



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**Efeitos do Campo Elétrico Cristalino  
nos compostos Isoestruturais  
 $\text{Er}M_4\text{Al}_8$  ( $M = \text{Cu}, \text{Fe}$ )**

Barbeny de Jesus Santos

*Orientador:* Prof. Dr. José Gerivaldo dos Santos Duque

São Cristóvão - Sergipe

2023

**Efeitos do Campo Elétrico Cristalino  
nos compostos Isoestruturais  
 $\text{Er}M_4\text{Al}_8$  ( $M = \text{Cu}, \text{Fe}$ )**

Barbeny de Jesus Santos

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Sergipe como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. José Gerivaldo dos Santos Duque

São Cristóvão - Sergipe

2023

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

Santos, Barbeny de Jesus  
S237e Efeitos do campo elétrico cristalino nos compostos isoestruturais  
Er M<sub>4</sub> Al<sub>8</sub> (M=Cu , Fe) / Barbeny de Jesus Santos ; orientador  
José Gerivaldo dos Santos Duque. - São Cristóvão, 2023.  
77 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de  
Sergipe, 2023.

1. Raios X - Difração. 2. Campos magnéticos. 3. Campos  
elétricos. I. Duque, José Gerivaldo dos Santos orient. II. Título.

CDU 537

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE  
Programa de Pós-Graduação em Física

***“Efeitos do Campo Elétrico Cristalino nos compostos  
Isoestruturais  $Er M_4 Al_8$  ( $M=Cu, Fe$ )”***

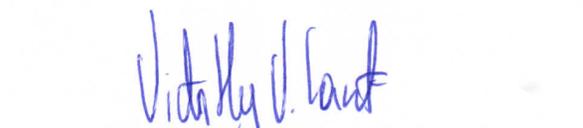
por

Barbeny de Jesus Santos

Dissertação de mestrado **APROVADA** em sessão pública no dia quinze de fevereiro do ano dois mil e vinte e três perante a banca examinadora constituída pelos seguintes professores:

  
Prof. Dr. José Gerivaldo dos Santos Duque  
(DFCI-UFS)

  
Prof. Dr. Cristiano Teles de Menezes  
(DFCI-UFS)

  
Prof. Dr. Victor Hugo Vitorino Sarmiento  
(DQCI-UFS)

## Resumo

Neste trabalho, investigou-se os efeitos do campo elétrico cristalino nos compostos isoestruturais de  $\text{Er}M_4\text{Al}_8$  ( $M = \text{Cu}$  e  $\text{Fe}$ ). As amostras foram produzidas por fusão forno à arco. Medidas de difração de raios X (DRX) confirmaram a presença de fase única com estrutura tetragonal do tipo  $\text{ThMn}_{12}$  e grupo espacial  $I4/mmm$ . Um modelo de *spin* baseado na solução da Hamiltoniana de campo elétrico cristalino foi usado para extrair os parâmetros de campo cristalino, as funções de onda e construir um esquema de níveis, a partir de medidas de magnetização em função do campo magnético e da temperatura. As análises de difração de raios X mostram que a simetria global e local não mudam para as amostras crescidas com cobre e ferro e, além disso, as distâncias médias entre os íons permanecem iguais. Por outro lado, os parâmetros de campo cristalino variam apreciavelmente de uma amostra para a outra. Relacionou-se esse fato com a mudança na estrutura eletrônica dos íons de metal de transição. Cálculos baseados em primeiros princípios mostram que os elétrons  $d$  do ferro vão para a superfície de Fermi e, assim, devem contribuir com um efeito de blindagem eletrostática do campo elétrico cristalino quando comparado com a amostra crescida com cobre.

**Palavras chaves:** Difração de Raios X, Transição de Fase, Magnetização, Interação RKKY e Campo Elétrico Cristalino.

São Cristóvão - Sergipe

2023

## *Abstract*

In this work, the effects of the crystalline electric field on the isostructural compounds of  $\text{Er}M_4\text{Al}_8$  ( $M = \text{Cu}$  and  $\text{Fe}$ ) were investigated. The samples were produced by arc furnace melting. X-ray diffraction measurements (XRD) confirmed the presence of a single phase with a tetragonal structure of type  $\text{ThMn}_{12}$  and space group  $I4/mmm$ . A spin model based on the solution of the crystalline electric field Hamiltonian was used to extract the crystalline field parameters, the wave functions and build a level scheme, from magnetization measurements as a function of the magnetic field and temperature. The X-ray diffraction analyzes show that the global and local symmetry do not change for the samples grown with copper and iron and, in addition, the average distances between the ions remain the same. On the other hand, crystal field parameters vary appreciably from one sample to the next. This fact was related to the change in the electronic structure of the transition metal ions. Calculations based on first principles show that the  $d$ -electrons from the iron go to the Fermi surface and thus must contribute an electrostatic shielding effect to the crystalline electric field when compared to the sample grown with copper.

**Keywords:** X-ray Diffraction, Phase Transition, Magnetization, Interaction RKKY, Crystalline Electric Field.

São Cristóvão - Sergipe

2023

*“Dedico este trabalho a minha avó (in memoriam),  
Maria de Jesus.”*

### Three “cardinal rule”

“Surround yourself with people whose eyes light up when they see you coming.”

“Slowly is the fastest way to get to where you want to be.”

“The top of one mountain is the bottom of the next, so keep climbing.”

...

*Andre de Shields acceptance speech for a Tony Award*

“Lembra de onde você veio

E aonde que você chegou...”

*Preto no Branco*

### O jogo da imitação

“Por vezes são as pessoas de quem ninguém imagina nada,  
que fazem as coisas que ninguém sequer imagina”.

*Joan Clarke*

---

## Agradecimentos

Agradeço primeiramente a espiritualidade pela saúde e coragem para enfrentar esta jornada permeada de desafios, incertezas e também de muita alegria.

A toda minha família, especialmente, meu pai José Almeida e minha mãe Tertuliana. Sei o quão vocês abdicaram para que seus filhos tivessem uma boa educação. Nesses últimos anos não tenho sido uma filha, irmã e tia tão presente, mas... sempre amarei vocês. Painho e mainha, muito obrigada, por tudo.

Ao meu orientador Prof. Dr. José Gerivaldo dos Santos Duque pela paciência, pelas discussões que contribuíram para a minha formação, pela oportunidade e conselhos. Professor não consigo expor aqui toda minha gratidão e admiração, mas obrigada por acreditar em mim.

Todo meu agradecimento ao Prof. Dr. Cristiano Teles de Meneses pelo conhecimento transmitido, as experiências compartilhadas e discussões. Grata por todo ensinamento.

Ao Prof. Dr. Camilo Bruno Ramos de Jesus e Prof. Dr. Adilmo Francisco de Lima pelas discussões que contribuíram para a minha formação. Obrigada.

A Prof. Dra. Juliana Marcela Abraão de Almeida Meneses e a Prof. Dra. Luciara Benedita Barbosa que me inspiraram indiretamente a continuar no curso. Mulheres, pesquisadoras, profissionais... concluí a graduação e hoje concluo o mestrado. Obrigada por contribuírem para a minha formação.

Ao Prof. Dr. e Maestro Ângelo Rafael (Paestro) por acreditar em mim e nunca soltar minha mão, pelos conselhos desde antes da graduação, por mostrar que o mundo é meu. Gratidão por fazer parte da minha jornada Vida.

Ao Leonardo e o Samuel pelas discussões e pela paciência. Sei que vocês estavam ocupados maiorias das vezes que os contactei, mas sempre estiveram dispostos a ajudar. De verdade, muito obrigada.

A todos que integram o grupo de pesquisa GPMAT, em especial Alex e Cleverton. Por toda ajuda que recebi, pelas boas risadas, pelos almoços de família no RESUN. Obrigada pessoal.

A Ada, Aline, Alexandro, Amanda, Arlete, Dilma, Elisa, Emylle, Prof. Fernando, Jean, Renata e Wesley. Obrigada pelas palavras, pelos momentos compartilhados. Vocês

são especiais, tornaram a caminhada mais leve.

Ao Daykson, Fernanda, Gilvan e Lorena, pelas trocas de conhecimentos durante essa caminhada. Que bom conhecer vocês.

A todos que fazem parte do Pronto Socorro Espiritual Major Manoel Lourenço (Areia Branca/SE). Serei sempre grata pelo acolhimento.

À CAPES pelo suporte financeiro.

À UFS.

# Sumário

<b>1</b>	<b>Estado da Arte</b>	<b>9</b>
<b>2</b>	<b>Fundamentação teórica</b>	<b>16</b>
2.1	Magnetismo em sólidos . . . . .	16
2.1.1	Materiais magnéticos . . . . .	16
2.2	Acoplamento <i>Spin</i> -Órbita . . . . .	29
2.3	Frustração Magnética . . . . .	32
2.4	Campo Elétrico Cristalino (CEC) . . . . .	34
<b>3</b>	<b>Síntese das Amostras</b>	<b>40</b>
3.1	Técnica de fluxo metálico . . . . .	40
3.2	Preparação das amostras . . . . .	42
<b>4</b>	<b>Resultados e Discussões</b>	<b>43</b>
<b>5</b>	<b>Conclusão</b>	<b>56</b>
<b>A</b>	<b>Funções de Onda e Esquema de Níveis</b>	<b>58</b>

# Lista de Figuras

1.1	Diagrama de fases temperatura-pressão (T-P) para o composto 1% Cd-CeIrIn <sub>5</sub> [15].	10
1.2	PDOS do átomo de Cério. Coletado no banco de dados AFLOW - Centro de Design de Materiais Autônomos, Ciência de Materiais, Duke University [24, 25, 26, 27]. . . . .	11
1.3	Lóbulos supercondutores (linha vermelha) associada a um ponto crítico quântico de um material antiferromagnético (em $p_{c1}$ ), a outra (verde) com uma transição de colapso de volume (em $p_{c2}$ ) [42, 43, 44]. . . . .	12
1.4	Estrutura cristalina do tipo ThMn <sub>12</sub> da família do composto $RMT_4X_8$ [49]. . . . .	13
1.5	Esquema de nível de energia CEC para compostos $RMT_4Al_8$ . A: TbMn <sub>4</sub> Al <sub>8</sub> ; B: HoMn <sub>4</sub> Al <sub>8</sub> ; C: ErMn <sub>4</sub> Al <sub>8</sub> ; D: ErCu <sub>4</sub> Al <sub>8</sub> ; E : ErFe <sub>4</sub> Al <sub>8</sub> [51]. . . . .	14
2.1	Momento magnético induzido, $\Delta\mu$ , em um material diamagnético. . . . .	17
2.2	Dependência da magnetização com (a) o campo magnético aplicado e (b) a susceptibilidade com a temperatura. . . . .	18
2.3	Momento magnético induzido, $\Delta\mu$ , em um material paramagnético. . . . .	19
2.4	Gráfico representativo da Função de Langevin. . . . .	22
2.5	Comportamento da magnetização e do inverso da susceptibilidade em função da temperatura para um material ferromagnético. Figura adaptada da referência [54].	26
2.6	Curva de histerese típico de um material ferromagnético. Figura adaptada da referência [55]. . . . .	27
2.7	Susceptibilidade magnética de um material antiferromagnético (AF) [56]. O inverso da susceptibilidade também é mostrada. . . . .	28
2.8	Modelo de sub-redes para o antiferromagnetismo. Uma rede antiferromagnética pode ser decomposta em duas sub-redes magnetizadas em direções opostas [57]. . . . .	28

2.9	Susceptibilidade magnética medida com um campo magnético aplicado perpendicular $\chi_{\perp}$ e paralelo $\chi_{\parallel}$ ao eixo de fácil magnetização das sub-redes. Figura adaptada da referência [53]. . . . .	29
2.10	(a) Movimento do elétron em torno do núcleo do átomo; (b) Movimento do núcleo do átomo em torno do elétron. . . . .	30
2.11	(a) e (b) mostram o movimento de precessão dos vetores $\vec{L}$ , $\vec{S}$ e $\vec{J}$ em torno do eixo de quantização como se não houvesse o acoplamento <i>spin</i> -órbita para $S_z = \pm\frac{1}{2}$ . Em (c), observa-se a situação para a precessão desses vetores considerando um acoplamento <i>spin</i> -órbita [60]. . . . .	31
2.12	Esquema de nível de energia para o elemento $\text{Ce}^{3+}$ considerando o íon livre e a interação <i>spin</i> -órbita. Figura adaptada [53]. . . . .	32
2.13	<i>Spins</i> de interação antiferromagnética em um arranjo triangular. . . . .	33
2.14	Antiferromagnéticos frustrados (esquerda) e sem frustração (direita) (adaptado [46]). . . . .	33
2.15	Esquema de níveis de energia para o íon de $\text{Ce}^{3+}$ considerando o íon livre, interação <i>spin</i> -órbita, campo elétrico cristalino e a separação devido a aplicação de um campo magnético externo [53]. . . . .	35
2.16	Campo Cristalino em um ambiente com simetria (a) octaédrica e (b) tetraédrica. Figura adaptada [53, 63]. . . . .	36
2.17	O campo cristalino se origina de uma interação eletrostática. (a) O orbital $d_{xy}$ é reduzido a energia em relação ao (b) orbital $d_{x^2-y^2}$ em um ambiente octaédrico. Figura adaptada [53]. . . . .	37
2.18	Configurações eletrônicas para o (a) spin alto (campo fraco) e (b) spin baixo (campo forte) do íon $3d^6$ , por exemplo, $\text{Fe}^{2+}$ [60]. . . . .	38
3.1	Equipamentos utilizados para sintetizar os monocristais dos compostos estudados.	42
4.1	Padrões de difração de raios X medidos a temperatura ambiente para as amostras policristalinas $\text{Er}(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_4\text{Al}_8$ ( $x = 0,00, 0,25, 0,50, 1,00$ ). Os símbolos representam os dados experimentais, as curvas sólidas em vermelho representam os padrões calculados e as linhas sólidas em azul representam a diferença entre os dados experimentais e o padrões calculados. As barras verticais em roxo, representam os picos de DRX do padrão de $\text{ErCu}_4\text{Al}_8$ da referência ICSD-606913.	44

4.2	Estrutura cristalina tetragonal do composto $\text{ErFe}_4\text{Al}_8$ obtidos em diferentes perspectivas, obtidos usando o programa Vesta a partir dos parâmetros extraídos do refinamento Rietveld. Cores ilustrativas. . . . .	45
4.3	(a) Parâmetros de rede do composto $\text{Er}(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_4\text{Al}_8$ e (b) volume da célula unitária em função da concentração do dopante $\text{Fe}^{2+}$ . . . . .	46
4.4	Susceptibilidade magnética em função da temperatura para o composto $\text{Er}(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_4\text{Al}_8$ ( $x = 0,00, 0,25, 0,50, 1,00$ ). As medidas foram realizadas com campo magnético de $H = 1 \text{ kOe}$ . As linhas sólidas em vermelho representam os ajustes de Currie-Weiss acima de 100 K. A figura ampliada mostra a região de baixas temperaturas. . . . .	48
4.5	Magnetização em função do campo magnético, $MvsH$ , para as amostras policristalinas $\text{Er}(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_4\text{Al}_8$ ( $x = 0,00, 0,25, 0,50, 1,00$ ) à temperatura de $T = 2 \text{ K}$ . . . . .	49
4.6	Localização das direções e distribuição dos pesos no arquivo de entrada (parte superior) e arquivo de saída em tela (parte inferior). . . . .	50
4.7	Ajuste de CEC: $\text{ErCu}_4\text{Al}_8$ (a) $\chi vs T$ e (b) $MvsH$ ; $\text{ErFe}_4\text{Al}_8$ (c) $\chi vs T$ e (d) $MvsH$ . . . . .	51
4.8	Separação de CEC do multiplete do estado fundamental obtidos a partir dos ajustes acima mostrados (figura 4.7) comparados com os resultados reportados na literatura. . . . .	52
4.9	Densidade de estados do composto $\text{ErCu}_4\text{Al}_8$ . Os blocos de cima para baixo são respectivamente: A densidade de estados total do $\text{ErCu}_4\text{Al}_8$ e as demais são as densidade de estados parciais $5d$ e $4f$ do Er, $3d$ do Cu, $3s$ e $3p$ do Al. . . . .	55
A.1	Esquemas de níveis de CEC obtidos a partir dos ajustes para a amostra $\text{ErCu}_4\text{Al}_8$ . . . . .	58
A.2	Esquemas de níveis de CEC obtidos a partir dos ajustes para a amostra $\text{ErFe}_4\text{Al}_8$ . . . . .	59

# Lista de Tabelas

4.1	Parâmetros de confiança ( $R_p$ , $R_{wp}$ e $\chi^2$ ) e parâmetros de rede extraídos do refinamento Rietveld para as amostras de $\text{Er}(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_4\text{Al}_8$ . . . . .	45
4.2	Distâncias interiônicas relevantes para os íons na estrutura do composto $\text{Er}(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_4\text{Al}_8$ .	46
4.3	Informações extraídas da análise dos dados de magnetização. . . . .	48
4.4	Parâmetros extraídos dos ajustes de CEC realizados utilizando o modelo de <i>spin</i> .	51
A.1	Autovalores ( $E_i$ ) dos dubletos de Kramers e autofunções associadas ( $\phi_i$ ) para o íon $\text{Er}^{3+}$ nos compostos $\text{ErCu}_4\text{Al}_8$ e $\text{ErFe}_4\text{Al}_8$ . . . . .	60

# Capítulo 1

## Estado da Arte

Os estudos dos compostos intermetálicos a base de elementos terras raras têm ganhado uma posição de destaque dentro da comunidade da Física da Matéria Condensada. A interação dos íons terras raras com a vizinhança influencia nas propriedades magnéticas dos elementos intermetálicos. Em particular, os compostos que possuem na sua constituição os elementos Cério (Ce) e/ou Itérbio (Yb), os quais possuem 1 e 13 elétrons, respectivamente, nas subcamadas  $f$ . Estes são muito interessantes, pois apresentam uma variedade de fenômenos tais como supercondutividade não convencional [1, 2], sistema de férmions pesados [3, 4], efeito Kondo [5, 6, 7], ordenamento magnético [8] e efeitos de campo elétrico cristalino [9, 10, 11, 12]. Em alguns compostos, esses fenômenos podem ocorrer simultaneamente tornando difícil a interpretação dos resultados. Neste sentido, trabalhos teóricos e experimentais têm sido realizados com o objetivo de elucidar tais fenômenos [13, 14].

