



**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE  
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**

PROGRAMA INSTITUCIONAL DE BOLSAS DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA – PIBIC

**Síntese e Caracterização de Novos Compostos Intermetálicos da Série  $RTX_2$   
(R = Terra Rara, T = Metal de Transição, X = Grupo do Boro, Carbono e Nitrogênio)**

Plano: Síntese e Caracterização de Novos Compostos Intermetálicos da Série  $RTX_2$

Área do conhecimento: Física  
Subárea do conhecimento: Física da Matéria Condensada  
Especialidade do conhecimento: Materiais Magnéticos e Propriedades Magnéticas

Relatório Final  
Período da bolsa: de agosto de 2018 a julho de 2019

Este projeto é desenvolvido com bolsa de iniciação científica

PIBIC/CNPq

Orientador: Camilo Bruno Ramos de Jesus  
Autor: Leandro Andrade Santos

## SUMÁRIO

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1. INTRODUÇÃO .....</b>   | <b>3</b>  |
| 1.1 Magnetismo da matéria .....  | 4         |
| 1.1.1 Diamagnetismo.....   | 4         |
| 1.1.2 Paramagnetismo .....   | 5         |
| 1.1.3 Ferromagnetismo .....  | 6         |
| 1.1.4 Antiferromagnetismo.....   | 7         |
| 1.2 Difração de Raios X.....   | 8         |
| 1.3 A técnica de fluxo metálico .....  | 9         |
| 1.4 Refinamento Rietveld .....   | 10        |
| <b>2. OBJETIVOS .....</b>  | <b>11</b> |
| <b>3. METODOLOGIA.....</b>   | <b>12</b> |
| 3.1 Preparação e obtenção das amostras .....                                       | 12        |
| 3.2 Caracterização estrutural.....   | 12        |
| 3.3 Caracterização Magnética .....   | 13        |
| 3.4 Calor Específico .....   | 13        |
| <b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>  | <b>14</b> |
| 4.1 Propriedades estruturais dos compostos $\text{RCuGa}_3$ (R = Pr, Nd, Gd) ..... | 14        |
| 4.2 Propriedades Magnéticas do composto $\text{PrCuGa}_3$ .....                    | 17        |
| <b>5. CONCLUSÕES .....</b>   | <b>21</b> |
| <b>6. PERSPECTIVAS .....</b>   | <b>21</b> |
| <b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>  | <b>21</b> |
| <b>8. OUTRAS ATIVIDADES .....</b>  | <b>23</b> |
| <b>9. JUSTIFICAÇÃO DE ALTERAÇÃO NO PLANO DE TRABALHO .....</b>                     | <b>24</b> |

## 1. INTRODUÇÃO

Ligas metálicas são produzidas a partir da combinação de metais e não-metais, como o aço (Fe e C). Mas também há combinações entre dois ou mais metais que são conhecidos como compostos (ou ligas) intermetálicos. [1]

Esses compostos intermetálicos, geralmente, são formados de maneira estequiométrica a partir da combinação dos metais. Porém, a estabilidade termodinâmica também interfere na formação dos cristais, podendo estar relacionada com fatores geométricos, eletrônicos e eletroquímicos e ligações químicas. Assim, a depender da concentração dos elementos químicos e da temperatura que agirá no sistema, podemos ter uma variedade de combinações. [1]

Na figura 1 temos, como exemplo, o diagrama de fases do sistema binário Bi-Ce mostrando as diversas fases que podem ser formadas da combinação desses elementos metálicos.

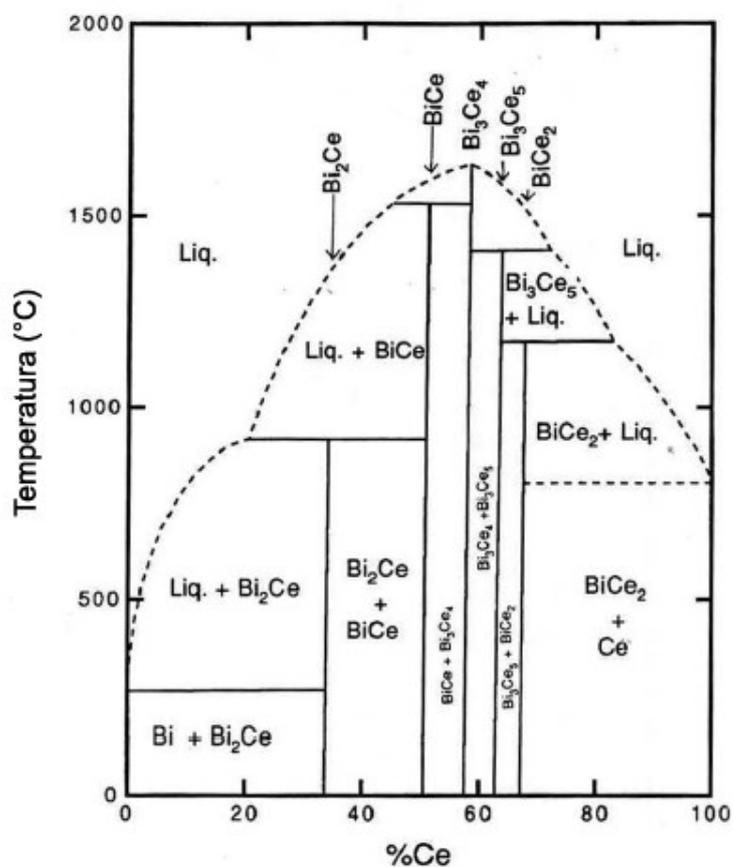


Figura 1 – Diagrama de fases binárias Bi-Ce. Extraído de [1].

Vários estudos ao longo da série de compostos intermetálicos a base de terras-raras são realizados devido ao interesse em suas variadas propriedades físicas, tais como: interações magnéticas do tipo RKKY, efeitos de campo cristalino, comportamento do tipo férmions pesados, dentre outros [1, 2]. Neste trabalho nos atentaremos à série  $RTX_2$  (R = Terra Rara, T = Metal de Transição e X = Grupo de Boro, Carbono e Nitrogênio) e compostos relacionados, que cristalizam em uma estrutura tetragonal, com arranjo de camadas do tipo RX-T-RX-X [2].

## 1.1 Magnetismo da matéria

As propriedades magnéticas da matéria originam-se a partir do movimento angular orbital dos elétrons e ao spin intrínseco dos mesmos. Esse spin também é conhecido como momento magnético intrínseco. Além disso, campos magnéticos aplicados no material também conseguem gerar momentos magnéticos [2, 3].

