto GdNiInH<sub>0.5</sub>

### 5.2.1 Propriedades do composto GdNiInH<sub>0.5</sub> na região paramagnética

#### a) Momento efetivo e temperatura de Curie-Weiss em campo magnético de 1 kOe

A Figura 45 nos mostra o gráfico da magnetização em função da temperatura para o composto  $\text{GdNiInH}_{0.5}$  em um campo magnético de 1 kOe.

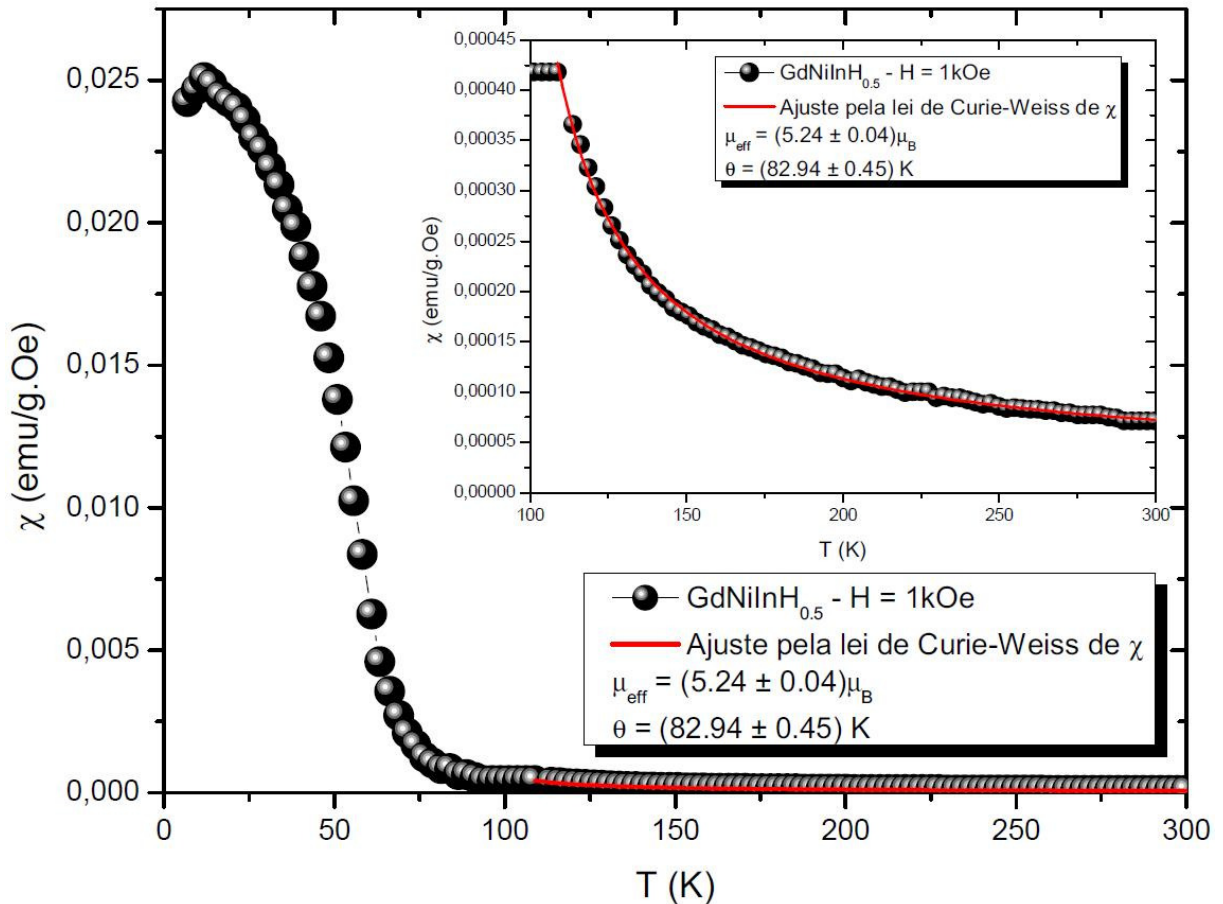


**Figura 45:** Gráfico da magnetização em função da temperatura para o composto  $\text{GdNiInH}_{0.5}$ . Medidas realizadas em campo magnético de 1 kOe.

O peso molecular do composto  $\text{GdNiInH}_{0.5}$  é dado por:

$$\left. \begin{array}{l} A_{\text{Gd}} = 157.25 \text{ g/mol} \\ A_{\text{Ni}} = 58.71 \text{ g/mol} \\ A_{\text{In}} = 144.82 \text{ g/mol} \\ A_{\text{H}} = 1.008 \text{ g/mol} \end{array} \right\} A = 157.25 + 58.71 + 144.82 + 0.504 = 331.284 \text{ g/mol}$$

De modo semelhante ao que foi feito para o composto intermetálico, para o hidreto nós ajustamos os valores experimentais em um gráfico da susceptibilidade em função da temperatura através da lei de Curie-Weiss (Figura 46).

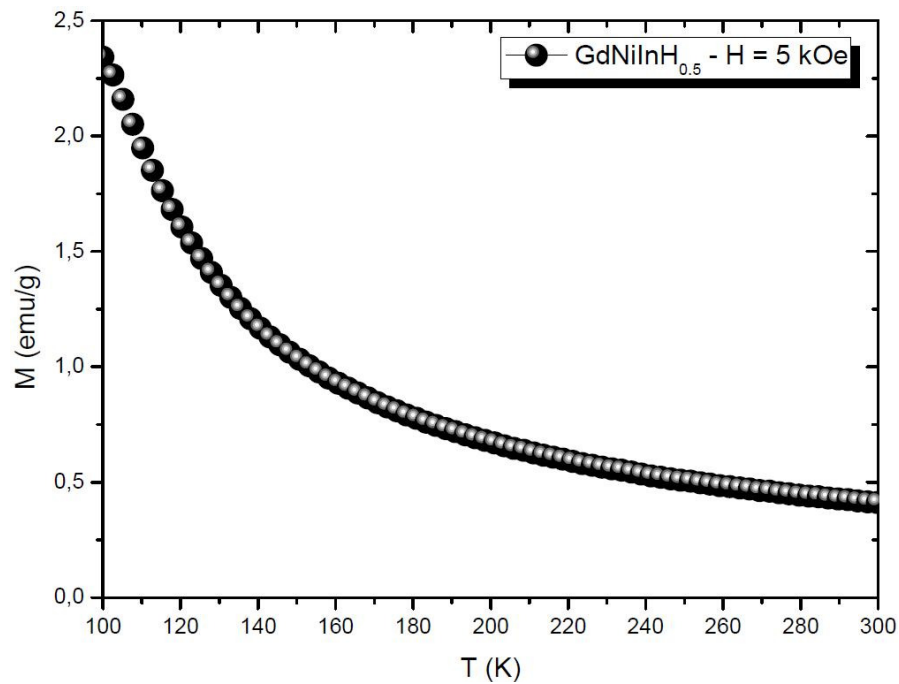


**Figura 46:** Gráfico da susceptibilidade em função da temperatura para o composto  $\text{GdNiInH}_{0.5}$  em um campo magnético de 1 kOe. A linha sólida representa o ajuste feito pela lei de Curie-Weiss com relação aos dados experimentais.