As famílias de compostos  $CeMIn_5$  ( $M = Co, Rh$  e  $Ir$ ) e  $CeCu_2Si_2$  são um exemplo onde os fenômenos supracitados podem ocorrer. Neles, estudos têm reportado ricos diagramas de fases cujas características podem ser controladas por parâmetros externos [15, 16, 17, 18, 19, 20]. Na Figura 1.1 mostra o diagrama de fase de temperatura-pressão (T-P) para 1% Cd-CeIrIn<sub>5</sub>. Note que, para uma temperatura de  $\approx 3$  K e uma pressão de  $\approx 1,2$  GPa ocorre uma transição de fase magnética do estado paramagnético para antiferro a uma  $T_N$ . Acima dessa temperatura, o estado antiferromagnético (AFM) é suprimido e o material passa a se comportar como se fosse um material paramagnético. Nesse ponto, um lóbulo



Kasuya-Yosida (RKKY), devido aos momentos magnéticos localizados  $f$ , e o efeito Kondo. Este último ocorre quando há interação dos momentos magnéticos da camada  $f$  com os elétrons de condução ocasionando a blindagem do momento magnético dos elétrons  $f$ . Todavia, um estado magneticamente ordenado de longo alcance pode ser originado pela interação RKKY entre os elétrons da camada  $f$ . A competição entre as interações depende da hibridização dos estados  $f$  com os estados de condução [22, 23]. A Figura 1.2, mostra a densidade de estados parcial do átomo de Ce [24, 25, 26, 27]. Note que os elétrons do orbital  $f$  estão localizados no nível Fermi, nestas bandas há fortes correlações eletrônicas, contribuindo para um estado singleto, então a hibridização dos elétrons  $f$  com elétrons de condução promove o estado de férmions pesados [19].

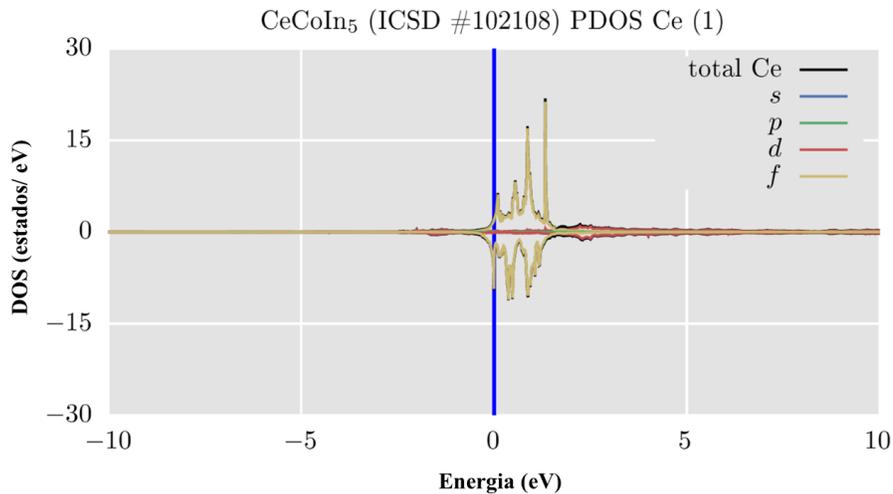


Figura 1.2: PDOS do átomo de Cério. Coletado no banco de dados AFLOW - Centro de Design de Materiais Autônomos, Ciência de Materiais, Duke University [24, 25, 26, 27].

Em 1979, Steglich *et al.* [28] descobriu supercondutividade volumétrica a  $T_c$  de  $\approx 500$  mK no composto  $CeCu_2Si_2$  onde os elétrons  $4f$  do cério são fortemente correlacionados possuindo um alto valor de sua massa efetiva. Este trabalho pioneiro deu inicio a pesquisa por outros sistemas de férmions pesados.  $UBe_{13}$  [29, 30, 31] e  $UPt_3$  [32, 33, 34, 35] foram dois outros compostos supercondutores encontrados. Além disso,  $NpBe_{13}$  [36],  $U_2Zn_{17}$  [37] e  $UCd_{11}$  [38, 39] foram também descobertos. Em seguida, dois outros sistemas de férmions pesados que não apresentam ordem magnética,  $CeAl_{13}$  [40] e  $CeCu_6$  [41] foram

descobertos.

A Figura 1.3 mostra o diagrama de fase esquemático do composto de férmions pesados  $\text{CeCu}_2\text{Si}_{2-x}\text{Ge}_x$ . Os orbitais  $4f$  do Ce são ocupados individualmente sujeitos à ordem antiferromagnética de longo alcance (linha vermelha). À medida que a densidade da rede aumenta, a hibridização dos orbitais estendidos e os estados  $f$  aumenta, suprimindo a ordem de longo alcance. A partir deste ponto o sistema será conduzido a uma transição

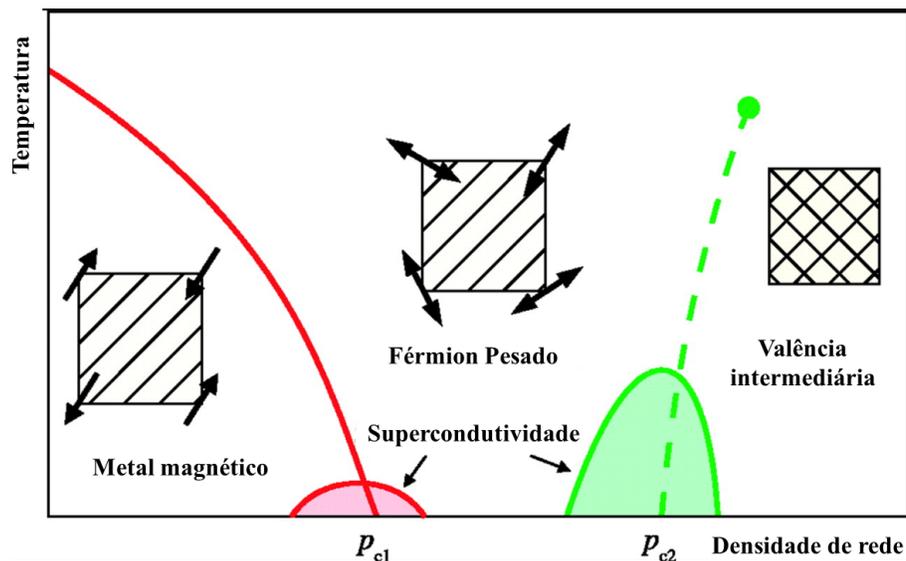


Figura 1.3: Lóbulos supercondutores (linha vermelha) associada a um ponto crítico quântico de um material antiferromagnético (em  $p_{c1}$ ), a outra (verde) com uma transição de colapso de volume (em  $p_{c2}$ ) [42, 43, 44].

de fase quântica em  $T = 0$ , em um valor crítico  $p_{c1}$ , denominado ponto crítico quântico (QCP). É importante destacar que o estudo de tal diagrama de fase permite uma excelente oportunidade de avançar no entendimento dos mecanismos responsáveis pela ocorrência da supercondutividade de alta temperatura crítica, e sua inter-relação com a proximidade do magnetismo e de flutuações magnéticas associadas a um QPC. Se continuarmos aumentando a hibridização dos orbitais deste material obteremos um estado metálico menos correlacionado (região de valência intermediária) havendo um colapso no volume (linha tracejada verde) que associado a flutuações lentas de carga e densidade de *spin* formam uma segundo lóbulo de supercondutividade [42].

Outros compostos intermetálicos que explicam a coexistência dos fenômenos relatados são os compostos a base de Yb que tem efeito oposto em relação aos compostos de Ce. O composto  $\text{YbNi}_3\text{Al}_9$  é um férmion pesado antiferromagnético com  $T_N = 3,4$  K em que a pressão suprime o estado magnético e suas propriedades físicas estão relacionadas à competição da interação RKKY e efeito Kondo. No entanto, o composto não magnético  $\text{YbNi}_3\text{Gd}_9$  apresenta uma transição AFM em função da pressão hidrostática [13, 45]. Para as demais terras raras, geralmente as propriedades físicas são analisadas em termos dos efeitos de campo elétrico cristalino e dos estados magneticamente ordenados [46].

Uma família de compostos intermetálicos que têm gerado interesse da comunidade científica são os compostos ternários  $RM_4\text{Al}_8$  ( $R$  = terras raras,  $M$  = metal de transição) [47, 48], concentra-se nos compostos com os metais de transição Fe ou Mn, a qual é possível observar fenômenos como supercondutividade, magnetismo não colinear, valência intermediária. A Figura 1.4 representa a estrutura cristalina desse composto, estudado por

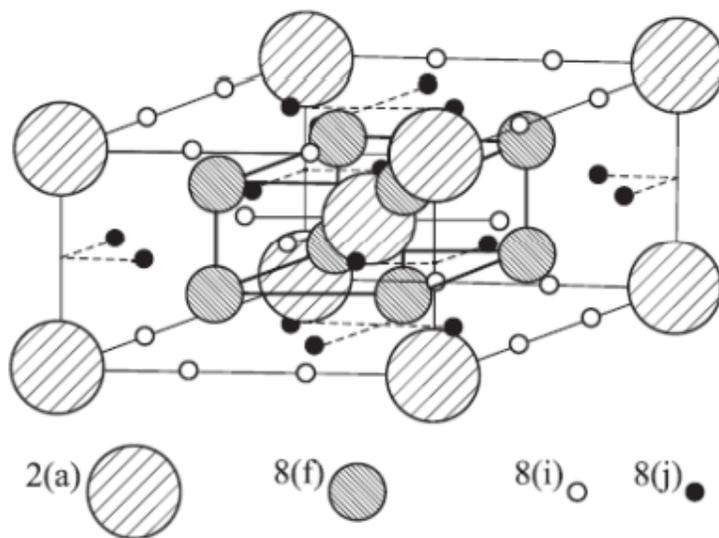


Figura 1.4: Estrutura cristalina do tipo  $\text{ThMn}_{12}$  da família do composto  $RM\text{T}_4\text{X}_8$  [49].

Felner e Nowik *et al.* [50], sendo uma estrutura cristalina tetragonal centrada no corpo,  $\text{ThMn}_{12}$ , e grupo espacial  $I4/mmm$ , onde cada célula unitária contém duas unidades de fórmula. Conclui-se através das medidas de DRX que os íons terras raras ( $R$ ) ocupam os sítios  $2(a)$ , os íons de metal de transição ( $M$ ) ocupam os sítios  $8(f)$  e os íons Al ocupam

os sítios  $8(i)$  e  $8(j)$ . É mostrado no estudo de Mössbauer e da susceptibilidade magnética que o composto intermetálico  $RFe_4Al_8$  ( $R = Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb$ ) apresenta duas sub-redes magnéticas independentes (sub-rede de ferro e sub-rede terras raras). A sub-rede de terras raras ordena a uma temperatura de  $\approx 20$  K e a sub-rede Fe ordena em  $\approx 130$  K, ambas antiferromagneticamente [50]. De acordo com os autores a natureza da estrutura magnética da sub-rede Fe pode ser de natureza oscilatória, e não descartam uma interpretação alternativa de que os três sítios magnético de ferro inequivalentes visíveis nos espectros de Fe Mössbauer ocorre devido a ocupação parcial dos sítios de Al por íons de ferro.

Caciuffo *et al.* [51] mostram que no composto  $ErCu_4Al_8$  a susceptibilidade e os dados de espectroscopia Mössbauer indicam que apenas os átomos de Er contribui para o momento paramagnético efetivo, onde  $\mu_{eff} = 9,6\mu_B$ , e a sub-rede Cu é não magnética. Em contrapartida, no composto  $ErFe_4Al_8$  há duas transições magnéticas: com a sub-rede Er ordenando a temperatura de  $\approx 25$  K e a sub-rede Fe à  $\approx 111$  K. Foi observado no esquema de nível de energia CEC (Figura 1.5) que em  $ErFe_4Al_8$  o estado fundamental é

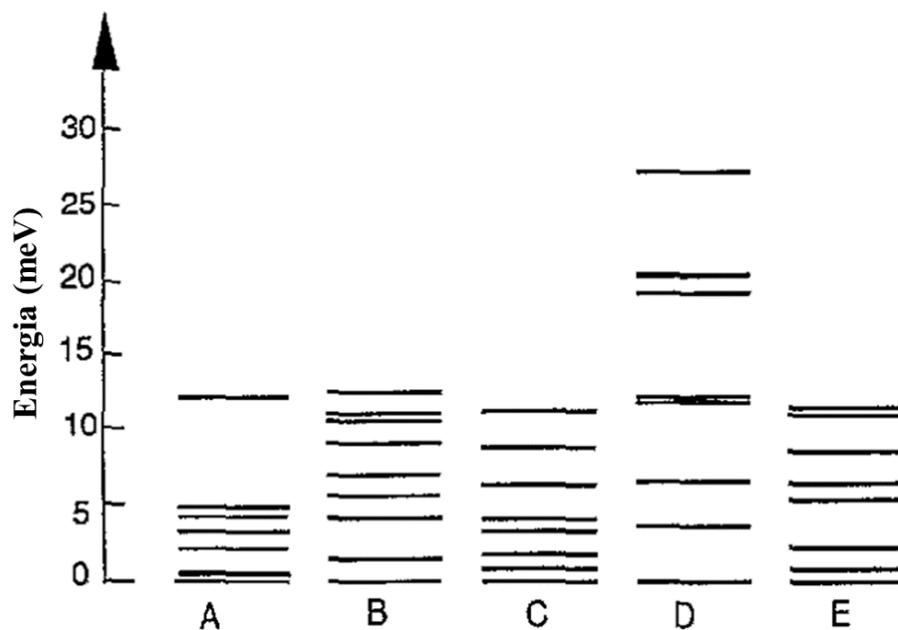


Figura 1.5: Esquema de nível de energia CEC para compostos  $RMT_4Al_8$ . A:  $TbMn_4Al_8$ ; B:  $HoMn_4Al_8$ ; C:  $ErMn_4Al_8$ ; D:  $ErCu_4Al_8$ ; E :  $ErFe_4Al_8$  [51].

---

um dubleto, sendo o próximo nível um dubleto quase puro  $|J_Z = \pm \frac{9}{2}\rangle$  situado em apenas 0,85 meV, já para  $\text{ErCu}_4\text{Al}_8$ , o multipletto fundamental é dividido em 27 meV e o primeiro estado excitado em 3,6 meV é um dubleto dominado pela função de onda  $|J_Z = \pm \frac{5}{2}\rangle$  [51].

Nesse sentido, neste trabalho, as propriedades estruturais, magnéticas e eletrônicas da série  $\text{Er}(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_4\text{Al}_8$  ( $x = 0,00, 0,25, 0,50, 1,00$ ) foram investigadas. As medidas de difração de raios X (DRX) mostram que não há alteração na simetria global e/ou pontual, foi explorado a magnetização em função do campo magnético e a susceptibilidade em função da temperatura, além de extrair informações sobre o CEC utilizando uma metodologia alternativa a partir de dados experimentais obtidos de amostras policristalinas. Por fim, realizou-se cálculos da teoria funcional de densidade de *spin* para obter resultados sobre os elétrons *d* nos compostos  $\text{ErCu}_4\text{Al}_8$ ,  $\text{ErCu}_2\text{Fe}_2\text{Al}_8$  e  $\text{ErFe}_4\text{Al}_8$ . Essa dissertação, para melhor entendimento, foi dividida em quatro capítulos. No capítulo 1 consta o estado da arte. O capítulo 2 apresenta a fundamentação teórica. No capítulo 3 encontra-se a síntese das amostras. No capítulo 4 é apresentado os resultados e discussões analisados: caracterização estrutural, caracterização magnética, efeitos de CEC e caracterização eletrônica. Por último, no capítulo 5 serão apresentadas as conclusões gerais acerca dos resultados e discussões ocorridas no capítulo 4.

# Capítulo 2

## Fundamentação teórica

### 2.1 Magnetismo em sólidos

Há mais de 2500 anos, na cidade de Magnésia, um material denominado Magnetita ( $Fe_3O_4$ ) atraía materiais ferrosos. Este mineral, por apresentar comportamento diferente dos materiais da época, gerou alguns estudos e o primeiro trabalho científico sobre magnetismo, *On the Magnet*, foi publicado por William Gilbert, em 1600 [52]. No transcorrer dos anos a busca por inovações tecnológicas tem influenciado o estudo das características e propriedades dos materiais magnéticos.

#### 2.1.1 Materiais magnéticos

Macroscopicamente, o estado magnético de um determinado material pode ser descrito pelo vetor magnetização  $\vec{M}$ ,

$$\vec{M} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{m}_i \quad (2.1)$$

Ao aplicar um campo magnético externo ( $\vec{H}$ ) num dado material sua resposta magnética é dada pela sua susceptibilidade magnética ( $\chi$ ),

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (2.2)$$

que descreve o comportamento da magnetização em relação a um campo magnético aplicado  $\vec{H}$ , onde  $\chi$  é uma grandeza adimensional no Sistema Internacional (*S.I*) de unidades. De acordo com sua susceptibilidade, os materiais magnéticos podem apresentar diferentes comportamentos magnéticos classificados como: diamagnético, paramagnético, ferromagnético, antiferromagnético e ferrimagnético.

### (a) Diamagnetismo

A Figura 2.3 mostra que, ao se aplicar um campo magnético externo num elétron de um átomo que se move numa órbita circular, será induzido um momento magnético orbital oposto ao campo magnético. De um ponto de vista clássico, esse fenômeno, chamado diamagnetismo, é uma consequência da Lei de Lenz.

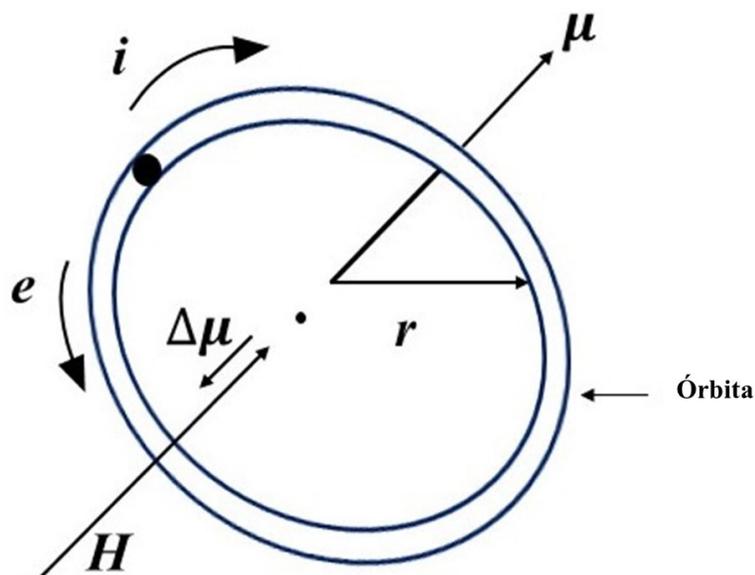


Figura 2.1: Momento magnético induzido,  $\Delta\mu$ , em um material diamagnético.

Considerando a situação anterior e aplicando um campo magnético perpendicular ao plano da órbita, o fluxo magnético através da área do plano da órbita de raio  $r$  provoca uma variação no momento angular ( $L$ ).

$$\Delta L = \frac{er^2\mu_0}{2}H \quad (2.3)$$

sendo  $\vec{m} = -\left(\frac{e}{2m_e}\right)\vec{L}$  obtemos,

$$\Delta\vec{m} = -\left(\frac{e^2 r^2 \mu_0}{4m_e}\right)\vec{H} \quad (2.4)$$

De acordo com a eq 2.2, obtemos a expressão da susceptibilidade diamagnética,

$$\chi = -n\frac{e^2\mu_0}{6m_e}\sum_{i=1}^Z\langle r_i^2 \rangle \quad (2.5)$$

onde  $\mu_0$  é a permeabilidade do vácuo,  $n$  é o número de átomos por unidade de volume e  $\langle r_i^2 \rangle$  é o valor quadrático médio do raio, visto que consideramos a contribuição de  $Z$  elétrons de órbita distintos.