A magnetização de um material na presença de um campo magnético externo é dada pela seguinte relação:

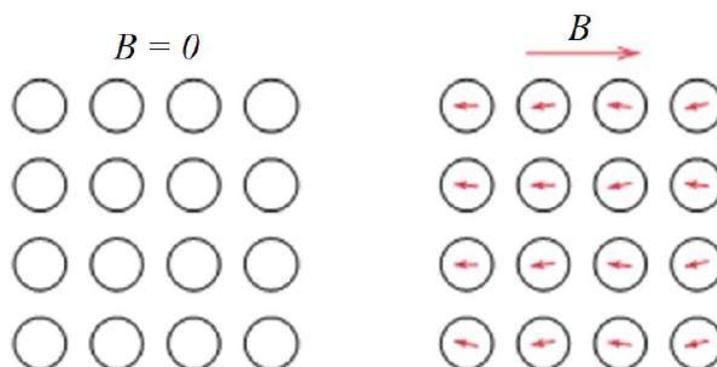
$$\vec{M} = \chi \vec{H}$$

Sendo  $\chi$  a susceptibilidade magnética e  $\vec{H}$  o campo magnético aplicado. As substâncias que possuem susceptibilidade magnética negativa são chamadas de diamagnéticas, enquanto aquelas que possuem susceptibilidade positiva são chamadas de paramagnéticas.

### 1.1.1 Diamagnetismo

O diamagnetismo é o tipo de magnetismo que todos os materiais comuns manifestam, porém é tão fraco que pode ser camuflado por outros tipos de magnetismo [3].

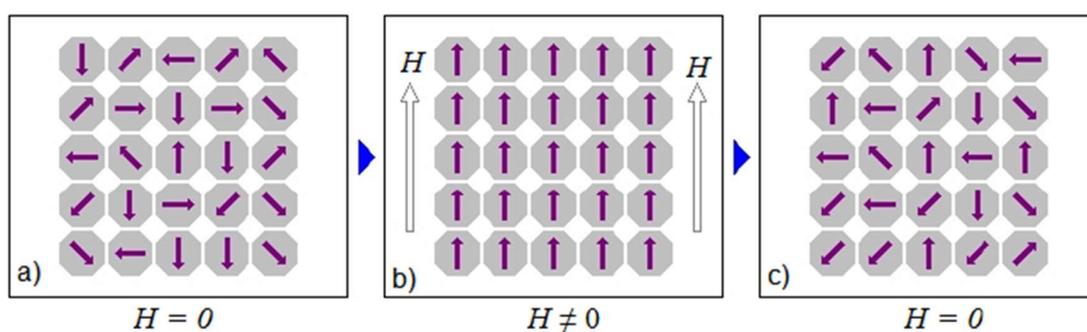
Os materiais diamagnéticos não possuem momento magnético permanente. Mas ao serem submetidos a um campo magnético externo, um campo magnético é produzido no material com uma polaridade oposta. Podemos dizer, então, que o diamagnetismo está associado à tendência das cargas elétricas de se oporem à penetração de um campo magnético [2].



**Figura 2** – Momentos de dipolo atômico de um material diamagnético antes (esquerda) e depois (direita) da aplicação de um campo magnético externo  $B$ .

### 1.1.2 Paramagnetismo

Nos sistemas paramagnéticos, os momentos estão ordenados aleatoriamente na ausência de um campo magnético externo, de tal forma que o momento resultante é nulo. Quando o campo externo é aplicado, esses momentos tendem a se alinhar na direção do campo, o que significa uma susceptibilidade positiva ( $\chi > 0$ ) e pequena. Ao remover o campo magnético, os momentos retornam ao ordenamento aleatório inicial. [1, 2]



**Figura 3** – Ordenamento dos momentos magnéticos em um sistema paramagnético. a) campo magnético não aplicado. b) campo magnético aplicado. c) campo magnético removido.

O ordenamento aleatório é favorecido pela agitação térmica dos átomos, ou seja, um aumento na temperatura de um material paramagnético resulta em um alinhamento parcial dos momentos magnéticos e, conseqüentemente, uma redução da susceptibilidade [2]. Esta relação é descrita pela lei de Curie:

$$\chi = \frac{C}{T}$$

Em 1895, Pierre Curie descobriu experimentalmente a relação entre a susceptibilidade magnética de um material e a temperatura correspondente. Ou seja, em um gráfico de  $\chi^{-1} \times T$  é possível extrair o valor da constante de Curie ( $C$ ) a partir do coeficiente angular [4].

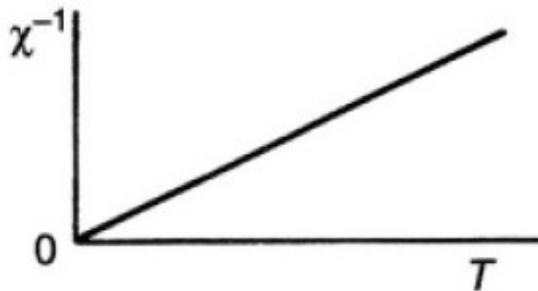


Figura 4 – Representação gráfica da lei de Curie. Adaptado de [4].

### 1.1.3 Ferromagnetismo

Os sistemas ferromagnéticos e paramagnéticos se assemelham bastante. Os materiais ferromagnéticos se distinguem por apresentarem um momento magnético mesmo na ausência de um campo externo aplicado, possuindo susceptibilidade magnética positiva e de grande valor [2].

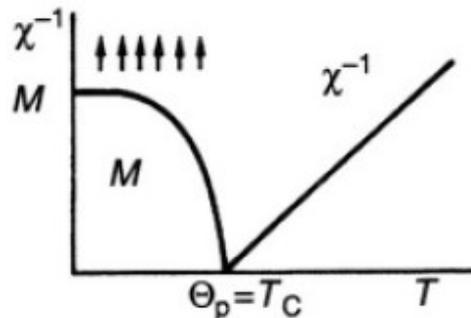
No início do século XX, Pierre Weiss propôs um modelo teórico que leva em consideração as interações entre os momentos magnéticos do sistema. Para considerar essas interações, Weiss utilizou de uma aproximação de campo médio proporcional à magnetização. Esse campo ficou conhecido como campo de Weiss ou campo molecular [1, 2].

Por meio da lei de Curie, é obtida uma equação conhecida como lei de Curie-Weiss que relaciona o comportamento de um sistema paramagnético que sofre influência das interações dos momentos magnéticos:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_p}$$

Para um sistema ferromagnético a constante  $\theta_p$  determina a temperatura em que o material sofre transição de fase magnética (ferromagnética – paramagnética).

Essa temperatura é conhecida como temperatura crítica ou temperatura de Curie ( $T_C$ ) [2].

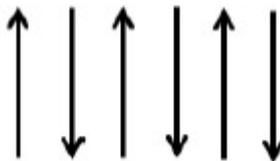


**Figura 5** – Dependência da magnetização  $M$  e da inversa da susceptibilidade  $\chi^{-1}$  em função da temperatura. Adaptado de [4].

Ou seja, abaixo da temperatura de Curie ( $T < T_C$ ) temos a fase ferromagnética, onde os momentos magnéticos estão ordenados. Acima dessa temperatura ( $T > T_C$ ) temos a fase paramagnética, onde a energia térmica prevalece e favorece o ordenamento aleatório dos momentos magnéticos [1, 2, 4].