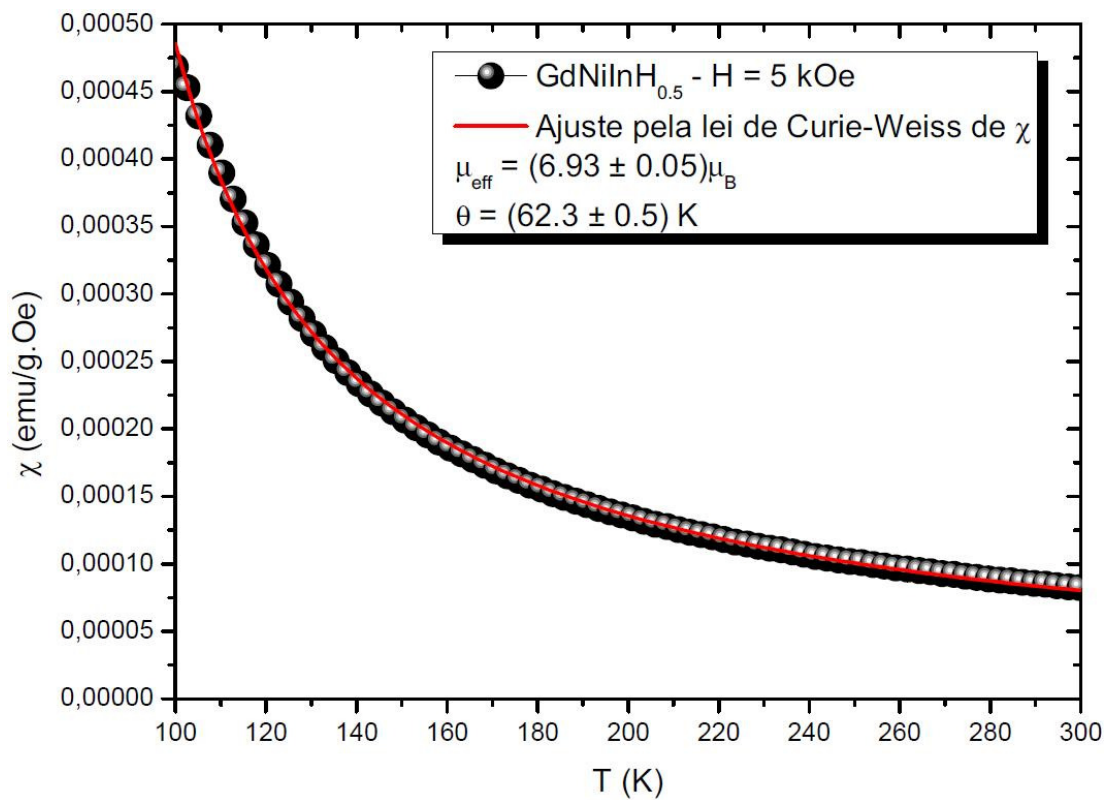
Assim, temos:  $\chi_0 = (2.44653 \times 10^{-5} \pm 1.16 \times 10^{-6}) \text{emu/g.Oe}$ ,  $C = (0.0104 \pm 1.74 \times 10^{-4})$  e  $\theta = (82.94 \pm 0.45) \text{K}$ , logo,  $\mu_{eff} = (5.24 \pm 0.04) \mu_B$ .

#### b) Momento efetivo e temperatura de Curie-Weiss em campo magnético de 5 kOe

A Figura 47 mostra o gráfico da magnetização em função da temperatura para o composto  $\text{GdNiInH}_{0.5}$  na presença de um campo magnético de 5 kOe.



**Figura 47:** Gráfico da magnetização em função da temperatura para o composto  $\text{GdNiInH}_{0.5}$  em uma faixa de temperatura de 100 a 300 K e sob um campo magnético de 5 kOe.

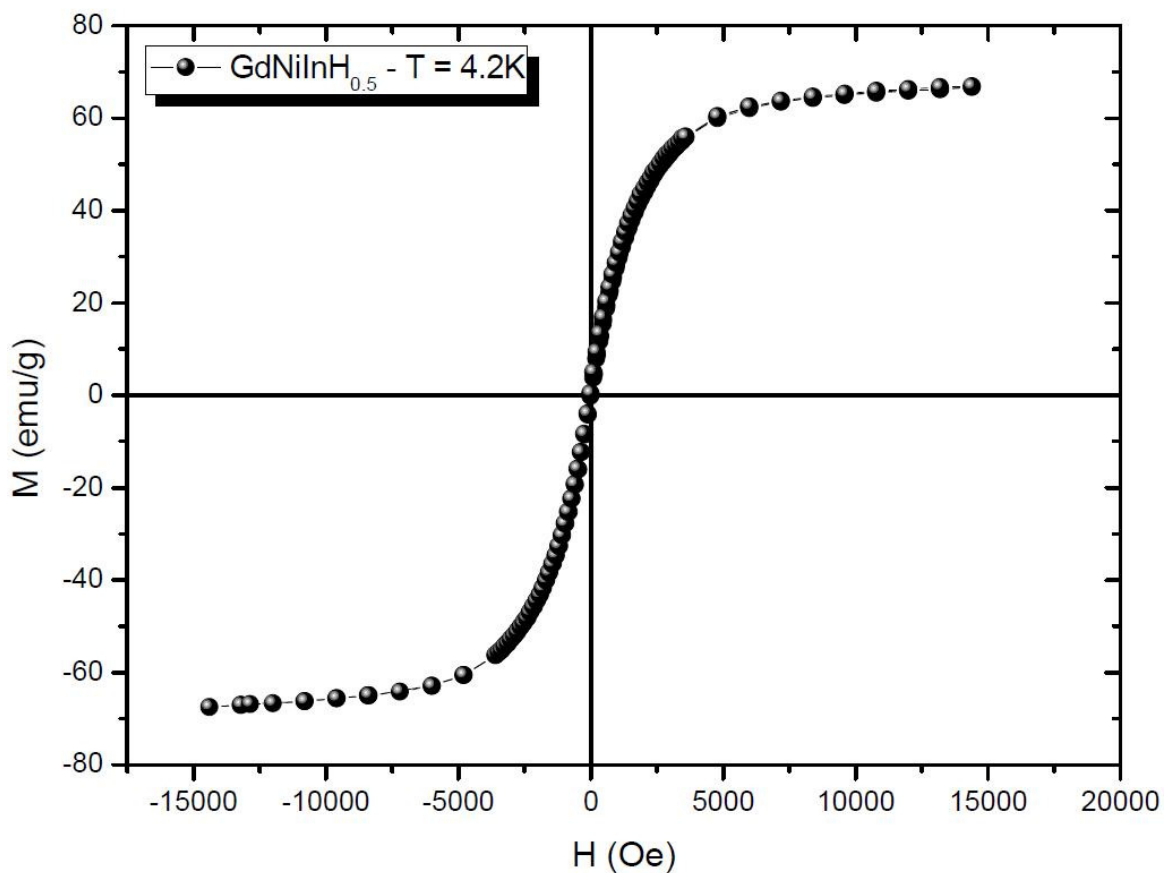


**Figura 48:** Gráfico da susceptibilidade em função da temperatura para o composto  $\text{GdNiInH}_{0.5}$  sob um campo magnético de 5 kOe. A linha sólida representa o ajuste aos dados experimentais feito com a lei de Curie-Weiss.

Ajustando os valores experimentais em um gráfico da susceptibilidade em função da temperatura através da lei de Curie-Weiss temos o gráfico da Figura 48, e desse gráfico temos:  $\chi_0 = (4.1 \times 10^{-6} \pm 1.5 \times 10^{-6}) \text{ emu/g.Oe}$ ,  $C = (0.01812 \pm 2.82 \times 10^{-4})$  e  $\theta = (62.3 \pm 0.5) \text{ K}$ , e assim, o momento efetivo fica dado por:  $\mu_{eff} = (6.93 \pm 0.05) \mu_B$ .

### 5.2.2 Magnetização de saturação

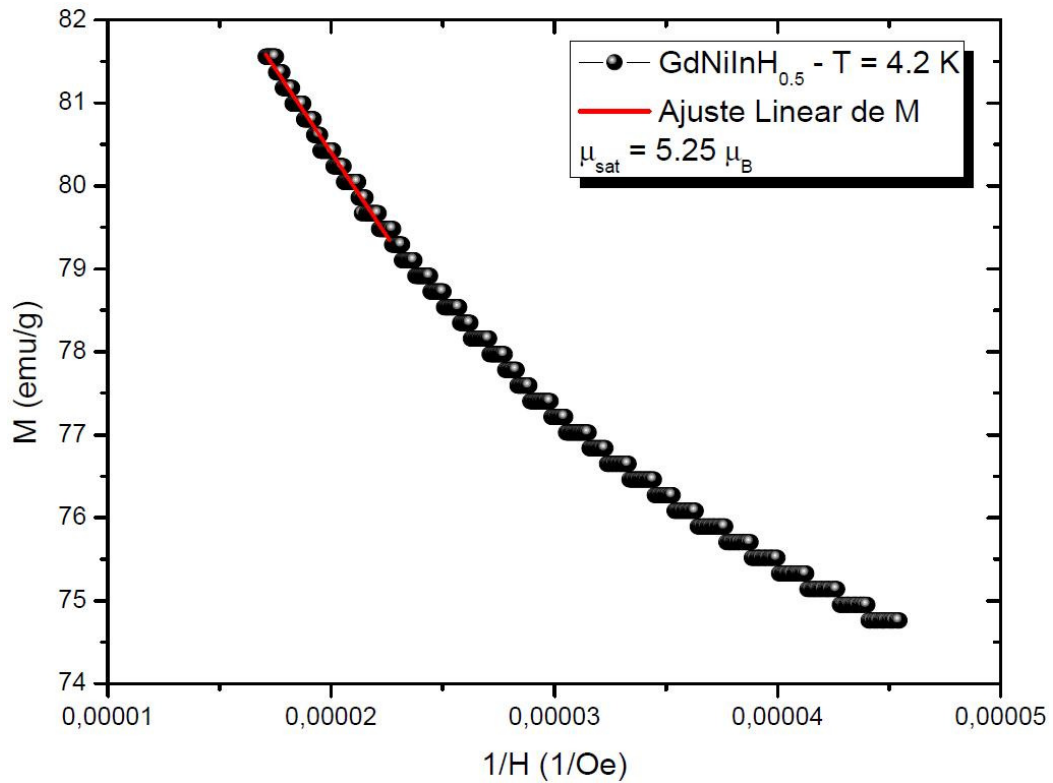
O gráfico da Figura 49 mostra o laço de histerese à temperatura de 4.2 K para o  $\text{GdNiInH}_{0.5}$ .