A Figura 2.2 mostra a dependência da susceptibilidade com um campo magnético aplicado e a temperatura. É importante notar que a susceptibilidade é pequena e negativa para todo o intervalo de temperatura. Todos os materiais são diamagnéticos, entretanto esse é um efeito geralmente fraco, da ordem  $10^{-5}$ , e pode ser, na maioria dos casos, desconsiderado.

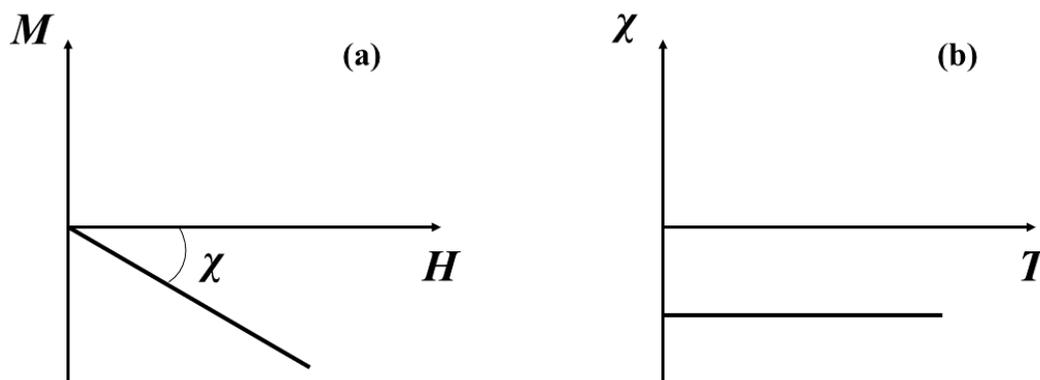


Figura 2.2: Dependência da magnetização com (a) o campo magnético aplicado e (b) a susceptibilidade com a temperatura.

**(b) Paramagnetismo**

O material paramagnético é aquele onde os momentos magnéticos são permanentes e não interagentes. Esses momentos magnéticos tendem a orientar-se quando um campo magnético externo é aplicado. No entanto, o efeito da temperatura é produzir uma desordem dos momentos magnéticos. Vamos considerar um conjunto de momentos magnéticos permanentes todos com o mesmo módulo e com centro em um mesmo ponto. As pontas das setas dos vetores estão na superfície de uma esfera de raio igual ao módulo do vetor. A Figura 2.3 mostra dois desses vetores. A seguir, iremos mostrar como este momento magnético se comporta em função do campo magnético e da temperatura. Ao aplicar um campo magnético externo,  $\vec{H}$ , num dado material que apresenta momentos magnéticos desordenados, observa-se que eles tendem a se orientar paralelamente ao campo aplicado.

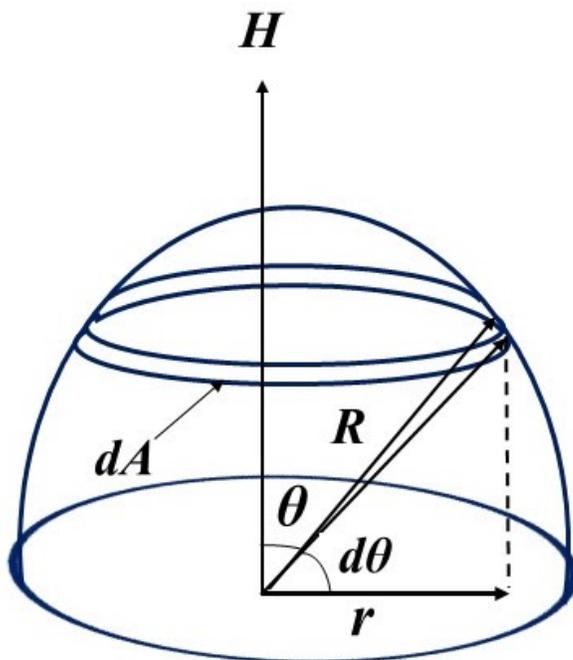


Figura 2.3: Momento magnético induzido,  $\Delta\mu$ , em um material paramagnético.

$$E_p = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -H\mu \cos \theta \quad (2.6)$$

Num estado de equilíbrio térmico na temperatura,  $T$ , a probabilidade de um átomo ter energia  $E_p$  é proporcional ao fator de Boltzman,  $e^{-\frac{E_p}{KT}}$ , onde  $K$  é a constante de Boltzman. O número de momentos entre  $\theta$  e  $\theta + d\theta$  agora será proporcional a  $dA$ , multiplicando pelo fator de Boltzman,

$$dn = 2\pi K e^{\frac{H\mu \cos \theta}{KT}} \sin \theta d\theta \quad (2.7)$$

onde,  $K$  é o fator de proporcionalidade, determinado pelo fato de que

$$\int_0^n dn = n \quad (2.8)$$

chamando  $\frac{H\mu}{KT} = \alpha$ , temos:

$$n = 2\pi K \int_0^\pi e^{\alpha \cos \theta} \sin \theta d\theta \quad (2.9)$$

A magnetização é dada pela integração da multiplicação do número de átomos,  $dn$ , pela contribuição  $\mu \cos \theta$  de cada átomo.

$$M = \int_0^n \mu \cos \theta dn \quad (2.10)$$

substituindo 2.7 em 2.10, obtemos:

$$M = 2\pi K \mu \int_0^\pi e^{\alpha \cos \theta} \sin \theta \cos \theta d\theta \quad (2.11)$$

isolando  $2\pi K$  em 2.9 e substituindo em 2.11, ficamos

$$2\pi K = \frac{n}{\int_0^\pi e^{\alpha \cos \theta} \sin \theta d\theta} \quad (2.12)$$

$$2\pi K = \frac{n\mu \int_0^\pi e^{\alpha \cos \theta} \sin \theta \cos \theta d\theta}{\int_0^\pi e^{\alpha \cos \theta} \sin \theta d\theta} \quad (2.13)$$

sendo  $\cos \theta = x$  e  $-\sin \theta d\theta = dx$ , então

$$M = \frac{n\mu \int_1^{-1} x e^{\alpha x} dx}{\int_1^{-1} e^{\alpha x} dx} = n\mu \frac{e^\alpha + e^{-\alpha}}{e^\alpha - e^{-\alpha}} - \frac{1}{\alpha} = n\mu \left[ \coth \alpha - \frac{1}{\alpha} \right] \quad (2.14)$$

$$M = n\mu L(\alpha) \quad (2.15)$$

onde  $L(\alpha)$  é a função de Langevin.

Sabemos que  $n\mu$  é o momento máximo possível que o material pode ter, este corresponde o alinhamento perfeito de todos os ímãs atômicos paralelos ao campo magnético aplicado, ou seja, estado completo de saturação  $M_S$ .

$$M = M_S \left[ \coth \alpha - \frac{1}{\alpha} \right] \quad (2.16)$$

A Figura 2.4 mostra a função de Langevin versus  $\alpha$ . Observe que a saturação acontece para grandes valores de  $\alpha = \frac{\mu H}{kT}$ , ou seja, altos valores de campo magnético,  $\vec{H}$ , ou baixas temperaturas,  $T$ ; e para pequenos valores de  $\alpha = \frac{\mu H}{kT}$  a magnetização,  $M$ , varia linearmente em relação ao campo magnético  $\vec{H}$ , sendo  $L(\alpha) = \frac{\alpha}{3}$ . Logo, para pequenos valores de  $\alpha$ , a teoria de Langevin nos leva a Lei de Curie (2.17),

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{n\mu^2}{3kT} = \frac{C}{T} \quad (2.17)$$

A constante de Curie é dada por

$$C = \frac{n\mu^2}{3k} = \frac{N}{V} \frac{\mu^2}{3K} \quad (2.18)$$

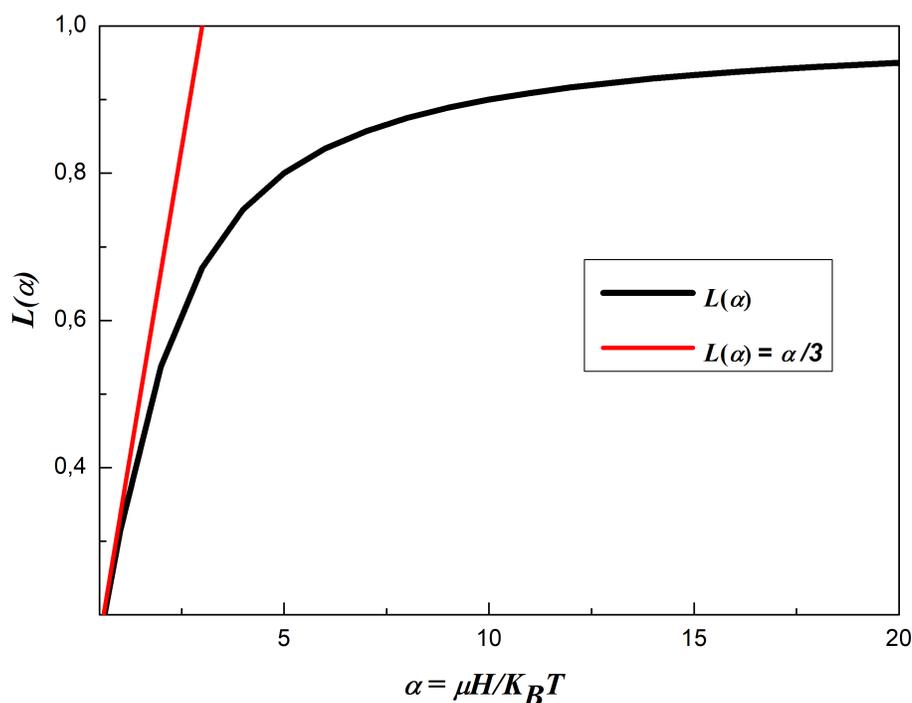


Figura 2.4: Gráfico representativo da Função de Langevin.

se observamos a susceptibilidade em baixos campos e/ou altas temperaturas, temos que

$$\chi \approx \mu_0 \frac{C}{T} \quad (2.19)$$

onde,  $C = \frac{nJ(j+1)g^2\mu_B^2}{3K}$ .

O modelo desenvolvido por Langevin considera que o momento magnético pode assumir qualquer direção no espaço. No entanto, sabemos que o momento magnético tal qual o momento angular não pode assumir qualquer direção no espaço apresentando efeitos de quantização. Assim, para fazer um tratamento quântico, devemos considerar a função de partição dada por

$$Z = \sum_{m_j=-j}^j \exp\left(\frac{m_j g_j \mu_B H}{KT}\right) \quad (2.20)$$

fazendo  $x = \frac{g_j \mu_B H}{KT}$ , obtemos:

$$Z = \sum_{m_j=-j}^j \exp(m_j x) = \frac{\exp(-jx)(1 - \exp((2j+1)x))}{(1 - \exp(x))} \quad (2.21)$$

observamos que a função de partição,  $Z$ , é uma progressão geométrica com termo inicial  $\alpha = e^{-jx}$  multiplicado pelo termo  $r = e^x$ . Portanto,

$$a + ar + ar^2 + \dots + ar^{n-1} = \sum_{j=1}^n ar^{j-1} = \frac{a(1 - r^n)}{1 - r} \quad (2.22)$$

logo,

$$M = \frac{N}{V} g_j m_j \mu_B \frac{\exp(m_j x)}{\frac{\exp(-jx)(1 - \exp((2j+1)x))}{(1 - \exp(x))}} \quad (2.23)$$

$$M = M_0 B_J(y) \quad (2.24)$$

onde  $B_J(y)$  é a função de Brillouin.

$$B_J(y) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}y\right) - \frac{1}{2J} \coth\frac{y}{2J} \quad (2.25)$$

Se  $J = \infty$  a função de Brillouin se reduz a função de Langevin,

$$B_J(y) = L(\alpha) \quad (2.26)$$

Se  $J = \frac{1}{2}$  se reduz a função tanh,

$$B_{\frac{1}{2}}(y) = \tanh y \quad (2.27)$$

Um valor típico de  $y$  pode ser estimado da seguinte forma:

- $J = \frac{1}{2}$ ,  $g_j = 2$  com  $H = 1$  T,  $y \approx 2 \times 10^{-3}$  à temperatura ambiente

Para  $y$  pequeno o resultado seguinte pode ser derivado usando a expansão de Maclaurin de  $\coth y$ ,

$$B_J(y) = \frac{(J+1)y}{3J} + O(y^3) \quad (2.28)$$

Portanto, para campos magnéticos baixos, a susceptibilidade é dada por

$$\chi \approx \mu_0 \frac{C}{T} = \frac{n\mu_0\mu_{eff}^2}{3KT} \quad (2.29)$$

onde

$$\mu_{eff} = g\mu_B\sqrt{J(J+1)} \quad (2.30)$$

### (c) Ferromagnetismo

A presença de magnetização espontânea na ausência de um campo magnético e abaixo de uma temperatura crítica são características de materiais ferromagnéticos. Abaixo dessa temperatura, a interação entre os momentos magnéticos supera a energia térmica e os mantém alinhados paralelamente. Pierre Weiss assumiu que a interação dos momentos magnéticos ocorria devido um campo interno (Campo Molecular de Weiss  $H_m$ ), o qual era diretamente proporcional a magnetização do material,

$$H_m = \gamma M \quad (2.31)$$

logo, o campo magnético total dentro do material é a soma do campo aplicado com o campo molecular interno, ou seja,

$$H_T = H + H_m \quad (2.32)$$

Determinando a Lei de Currie em termos da susceptibilidade de massa,

$$\chi = \frac{M}{\rho H} = \frac{C}{T} \quad (2.33)$$

onde  $\rho$  é a densidade do material. Manipulando algebricamente as equações obtemos a expressão 2.34, conhecida como lei de Currie-Weiss. O termo  $\Theta$  está relacionado à intensidade da interação entre os momentos magnéticos e vale zero para os materiais paramagnéticos.

$$\chi = \frac{M}{\rho H} = \frac{C}{T - \rho\gamma C} = \frac{C}{T - \Theta} \quad (2.34)$$

A Figura 2.5 mostra o comportamento da magnetização e do inverso da susceptibilidade para um material ferromagnético. Uma divergência na susceptibilidade ocorre quando  $T = \Theta$ , o que corresponde a temperatura de transição do estado paramagnético ordenado para o desordenado. Para valores positivos de  $\Theta$  ( $\Theta > 0$ ) observa-se uma interação ferromagnética entre os momentos magnéticos. Já os valores negativos de  $\Theta$  ( $\Theta < 0$ ) indicam um ordenamento antiferromagnético. Nos materiais ferromagnéticos essa temperatura é denominada Temperatura de Currie ( $T_C$ ) e indica a transição de fase ferromagnética/paramagnética.

Os materiais ferromagnéticos na sua forma massiva são formados por domínios magnéticos, ou seja, regiões do cristal que apresentam todos os momentos magnéticos orientados numa mesma direção e sentido. A magnetização de um material FM dito virgem ocorre por dois processos: (1) movimento das paredes de domínio, ou seja, domínios que estão orientados no mesmo sentido que o campo magnético aplicado crescem à custa da diminuição dos domínios em outras direções; (2) rotação dos momentos magnéticos, o qual ocorre para campos magnéticos mais altos [53].

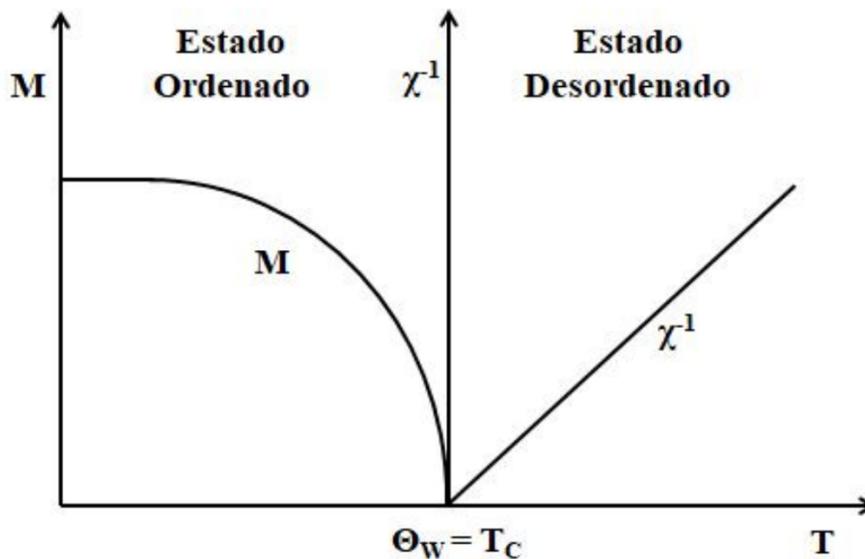


Figura 2.5: Comportamento da magnetização e do inverso da susceptibilidade em função da temperatura para um material ferromagnético. Figura adaptada da referência [54].

A Figura 2.6 mostra uma curva de  $M$  vs  $H$  para o material ferromagnético, a qual é possível observar o ciclo de histerese completo. De um ponto de vista experimental, a magnetização deve ser obtida aplicando um campo magnético máximo,  $H = H_{max}$  até  $H = -H_{max}$  e depois retornando ao campo magnético máximo enquanto a magnetização é continuamente medida.

Em (a), o material está com a magnetização saturada (todos os domínios estão orientados na direção do campo magnético). No ponto (b), a magnetização do material é nula e, para isso, é preciso aplicar um campo magnético de modo a atingir a configuração de domínios do material virgem. Esse campo magnético é chamado de campo coercivo. Em (c), o material está saturado na direção negativa de campo magnético. E, por fim, em (d) o material volta ao ponto de magnetização nula devido a aplicação de um campo coercitivo [55].

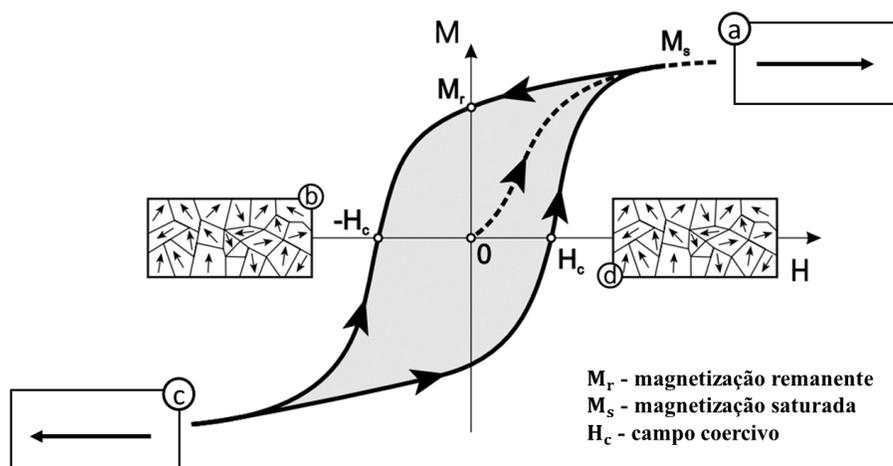


Figura 2.6: Curva de histerese típico de um material ferromagnético. Figura adaptada da referência [55].