#### 1.1.4 Antiferromagnetismo

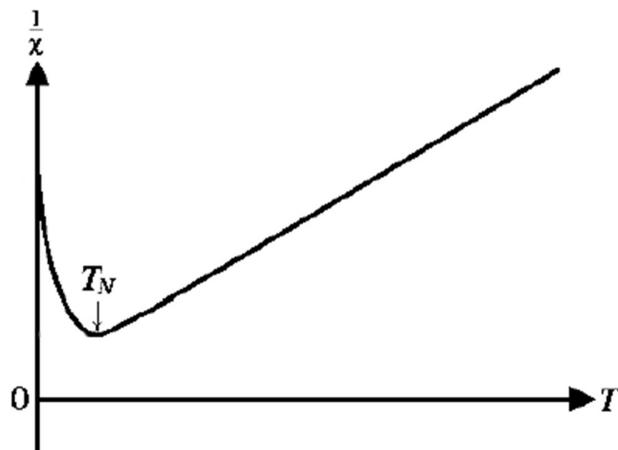
Um sistema antiferromagnético, assim como no sistema paramagnético, apresenta susceptibilidade magnética positiva, porém de valor menor. Os momentos magnéticos desse sistema são ordenados de forma antiparalela e todos são de mesma magnitude. Ou seja, a magnetização total de uma substância antiferromagnética é essencialmente zero [2, 4]



**Figura 6** – Representação dos momentos magnéticos de um sistema antiferromagnético.

Assim como no paramagnetismo, as interações antiferromagnéticas desaparecem em uma dada temperatura conhecida como temperatura de Néel ( $T_N$ ), em homenagem ao físico francês Louis Néel. Essa temperatura é idêntica à

temperatura de Curie por se tratar de uma temperatura de transição de fase magnética [1, 2].



**Figura 7** – Dependência da inversa da susceptibilidade  $\chi^{-1}$  com a temperatura. Adaptado de [1].

A partir da figura 7, podemos notar que abaixo da temperatura de Néel temos um ordenamento magnético, enquanto acima dessa temperatura o sistema apresenta uma desordem magnética (paramagnetismo).

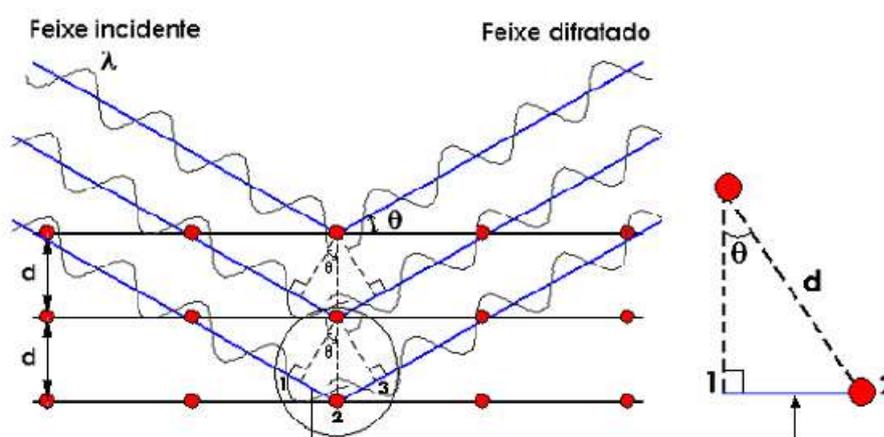
## 1.2 Difração de Raios X

No final do século XIX, os raios X foram descobertos pelo físico Wilhelm Conrad Röntgen. Inicialmente chamados de raios catódicos por terem sido originados do experimento de “tubos catódicos” que consistia em um tubo de vidro ligado a uma bomba de vácuo, onde era aplicada uma diferença de potencial gerando corrente elétrica no tubo. A partir de seus estudos sobre os raios x percebeu-se que eles são ondas eletromagnéticas da ordem de  $10^{-10}$  m, o que rendeu o prêmio Nobel de Física em 1901 [5].

Os estudos da difração de raios X em cristais teve início em 1912 com o físico alemão Max von Laue. Em uma discussão com P. P. Ewald, Laue teve a ideia de que um sólido cristalino formado por um arranjo regular de átomos poderia servir como uma rede de difração, já que tanto o comprimento de onda dos raios X e o espaçamento entre os átomos do sólido são de mesma ordem. Assim, no mesmo

ano, Laue obteve o primeiro diagrama de difração e formulou uma teoria de difração de raios X para estruturas cristalinas, o que rendeu o prêmio Nobel de Física em 1912 [5, 6].

William Lawrence Bragg foi o primeiro a descrever uma relação matemática que representasse o fenômeno de difração de raios X. Bragg deduziu que um feixe incidente ao plano de difração produz um feixe difratado sempre coplanar, onde o ângulo entre o feixe difratado e transmitido é sempre duas vezes o ângulo incidente normal a superfície.



**Figura 8** – Representação da difração de raios x sob o ponto de vista de Bragg. Extraído de [7].

Dessa forma, temos a lei de Bragg para quando a diferença de caminho for igual a um múltiplo inteiro do comprimento de onda:

$$n\lambda = 2d \sin(\theta)$$

### 1.3 A técnica de fluxo metálico

Na física do estado sólido existem diversos métodos de sintetização de materiais, cada um com suas vantagens e desvantagens. No caso de compostos intermetálicos, as técnicas utilizadas envolvem altas temperaturas devido ao alto valor energético necessário para a reação entre os sólidos.

Para reduzir a temperatura necessária para a reação é utilizado algum solvente, o fluxo. Nesse método, os próprios metais podem ser utilizados como fluxo dependendo da sua temperatura de fusão. Os metais de pós transição (como Ga,

In, Al, Bi, etc.) são ótimos para atuar como fluxo por apresentar ponto de fusão relativamente baixos. Ainda vale ressaltar a importância do excesso de fluxo para facilitar o processo de difusão dos elementos e a nucleação para a formação do cristal [8].

A técnica de fluxo metálico, além de requerer uma infraestrutura simples, também proporciona a possibilidade de produzir materiais com menos defeitos e muito menos tensão térmica, já que a temperatura de síntese é abaixo do ponto de fusão dos sólidos. Outra vantagem é que as impurezas são eliminadas no próprio fluxo, não aparecendo posteriormente nos cristais [1, 2, 8]

Uma desvantagem dessa técnica é que nem sempre é fácil escolher um fluxo adequado para crescer o composto desejado, sendo necessário ter um bom conhecimento do diagrama de fases binários para otimizar o processo [1, 9].

Outro cuidado é relacionado a taxa de crescimento, uma taxa de resfriamento muito rápida resulta na formação de cristais pequenos e imperfeitos devido a um excesso de nucleações [1, 2].

Para remoção do fluxo normalmente é usado um processo mecânico utilizando uma centrifuga para separar o fluxo, ainda fundido, dos cristais [1]. Porém, nem sempre é possível remover todo o fluxo através da centrifugação, também há a possibilidade de um cristal ter se formado em uma gota de fluxo, nesses casos é necessário utilizar um ataque químico com uma solução de NaOH, por exemplo [8, 9].