**Figura 49:** Gráfico da histerese magnética do  $\text{GdNiInH}_{0.5}$  à temperatura de 4.2 K.

Como pode observar-se na figura, de igual modo ao da matriz intermetálica, a curva mostra um comportamento anisterético (com campo coercivo nulo).

Fazendo o gráfico de  $M$  em função da inversa de  $H$  poderemos usar diretamente as relações matemáticas descritas nos cálculos da magnetização de saturação do GdNiIn.



**Figura 50:** Gráfico de  $M$  em função da inversa de  $H$  para o composto  $\text{GdNiInH}_{0.5}$ .

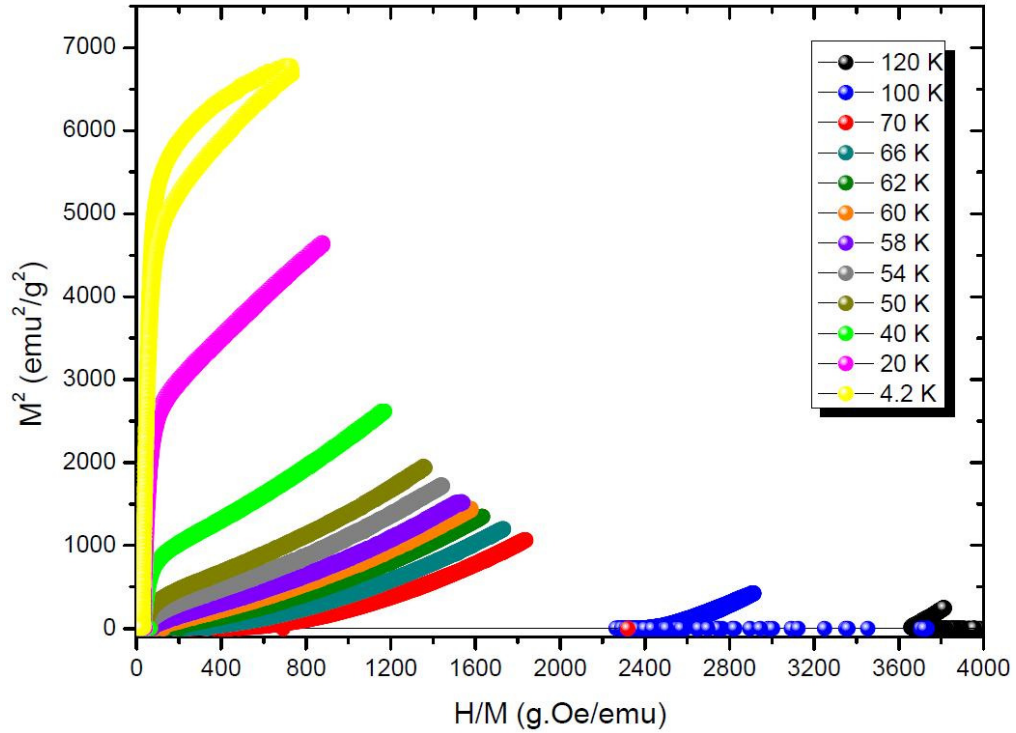
Ajustando linearmente na região do extremo positivo do laço de histerese (Figura 50), temos:

$a = M_{\text{sat}}^{\text{exp}} = 88.47$  e  $b = -403689.38$ . E assim, temos que a magnetização de saturação será

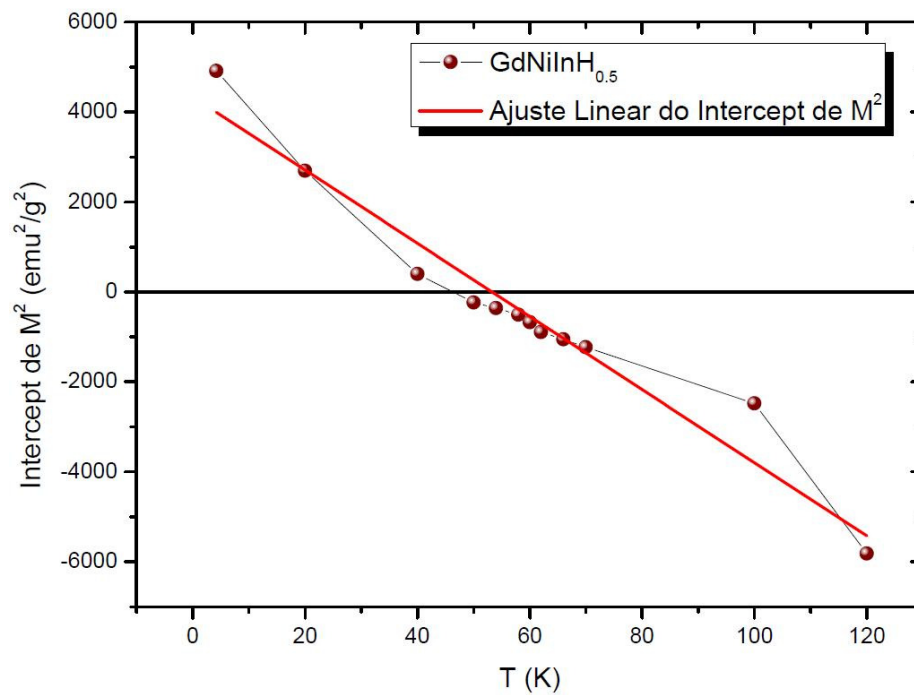
dada por:  $M_{\text{sat}}^{\text{cal}} = 5.25\mu_B$ .

### 5.2.3 Determinação da temperatura de Curie

A Figura 51 mostra o gráfico de  $M^2$  em função de  $H/M$  em diferentes faixas de temperatura.



**Figura 51:** Gráfico de Arrot para o composto  $GdNiInH_{0.5}$  nas diferentes temperaturas indicadas no gráfico.

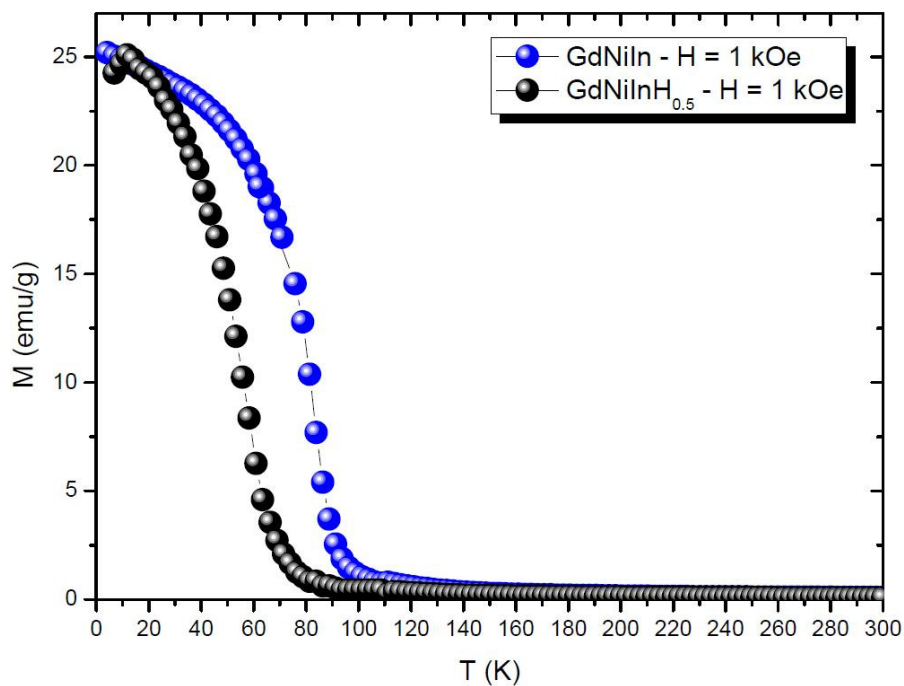


**Figura 52:** Gráfico do intercept em função da temperatura para o composto  $GdNiInH_{0.5}$ .

Como feito para o composto intermetálico GdNiIn, para o hidreto nós também fazemos o ajuste linear dos dados experimentais de  $M^2$  em função de  $H/M$ , na região de altos valores de  $H/M$  para cada uma das temperaturas indicadas no gráfico. Em seguida, fazemos o gráfico do intercept de  $M^2$  em função da temperatura (Figura 52) e novamente fazemos um ajuste linear e deste gráfico encontramos para  $T_c$  o valor  $T_c = (53.3 \pm 8.5)K$ .