#### (d) Antiferromagnetismo

A Figura 2.7 mostra que a susceptibilidade magnética de um material antiferromagnético cresce com a diminuição da temperatura até atingir um valor máximo e depois decresce. Essa temperatura é conhecida como temperatura de Néel ( $T_N$ ) [53, 56], isto é, a temperatura de transição entre os estados ordenados e paramagnético. Também notamos que, diferentemente do caso ferromagnético, a extrapolação da curva do inverso da susceptibilidade intercepta o eixo das abcissas em valores negativos de  $T$ , esse comportamento é uma assinatura dos materiais antiferromagnéticos [56].

De um ponto de vista microscópico, a interação que produz o estado ordenado antiferromagnético pode ser modelada supondo que o material pode ser dividido em duas sub-redes idênticas, interpenetrantes e com magnetizações em sentidos opostos, como ilustrado na Figura 2.8. Observe que a sub-rede  $A$  está magnetizada em uma dada direção enquanto sub-rede  $B$  encontra-se magnetizada na direção oposta. A junção dessas sub-redes vai resultar num alinhamento antiparalelo, conseqüentemente, no estado fundamental, o material antiferromagnético não possui magnetização espontânea.

Como mostrado na Figura 2.9, a susceptibilidade destes materiais pode ser medida de duas maneiras: com o campo aplicado paralelo  $\chi_{||}$  ou perpendicular  $\chi_{\perp}$  a direção das

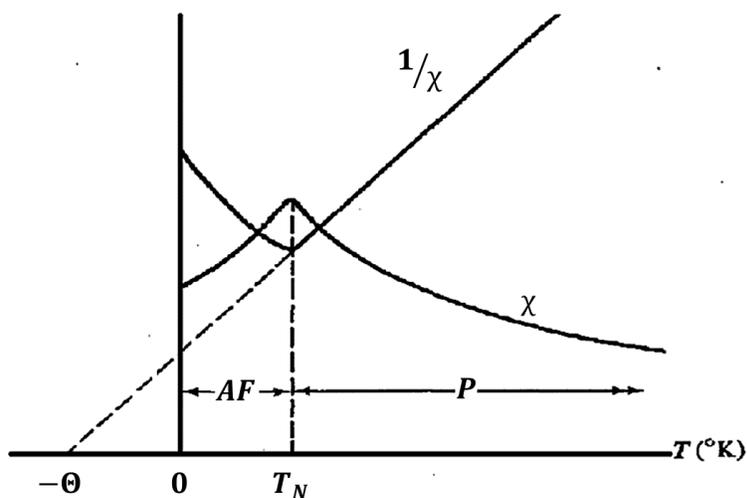


Figura 2.7: Susceptibilidade magnética de um material antiferromagnético (*AF*) [56]. O inverso da susceptibilidade também é mostrada.

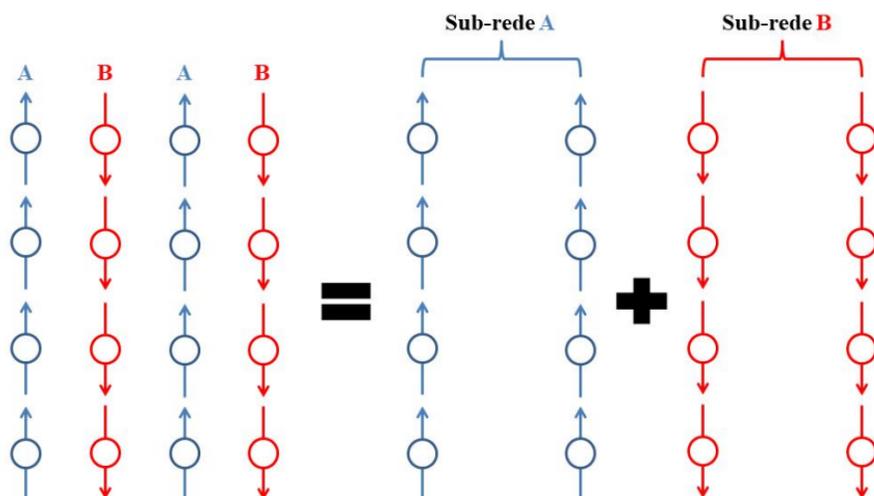


Figura 2.8: Modelo de sub-redes para o antiferromagnetismo. Uma rede antiferromagnética pode ser decomposta em duas sub-redes magnetizadas em direções opostas [57].

sub-redes. É interessante que acima de  $T_N$  as curvas de  $\chi_{\parallel}$  e  $\chi_{\perp}$  coincidem e abaixo dessa temperatura elas sofrem uma separação com  $\chi_{\perp} > \chi_{\parallel}$ .

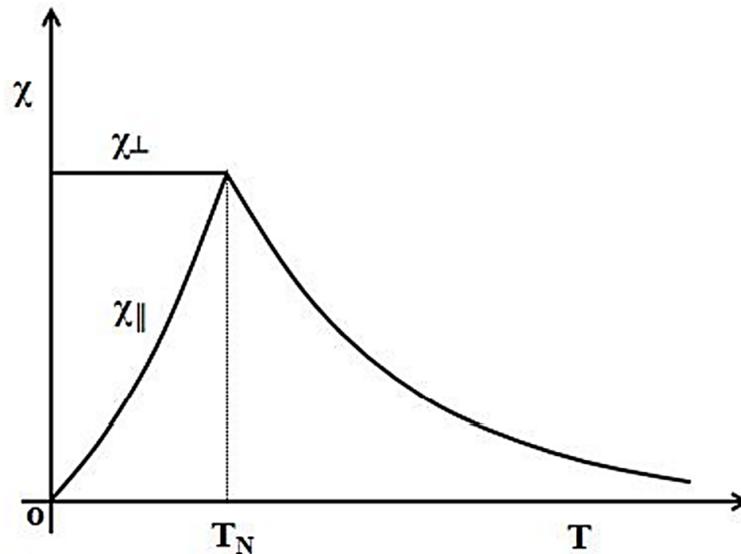


Figura 2.9: Susceptibilidade magnética medida com um campo magnético aplicado perpendicular  $\chi_{\perp}$  e paralelo  $\chi_{\parallel}$  ao eixo de fácil magnetização das sub-redes. Figura adaptada da referência [53].

## 2.2 Acoplamento *Spin-Órbita*

De acordo com o modelo de Bohr, considerando o sistema de referência com a origem no núcleo do átomo, o elétron deve executar um movimento circular em torno do núcleo do átomo (ver Figura 2.10 (a)). De um ponto de vista mecânico, esse movimento deve estar associado a um momento angular ( $\vec{L}$ ) e, também, devido ao elétron possuir carga elétrica, a um momento de dipolo magnético. Por outro lado, se considerarmos um referencial onde a origem do sistema de coordenadas está no elétron, o núcleo do átomo gira em torno do elétron gerando um momento de dipolo magnético. A interação desses dois momentos magnéticos é o que conhecemos como acoplamento *spin-órbita*. A velocidade do elétron em torno do núcleo depende da carga nuclear e da distância, pois a força centrípeta ( $= \frac{mv^2}{r}$ ,  $r$  é o raio da órbita) aumenta com a força elétrica. Para átomos mais pesados onde a carga nuclear é grande, a velocidade é comparável a velocidade da luz,  $c$ , e, por isso o acoplamento *spin-órbita* é um efeito relativístico. Essa interação foi desenvolvida por P. Dirac [58, 59]. A interação *spin-órbita* gera um vetor momento angular total dado por

$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ , soma do momento angular orbital e de *spin*.

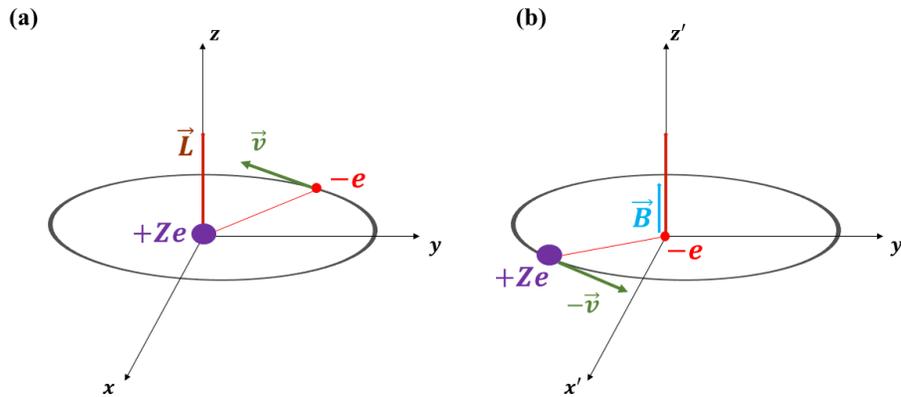


Figura 2.10: (a) Movimento do elétron em torno do núcleo do átomo; (b) Movimento do núcleo do átomo em torno do elétron.

Analisando a Figura 2.11 notamos que os vetores  $\vec{L}$  e  $\vec{S}$  não são independentes e não há mais precessão em torno do eixo de quantização, mas em torno de  $\vec{J}$ . Todavia, os números quânticos  $l$  e  $s$  não são mais bons números quânticos, ou seja, os valores das componentes dos momentos orbital e de *spin*,  $m_l$  e  $m_s$ , ao longo do eixo de quantização não são mais constantes. Por outro lado, a precessão do vetor  $\vec{J}$  em torno do eixo de quantização ocorre mantendo os valores do seu módulo e da componente ao longo do eixo de quantização constantes e, deste modo, podemos dizer que  $j$  e  $m_j$  são bons números quântico [60],

$$J = \sqrt{j(j+1)}\hbar J_z = m_j \hbar \quad (2.35)$$

onde,  $m_j = -j, -j+1, -j+2, \dots, +j-2, +j-1, +j$ .

Sabemos que  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ , isso implica que  $J_z = L_z + S_z$ , logo  $m_j = m_l + m_s$ . Sendo os maiores valores de  $m_l$  e  $m_s$ ,  $l$  e  $\frac{1}{2}$ , respectivamente. Portanto, o maior valor de  $m_j$  é

$$(m_j)_{max} = l + \frac{1}{2} \quad (2.36)$$

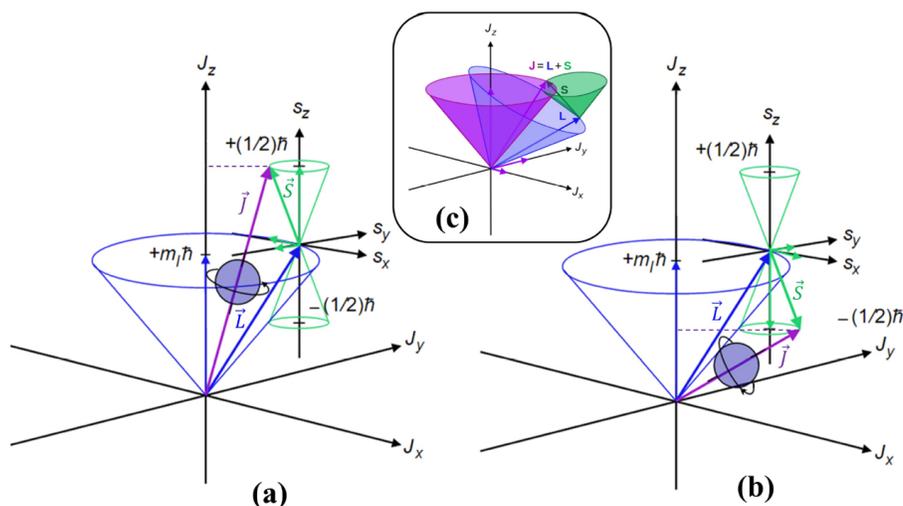


Figura 2.11: (a) e (b) mostram o movimento de precessão dos vetores  $\vec{L}$ ,  $\vec{S}$  e  $\vec{J}$  em torno do eixo de quantização como se não houvesse o acoplamento *spin-órbita* para  $S_z = \pm\frac{1}{2}$ . Em (c), observa-se a situação para a precessão desses vetores considerando um acoplamento *spin-órbita* [60].

logo, deduzimos que para  $l \neq 0$  temos que  $j = l + \frac{1}{2}$  e para  $l = 0$  temos que  $j = \frac{1}{2}$

O momento angular de um átomo multieletrônico isolado caracteriza-se pelo conjunto de números quânticos  $L$ ,  $S$  e  $J$ , onde  $J$  é constante. Cada contribuição de  $\vec{L}$ ,  $\vec{S}$  e  $\vec{J}$  corresponde a uma energia diferente do átomo. Já os estados de um *termo* com o mesmo valor de  $L$  e  $S$  apresentam valores distintos de  $J$ , e constituem um multipletto. De acordo com os valores de  $J$ , o desdobramento de um *termo*  $L - S$  é uma interação *spin-órbita* e a relação deste com o número total de valores distintos de  $J$  é  $2S+1$  [53, 61].

O desdobramento de um *termo* de acordo com os valores de  $J$  é conhecido como interação *spin-órbita*. A Figura 2.12 mostra esquema de níveis para o elemento de  $\text{Ce}^{3+}$ , para o íon livre, a energia total deve depender somente do número quântico  $n$ , se a interação *spin-órbita* for considerada, o esquema de níveis apresenta dois valores de  $J$  ( $\frac{7}{2}$  e  $\frac{5}{2}$ ) separados por uma energia de 0,3 eV.

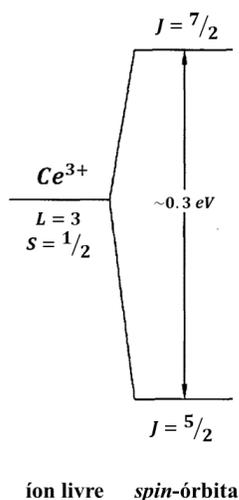


Figura 2.12: Esquema de nível de energia para o elemento  $\text{Ce}^{3+}$  considerando o íon livre e a interação *spin-órbita*. Figura adaptada [53].

## 2.3 Frustração Magnética

A frustração magnética é responsável por diversos fenômenos como *spin glass*, estados fundamentais altamente degenerados, entre outros. Os fenômenos de frustração magnética podem ser de origem geométrica ou devido a competição entre fases magnéticas. Com relação a frustração geométrica, vamos considerar que desejamos distribuir três *spins* nos vértices de um triângulo e que a interação entre esses *spins* seja antiferromagnética. É fácil concluir que, ao colocar dois *spins* em dois vértices do triângulo, a configuração de mínima energia pode ser garantida, ou seja, o primeiro *spin* será, digamos, *up* e o segundo será *down*. No entanto, ao tentar preencher o terceiro vértice com o terceiro *spin*, esse não poderá garantir uma configuração de mínima energia com todos os seus vizinhos, isto é, ele ficará frustrado [62].

Experimentalmente podemos analisar o grau de frustração de um determinado composto relacionando o inverso susceptibilidade magnética e a temperatura ( $\chi^{-1}vsT$ ), Figura 2.14. Quanto menor a temperatura de ordenamento magnético mais frustrado é o sistema analisado.

O grau de frustração que um material apresenta é determinado através da 2.37,

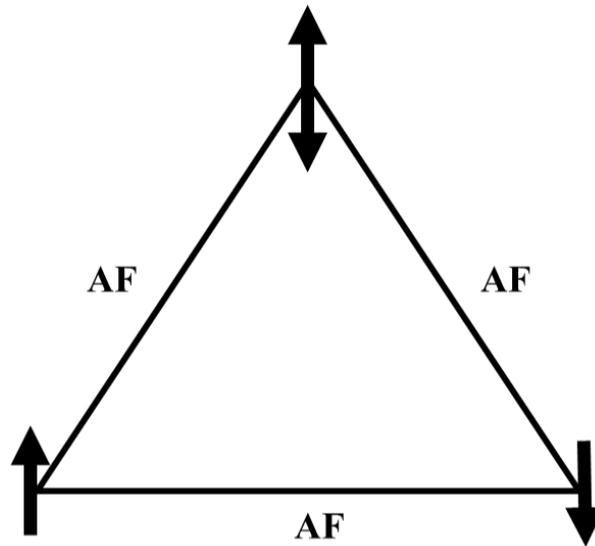


Figura 2.13: *Spins* de interação antiferromagnética em um arranjo triangular.

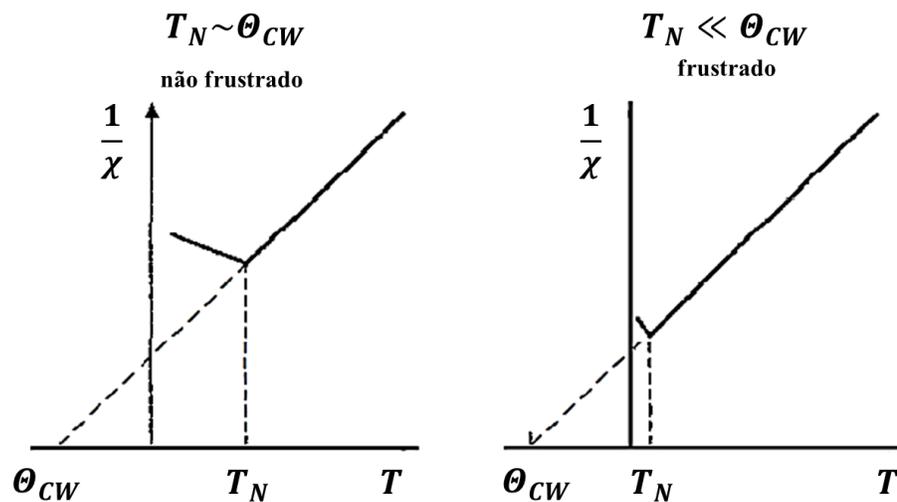


Figura 2.14: Antiferromagnéticos frustrados (esquerda) e sem frustração (direita) (adaptado [46]).

$$f = \frac{\Theta_{CW}}{T_N} \quad (2.37)$$

onde, a temperatura de Currie-Weiss é dada por  $\Theta_{CW}$ . O valor de  $f$  dá uma ideia do grau de frustração do material: se  $f = 1$  implica que o sistema não é frustrado; se  $1 < f < 10$

implica numa frustração moderada e se  $f > 10$  implica num sistema altamente frustrado.

## 2.4 Campo Elétrico Cristalino (CEC)

Na seção 2.2, discutimos os diagramas de níveis de um íon isolado em termos dos números quânticos  $j$  e  $m_j$  os quais são autovalores do momento angular total do átomo. No entanto, de um ponto de vista da física da matéria condensada, os átomos existem formando aglomerados em arranjos regulares (estrutura cristalina) em quantidades da ordem do número de Avogadro ( $6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ). Para formar essas estruturas, os átomos realizam algum tipo de ligação química se transformando em íons, negativos ou positivos. Esse fato produz um campo elétrico ao longo da estrutura cristalina com a mesma simetria do cristal. Esse campo, que conhecemos como campo elétrico cristalino (CEC), produz fenômenos bastante interessantes. Por exemplo, ele é responsável pela quebra de degenerescência dos multipletos de  $J$ .