#### **1.4 Refinamento Rietveld**

O método de refinamento de estruturas chamado Rietveld tem como objetivo produzir um padrão de difração teórico a partir de dados iniciais revelados por padrões experimentais. O método de Rietveld calcula, através do método matemático de mínimos quadrados, os picos teóricos de difração. Esses picos teóricos podem se aproximar dos experimentais ajustando alguns parâmetros estruturais como: posições atômicas, parâmetros de rede, parâmetros térmicos (isotrópico e anisotrópico), fator de ocupação do átomo e alguns outros parâmetros da função perfil [7, 10].

Para realizar os cálculos do refinamento Rietveld alguns programas computacionais são bastante utilizados pela comunidade científica como o DBWS, FullProf e GSAS. Os valores teóricos de intensidade são dados pela seguinte equação [11]:

$$I_{calc} = S_R \sum_P S_P \mathbf{Ab} \sum_K |F(hkl)|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) \mathbf{As} L_K P_K + I_{bi}$$

Onde  $S_R$  é o fator de rugosidade (a função é diferente para cada *software*),  $S_P$  é o fator de escala,  $\mathbf{Ab}$  é um fator de absorção,  $F(hkl)$  é fator de estrutura,  $\phi(2\theta_i - 2\theta_k)$  é a função perfil,  $\mathbf{As}$  é uma função de assimetria de perfil,  $L_k$  possui os fatores de Lorentz, polarização e multiplicidade,  $P_k$  é a função de orientação preferencial e  $I_{bi}$  é a contribuição de radiação de fundo [11].

O refinamento possui um critério de confiabilidade conhecido como *Goodness of Fit* ( $S_{GoF}$ ) ou  $\chi^2$  que é a razão entre  $R_{wp}$  e  $R_{esp}$ . Para indicar um bom refinamento, o valor de  $\chi^2$  deve convergir para valores próximos de 1.

O índice  $R_{wp}$  avalia a qualidade de refinamento ponto a ponto comparando a diferença percentual da intensidade calculada e observada. Enquanto  $R_{esp}$  representa o melhor valor para a diferença percentual ponto a ponto de  $R_{wp}$  [11]. Suas equações estão descritas a seguir.

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i^2 (I_{obs} - I_{calc})^2}{\sum_i w_i (I_{obs})^2}}$$

$$R_{esp} = \sqrt{\frac{N}{\sum_i w_i (I_{obs})^2}}$$

## 2. OBJETIVOS

- Crescimento das amostras da família RTX<sub>2</sub> utilizando a técnica de fluxo metálico;
- Caracterizar as amostras obtidas através de medidas de difração de raios X;
- Identificar fases obtidas e analisar usando o método de Rietveld;
- Realizar medidas magnéticas.

### **3. METODOLOGIA**

#### **3.1 Preparação e obtenção das amostras**

Todas as amostras deste trabalho foram crescidas através do método de fluxo metálico. Esse método consiste em colocar os elementos químicos em um cadinho de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). O fluxo (grupo do boro, carbono ou nitrogênio) é colocado por cima de tudo, uma vez que os elementos químicos desses grupos possuem temperatura de fusão menor, e ao derreter irá envolver o material, facilitando a nucleação dos monocristais. O cadinho contendo os materiais é colocado em um tubo de quartzo. Na parte inferior e superior do cadinho é colocada lã de quartzo, com o intuito de que o tubo não quebre devido a diferença de dilatação térmica entre ele e o cadinho e que a lã sirva de filtro para separar a amostra do fluxo durante a centrifugação.

Após esse processo, o tubo de quartzo é selado a vácuo e levado para um tratamento térmico que consiste em uma elevação rápida da temperatura e, após determinado tempo na temperatura almejada, é esfriado lentamente até uma temperatura em que o fluxo ainda esteja líquido. Nessa temperatura, o tubo é invertido e colocado rapidamente em uma centrífuga onde ocorrerá a separação do fluxo.

#### **3.2 Caracterização estrutural**

A caracterização das amostras desse trabalho via DRX foi feita usando o difratômetro de raios X Empyrean (PANalytical) com radiação  $\text{Cu-K}_\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) do Campus Prof. Alberto Carvalho. Os parâmetros de operação do equipamento foram os seguintes: potência no tubo de raios X de 1,6 kW (40 kV/40 mA), um passo de  $0,013^\circ$  com um tempo de passo  $t = 300 \text{ s}$ , com intervalo angular  $2\theta$  de  $15\sim 90^\circ$  para todas as amostras. Todos os padrões foram identificados utilizando uma base de dados de difração de raios X (ICSD).



**Figura 9** – Difratorômetro de raios X utilizado. Adaptado de [12].

### **3.3 Caracterização Magnética**

As medidas magnéticas foram realizadas utilizando um magnetômetro SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*) modelo MPMS (*Magnetic Property Measurement System*) da Quantum Design, sendo operado no modo DC e RSO pertencente ao Grupo de Propriedades Ópticas e Magnéticas de Sólidos (GPOMS), na Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP.

A caracterização magnética foi realizada através de medidas de magnetização em função da temperatura ( $MvsT$ ) com um campo magnético aplicado de 1 kOe, na faixa de temperatura de 2 a 300 K. Além disso, foram realizadas medidas de magnetização em função do campo magnético ( $MvsH$ ), na temperatura de 2 K, com campo magnético aplicado variando de 0 a 70 kOe.

Vale ressaltar que todas as medidas de magnetização foram feitas com campo paralelo e perpendicular ao plano *ab* do monocristal.

### **3.4 Calor Específico**

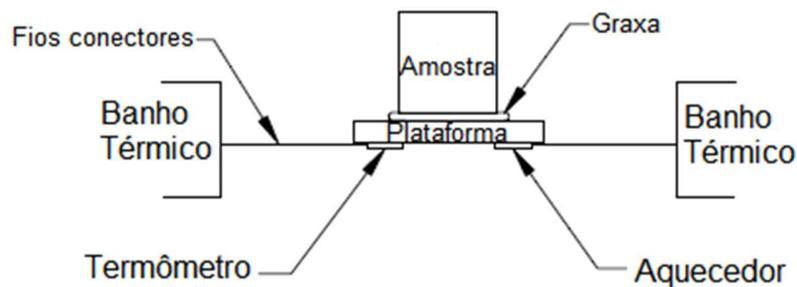
O calor específico de uma substância está associado à quantidade de calor necessária para elevar uma unidade de temperatura dela. As medidas de calor específico da amostra desse trabalho foram realizadas utilizando um PPMS-14T (*Physical Property Measurement System*) da Quantum Design. Este equipamento

mede o calor específico de um material à pressão constante,  $C_p$ , sendo definido como:

$$C_p = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p$$

onde  $Q$  é o calor fornecido ao sistema e  $T$  a temperatura.