### 5.3 Comparação entre os resultados e discussão

É importante destacar algumas diferenças encontradas nos resultados de magnetização. A presença do hidrogênio no composto ocasiona algumas mudanças, como por exemplo, a diminuição da temperatura de Curie, do momento efetivo e do momento ou magnetização de saturação bem como a diminuição da temperatura de Curie-Weiss.



**Figura 53:** Gráfico da magnetização em função da temperatura para o GdNiIn e seu hidreto.



A Figura 53 mostra a mudança causada pelo hidrogênio no gráfico da magnetização em função da temperatura.

A Tabela 8 mostra os resultados de medidas de magnetização obtidos para o composto GdNiIn e seu hidreto. É importante mencionar que a transição do estado ordenado para o estado desordenado também foi comprovada por medidas de resistividade, para mais informações ver o Apêndice B.

**Tabela 8:** Resultados de medidas de magnetização para o GdNiIn e seu hidreto.

	GdNiIn	GdNiInH <sub>0.5</sub>
$\mu_{eff}$ em $H = 1 kOe$	$(7.92 \pm 0.15) \mu_B$	$(5.24 \pm 0.04) \mu_B$
$\mu_{eff}$ em $H = 5 kOe$	$(8.05 \pm 0.05) \mu_B$	$(6.93 \pm 0.05) \mu_B$
$\theta$ em $H = 1 kOe$	$(79.53 \pm 0.89) K$	$(82.9 \pm 0.4) K$
$\theta$ em $H = 5 kOe$	$(79.6 \pm 0.3) K$	$(62.3 \pm 0.5) K$
$\mu_{sat}$	$8.02 \mu_B$	$5.25 \mu_B$
$T_C$	$(85.4 \pm 1.1) K$	$(53.3 \pm 8.5) K$

A hipótese que propomos para explicar o fato de termos consideráveis diminuições nos valores do momento efetivo, momento de saturação, temperatura de Curie e temperatura Curie-Weiss após a hidrogenação do composto é a seguinte: quando átomos de hidrogênio são difundidos no intermetálico eles têm um elétron livre. O hidrogênio difundido com um elétron livre tentará achar um sítio no intermetálico onde possa achar elétrons livres de maneira que o mesmo possa alcançar uma configuração  $1s^2$  de elétrons e assim completar sua camada de valência [22]. Esta é a origem física dos sítios intersticiais que o hidrogênio prefere ocupar.

Outro mecanismo para tal processo é que um átomo de hidrogênio ao entrar no intermetálico 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 livres e estabelece um estado de valência [22]. O resultado líquido dos dois processos é o mesmo, o hidrogênio ganha um elétron da rede anfitriã e estabelece um estado

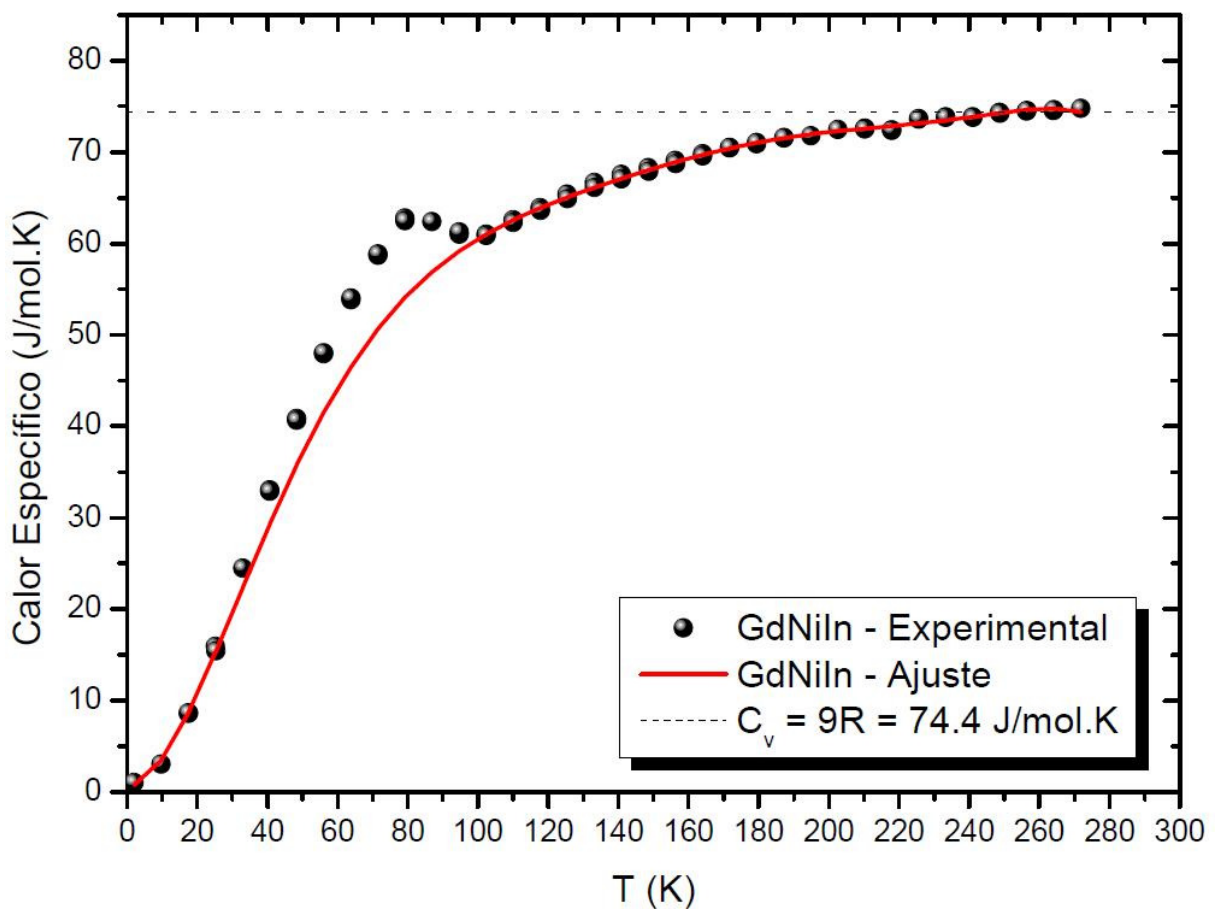
H<sup>-</sup> com uma configuração  $1s^2$  [22]. Em certas regiões intersticiais os elétrons têm spin apropriado disponível para completar a camada de valência dos átomos de hidrogênio incorporados. Se mais de um sítio intersticial mostra elétrons livres em uma matriz particular, parece provável que 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 [22].

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 livres para esta região, é fácil imaginar que os elétrons livres do átomo de gadolínio estão migrando para as regiões onde os átomos de hidrogênio se encontram, ocasionando assim, uma considerável diminuição dos valores de momento efetivo e momento de saturação.

Como vimos no capítulo 2 o valor de  $\theta_{CW}$  depende diretamente do valor da constante de troca  $J$ , e como  $J$  diminui devido à expansão da rede após a absorção de hidrogênio, o valor de  $\theta_{CW}$  também diminui.

## 6 MEDIDA DE CALOR ESPECÍFICO DO GdNiIn

A Figura 54 mostra o gráfico do calor específico do GdNiIn em função da temperatura.



**Figura 54:** Gráfico do calor específico em função da temperatura. A linha sólida foi obtida através do ajuste com uma função polinomial de grau 7.