A Figura 2.15 mostra os diferentes diagramas de níveis de energia para um átomo de cério  $3+$  desde uma situação onde ele está isolado com e sem a presença de um acoplamento *spin*-órbita e na presença de um campo elétrico cristalino axial gerado por íons vizinhos. Nós devemos comentar que o estado fundamental do íon de  $\text{Ce}^{3+}$  com acoplamento *spin*-órbita possui  $2J + 1 = 6$  estados degenerados. O efeito do CEC é quebrar essa degenerescência em 3 estados duplamente degenerados.

A natureza e a intensidade do campo cristalino estão relacionadas com a simetria local do ambiente. Considere um ambiente octaédrico (a) e tetraédrico (b), (ver Figura 2.16), com um íon de metal de transição no centro. Os íons negativos de oxigênio em cada vértice produzem um campo elétrico na região central do tetraedro ou octaedro afetando os níveis de energia do íon de metal de transição. Nessa circunstância, o CEC quebra a degenerescência dos orbitais  $d$  em um estado triplamente degenerado ( $t_{2g}$ ) e um estado duplamente degenerado excitado ( $e_g$ ). O estado fundamental é o tripleto, ( $t_{2g}$ ), para o entorno octaédrico e o dubleto, ( $e_g$ ), para a simetria tetraédrica [53].

A quebra de degenerescência dos orbitais  $3d$  pode ser melhor entendido analisando a sua interação com os orbitais  $2p$  do íon de oxigênio de um ponto de vista geométrico. A

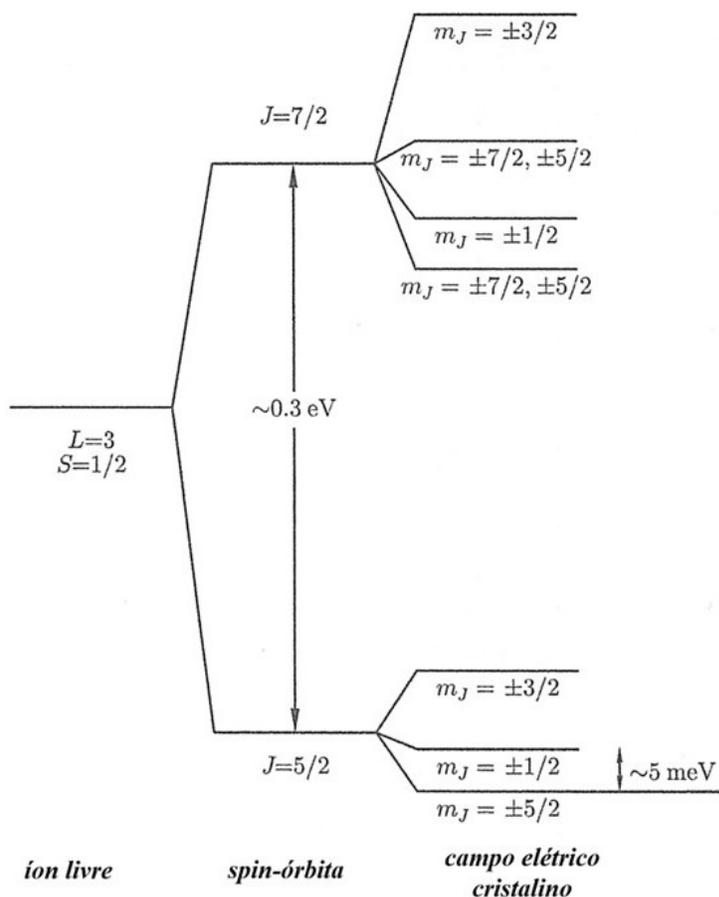


Figura 2.15: Esquema de níveis de energia para o íon de  $\text{Ce}^{3+}$  considerando o íon livre, interação *spin-órbita*, campo elétrico cristalino e a separação devido a aplicação de um campo magnético externo [53].

Figura 2.17 mostra que para o sítio octaédrico os lóbulos dos orbitais  $d_{x^2-y^2}$  sobre uma superposição muito maior com os orbitais  $2p$  do oxigênio do que os orbitais  $d_{xy}$ , portanto, os três orbitais  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$  os quais estão rotacionados de  $45^\circ$  em relação aos eixos de coordenadas cartesianas sobre uma menor repulsão coulombiana e, deste modo, tem menor energia eletrostática sendo assim o estado fundamental. Esse aspecto é exatamente o contrário para o caso do sítio tetraédrico fazendo com que o estado fundamental seja duplamente degenerado para essa simetria.

Os metais de transição podem apresentar orbitais semipreenchidos e, deste modo, a atuação do campo elétrico cristalino pode afetar o seu preenchimento. Para um íon livre,

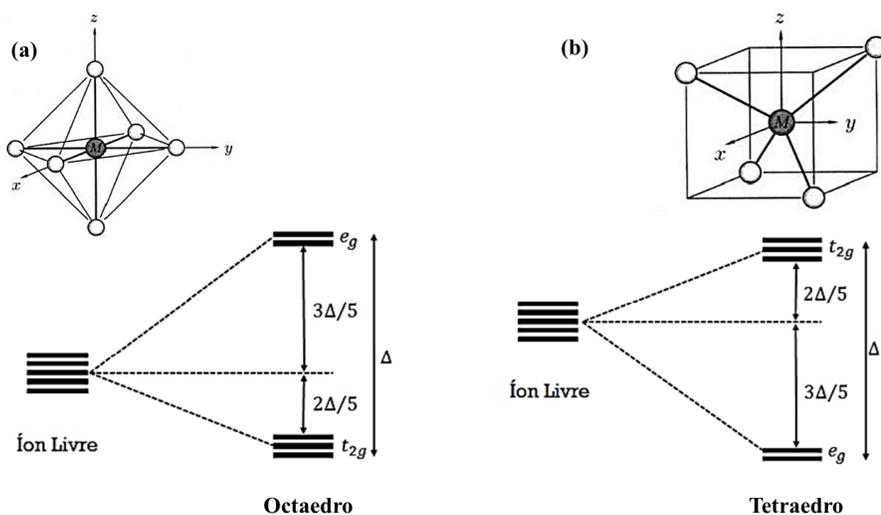


Figura 2.16: Campo Cristalino em um ambiente com simetria (a) octaédrica e (b) tetraédrica. Figura adaptada [53, 63].

o preenchimento dos níveis de energia pelos elétrons seguem as regras de Hund [53], são elas:

- i)* Distribuir os elétrons nos orbitais de modo a maximizar o *spin* total,  $S$ ;
- ii)* Obedecendo a regra *i*, maximizar o valor de  $L$ ;
- iii)* O momento angular total  $J$  é determinado por  $J = |L - S|$  se a camada está preenchida menos da metade e  $J = |L + S|$  se a camada é preenchida mais da metade.

A Figura 2.18 (a) e (b) mostra a distribuição eletrônica nos orbitais  $d$  para o íon de ferro  $3d^6$  ( $Fe^{2+}$ ) imerso em um local de simetria octaédrica. Considere que os valores da lacuna de energia ( $\Delta_1$  e  $\Delta_2$ ) são diferentes em (a) e (b). Agora, suponhamos que em (a) a lacuna de energia é pequena quando comparada com a energia de repulsão Coulombiana de dois elétrons dentro de um mesmo orbital. Nesse caso, a distribuição eletrônica segue as regras de Hund uma vez que é melhor preencher todos os orbitais com *spin* para cima antes do preenchimento duplo ( $\uparrow, \downarrow$ ). Já em (b), a lacuna de energia é maior do que a energia de repulsão Coulombiana, de modo que é mais favorável energeticamente preencher o estado tripleto antes de promover um elétron para os orbitais  $e_g$ . Nessa situação, as regras de

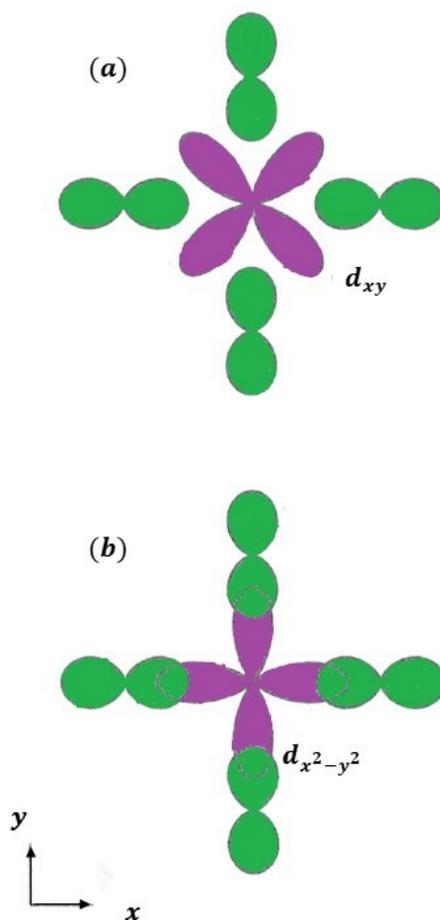


Figura 2.17: O campo cristalino se origina de uma interação eletrostática. (a) O orbital  $d_{xy}$  é reduzido a energia em relação ao (b) orbital  $d_{x^2-y^2}$  em um ambiente octaédrico. Figura adaptada [53].

Hund não são mais obedecidas. Note que as duas formas de preencher devem afetar o valor do *spin* total do íon e, deste modo mudar o comportamento magnético do material. No primeiro caso, o qual denominamos de alto *spin*, (*High-Spin*)  $S = 2$  e, no segundo caso, de baixo *spin* (*Low-Spin*)  $S = 0$  [60].

Nos íons de metal de transição em geral, os elétrons  $3d$  são mais deslocalizados com funções de onda mais estendidas espacialmente e, conseqüentemente, os efeitos do CEC são mais intensos. Para os íons terras raras, os elétrons responsáveis pelo magnetismo, elétrons  $4f$ , por estarem em camadas mais internas sofrem uma maior blindagem eletrostática do campo cristalino por camadas mais externas ( $s$  e  $p$ ). Além disso, é importante dizer que devido ao aumento da carga nuclear a interação *spin*-órbita é maior nos íons de terra

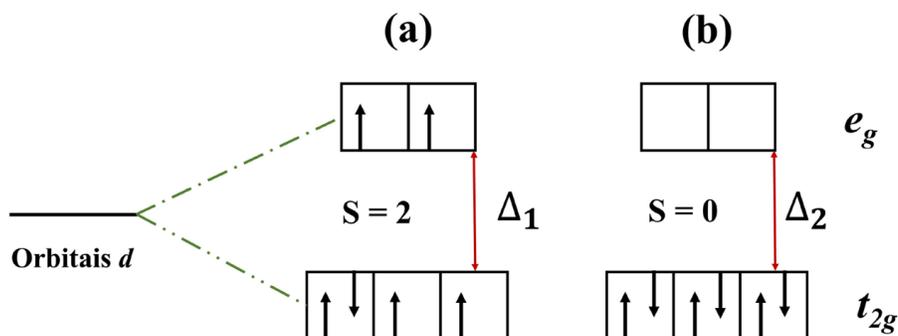


Figura 2.18: Configurações eletrônicas para o (a) spin alto (campo fraco) e (b) spin baixo (campo forte) do íon  $3d^6$ , por exemplo,  $Fe^{2+}$  [60].

rara do que nos metais de transição  $3d$ . Assim, podemos concluir o seguinte: nos metais de transição  $3d$  o campo elétrico cristalino é a interação principal fazendo com que a interação *spin-órbita* seja considerada como uma perturbação, enquanto que nos terras raras a interação *spin-órbita* é mais importante do que o efeitos devido ao CEC, o qual é tratado como uma perturbação. Nos compostos intermetálicos contendo íons terras raras devemos considerar os efeitos das interações eletrostáticas e, para entender estes efeitos, dois pontos são importantes: 1) os elétrons  $4f$  são bem localizados de forma que o potencial eletrostático perturbativo é calculado como um potencial de carga pontual; 2) A origem do CEC é puramente eletrostática, logo o potencial anisotrópico é criado pelas cargas situadas fora da camada onde os elétrons desemparelhados se situam [15, 64]. Com a presença deste efeito, o CEC quebra a degenerescência do estado fundamental em  $2J + 1$  subníveis de energia para os átomos terras raras. Muitos resultados encontrados na literatura [65, 66] mostram que o campo elétrico cristalino pode afetar consideravelmente as propriedades físicas dos compostos a base de íons de terras raras [67].

O potencial de campo cristalino pode ser descrito segundo o modelo de carga pontual criado pelos íons vizinhos:

$$V(\vec{r}) = \sum_{i,j} \frac{q_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}_i|} \quad (2.38)$$

onde,  $q_j$  é a carga do  $j$ -ésimo vizinho localizado em  $R_j$  e  $r_i$  representa o vetor posição

do  $i$ -ésimo elétron  $4f$ . A Hamiltoniana perturbada do CEC pode ser escrita como a equação 2.39 se um íon  $4f$  possuir uma carga  $q_j$  em  $r_i$ .

$$H_{CEC} = \sum_{i,j} q_i V_{\vec{r}} \quad (2.39)$$

O potencial eletrostático satisfaz a equação de Laplace, devido ao uso do modelo de cargas pontuais, assim podemos expandir a Hamiltoniana em função dos harmônicos esféricos ( 2.40).

$$H_{CEC} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n A_n^m \sum_j r_j^n \gamma_n^m(\theta_j, \phi_j) \quad (2.40)$$

onde  $\gamma_n^m$  são os harmônicos esféricos e o parâmetro  $A_n^m$  são os coeficientes da expansão que dependem da estrutura cristalina do composto e tem relação com a intensidade da interação do campo cristalino ( 2.41).

$$A_n^m = -\frac{4\pi e^2}{2n+1} \sum_j \frac{q_j}{R_j^{n+1}} \gamma_n^m(\theta_j, \phi_j) \quad (2.41)$$

A Hamiltoniana perturbada do CEC, equação 2.39, representa uma matriz e pode ser calculada por meio de integração direta que requer uma matemática complexa e densa ou pode-se utilizar os operadores equivalentes de Stevens  $O_n^m$  e os parâmetros do CEC  $B_n^m$  ajustando os dados experimentais que podem ser vistos em detalhes nas referências [68, 69, 70]. Logo, podemos escrever a hamiltoniana da seguinte forma,

$$H_{CEC} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n A_n^m \sum_j r_j^n \gamma_n^m(\theta_j, \phi_j) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n B_n^m O_n^m(J) \quad (2.42)$$

# Capítulo 3

## Síntese das Amostras

### 3.1 Técnica de fluxo metálico

Os métodos de síntese para compostos intermetálicos envolvem altas temperaturas como o caso da fusão forno à arco, isso relaciona-se ao fato dos elementos de partida serem sólidos com altos pontos de fusão, e portanto necessitam de altas temperaturas para que a reação aconteça, obtendo materiais com alta estabilidade termodinâmica. Os compostos resultantes são binários ou ternários simples, e as vezes o resfriamento muito rápido não proporciona um ambiente adequado para o crescimento de cristais, que podem ser alcançados por meio de um longo tratamento térmico.

As amostras cristalinas foram crescidas utilizando a técnica de forno de arco voltaico, a qual os reagentes de partida são colocados em uma câmara evacuada feita de aço inoxidável austenítico de parede dupla para a refrigeração com a água. Para ignição do arco o forno dispõe de um eletrodo não consumível de tungstênio. Os reagentes são colocados no forno à arco sob atmosfera de argônio, os materiais são fundidos através do arco voltaico gerado por uma diferença de potencial criada entre uma ponta de tungstênio e um cadinho de cobre, resfriado com um fluxo de água constante, onde ficam os elementos. Para que se obtenha uma melhor homogeneidade, o material obtido é virado e fundido novamente algumas vezes.

Nesse sentido, para crescer as amostras do sistema  $\text{Er}(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_4\text{Al}_8$ , quantidades estequiométricas dos elementos de partida, com alto grau de pureza (padrão sigma aldrich),

respeitando a razão 1:4:8, foram colocadas em um cadinho de cobre sob uma pequena pressão de gás argônio (colocar a pressão) e em seguida fundidos por um arco voltaico de alta temperatura ( $\approx 4000^{\circ}\text{C}$ ) formando um único material massivo. Algumas vezes faz-se necessário que a amostra seja submetida à um tratamento térmico para que fases secundárias sejam eliminadas do composto, o fluxo metálico.

Para reduzir a energia de ativação da reação química faz-se uso de um solvente. No caso dos metais, um determinado metal fundido pode funcionar como um solvente, ou seja, um fluxo metálico. O uso do fluxo faz com que a reação ocorra em temperaturas mais baixas, em geral intermediárias as temperaturas de fusão dos elementos de partida. Ressalto que o metal utilizado como solvente é sempre colocado em excesso para facilitar a difusão dos elementos constituintes e a nucleação dos cristais. Além disso, as possíveis impurezas existentes são capturadas pelo fluxo, propiciando um ambiente limpo para o crescimento do cristal. É muito comum a utilização dos metais Al, Ga, In, Si, Ge e Sn (dentre outros) como fluxos [71].

O método para manter o ambiente adequado de crescimento dos monocristais é selar os reagentes de partida em um tubo de quartzo. Os materiais de partida são colocados em um cadinho inerte, com os materiais com alto ponto de fusão no fundo. À medida que os reagentes com baixo ponto de fusão se fundem, eles fluem sobre os materiais de alto ponto de fusão e começam a incorporá-los. O conjunto (cadinho - elementos de partida) é colocado em um tubo de quartzo evacuado e selado. No fundo do tubo é colocada uma camada de lã de quartzo que produz uma maior estabilidade para o cadinho, evitando o contato direto com o tubo de modo a prevenir possíveis danos devido a diferença nos coeficientes de dilatação térmicas. Por fim, uma segunda camada de lã de quartzo é colocada na parte superior do cadinho que funciona como filtro durante a remoção do fluxo. Depois que os cristais crescem, isto é, depois do resfriamento, em temperaturas ainda acima do ponto de fusão do fluxo utilizado, o tubo de quartzo contendo o cadinho é retirado do forno, invertido e colocado no copo de uma centrífuga para extração do excesso de fluxo. Isso faz com que o fluxo, ainda no estado líquido, seja forçado a atravessar a camada de lã para fora do cadinho, mantendo apenas os monocristais no seu interior [71, 72].

## 3.2 Preparação das amostras

Os monocristais dos compostos  $\text{Er}(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_4\text{Al}_8$  ( $x = 0,00, 0,25, 0,50, 1,00$ ) foram crescidas pela técnica de fluxo metálico, especificamente o fluxo de Al. Inicialmente os elementos de partida de alta pureza (a saber: Er 99.9 % Sigma Aldrich), foram cortados em uma máquina de corte com disco diamantado, e suas massas foram medidas em uma balança de alta precisão, respeitando a proporção:  $1(\text{Er}):3(M):30(\text{Al})$  ( $M = \text{Cu}, \text{Fe}$ ).