Experimentalmente, para realizar as medidas, a amostra é posicionada sobre uma plataforma no centro do *puck* com uma fina camada de graxa, cujo objetivo é garantir o contato térmico. A plataforma por sua vez, está suspensa por fios condutores ligados a um banho térmico, um termômetro e um aquecedor.



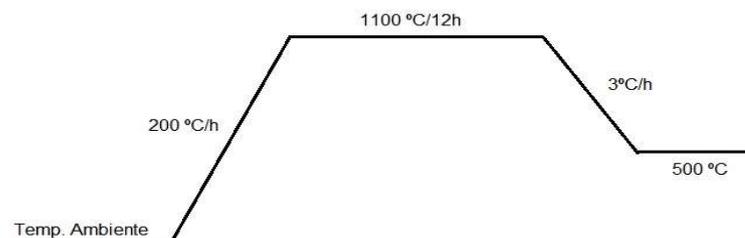
**Figura 10** – Configuração experimental para as medidas de calor específico. [13]

As medidas de calor específico foram realizadas na amostra desse trabalho em um intervalo de temperatura de 2 a 40 K.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Propriedades estruturais dos compostos $RCuGa_3$ ( $R = Pr, Nd, Gd$ )

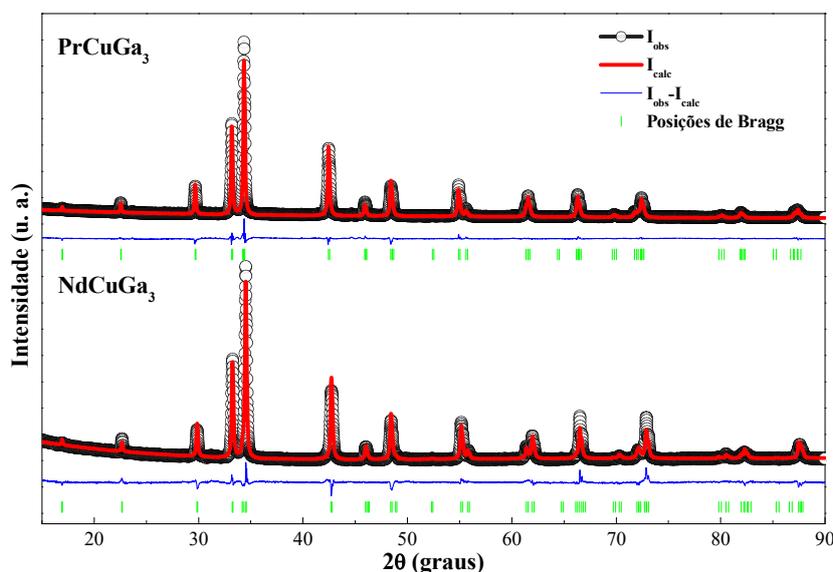
Os monocristais foram crescidos utilizando a técnica de fluxo metálico, conforme descrito na seção 3.1 deste trabalho. Para isso, quantidades estequiométricas dos elementos de partida com alto grau de pureza, respeitando a razão de 1:1:20, foram submetidos à um tratamento térmico. Abaixo temos o diagrama do tratamento térmico utilizado na amostra  $PrCuGa_3$ , as amostras com Nd e Gd permaneceram 24 horas na maior temperatura para garantir a homogeneização dos cristais.



**Figura 11** – Tratamento térmico utilizado para o composto  $\text{PrCuGa}_3$ .

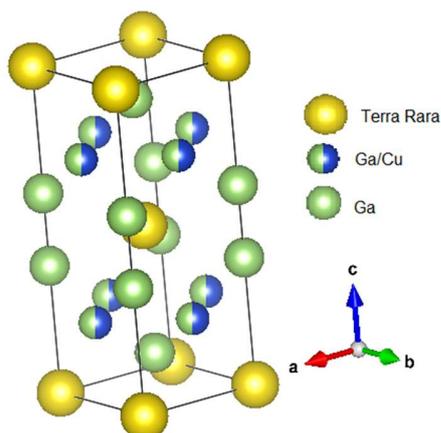
A caracterização estrutural dos compostos foi realizada através da difração de raios X, aliada ao refinamento Rietveld. Para realizar a medida de DRX, os monocristais foram triturados em um almofariz de ágata e com o pó obtido foi realizada a medida utilizando os parâmetros operacionais mencionados na seção 3.2.

A figura 12 mostra o padrão de DRX para as amostras  $\text{RCuGa}_3$  ( $R = \text{Pr}, \text{Nd}$ ) medidos em temperatura ambiente. Os gráficos em preto são os padrões experimentais, as linhas sólidas em vermelho representam a intensidade calculada através do refinamento Rietveld, as linhas azuis representam a diferença entre as intensidades observada e calculada. Os traços de cor verde simbolizam as posições de Bragg onde ocorrem as interferências construtivas.



**Figura 12** – Medidas de difração de raios X realizadas para os compostos  $\text{RCuGa}_3$  ( $R = \text{Pr}, \text{Nd}$ ). As linhas sólidas em preto representam o padrão calculado usando o refinamento Rietveld.

Os padrões de raios X são consistentes com uma estrutura tetragonal do tipo  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ , pertencente ao grupo espacial  $4/mmm$ . Através dos parâmetros de rede obtidos pelo refinamento Rietveld foi possível construir a célula unitária dos compostos  $\text{RCuGa}_3$  como mostra a figura 13.



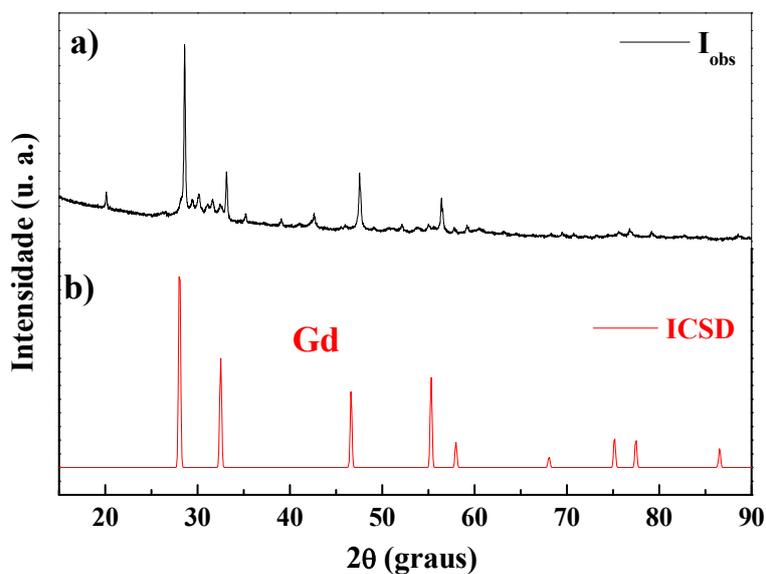
**Figura 13** – Célula unitária construída com os parâmetros de rede obtidos pelo refinamento Rietveld para os compostos  $\text{RCuGa}_3$  (R = Terra Rara).