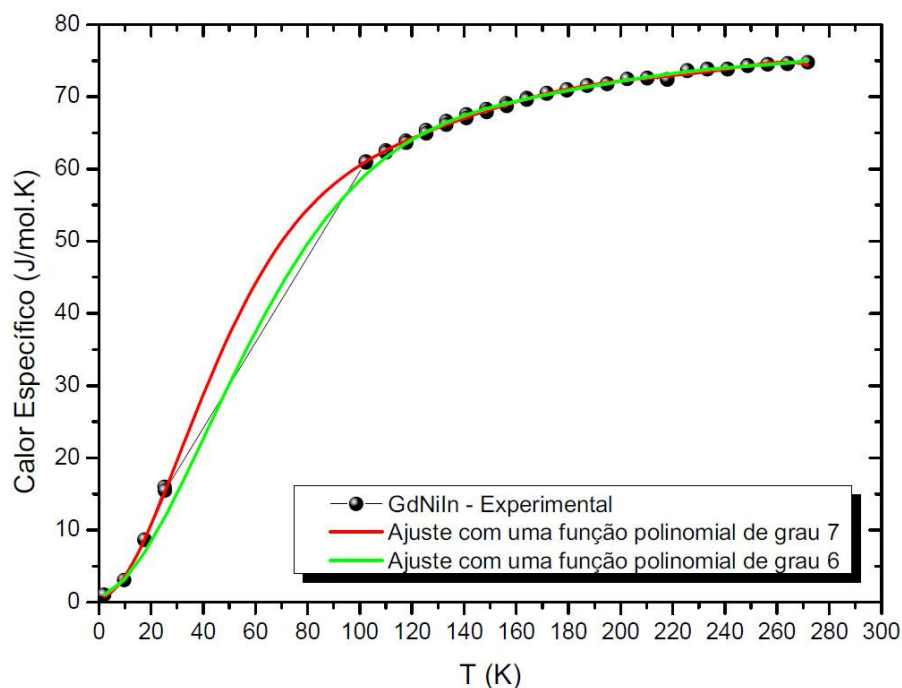
O limite clássico do calor específico de uma substância sólida, seja qual for a sua origem, é descrita pela lei de Dulong-Petit. Nesta lei é considerada unicamente a contribuição dos fônons da rede, já que qualquer outra contribuição fica desprezível na região de temperaturas altas, bem acima de transições magnéticas, por exemplo. Essa lei de Dulong-Petit diz que em altas temperaturas o calor específico de um material tende ao valor de saturação  $3R$ . Isso

considerando um átomo por fórmula. No caso do GdNiIn onde temos um total de 3 átomos por fórmula, teremos teoricamente uma saturação no valor  $9R$ . Onde  $R$  é a constante universal dos gases, e vale  $8.31 \text{ J/mol.K}$ . O valor de  $74.4 \text{ J/mol.K}$  apontado no gráfico da Figura 54 está em bom acordo com estes dados teóricos.

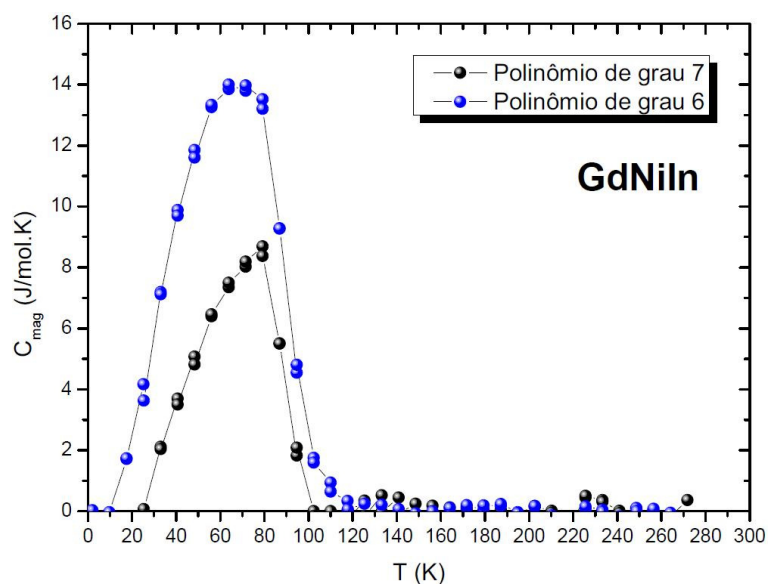
## 6.1 Entropia magnética

A medida do calor específico de um material contém outras contribuições além das vibrações da rede e que precisam ser consideradas na análise dos dados experimentais na região de temperaturas baixas ou intermediárias. A curva de calor específico em função da temperatura do GdNiIn mostrada na Figura 54, apresenta um pico em uma temperatura de  $\sim 85.4 \text{ K}$ , a qual confirma a ocorrência da transição ferromagnética determinada por medidas de magnetização. Ou seja, além da contribuição dos fônons, temos a contribuição magnética. Uma tentativa de isolar essa última contribuição é modelar a contribuição dos fônons aplicando, por exemplo, o modelo de Debye. Outra alternativa é ajustar os pontos experimentais com alguma função que reproduza bem o comportamento nas regiões longe da transição magnética. Foi realizado este último procedimento, se testaram algumas funções polinomiais de vários graus e as que melhor representaram os dados experimentais foram a função polinomial de grau 7 e uma função polinomial de grau 6, no entanto, a função de grau 6 necessita que desconsideremos uma grande quantidade de pontos experimentais para ser qualitativamente aceitável.

A linha sólida em vermelho mostrada na Figura 54 é um ajuste feito através da função polinomial de grau 7.



**Figura 55:** Calor específico do composto GdNiIn em função da temperatura. Construção do ajuste polinomial: em vermelho temos a linha sólida correspondente à função polinomial de grau 7 e em verde a linha sólida correspondente à função polinomial de grau 6.



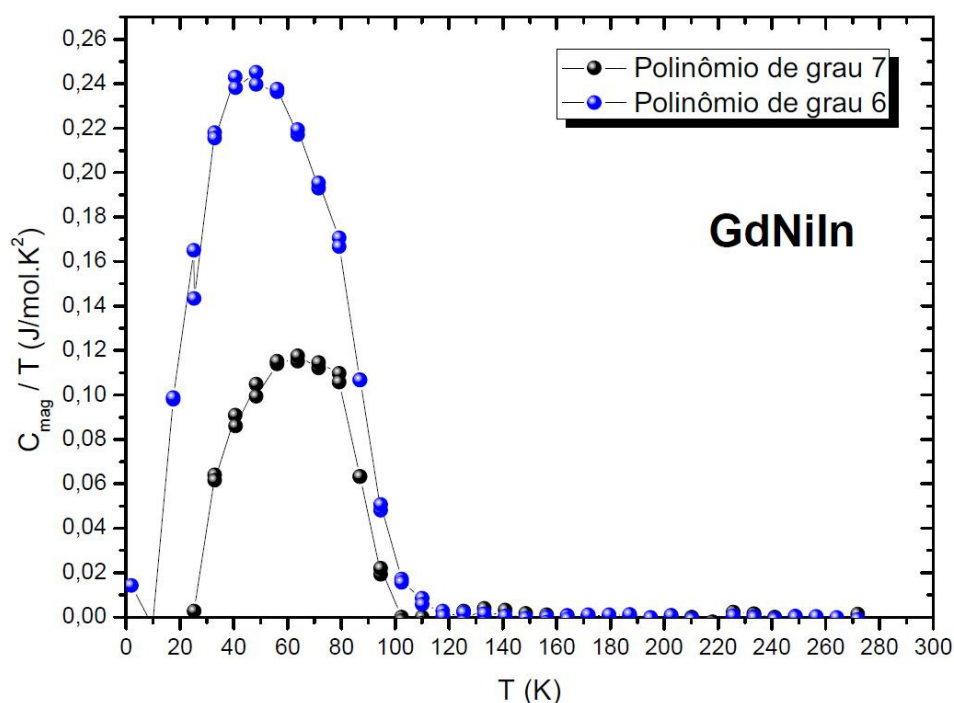
**Figura 56:** Contribuição magnética do calor específico do composto GdNiIn em função da temperatura. Em preto temos a contribuição calculada a partir da função polinomial de grau 7 e em azul a contribuição calculada a partir da função polinomial de grau 6.

Primeiramente, para fazer a separação das contribuições, nós desconsideramos os pontos experimentais perto da região da transição magnética, como é mostrado no gráfico da

Figura 55. Ao plotar o ajuste feito juntamente com os dados experimentais, temos exatamente a Figura 54.

Subtraindo o ajuste dos dados experimentais teremos apenas a contribuição magnética do calor específico (Figura 56).

Essa contribuição magnética está relacionada com a entropia que o sistema de spins perdeu na transição do estado ordenado (ferromagnético) para desordenado (paramagnético).