Posteriormente, os elementos químicos foram colocadas em um cadinho de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) seguindo a ordem decrescente dos respectivos pontos de fusão. Em seguida, o cadinho foi colocado em um tubo de quartzo contendo lã de quartzo na base e na parte superior, depois selado a vácuo com o auxílio de uma bomba de vácuo e um maçarico (ver Figura 3.1). Esse conjunto foi levado a um forno convencional modelo CWF-1300 da

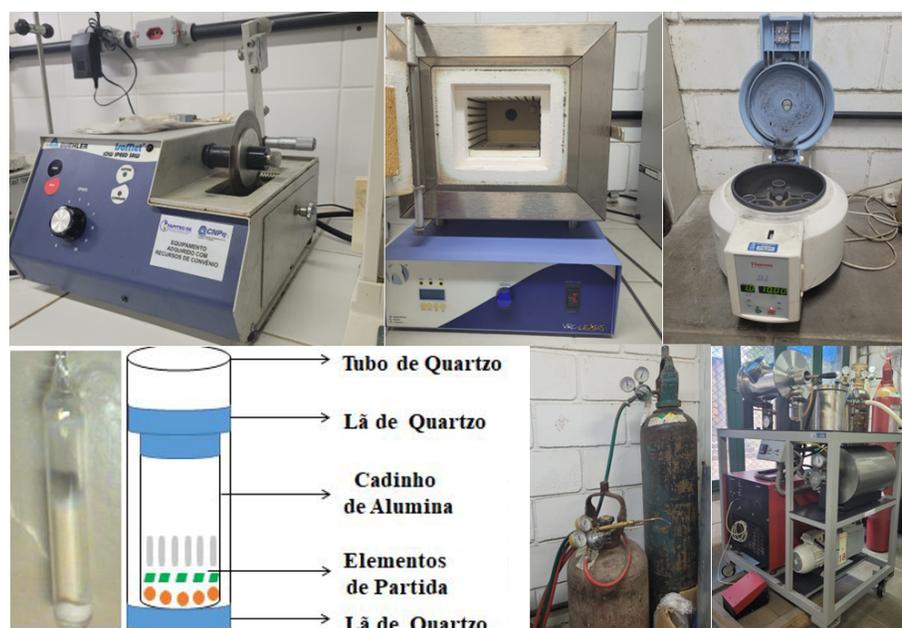


Figura 3.1: Equipamentos utilizados para sintetizar os monocristais dos compostos estudados.

marca Carbolite e submetido aos tratamentos térmicos. Em seguida, o fluxo foi removido por centrifugação, e o fluxo restante foi removido através de um ataque químico com uma solução de NaOH (com concentração de  $2\text{g}(\text{NaOH}) \rightarrow 1\text{mL}(\text{H}_2\text{O})$ ) para o fluxo de Al [57].

# Capítulo 4

## Resultados e Discussões

A síntese dos compostos foi realizada no laboratório de preparação de materiais e magnetismo do campus prof. Alberto Carvalho - Universidade Federal de Sergipe (UFS), pelo Prof. Dr. Samuel de Mercena, por meio do método de síntese fusão de forno à arco. Para realização das medidas em difração de raios X (DRX), os monocristais foram triturados em um almofariz de ágata até adquirir um aspecto de pó. Um difratômetro Panalytical com geometria Bragg-Bretano, radiação Cu  $K_\alpha$  e na faixa de  $2\theta$  entre  $10^\circ - 70^\circ$ , em passos de  $0,013^\circ$  com um acúmulo por passo de  $t = 200$  s foi usado nas medidas de difração.

A Figura 4.1 exhibe os padrões de difração de raios X para amostras policristalinas  $\text{Er}(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_4\text{Al}_8$  ( $x = 0,00, 0,25, 0,50, 1,00$ ) medidas a temperatura ambiente. As análises dos padrões foram realizadas através do programa DBW-Stools 2.4-Beta [73] usando o arquivo CIF (*Crystallographic Information File*) com ICSD-606913. Os símbolos representam os dados experimentais e as curvas sólidas em vermelho representam o padrão calculado utilizado o refinamento Rietveld. As linhas sólidas em azul, corresponde à diferença entre os dados experimentais observados e o padrão calculado. As barras verticais em roxo, designam o padrão de referencial teórico usado para identificar a fase cristalina das amostras. Os parâmetros de confiança do refinamento  $R_p$ ,  $R_{wp}$  e  $\chi^2$  são mostrados na tabela 4.1.

A análise dos padrões de raios X confirma que todas as amostras possuem estrutura cristalina com simetria tetragonal do tipo  $\text{ThMn}_{12}$  e grupo espacial  $I4/mmm$  (ver fi-

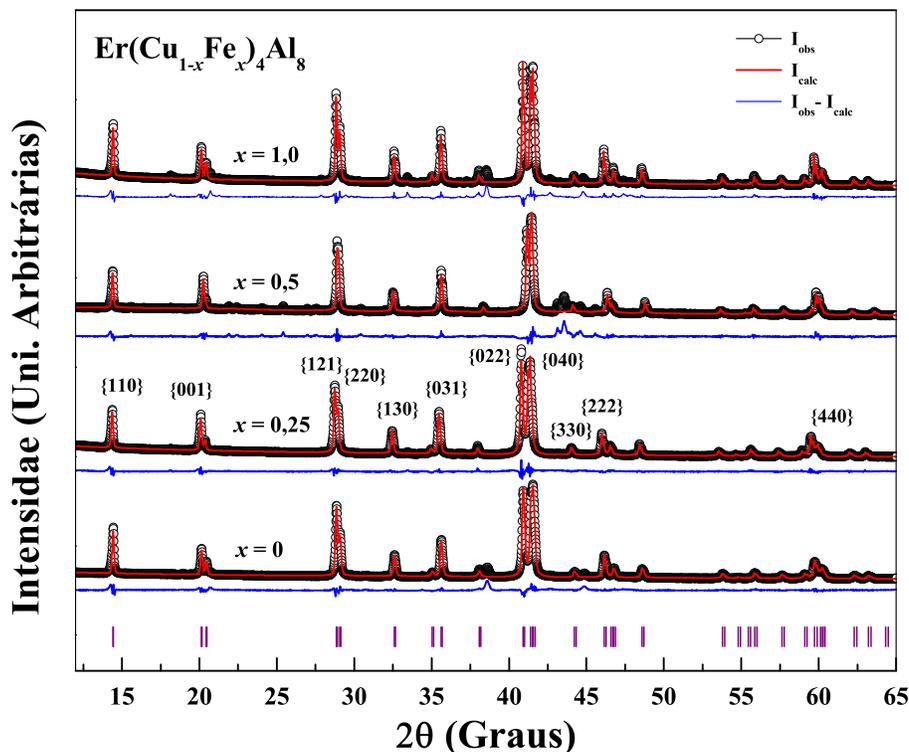


Figura 4.1: Padrões de difração de raios X medidos a temperatura ambiente para as amostras policristalinas  $\text{Er}(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_4\text{Al}_8$  ( $x = 0,00, 0,25, 0,50, 1,00$ ). Os símbolos representam os dados experimentais, as curvas sólidas em vermelho representam os padrões calculados e as linhas sólidas em azul representam a diferença entre os dados experimentais e o padrões calculados. As barras verticais em roxo, representam os picos de DRX do padrão de  $\text{ErCu}_4\text{Al}_8$  da referência ICSD-606913.

Figura 4.2). Nesta estrutura os átomos terra rara, Er, ocupam os sítios  $2(a)$  e possuem simetria pontual  $D_{4h}$ , os elementos de metal de transição, Cu e Fe, ocupam os sítios  $8(f)$  e os íons de alumínio, Al, os sítios  $8(i)$  e  $8(j)$ . Os dados extraídos do refinamento Rietveld foram utilizados para construir a célula unitária do composto através do software VESTA [74], conforme mostra a Figura 4.2. As distâncias entre os átomos, Er-Er, Er-Cu, Er-Fe, Er-Al, permaneceram praticamente constantes ao longo da série (ver tabela 4.2).

A Figura 4.3(a) mostra os parâmetros de rede  $a = b$  e  $c$  em função da concentração do

Tabela 4.1: Parâmetros de confiança ( $R_p$ ,  $R_{wp}$  e  $\chi^2$ ) e parâmetros de rede extraídos do refinamento Rietveld para as amostras de  $\text{Er}(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_4\text{Al}_8$ .

	$\chi^2$	$R_p(\%)$	$R_{wp}(\%)$	$a = b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$volume (\text{Å}^3)$
$x = 0,00$	26,33	17,7	17,4	8,683	5,117	385,925
$x = 0,25$	8,96	15,6	11,1	8,721	5,130	390,263
$x = 0,50$	23,57	26,6	22,9	8,703	5,076	384,532
$x = 1,00$	36,49	23,8	19,8	8,688	5,121	386,563

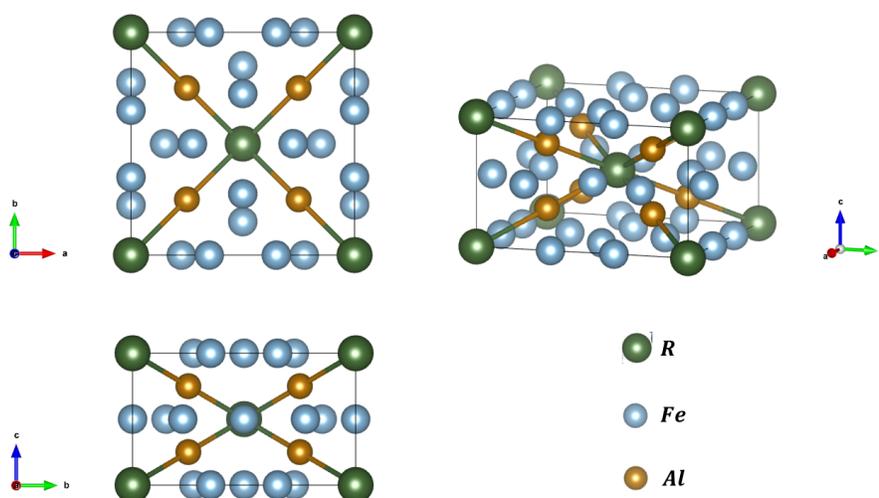


Figura 4.2: Estrutura cristalina tetragonal do composto  $\text{ErFe}_4\text{Al}_8$  obtidos em diferentes perspectivas, obtidos usando o programa Vesta a partir dos parâmetros extraídos do refinamento Rietveld. Cores ilustrativas.

dopante  $\text{Fe}^{2+}$  para as amostras  $\text{Er}(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_4\text{Al}_8$ . Os quadrados fechados representam o parâmetro de rede  $c$  e os símbolos circulares abertos representam os parâmetros de rede  $a = b$  da célula unitária do composto. A Figura 4.3(b) apresenta o volume da célula unitária em função das concentrações  $x = 0,00, 0,25, 0,50, 1,00$  (Fe). Podemos notar um comportamento um tanto peculiar dos parâmetros de rede dessas amostras, onde os parâmetros  $a = b$  tendem a diminuir e o parâmetro de rede  $c$  retorna a um valor aproximado do inicial com a substituição completa do metal de transição. Para o caso do volume, observa-se, inicialmente, que ele é aproximadamente igual antes e depois da

Tabela 4.2: Distâncias interiônicas relevantes para os íons na estrutura do composto  $\text{Er}(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_4\text{Al}_8$ .

Distâncias interiônicas (Å)				
	$x = 0,00$	$x = 0,25$	$x = 0,50$	$x = 1,00$
$\text{Er}_1 - \text{Er}_1$	6,61559(1)	6,67949(1)	6,65644(1)	6,65539(1)
$\text{Er}_1 - \text{Cu}_1$	3,32578(1)	3,33975(1)	3,32822(1)	–
$\text{Er}_1 - \text{Fe}_1$	–	3,33975(1)	3,32858(1)	3,32770(1)
$\text{Er}_1 - \text{Al}_1$	3,03905(1)	3,05270(1)	3,04594(1)	3,04070(1)
$\text{Er}_1 - \text{Al}_2$	3,21913(1)	3,22958(1)	3,20529(1)	3,22136(1)

dopagem com o íon Fe. Vale a pena destacar o comportamento entre os dois extremos, onde há uma flutuação volumétrica da célula unitária gerada pela expansão e contração do parâmetro  $c$ , principalmente.

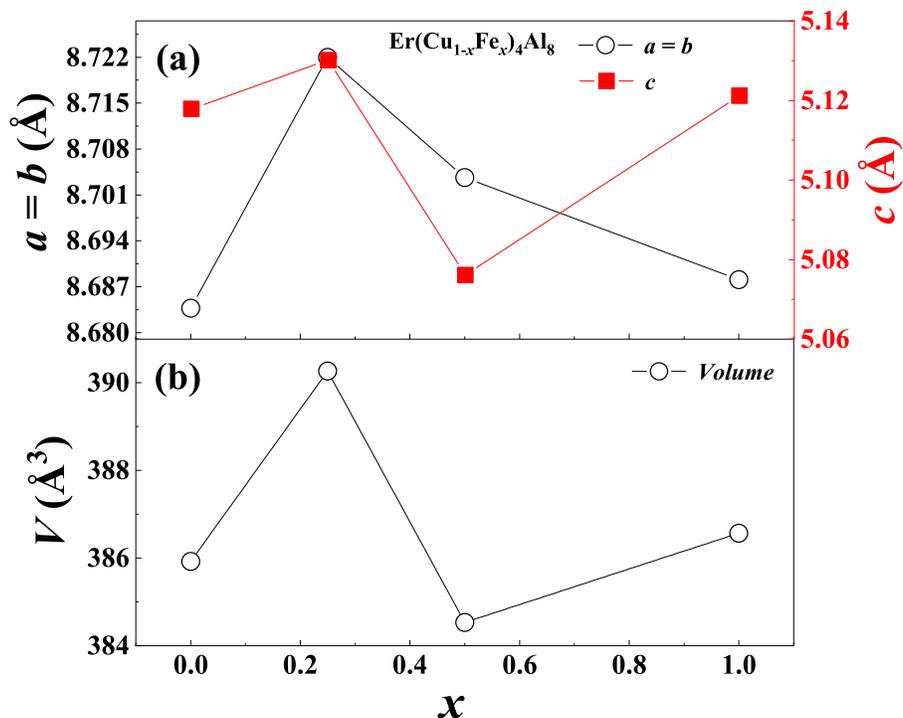


Figura 4.3: (a) Parâmetros de rede do composto  $\text{Er}(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_4\text{Al}_8$  e (b) volume da célula unitária em função da concentração do dopante  $\text{Fe}^{2+}$ .

A caracterização magnética dos policristais foi efetuada mediante as medidas de magnetização em função do campo ( $MvsH$ ) e susceptibilidade em função da temperatura ( $\chi vs T$ ). As medidas foram realizadas em um magnetômetro comercial MPMS da Quantum Design com sensor SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*) do Instituto de Física Gleb Wataghin (IFGW) - Unicamp e também no equipamento localizado no Departamento de Física do campus Prof. José Aloísio de Campos - UFS. As medidas de susceptibilidade foram realizadas no intervalo de temperaturas de 2 - 300 K com um campo magnético aplicado de 1 kOe, enquanto as medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado foram realizadas a temperatura de 2 K com o campo variando no intervalo de  $0 \leq H \leq 70$  kOe. Da análise dos dados foi possível obter informações sobre a temperatura de ordenamento,  $T_N$ ,  $\mu_{eff}$  e os valores das temperaturas de Curie-Weiss,  $\Theta_{CW}$ .

As propriedades magnéticas do composto  $RM_4Al_8$  devem depender dos elementos terras raras e metais de transição. O ordenamento magnético em baixas temperaturas ocorre devido as interações magnéticas entre os átomos de  $R$ . A Figura 4.4 mostra a susceptibilidade magnética em função da temperatura com campo magnético aplicado de 1 kOe, para os compostos policristalinos  $Er(Cu_{1-x}Fe_x)_4Al_8$  ( $x = 0,00, 0,25, 0,50$  e  $1,00$ ). As linhas sólidas em vermelho representam o ajuste de Curie-Weiss realizado na região de alta temperatura. A partir dos ajustes foi possível extrair os valores do  $\mu_{eff}$  e as temperaturas de Curie-Weiss (ver tabela 4.3). No destaque, mostramos a região de baixas temperaturas evidenciando detalhes das curvas próximos da transição magnética. O valor negativo das temperaturas de Curie-Weiss para quase todas as amostras indica uma ordem antiferromagnética de longo alcance [51, 75, 76, 77].

A Figura 4.5 mostra a magnetização em função do campo magnético, ( $MvsH$ ), para os compostos de  $Er(Cu_{1-x}Fe_x)_4Al_8$  ( $x = 0,00, 0,25, 0,50, 1,00$ ) medida a temperatura  $T = 2$  K. É importante notar que a magnetização não está saturada para o maior campo magnético aplicado. Além disso, o aparecimento de uma fase antiferromagnética parece estar ligada a inserção do ferro na estrutura, para a amostra com  $x = 0,50$ , a qual é observada na curva  $MvsH$  a histerese ferromagnética (veja no destaque da Figura 4.5).

A contribuição do campo elétrico cristalino (CEC) sobre as propriedades magnéticas

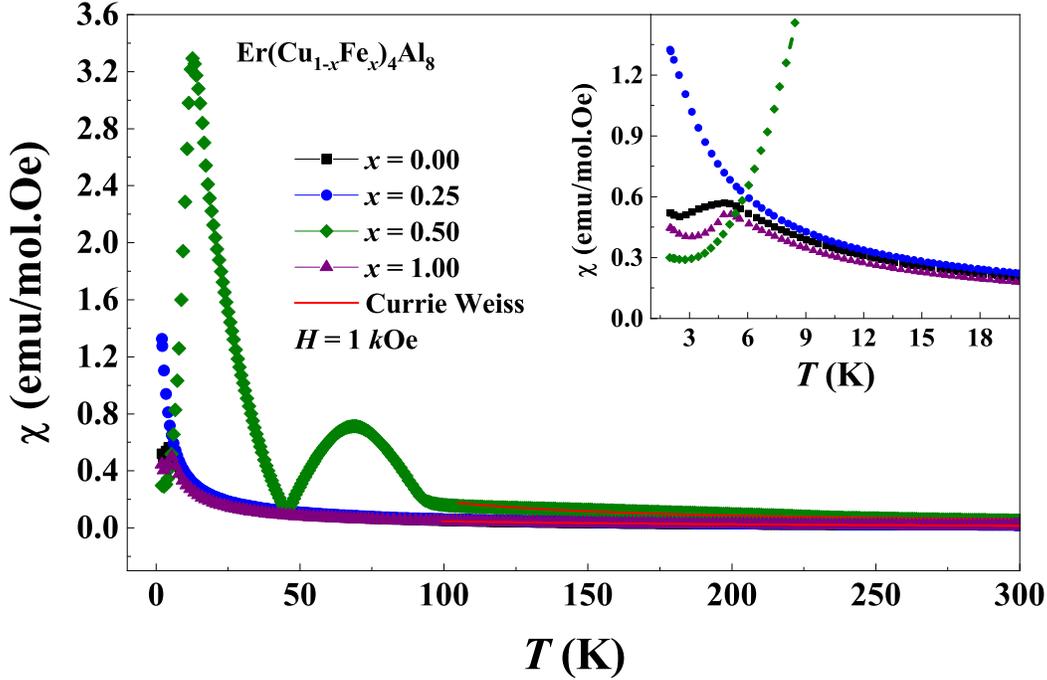


Figura 4.4: Susceptibilidade magnética em função da temperatura para o composto  $\text{Er}(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_4\text{Al}_8$  ( $x = 0,00, 0,25, 0,50, 1,00$ ). As medidas foram realizadas com campo magnético de  $H = 1 \text{ kOe}$ . As linhas sólidas em vermelho representam os ajustes de Currie-Weiss acima de 100 K. A figura ampliada mostra a região de baixas temperaturas.