Os dados estruturais obtidos para os compostos, assim como os fatores de confiança do refinamento Rietveld  $R_p$ ,  $R_{wp}$  e  $\chi^2$ , são mostrados na tabela 1.

**Tabela 1** – Parâmetros experimentais extraídos a partir do refinamento Rietveld.

|                           | <i>a</i><br>(Å) | <i>b</i><br>(Å) | <i>c</i><br>(Å) | <i>volume</i><br>(Å <sup>3</sup> ) | $R_p$<br>(%) | $R_{wp}$<br>(%) | $\chi^2$<br>(%) |
|---------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------------------------|--------------|-----------------|-----------------|
| <b>PrCuGa<sub>3</sub></b> | 4,256(6)        | 4,256(6)        | 10,469(2)       | 189,687                            | 1,74         | 2,47            | 3,28            |
| <b>NdCuGa<sub>3</sub></b> | 4,232(8)        | 4,232(8)        | 10,485(2)       | 187,822                            | 1,71         | 2,67            | 2,66            |

A figura 14 mostra o padrão de DRX obtido para a amostra  $\text{GdCuGa}_3$ . A linha sólida na cor preta representa a intensidade observada no difratômetro.

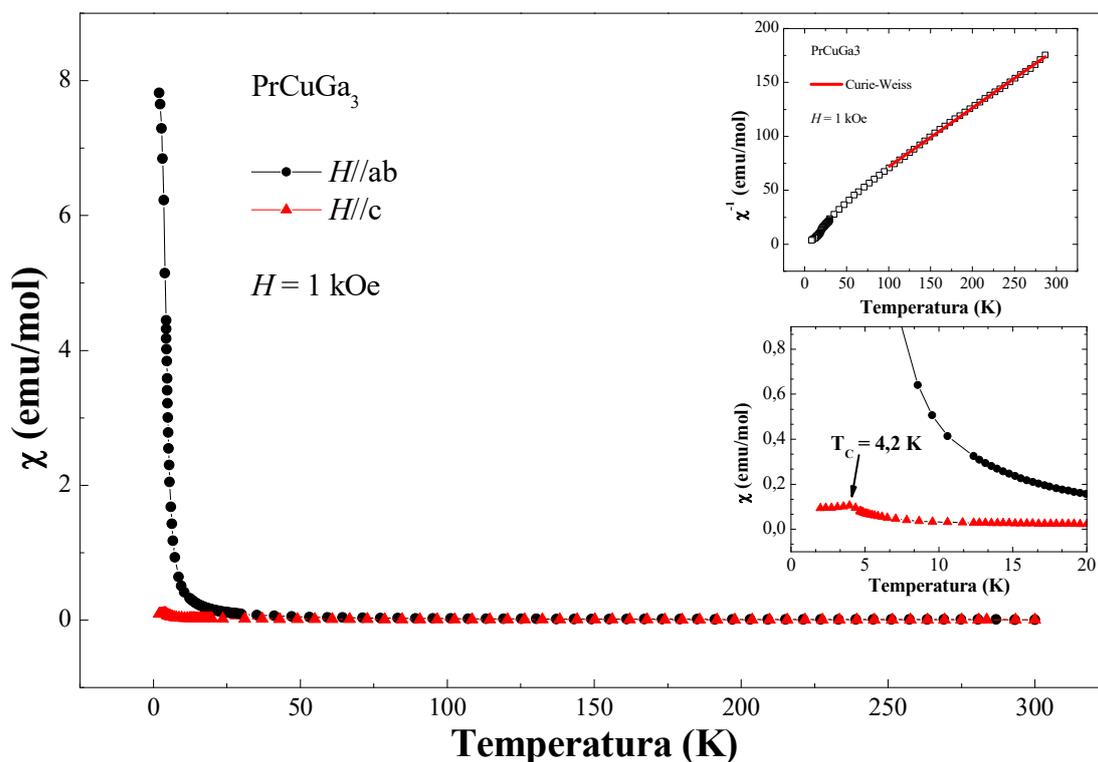


**Figura 14** – a) Medida de difração de raios X realizada para o composto  $\text{GdCuGa}_3$ . b) Padrão de DRX para o Gd encontrado na literatura.

Nota-se, através do padrão (figura 14 a), que a fase obtida não é consistente com estruturas do tipo  $\text{RCuGa}_3$ . Como pode ser observado comparando o dado experimental (figura 14 a) com o padrão de Gd (figura 14 b) encontrado na literatura, os principais picos são consistentes com o padrão de difração do Gd. Isso indica que a rota de síntese utilizada para o crescimento do composto  $\text{GdCuGa}_3$  não é adequada. Dessa forma, iremos realizar uma nova tentativa de crescimento do composto  $\text{GdCuGa}_3$  mudando o tratamento térmico mostrado na figura 11.

#### 4.2 Propriedades Magnéticas do composto $\text{PrCuGa}_3$

Na figura 15 tem-se a medida da susceptibilidade magnética em função da temperatura para a amostra monocristalina  $\text{PrCuGa}_3$  com um campo externo de 1 kOe sendo aplicado paralelo ao plano  $ab$  ( $H//ab$ ) e paralelo ao eixo  $c$  ( $H//c$ ) sendo representados, respectivamente, por símbolos na cor preta e na cor vermelha. O *inset* inferior da figura mostra uma ampliação do gráfico na região de baixa temperatura, onde é notado um ordenamento ferromagnético a temperatura crítica aproximada de 4,2 K.



**Figura 15** – Medidas de susceptibilidade magnética em função da temperatura para a amostra monocristalina  $\text{PrCuGa}_3$  com campo aplicado ( $H$ ) de 1 kOe paralelo ao plano  $ab$  (símbolos pretos) e paralelo ao eixo  $c$  (símbolos vermelhos). Em destaque temos uma ampliação da região de baixa temperatura (*inset* inferior) e o inverso da susceptibilidade para a amostra em forma de pó (*inset* superior).