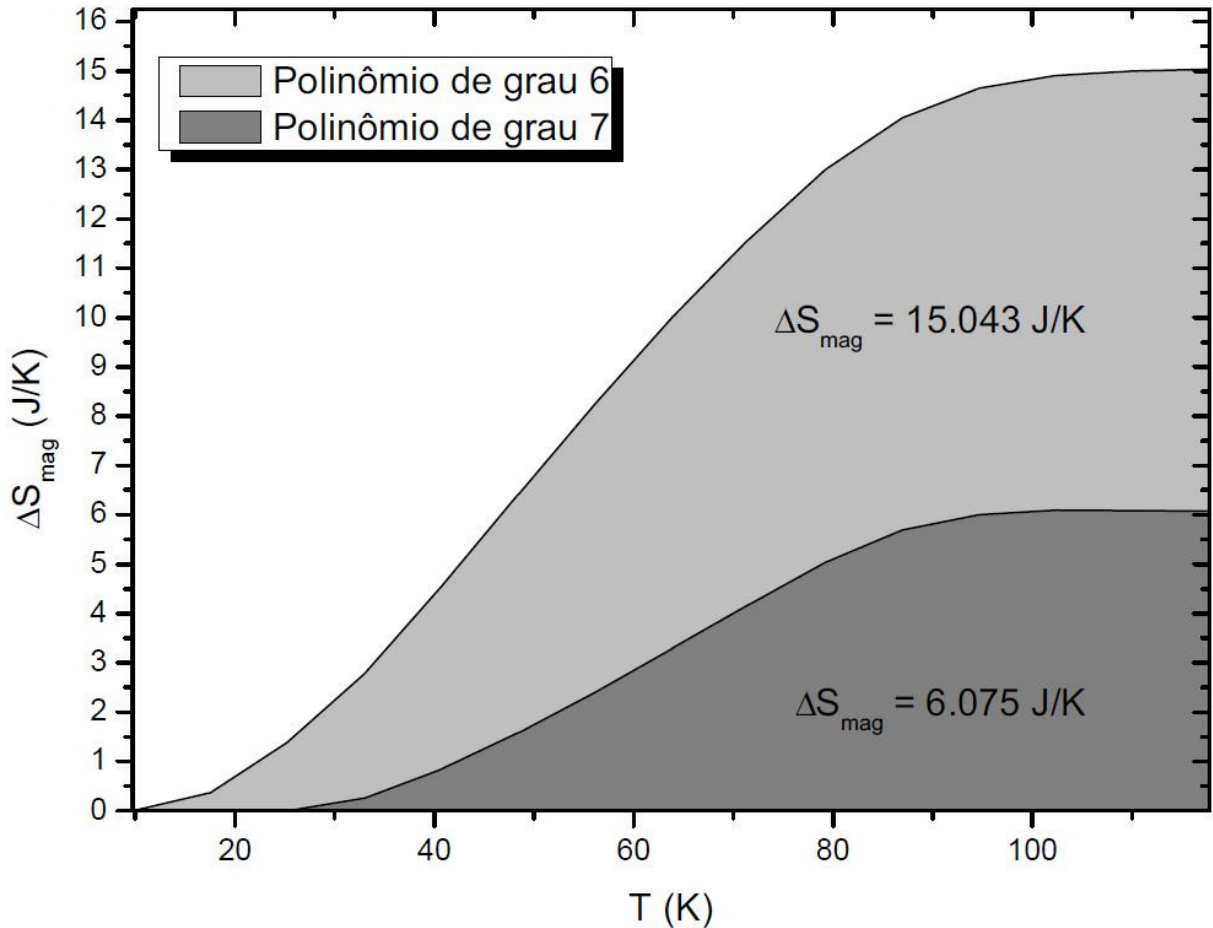


**Figura 57:** Gráfico de  $C_{mag}/T$  em função da temperatura do composto GdNiIn. Em preto temos a contribuição calculada a partir da função polinomial de grau 7 e em azul a contribuição calculada a partir da função polinomial de grau 6.

Fazendo o gráfico de  $C_{mag}/T$  em função de  $T$  (Figura 57), nós poderemos calcular diretamente o valor da variação entropia magnética de acordo com a relação:

$$\Delta S_{mag} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{mag}}{T} dT \quad (7.1)$$

Assim, integrando de  $T_1$  até uma temperatura  $T$  arbitrária, obtemos o gráfico da Figura 58, para  $\Delta S_{\text{mag}}$  vs.  $T$ .



**Figura 58:** Variação de entropia magnética do GdNiIn em função da temperatura.

A variação total da entropia é obtida integrando deste  $T_1 = 25.3 \text{ K}$  até  $T_2 = 117.8 \text{ K}$ , para a função polinomial de grau 7 e de  $T_1 = 9.7 \text{ K}$  até  $T_2 = 125.5 \text{ K}$ , para a função polinomial de grau 6. Logo,

$$\Delta S_{\text{mag}} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{\text{mag}}}{T} dT = 6.075 \text{ J/K} \text{ e } \Delta S_{\text{mag}} = 15.043 \text{ J/K}$$

para as funções polinomiais de grau 7 e 6, respectivamente.

O valor de  $\Delta S_{mag}$  está relacionado com o spin dos íons magnéticos do sistema e dado por:

$$\Delta S_{mag} = R \ln(2S + 1) \quad (7.2)$$

onde  $R$  é a constante universal dos gases. Reorganizando a equação (7.2), temos:

$$\frac{\Delta S_{mag}}{R} = \ln(2S + 1) \rightarrow e^{\frac{\Delta S_{mag}}{R}} = e^{\ln(2S+1)} \rightarrow e^{\frac{\Delta S_{mag}}{R}} = (2S + 1)$$

$$2S = e^{\frac{\Delta S_{mag}}{R}} - 1 \rightarrow S = \frac{e^{\frac{\Delta S_{mag}}{R}} - 1}{2} \quad (7.3)$$

Finalmente, substituindo o valor de  $\Delta S_{mag}$ , temos que:

$$S = \frac{e^{\frac{\Delta S_{mag}}{R}} - 1}{2} \sim \frac{1}{2} e^{\frac{\Delta S_{mag}}{R}} \sim \frac{5}{2}$$

considerando o ajuste polinomial de grau 7 e 6, respectivamente. Este primeiro valor é muito menor do que valor esperado ( $S = 7/2$ ) considerando somente os íons Gd como os que contribuem para esta variação de entropia. No entanto, novas tentativas de ajuste considerando polinômios de graus diferentes proporcionam valores de spin mais próximos do esperado. Além disso, desconsiderando uma quantidade maior de pontos experimentais na região do pico também proporcionam uma variação de entropia mais próxima da esperada ( $\Delta S_{mag} = 15.043 \text{ J/mol.K}$ , para o polinômio de grau 6). Deste valor de variação de entropia se obteve um valor para o spin de  $S \approx 5/2$ . Estas análises ainda assim mostram valores para o



spin inferiores ao esperado. Para uma melhor avaliação da contribuição magnética e, por conseguinte, da variação de entropia é necessário termos uma resolução melhor nessa região para que possamos fazer uma avaliação mais consistente da contribuição dos fônons e ter um resultado mais confiável do valor do spin.

## 7 CONCLUSÕES

Medidas de difração de raios X indicam a formação de fase cristalina única tanto para o composto quanto para seu hidreto, ambos de estrutura hexagonal tipo ZrNiAl pertencentes ao grupo espacial  $P\bar{6}2m$  número 189. 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. O hidrogênio tem preferência em ocupar os sítios livres 4h, 2d e 3g, sendo que destes 3 o mais provável de ser ocupado seja o sítio 2d seguido do 4h. De acordo com os resultados de difração de raios X, a menor distância entre os átomos de hidrogênio no sítio 4h é de apenas 1.3286 Å, o que viola a “regra 2-Å”, a qual diz que a menor distância entre dois átomos de hidrogênio em um composto é de 2.0 Å.

Medidas de magnetização em função da temperatura usando ciclos de magnetização ZFC e FC para o composto GdNiIn indicam uma pequena irreversibilidade entre as medidas ZFC e FC abaixo de 85.4 K. Tal irreversibilidade confirma a ausência de campo coercivo em temperaturas abaixo da temperatura de Curie. Através das medidas de magnetização em função do campo magnético em diferentes faixas de temperatura se construiu um gráfico arrot plot para o intermetálico e seu hidreto e a partir do mesmo a temperatura de Curie foi encontrada. Para o GdNiIn a temperatura encontrada foi de 85.4 K e para seu hidreto de 53.3 K. 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.

Por outro lado, a transição magnética observada no composto intermetálico foi também observada por medidas de resistividade e calor específico em função da temperatura. A curva de resistividade em função da temperatura mostra uma mudança de derivada na região de 85 K, enquanto que a curva de calor específico em função da temperatura mostra um pico em  $\sim 85$  K o qual é associado à transição do estado ferromagnético para o estado paramagnético.