Tabela 4.3: Informações extraídas da análise dos dados de magnetização.

	$\theta_{CW}$	$\mu_{eff}$	$f$	$T_N$
$x = 0,00$	-99,7	9,8	36,9	2,7
$x = 0,25$	-72,1	9,9	—	—
$x = 0,50$	40,2	10	3,8	10,6
$x = 1,00$	-103,2	10,1	22,4	4,6

da família  $\text{Er}M_4\text{Al}_8$  ( $M = \text{Cu}$  e  $\text{Fe}$ ) foram investigadas através de simulações dos dados experimentais de magnetização ( $\chi$  vs  $T$  e  $M$  vs  $H$ ) por meio do modelo de *spin* que inclui a simetria pontual correspondente do elemento terra rara, a contribuição das interações do tipo de Heisenberg entre os momentos magnéticos e a interação do tipo Zeeman [53, 78, 79]. As simulações foram realizadas no programa *campomedia2018* (programa desenvolvido

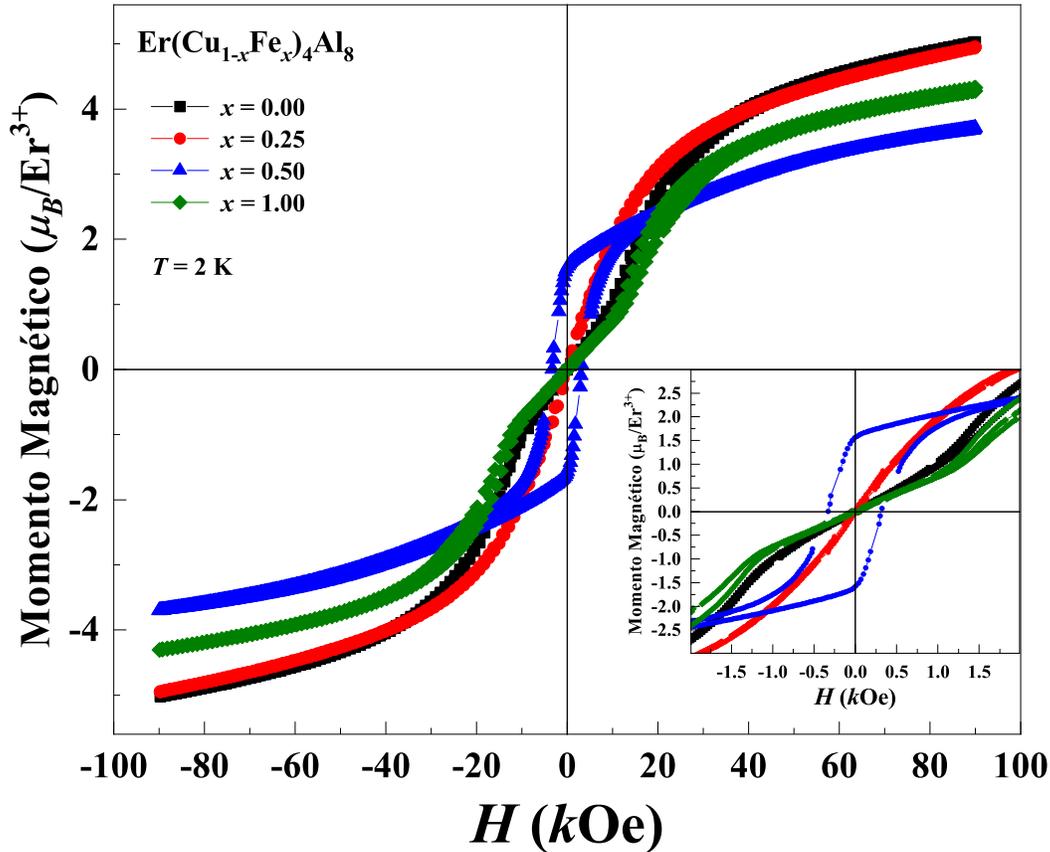


Figura 4.5: Magnetização em função do campo magnético,  $M$  vs  $H$ , para as amostras policristalinas  $\text{Er}(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_4\text{Al}_8$  ( $x = 0,00, 0,25, 0,50, 1,00$ ) à temperatura de  $T = 2 \text{ K}$ .

pelo Prof. Dr. Daniel García [80, 81]) utilizando dados de medidas magnéticas de amostras policristalinas. Com isso foi preciso utilizar algumas médias para realização dos ajustes, devido o policristal apresentar cristais orientados de forma aleatória. Para realização dos ajustes utilizamos duas médias: média cúbica e média policristalina.

O caso mais simples implementado no programa *campomediao2018* para ajustes do CEC em policristais é a média cúbica, a qual utilizamos no nosso ajuste, esta consiste na média entre as direções  $X_1 = 001$ ,  $X_2 = 110$  e  $X_3 = 111$  (direções nas quais a magnetização apresenta uma maior variação), o programa irá utilizar a expressão  $x = a * X_1 + b * X_2 + (1 - a - b) * X_3$  para a distribuição dos pesos. A Figura 4.6 mostra esses parâmetros no arquivo de entrada e no arquivo de saída quando o programa está simulando os dados. A média policristalina [57] é obtida através da simulação de  $N^2$  direções (com o mesmo peso cada uma) possíveis para orientação do campo magnético, onde  $N$  é número de pontos

```

62 #Parametros globales
63 #alfa c/t(~1), chi(beta~1),lambda(1),gamma?
64 1.000000 , 1.000000 , 0.000000 , 100.3384
65 #Minimizo esta variable?
66 0, 0, 0, 0
67 #lambda(2),background PM, (a, b) MT (a y b op x=a x(1)+b x(2) +(1-a-b) x(3) )?
68 0.000000 ,0.2560930E-02, 1.837873 , 2.120477
69 #Minimizo esta variable?
70 0, 1, 1, 1

#Direccion del campo: Bx,By,Bz
1.0000000000000000E-003 2.0000000000000000E-003 1.0000000000000000
#temMH(j), peso en el calculo de la minimizacion, 0=mag; 1=chi; 2=mag isotropic
a; 3=chi iso (opcional), 0=mag; 1=M/H;3=T*M/H
Ajusto Magnetizacion isotropica - cubico; x1=001; x2=110;x3=111)
Ajusto T*Mag/H
2.0000000000000000 2.5000000000000002E-010 3 2
#H[T] nada M[emu]

2 MH 8.9998093499999996 23767.942104477701
2 MH 8.9096560595959602 23726.619674482201
2 MH 8.8195027691919208 23665.875696096100

```

Figura 4.6: Localização das direções e distribuição dos pesos no arquivo de entrada (parte superior) e arquivo de saída em tela (parte inferior).

existentes para diferentes valores de  $\theta$  e  $\phi$  compreendidos pelo primeiro quadrante dos eixos cartesianos, isto é  $0 \leq \theta \leq \pi/2$  e  $0 \leq \phi \leq \pi/2$ , devido a simetria tetragonal.

A Figura 4.7 mostra os ajustes dos dados de magnetização das amostras com concentrações extremas,  $\text{ErCu}_4\text{Al}_8$  e  $\text{ErFe}_4\text{Al}_8$ . As linhas sólidas em vermelho representam os melhores ajustes ao nosso modelo. É importante notar que os nossos ajustes estão em boas concordâncias para a amostra de  $\text{ErCu}_4\text{Al}_8$ . Nesse caso, como o íon de cobre é não magnético o modelo só considera interações magnéticas entre os íons de  $\text{Er}^{3+}$ . Contudo, como pode ser observado, os ajustes para o composto  $\text{ErFe}_4\text{Al}_8$  ainda não concordam muito bem com os dados experimentais principalmente para as curvas de  $M$  vs  $H$ . Ainda não incluímos no nosso modelo a contribuição da sub-rede do ferro a qual segundo Paixão *et al.* [82] observaram em medidas de difração de nêutrons que o íon de ferro possui momento magnético. Esse resultado mostra que os momentos magnéticos localizados do ferro desempenham um papel no comportamento magnético e efeitos do campo elétrico cristalino do sistema  $\text{ErFe}_4\text{Al}_8$ .

A tabela 4.4 mostra os parâmetros  $B_s$  extraídos das simulações realizadas utilizando-se média cúbica. Paci *et al.* [83] reporta que para valores positivos de  $B_2^0$  a anisotropia induzida pelo campo elétrico cristalino favorece um arranjo magnético de plano fácil da

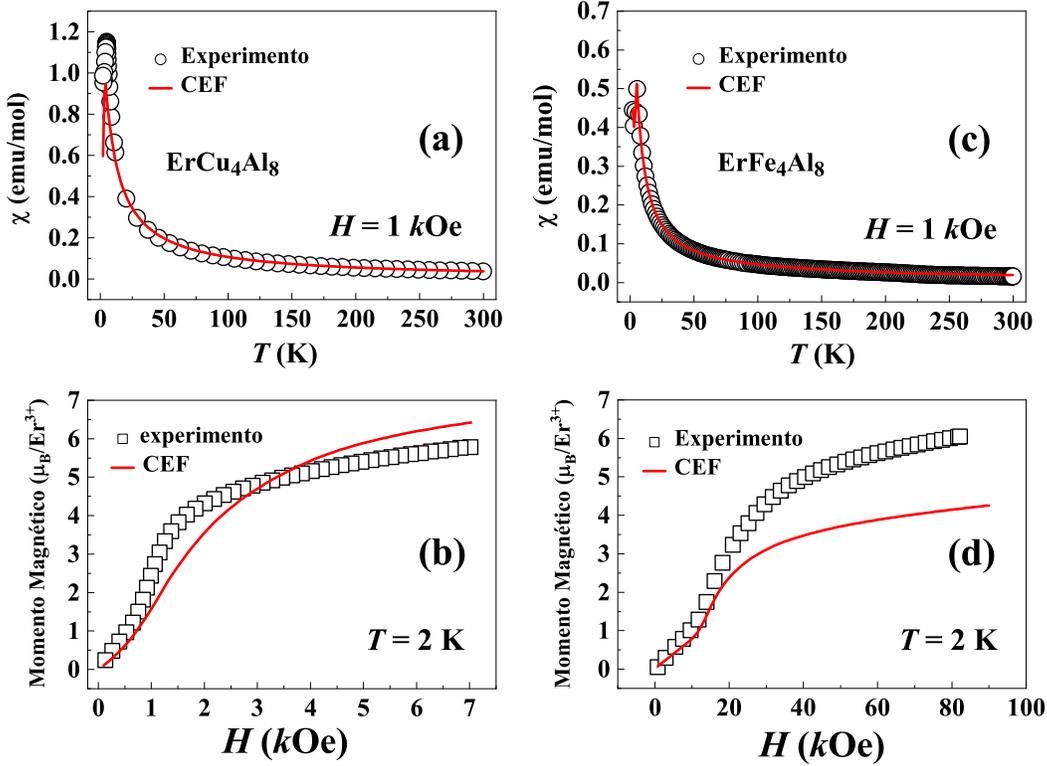


Figura 4.7: Ajuste de CEC: ErCu<sub>4</sub>Al<sub>8</sub> (a)  $\chi vs T$  e (b)  $M vs H$ ; ErFe<sub>4</sub>Al<sub>8</sub> (c)  $\chi vs T$  e (d)  $M vs H$

sub-rede Er e a contribuição do íon Fe em ErFe<sub>4</sub>Al<sub>8</sub> tende a preferir uma direção de fácil magnetização ao longo do eixo  $c$ , sendo provável que apareça transições de reorientação de *spin*.

Tabela 4.4: Parâmetros extraídos dos ajustes de CEC realizados utilizando o modelo de *spin*.

	$B_2^0$ (K)	$B_4^0$ (K)	$B_4^4$ (K)	$B_6^0$ (K)	$B_6^4$ (K)
ErCu <sub>4</sub> Al <sub>8</sub>	0,42	$-0,45 \times 10^{-2}$	$-0,27 \times 10^{-1}$	$-0,29 \times 10^{-4}$	$-0,69 \times 10^{-3}$
ErFe <sub>4</sub> Al <sub>8</sub>	$-0,72 \times 10^{-3}$	$-0,32 \times 10^{-2}$	$-0,21 \times 10^{-3}$	$0,28 \times 10^{-4}$	$-0,38 \times 10^{-3}$

A Figura 4.8 mostra a separação do multipletto de energia, devido ao CEC, para as amostras ErCu<sub>4</sub>Al<sub>8</sub> e ErFe<sub>4</sub>Al<sub>8</sub>. Os resultados obtidos para os policristais foram comparados com os dados extraídos de medidas de difração de nêutrons reportados na literatura obtidos por Paci e colaboradores [83]. As Figuras A.1 e A.2, localizadas no Apêndice A,

mostram uma boa visualização dos esquemas de níveis de campo elétrico cristalino, o qual ambos possuem um dubleto no estado fundamental.

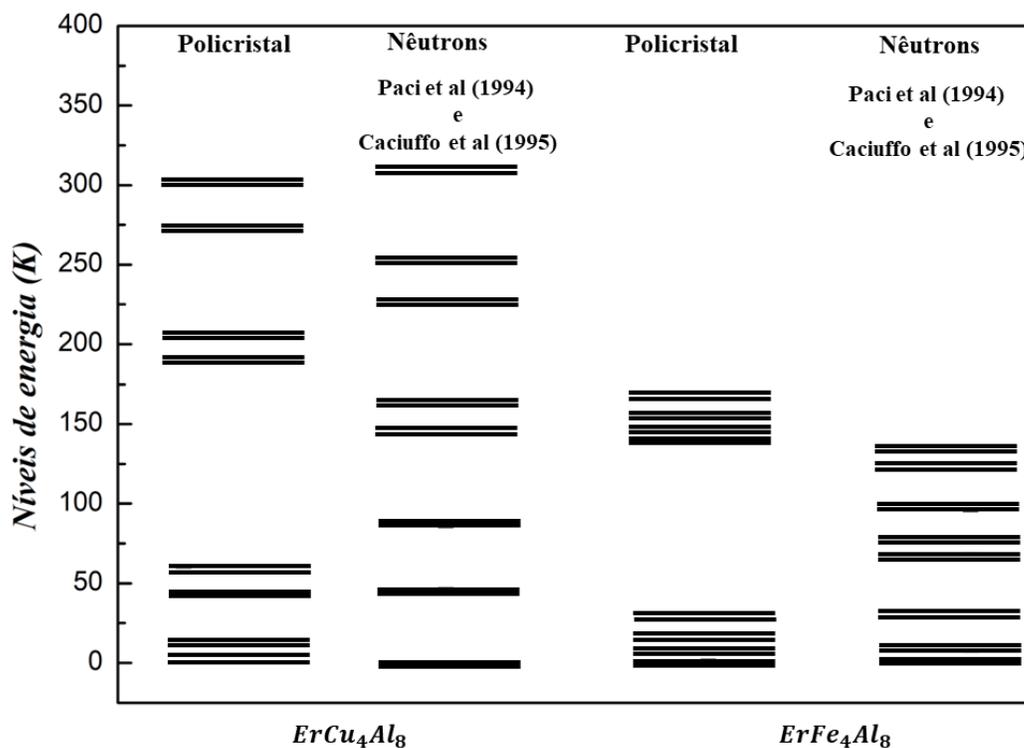


Figura 4.8: Separação de CEC do multiplete do estado fundamental obtidos a partir dos ajustes acima mostrados (figura 4.7) comparados com os resultados reportados na literatura.

Nas Figuras 2.15 e 2.16 é apresentado dois desdobramentos dos níveis de energia dos íons de terra-rara ( $Ce^{3+}$ ) e metal de transição, respectivamente, quando colocados em ambientes cristalinos com simetrias diferentes. Para o caso do íon de terra rara, a separação devido ao campo elétrico cristalino é da ordem de 5 meV enquanto que para o metal de transição ela é da ordem de elétron-volt. Devemos notar que a interação *spin*-órbita é mais forte do que o efeito do campo elétrico cristalino nos íons de terra rara. Por exemplo, o nível de  $J = 7/2$  está a cerca de 3000 K do estado fundamental e dificilmente será populado. Por outro lado, para os metais de transição o efeito do campo cristalino é mais forte do que a interação *spin*-órbita produzindo o que conhecemos como *quenching* do momento angular. De uma forma geral, podemos dizer que quanto mais baixa a simetria pontual mais intenso será o efeito do campo elétrico cristalino uma vez

que separações entre os níveis serão maiores.

De um ponto de vista teórico, a hamiltoniana da eq 2.42 determina quais operadores de Stevens e parâmetros de campo cristalino devem ser usados para modelar o problema. Basicamente, essa seleção é determinada pelas condições de simetria pontual do íon. Muitos trabalhos encontrados na literatura [81, 84, 85, 86, 87, 88, 89] têm estudado o efeito do campo elétrico cristalino de íons de metais de transição e terra rara em diferentes simetrias pontuais. Em particular, Pagliuso *et al.* [78, 89] têm mostrado que a mudança da simetria pontual de cúbico para tetragonal nos compostos do tipo  $\text{Nd}_m\text{MIn}_{3m+2}$  ( $M = \text{Rh}$  or  $\text{Ir}$ ;  $m = 1, 2$ ) afeta as propriedades magnéticas desses compostos.