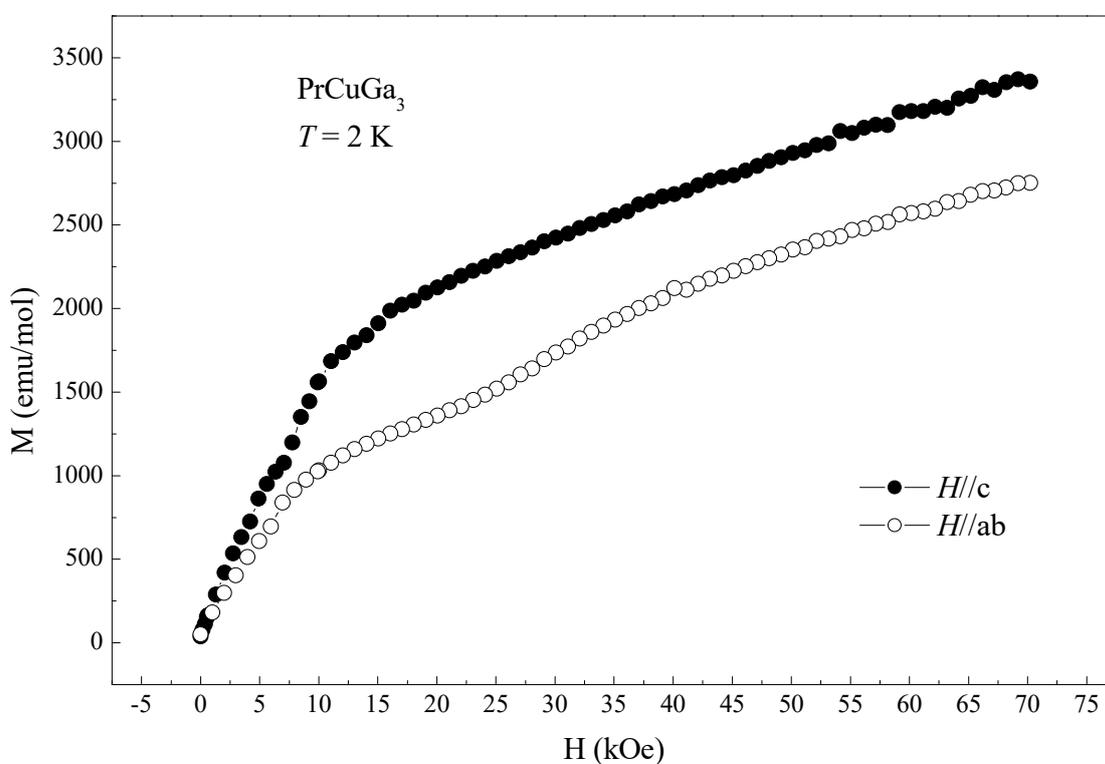
No *inset* superior é mostrado o inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura para a amostra na forma de pó, da qual é possível extrair os parâmetros da lei de Curie-Weiss. A linha sólida em vermelho representa o ajuste de Curie-Weiss realizado. A partir da análise da curva foi possível calcular os valores de  $\theta_P$  e  $\mu_{eff}$ , sendo fornecidos os valores de  $-25,2$  K e  $3,77 \mu_B$ , respectivamente.

Nesse tipo de medida é buscado reduzir as anisotropias direcionais da amostra monocristalina, possivelmente advindas de algum tipo de frustração existente na amostra, como efeitos de campo elétrico cristalino.

Em outras palavras, para amostras policristalinas (pó) não há uma orientação preferencial de tal forma que esse caráter anisotrópico possa ser minimizado. Nesse

caso, a susceptibilidade magnética pode ser calculada através da equação:  $\chi_{pó} = \frac{1}{3}\chi_{\parallel} + \frac{2}{3}\chi_{\perp}$ . [14, 15]

A figura 16 tem-se as medidas de magnetização em função do campo aplicado para a amostra monocristalina  $\text{PrCuGa}_3$  em uma temperatura de 2 K, com o campo aplicado variando de 0 Oe até 70 kOe. Os símbolos abertos representam as medidas realizadas com o campo ( $H$ ) sendo aplicado paralelo ao plano  $ab$  ( $H \parallel ab$ ), enquanto os símbolos fechados representam as medidas com o campo sendo aplicado perpendicularmente ao plano  $ab$  ( $H \parallel c$ ).

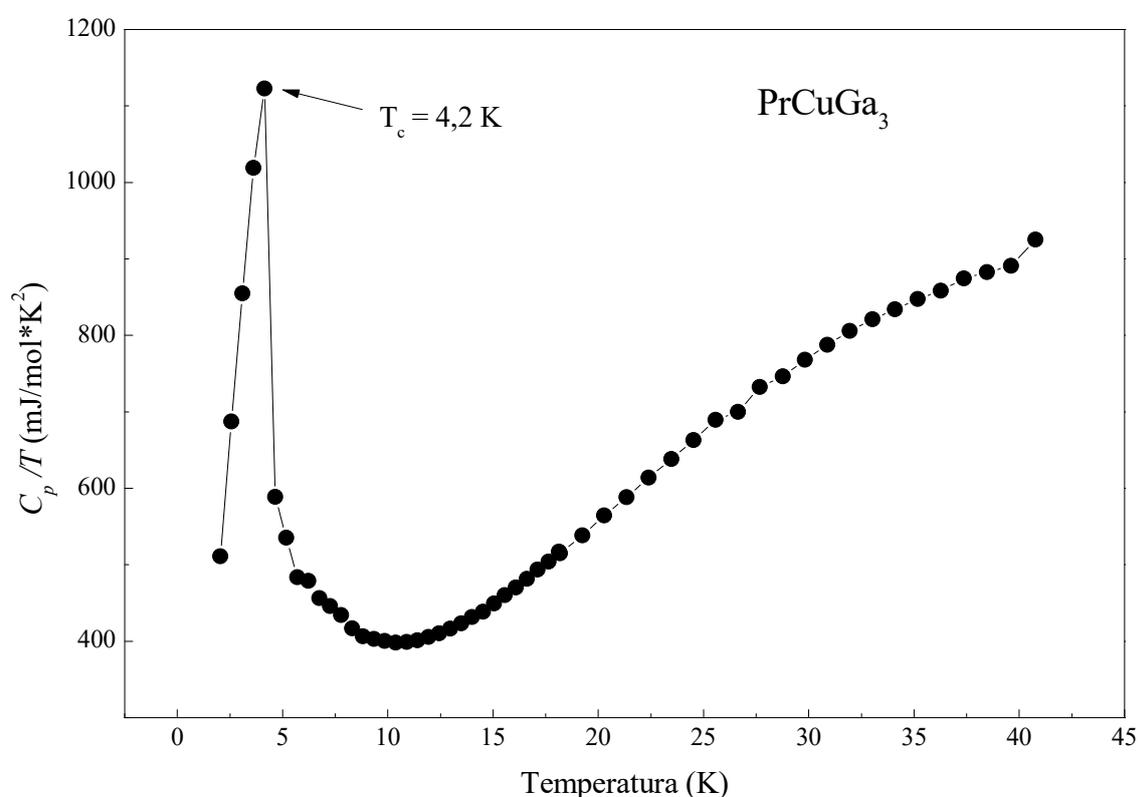


**Figura 16** – Medidas de magnetização em função do campo aplicado para a amostra monocristalina  $\text{PrCuGa}_3$  em uma temperatura de 2 K. Os símbolos abertos representam a medida com campo aplicado paralelo ao plano  $ab$ , enquanto os símbolos fechados representam com campo aplicado paralelo ao eixo  $c$ .

A partir dos resultados encontrados nas medidas de magnetização em função da temperatura ( $MvsT$ ) esperava-se que nessa medida de  $MvsH$  houvesse uma saturação da curva de magnetização, já que nosso monocristal apresenta um

ordenamento ferromagnético abaixo da temperatura de 4,2 K. Como pode ser observado na figura 16, a saturação dos momentos magnéticos do material não ocorre até um campo magnético aplicado de 70 kOe. As medidas de magnetização mostram uma clara evidência de anisotropia magnetocristalina.