As medidas de calor específico indicam que a lei de Dulong-Petit é obedecida para o composto GdNiIn. O calor específico do composto, à medida que a temperatura aumenta, também é aumentado até uma saturação no valor 74.4 J/mol.K. A variação de entropia magnética do composto apresentou o valor de 6.075 J/K e um valor de 15.043 J/K, considerando o ajuste feito com funções polinomiais de grau 7 e 6 respectivamente, e a partir desta se calculou o valor do spin magnético. O valor encontrado ( $S \sim 1/2$  e  $S \sim 5/2$  no ajuste feito com a função polinomial de grau 7 e 6, respectivamente) não está de acordo com o valor teórico de  $7/2$ , acreditamos que esta diferença esteja associada aos poucos pontos experimentais na região onde aparece a contribuição do calor específico magnético, sendo necessário realizar mais medidas de calor específico com uma quantidade maior de pontos experimentais principalmente em torno da região onde aparece o pico correspondente a contribuição magnética do calor específico.

## 8 TRABALHOS FUTUROS E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Finalmente, podemos dizer que obtivemos sucesso na preparação e caracterização tanto do composto quanto de seu hidreto, no entanto, deve-se mencionar que após da análise dos resultados obtidos para a dissertação de mestrado percebe-se que é necessário continuar a pesquisa na linha de hidretos intermetálicos, em especial a família  $AB_5$  a qual apresentou maior capacidade de absorção de hidrogênio dentre as estudadas. Sendo necessário:

- Sintetizar novas amostras do composto  $GdNiIn$  e seu hidreto a fim de se investigar, por difração de nêutrons, a posição dos átomos de hidrogênio na estrutura.
- Sintetizar hidretos  $GdNiInH_x$ , variando a concentração de hidrogênio para estudar detalhadamente a ocupação dos sítios intersticiais.
- Fazer um estudo das propriedades estruturais e magnéticas da família  $RNiInH_x$ , onde R representa outras terras raras.
- Fazer um estudo detalhado referente ao composto  $LaNi_5$  já preparado e hidretado, bem como um vasto estudo no composto dopado com 5% estanho ( $LaNi_{4.5}Sn_{0.5}$ ), pois, este último apresentou uma capacidade de absorção de hidrogênio muito grande e ainda não reportada em nenhuma literatura.

E por fim, devemos lembrar que “o planeta pede socorro” e as células combustíveis de hidretos intermetálicos podem ajudar a salvá-lo, diminuindo eficazmente a liberação de gás carbônico na atmosfera através de geração de energia limpa, onde o resultado final do processo químico é água.

## REFERÊNCIAS

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., Jang, K. and Lee, J.** A review on the development of AB<sub>2</sub>-type Zr-based Laves phase hydrogen storage alloys for Ni-MH rechargeable batteries in the Korea Advanced Institute of Science and Technology. *J. Alloys and Compounds*. 1999, Vols. 293-295, pp. 583-592.
4. **Sakintuna, B., Lamari-Darkrim, F. and Hirscher, M.** 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<sub>3.35</sub>Mn<sub>0.4</sub>Al<sub>0.3</sub>Co<sub>0.75-x</sub>Fe<sub>x(x=0, 0.35)</sub> compounds before and after electrochemical cycles. *J. Magn. Magn. Mat.* 2002, Vols. 242-245, pp. 850-853.
6. **Coaquira, J. A. H., Rechenberg, H. R. and Mestnik-Filho, J.** Magnetic properties of Zr(Cr<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)<sub>2</sub> 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 and Compounds*. 2004, Vol. 373, pp. 86-95.
8. **L., Gondek, 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<sub>1.8(2)</sub>. *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. **Ashcroft, N. W. and Mermin, N. D.** *Solid State Physics*. s.l. : Harcourt College Publishers, 1976. p. 679.
12. **Alves, M. F. S.** *Ordens Magnéticas: Abordagem conceitual*. Maringá : Universidade Estadual de Maringá, 2010. p. 21.
13. **Merlo, F., et al.** Physical properties of GdNiIn. *J. Alloys and Compounds*. 1998, Vol. 267, pp. L12-L13.
14. **Lapolli, 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. **Miedema, A. R., Buschow, K. and Van-Mal, H.** Which intermetallic compounds of transition metals form stable hydrides? *J. Less-Common Met.* 1976, Vol. 49, pp. 463-472.
16. **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.
17. **Yartys, V. A., et al.** Novel intermetallic hydrides. *J. Alloys and Compounds.* 2006, Vols. 408-412, pp. 273-279.
18. **Shaltiel, D.** Hydride properties of  $AB_2$  laves phase compounds. *J. Less-Common Met.* 1978, Vol. 62, pp. 407-416.
19. **Coey, J. M. D.** Interstitial intermetallics. *J. Magn. Magn. Mat.* 1996, Vol. 159, pp. 80-89.
20. **Shaltiel, D., Jacob, I. and Davidov, D.** Hydrogen absorption and desorption properties of  $AB_2$  laves-phase pseudobinary compounds. *J. Less-Common Met.* 1977, Vol. 53, pp. 117-131.
21. **Switendick.** Hydrogen in Metals. eds. *G. Alefeld and J. Völk.* 1978, Vol. 1.
22. **Vajeeston, P., et al.** Site preference of hydrogen in metal, alloy, and intermetallic frameworks. *Europhys. Lett.* 2005, Vol. 72, pp. 569-575.
23. **Khan, Henrique.** Difração de Raios X. *Angelfire.* [Online] [Cited: Janeiro 26, 2011.] [http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1\\_multipart\\_xF8FF\\_2\\_DIFRACAO.pdf](http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_2_DIFRACAO.pdf).
24. **Aragón, F. F. H.** Estudo das propriedades estruturais e magnéticas de nanopartículas de  $SnO_2$  dopadas com Ni, Co e Cr. Brasília, Dissertação de Mestrado (Física) – Universidade de Brasília : UnB, 2010. p. 126.
25. **Giroto, Emerson M. and Santos, Ivair A.** Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetuá-las corretamente. *Quim. Nova.* 2002, Vol. 25, pp. 639-647.
26. **Kittel, C.** *Introduction to Solid State Physics 7th ed.* s.l. : John Wiley and Son, Inc., 1996.
27. **Young, R., et al.** *User's Guide to Program DBWS-9411.* Atlanta : School of Physics Georgia Institute of technology Atlanta, 1995.
28. **Vajeeston, P., et al.** Search for metal hydrides with short hydrogen–hydrogen separation: Ab initio calculations. *Physical Review B.* 2004, Vol. 70, pp. 014107(1)-014107(12).
29. **Sen, M., et al.** Study of magnetic susceptibility & lattice parameters of  $CeNiInH_x$  systems. *Solid State Commun.* 1994, Vol. 89, pp. 327-330.
30. **Joy, P. A., Kumar, P. S. Anil and Date, S. K.** The relationship between field-cooled and zero-field-cooled susceptibilities of some ordered magnetic systems. *J. Phys.: Condens. Matter.* 1998, Vol. 10, pp. 11049–11054.

31. **Andreev, S. V., et al.** Law of approach to saturation in highly anisotropic ferromagnets Application to Nd-Fe-B melt-spun ribbons. *J. of Alloys and Compounds*. 1997, Vol. 260, pp. 196-200.
32. **Zhang, Lefu, et al.** Magnetic transition temperatures of some model alloys for simulating radiation induced segregation in austenitic stainless steel. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2004, Vol. 271, pp. 402-408.
33. **Yeung, I., Roshko, R. M. and Williams, G.** Arrot-plot criterion for ferromagnetism in disordered systems. *Physical Review B*. 1986, Vol. 34, pp. 3456-3457.
34. **Corrêa, J., Teixeira, J. and Ivanovitch, V.** Caracterização da Microestrutura de Caulinitas pela Difração de Raios X. *Revista Escola de Minas*. 2006, Vol. 11, pp. 361-371.
35. **Santos, C., et al.** Gauss-lorentz size-strain broadening and cell parameters analysis of Mn doped SnO<sub>2</sub> 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:

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

onde:

$y_i$  é a intensidade observada

$y_{ci}$  é a intensidade calculada

$\omega_i = 1/y_i$



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 [27] é possível selecionar as funções com o qual se realizará o refinamento.

## A.2 Função Gaussiana

A função Gaussiana é dada por:

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

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:

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

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

A função Pseudo – Voigt é dada por:

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

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:

$$\eta = NA + NB.2\theta \quad (A.5)$$

sendo  $NA$  e  $NB$  variáveis refináveis.