A figura 17 mostra a curva de calor específico para a amostra PrCuGa<sub>3</sub>, essa medida foi realizada com a temperatura de 2 a 40 K. Para baixas temperaturas, o calor específico possui contribuições de rede e magnéticas podendo ser descrito por  $C = C_{rede} + C_{mag}$  [8].



**Figura 17** – Medida de calor específico magnético em função da temperatura para a amostra monocristalina PrCuGa<sub>3</sub>.

A anomalia em forma de pico em  $C/T$  (figura 17) define a ordem ferromagnética que pode ser vista a  $T_c = 4.2$  K. A temperatura crítica obtida a partir dos dados de calor específico está em bom acordo com o dado de susceptibilidade magnética (ver figura 15).

## 5. CONCLUSÕES

Este trabalho teve como foco principal a produção de compostos intermetálicos através da técnica de fluxo metálico e o estudo de suas propriedades estruturais e magnéticas.

Os materiais aqui estudados,  $\text{RCuGa}_3$  ( $R = \text{Pr}, \text{Nd}$ ), cristalizam em uma estrutura tetragonal do tipo  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  com grupo espacial  $4/mmm$ . Os resultados encontrados sugerem uma diminuição da célula unitária para terras-raras cada vez mais pesados.

Não houve êxito no crescimento do composto  $\text{GdCuGa}_3$ . Um tratamento térmico diferente deve ser utilizado para a obtenção desse monocristal.

O monocristal de  $\text{PrCuGa}_3$  apresenta um ordenamento ferromagnético em baixa temperatura ( $T_c = 4.2 \text{ K}$ ). Os dados de magnetização evidenciam uma alta anisotropia magnética.

## 6. PERSPECTIVAS

Todo o conteúdo aqui proposto é de grande interesse científico e tecnológico, portanto os estudos desses materiais devem continuar de forma mais aprofundada. O crescimento de novos compostos intermetálicos ao longo da série  $\text{RCuGa}_3$  ( $R = \text{Terra Rara}$ ) são de grande importância para o estudo da evolução das propriedades estruturais e magnéticas, a fim de compreender os efeitos de campo elétrico cristalino (CEF) presentes nesses materiais.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Bittar, E. M.; **Estudo das propriedades magnéticas de novos compostos intermetálicos de terras raras**. 2006, 94 f., Dissertação (Mestrado em física) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2006.

[2] Jesus, C. B. R.; **Evolução das propriedades magnéticas ao longo da série de compostos intermetálicos  $\text{RTBi}_2$  ( $R = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ;  $T = \text{Cu}, \text{Au}$ )**. 2016, 125 f., Tese (Doutorado em física) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2016.

- [3] Faria, R. N.; Lima, L. F. C. P.; **Introdução ao Magnetismo dos Materiais**. 1ª ed. Editora Livraria da Física, São Paulo, 2005.
- [4] Buschow, K. H. J.; Boer, F. R.; **Physics of Magnetism and Magnetic Materials**. 1ª ed. Editora Kluwer Academic Publishers, New York, 2003.
- [5] Bleicher, L.; Sasaki, J. M.; **Introdução à difração de raios x em cristais**. Ceará, Setembro de 2000. (Apostila).
- [6] Halliday, D.; Resnick, R.; Walker, J.; **Fundamentos de Física**. 10ª ed., vol.4, Rio de Janeiro, LTC, 2016.
- [7] Meneses, C. T.; **Estudo da cristalização de nanopartículas de NiO por difração e absorção de raios-X**. 2007, 143 f., Tese (Doutorado em física) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, 2007.
- [8] Mercena, S. G.; **Propriedades estruturais e magnéticas de compostos intermetálicos contendo terras raras**. 2016, 67 f., Dissertação (Mestrado em física) – Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE, 2016.
- [9] Fisk, Z.; Remeika, J. P.; **Growth of single crystals from molten metal fluxes**. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol. 12, p. 53-70, 1989.
- [10] Sasaki, J. M. **O método de Rietveld**. Universidade Federal do Ceará. Disponível em: <<http://www.raiosx.ufc.br/site/?p=797>>. Acesso em: 17 jan. 2019.
- [11] LEITE, W. C. **Qualidade do refinamento do método de Rietveld em amostra de solo**. 2012. 113 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, PR, 2012.

[12] Autor desconhecido. **Empyrean**. Disponível em: <https://www.malvernpanalytical.com/br/support/product-support/empyrean-range/empyrean/index.html>. Acesso em 06 de jan. 2019.

[13] PPMS Heat Capacity Option User's Manual, 1085-150, Rev. M0, September 2011.

[14] BLUNDELL, S. **Magnetism in Condensed Matter**. 1ª ed. Oxford New York: Oxford University Press, 2001.

[15] CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to Magnetic Materials**. 2ª ed. IEEE Press, New Jersey, 2009.

## 8. OUTRAS ATIVIDADES

Foram realizados estudos dirigidos, propostos pelo orientador, com temas voltados a compreensão das propriedades estruturais e magnéticas dos compostos estudados neste trabalho.

Na V SEMAC, houve a participação no minicurso da COPES com o tema "Gerenciamento de Referências Bibliográficas: Mendeley", que consistiu na apresentação de alguns softwares de gerenciamento bibliográfico e como devem ser utilizados para que as referências dos textos sejam inseridas corretamente.

No VIII Encontro de Física de Itabaiana, houve a participação da oficina "Análise de dados experimentais assistida por computador" que apresentava técnicas de análise de dados experimentais de forma mais eficiente. Também houve a participação de palestras que abordavam temas relacionados ao deste trabalho, tais como "O Fascinante Mundo da Supercondutividade" e "Magnetismo: do macro ao nano e suas aplicações".

Além disso, houve a participação do Encontro de Outono da SBF 2019 (EOSBF 2019) com apresentação de trabalho intitulado de "Magnetic properties of the PrCuGa<sub>3</sub> intermetallic compound" na forma de pôster na sessão Strongly Correlated Systems II.

## 9. JUSTIFICAÇÃO DE ALTERAÇÃO NO PLANO DE TRABALHO

Houve uma pequena alteração no plano de trabalho que previa inicialmente o crescimento de compostos da família  $RTX_2$ . Mas, como pode ser observado nesse relatório foi crescido compostos da família  $RTX_3$ .

A ideia inicial era obter o composto  $PrCuGa_2$ , porém, para o tratamento térmico utilizado a fase 113 prevaleceu, obtendo, dessa forma, o composto  $PrCuGa_3$ . Resolvemos então estudar as propriedades estruturais e magnéticas da família  $RCuGa_3$  (R = terra rara). Vale ressaltar que está em acordo com o projeto de pesquisa que tem como objetivo a síntese e caracterização de compostos intermetálicos da família  $RTX_2$  e materiais relacionados (que é o caso de  $RCuGa_3$ ).