#### A.5 Função Pseudo – Voigt 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:

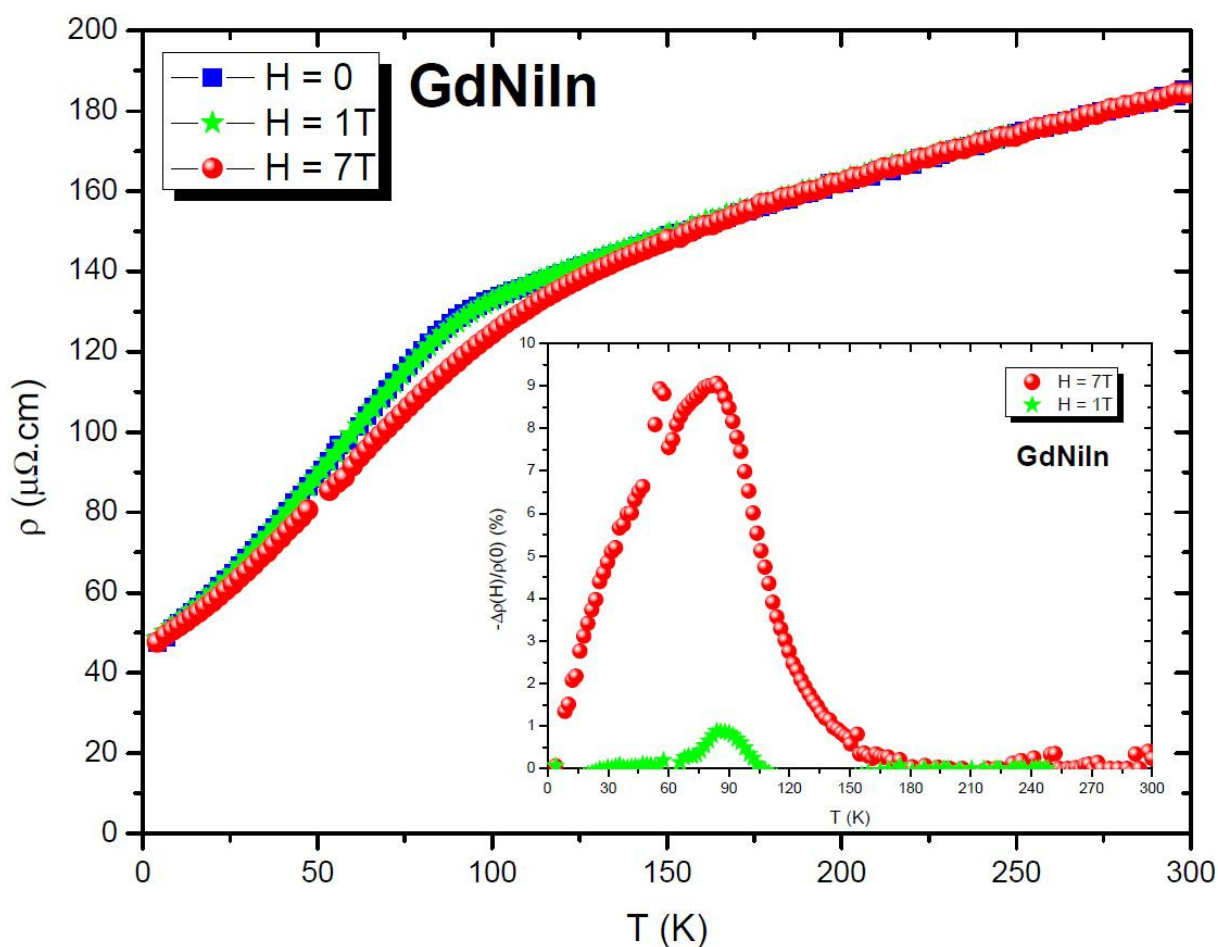
$$H_G^2 = U \operatorname{tg}^2\theta + V \operatorname{tg}\theta + W + \frac{Z}{\operatorname{Cos}^2\theta} \quad (\text{A.6})$$

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

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 [34]. 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  $H_G$  [35].

## APÊNDICE B – Caracterização elétrica do GdNiIn

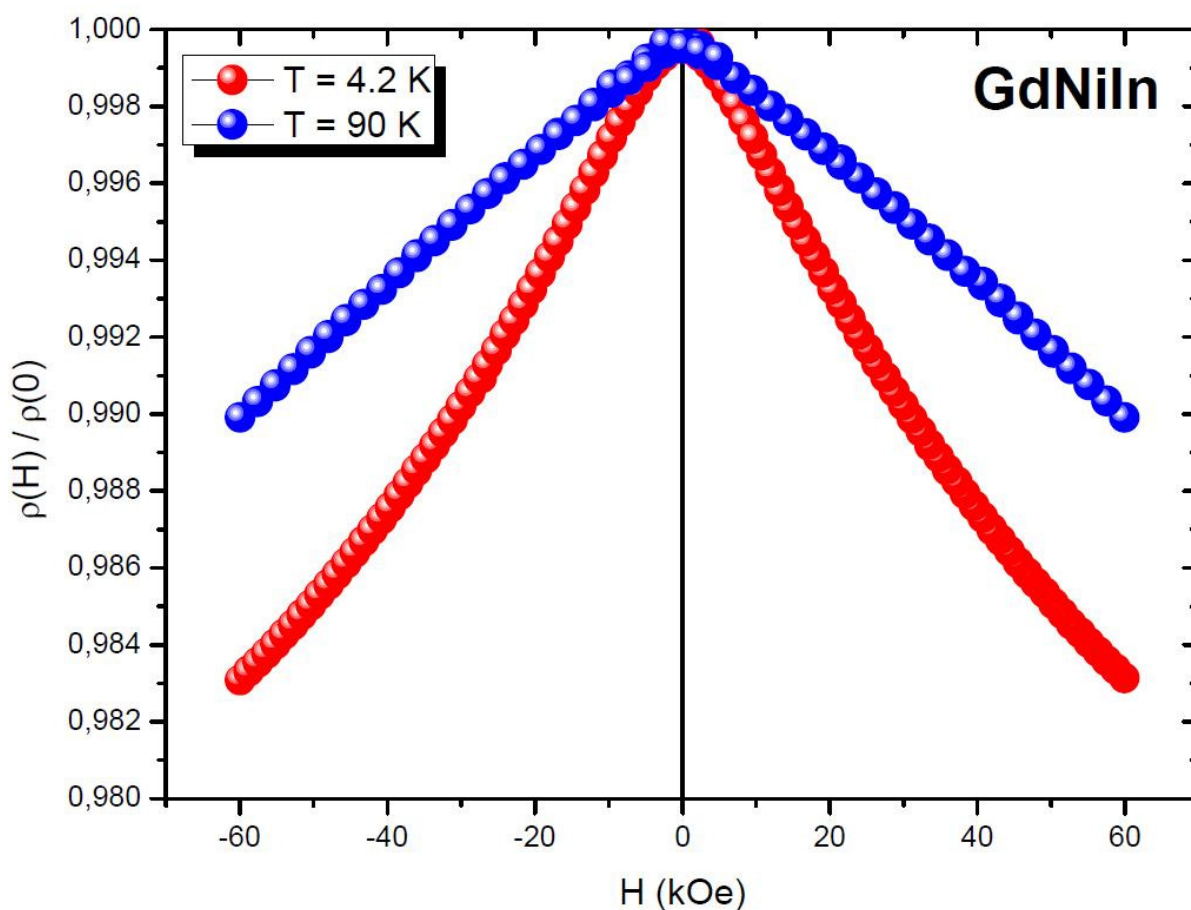
A transição ao estado magnético ordenado também foi determinada através de medidas de resistividade elétrica ( $\rho$ ) como pode ser observado na Figura 59.



**Figura 59:** Resistividade elétrica em função da temperatura e sob a influência do campo magnético aplicado do composto GdNiIn. A figura inserida mostra a variação percentual da resistividade para dois valores de campo magnético.

A curva de  $\rho$  vs.  $T$  mostra um decréscimo linear, ao diminuir a temperatura, compatível com um comportamento metálico. Em  $T \sim 85.4$  K a resistividade decresce mais acentuadamente até o valor de  $47.43 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  a  $4.2$  K. Essa transição se faz menos pronunciada e parece deslocar-se para temperaturas maiores ao aumentar a intensidade do campo

magnético. Por outro lado, a ordem magnética observada abaixo de 85.4 K, favorece ao transporte de portadores de carga, já que o valor relativo da resistividade (relativo ao valor de campo nulo) decresce ao aumentar a intensidade do campo magnético. Já na região onde a amostra deixa de apresentar ordem magnética (região paramagnética), essa variação é menor como pode ser observado na Figura 60. Esses resultados indicam que as propriedades magnéticas e de transporte estão fortemente correlacionadas neste intermetálico. Este resultado merece mais atenção e deve ser feito um estudo mais detalhado dessa correlação entre essas propriedades.



**Figura 60:** Dependência da resistividade relativa com o campo magnético da amostra GdNiIn em temperaturas abaixo e acima da transição ferromagnética.