O aspecto mais importante em todos os trabalhos citados acima o qual gostaríamos de chamar a atenção é que os efeitos do campo elétrico cristalino, como já dito anteriormente, estão relacionados com a simetria da estrutura cristalina pois o campo elétrico deve possuir a mesma simetria.  $\text{ErCu}_4\text{Al}_8$  e  $\text{ErFe}_4\text{Al}_8$  são compostos isoestruturais, ou seja, a substituição do Cu pelo Fe não produz mudanças apreciáveis nos parâmetros estruturais. A Figura 4.1 e a tabela 4.1 e 4.2 mostram os principais parâmetros estruturais - simetria global e pontual, parâmetros de rede e distâncias entre os íons, não mudam substancialmente a ponto de produzir uma mudança no campo elétrico cristalino. No entanto, a Figura 4.8 e as tabelas 4.4 e A.1 (esta última tabela localizada no Apêndice A) mostram que há mudanças consideráveis nesses parâmetros de campo elétrico cristalino. Foi com base nesses resultados que crescemos amostras com diferentes concentrações de Fe indo de um extremo da série ao outro. Como já discutido anteriormente e com base nos resultados de magnetização, a presença do ferro na estrutura pode contribuir tanto nas propriedades magnéticas como nos efeitos do campo elétrico cristalino. No caso das propriedades magnéticas, as amostras com  $x = 0,50$  apresentam picos adicionais na curva de susceptibilidade em função da temperatura e efeitos de histerese magnética na curva de  $MvsH$  (ver Figuras 4.4 e 4.5). Esses comportamentos devem estar ligados com o fato dos íons de  $\text{Fe}^{2+}$  formarem uma sub-rede de momentos magnéticos localizados gerando estados de vidro de *spin* devido ao ordenamento cicloidal dos átomos magnéticos para temperaturas abaixo de 100 K [82]. Por outro lado, para o caso da influência nos efeitos do campo elétrico cristalino, gostaríamos de chamar atenção para a diferença na estru-

tura eletrônica dos íons de  $\text{Cu}^+$  ( $[\text{Ar}] + 3d^{10} 4s^1$ ) e  $\text{Fe}^{2+}$  ( $[\text{Ar}] + 3d^6 4s^2$ ). Baseado nesse fato, realizamos cálculos da teoria funcional da densidade de *spin* em colaboração com o Prof. Dr. Adilmo Lima, no campus prof. Alberto Carvalho - UFS. Os efeitos eletrônicos de troca e correlação foram tratados tanto por uma aproximação de gradiente generalizado (GGA) quanto pela adição do termo Hubbard  $U$  efetivo (GGA-PBEsol +  $U_{eff}$ ) nos estados  $4f$  do íon de terra rara.

A Figura 4.9 (a), (b) e (c) mostra que os estados  $4f$  do Er são caracterizados por dois blocos: *spin-up* totalmente ocupados e *spin-down* parcialmente ocupados indicando que a sub-rede Er no composto  $\text{ErCu}_4\text{Al}_8$  é magnética. Os estados  $3d$  do metal de transição Cu contém *spin-up* e *spin-down* totalmente ocupados indicando que a sub-rede Cu é não magnética. Os estados  $3s$  e  $3p$  do Al estão bem deslocalizados em toda faixa do espectro nos três compostos estudados. Apesar de mudar a concentração do Cu dopando a amostra com íon de Fe, nota-se que o átomo de Cu continua localizado, enquanto que o átomo de Fe se estende para a superfície de Fermi.

É importante dizer que a densidade de estados total está apresentada num intervalo de -10 a 10 eV e foi calculada com energia potencial efetiva ( $U_{eff}$ ) nula. As figuras abaixo comparam as densidades total de estados (TDOS) e a densidade de estados parciais (PDOS). Como a estrutura magnética dos compostos é AFM, a densidade de estados total de *spin-up* e *spin-down* é a mesma, por isso no gráfico foi projetado apenas o *spin-up*. Uma vez que os compostos apresentam *gap* de energia fundamental, ou seja, há um pico nos TDOS em  $E_F$  (energia de Fermi), esses materiais possuem caráter metálico.

De um ponto de vista da mudança dos efeitos do campo elétrico cristalino nos compostos isoestruturais  $\text{ErCu}_4\text{Al}_8$  e  $\text{ErFe}_4\text{Al}_8$ , os resultados dos cálculos da estrutura eletrônica mostrados na Figura 4.9 oferecem uma razoável interpretação para tal comportamento. Enquanto na amostra crescida com cobre os elétrons  $d$  estão bem localizados longe da superfície de Fermi, na amostra crescida com ferro, os elétrons  $d$  estão praticamente participando da superfície de Fermi. Assim, podemos explicar a forte mudança nos parâmetros do campo elétrico cristalino da amostra de  $\text{ErCu}_4\text{Al}_8$  para  $\text{ErFe}_4\text{Al}_8$  como uma mudança no efeito de blindagem eletrostática do campo elétrico devido ao comportamento dos elétrons  $d$  de ambos os compostos. A Figura 1.5 mostra que a separação total dos níveis

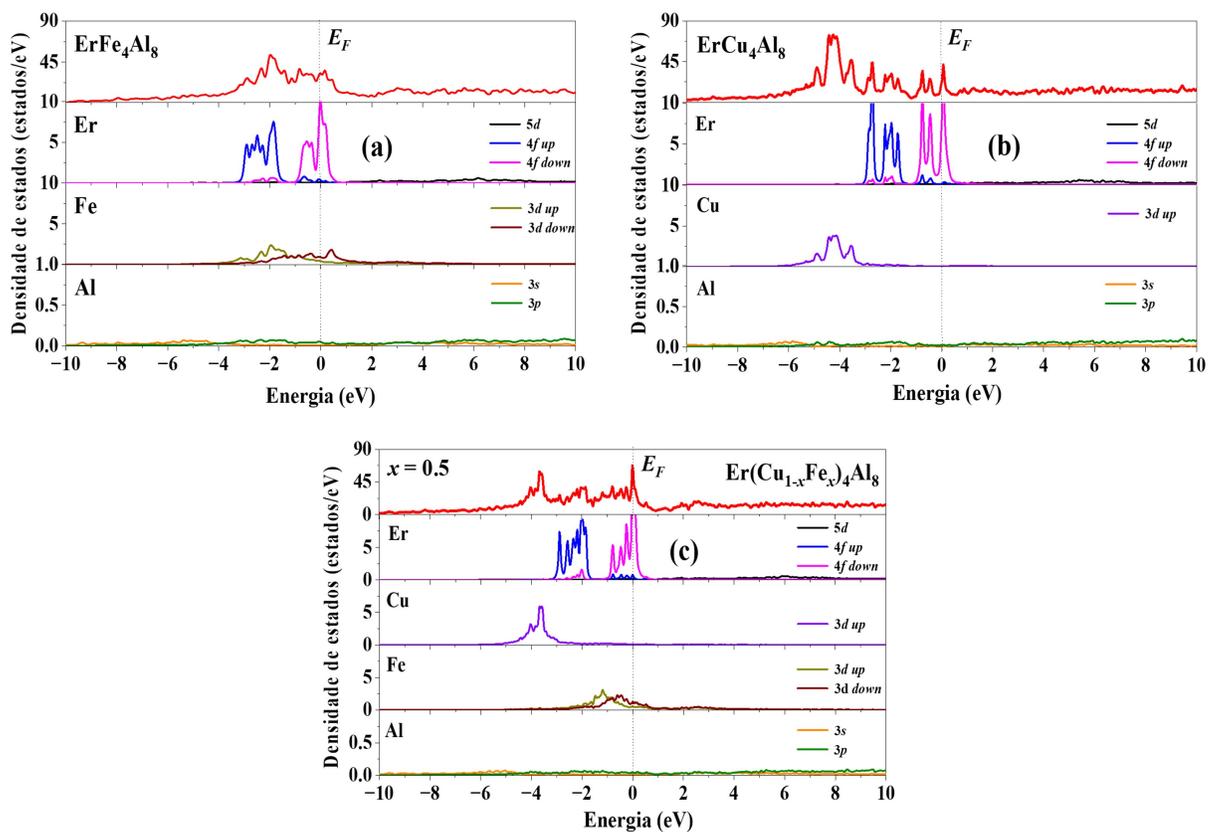


Figura 4.9: Densidade de estados do composto  $\text{ErCu}_4\text{Al}_8$ . Os blocos de cima para baixo são respectivamente: A densidade de estados total do  $\text{ErCu}_4\text{Al}_8$  e as demais são as densidade de estados parciais  $5d$  e  $4f$  do Er,  $3d$  do Cu,  $3s$  e  $3p$  do Al.

de campo elétrico cristalino é um parâmetro que muda fortemente nas amostras da família  $RM_4\text{Al}_8$  para  $M = \text{Cu}, \text{Fe}$  e  $\text{Mn}$ . Devemos notar ainda que esse comportamento também ocorre para a amostra crescida com manganês que possui uma estrutura eletrônica similar à do íon de ferro.

# Capítulo 5

## Conclusão

Neste trabalho, foi investigado os efeitos do campo elétrico cristalino nos compostos isoestruturais de  $\text{Er}M_4\text{Al}_8$  ( $M = \text{Cu}, \text{Fe}$ ). O composto  $\text{ErCu}_4\text{Al}_8$  foi dopado com o íon Fe nas concentrações  $x = 0,00, 0,25, 0,50, 1,00$ . Os padrões de raios X medidos a temperatura ambiente para todas as amostras indicaram uma estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado do tipo  $\text{ThMn}_{12}$  e grupo espacial  $I4/mmm$ . A análise dos dados via método de Rietveld indicaram que não houve mudança de simetria e variação das distâncias interiônicas. As curvas de magnetização em função da temperatura e do campo magnético mostraram que as amostras apresentam valores de  $\Theta$  negativo indicando uma ordem de longo alcance antiferromagnética, exceto a amostra crescida com  $x = 0,50$ . Os valores do momento efetivo estão de acordo com os valores reportados na literatura. Porém, até mesmo para a amostra crescida com cobre, obteve-se um valor muito alto do parâmetro de frustração indicando que as amostras são frustradas. Para as amostras dopadas com ferro, a presença de uma sub-rede com momento magnético localizado do íon de ferro explica os efeitos de frustração devido a competição com a sub-rede magnética do íon de terra rara. As curvas de magnetização também foram ajustadas a um modelo de campo médio (modelo de *spin*) com o objetivo de extrair os parâmetros de campo elétrico cristalino:  $B_n^m$ , funções de onda e os esquemas de níveis de energia. As mudanças substanciais observadas nos parâmetros das amostras de  $\text{Er}M_4\text{Al}_8$  ( $M = \text{Cu}, \text{Fe}$ ) nos levaram realizar cálculos da teoria funcional da densidade de *spin* com o objetivo de investigar o papel da estrutura eletrônica nos efeitos do campo elétrico cristalino. Na amostra crescida com

---

cobre os elétrons  $d$  estão bem localizados, enquanto que na amostra crescida com ferro, os elétrons  $d$  estão praticamente participando da superfície de Fermi e, assim, de acordo com a nossa interpretação, causando um efeito de blindagem eletrostática do campo elétrico.

# Apêndice A

## Funções de Onda e Esquema de Níveis

Esquema de Níveis de Campo Elétrico Cristalino

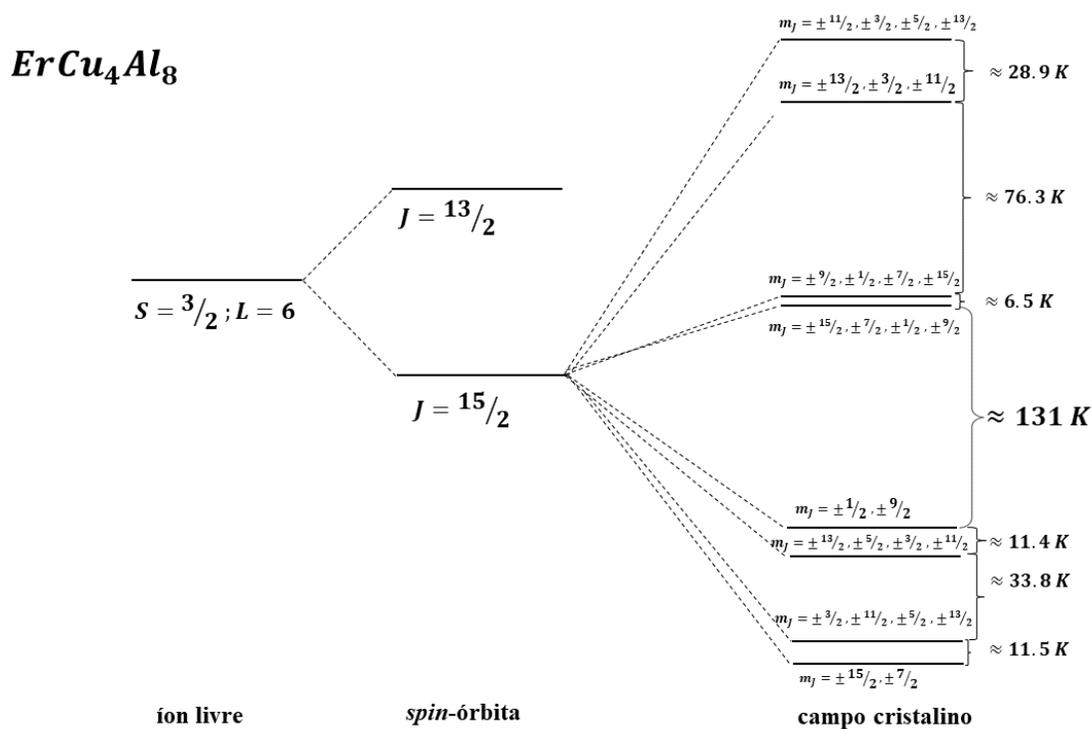


Figura A.1: Esquemas de níveis de CEC obtidos a partir dos ajustes para a amostra  $ErCu_4Al_8$ .

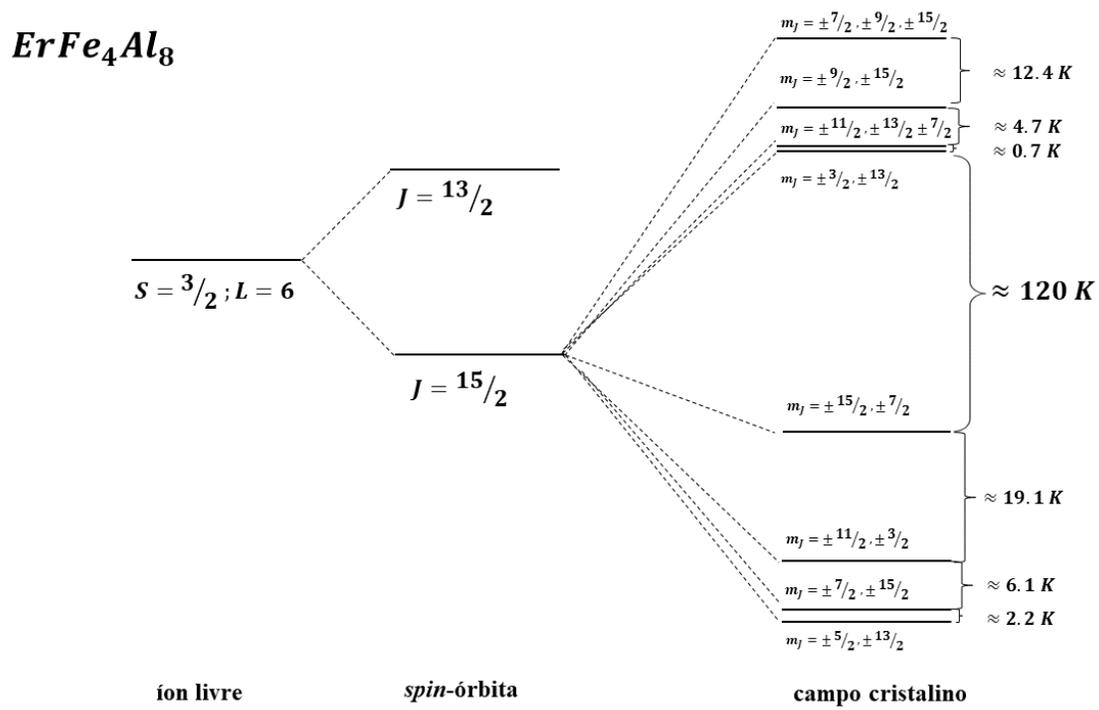


Figura A.2: Esquemas de níveis de CEC obtidos a partir dos ajustes para a amostra ErFe<sub>4</sub>Al<sub>8</sub>.

**Funções de onda**

Tabela A.1: Autovalores ( $E_i$ ) dos dubletos de Kramers e autofunções associadas ( $\phi_i$ ) para o íon  $\text{Er}^{3+}$  nos compostos  $\text{ErCu}_4\text{Al}_8$  e  $\text{ErFe}_4\text{Al}_8$ .

Amostra	$E_i$ (K)	$\phi_i$
<i>ErCu<sub>4</sub>Al<sub>8</sub></i>	0.0	$(0, 64)  \pm 7/2\rangle + (0, 76)  \pm 15/2\rangle$
	11.6	$(\pm 0, 25)  \mp 11/2\rangle + (\pm 0, 54)  \mp 3/2\rangle + (\pm 0, 71)  \mp 5/2\rangle + (\mp 0, 38)  \pm 13/2\rangle$
	45.4	$(\pm 0, 32)  \mp 13/2\rangle + (\pm 0, 50)  \mp 5/2\rangle + (\pm 0, 71)  \pm 3/2\rangle + (\pm 0, 40)  \pm 11/2\rangle$
	59.7	$(0, 88)  1/2\rangle + (0, 47)  \pm 9/2\rangle$
	191.5	$(0, 33)  \mp 15/2\rangle + (-0, 38)  \mp 7/2\rangle + (-0, 38)  1/2\rangle + (0, 78)  \pm 9/2\rangle$
	198.1	$(0, 43)  \mp 9/2\rangle + (-0, 27)  1/2\rangle + (0, 67)  \pm 7/2\rangle + (-0, 55)  \pm 15/2\rangle$
	274.5	$(-0, 17)  \mp 13/2\rangle + (-0, 46)  \pm 3/2\rangle + (0, 88)  \pm 11/2\rangle$
	303.5	$(\pm 0, 14)  \mp 11/2\rangle + (\mp 0, 11)  \mp 3/2\rangle + (\mp 0, 49)  \pm 5/2\rangle + (\pm 0, 85)  \pm 13/2\rangle$
<i>ErFe<sub>4</sub>Al<sub>8</sub></i>	0.0	$(-0, 42)  \pm 5/2\rangle + (-0, 56)  \pm 13/2\rangle$
	2.3	$(\pm 0, 14)  \mp 15/2\rangle + (\pm 0, 13)  \mp 7/2\rangle$
	8.4	$(\pm - 0, 37)  \pm 11/2\rangle + (\pm 0, 60)  \pm 3/2\rangle$
	27.6	$(0, 61)  15/2\rangle + (0, 29)  \pm 7/2\rangle$
	147.6	$(0, 35)  \mp 3/2\rangle + (0, 12)  13/2\rangle$
	148.5	$(0, 17)  \mp 11/2\rangle + (0, 41)  13/2\rangle + (0, 67)  \pm 7/2\rangle$
	153.1	$(0, 11)  \mp 15/2\rangle + (0, 65)  \pm 9/2\rangle$
	165.6	$(\pm 0, 30)  \mp 15/2\rangle + (\mp 0, 60)  \mp 7/2\rangle + (\mp 0, 19)  \pm 9/2\rangle$

# Referências Bibliográficas

- [1] K. Mukasa, K. Matsuura, M. Qiu, M. Saito, Y. Sugimura, K. Ishida, M. Otani, Y. Onishi, Y. Mizukami, K. Hashimoto, J. Gouchi, R. Kumai, Y. Uwatoko, T. Shibauchi, **High-pressure phase diagrams of  $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ : correlation between suppressed nematicity and enhanced superconductivity**, Nat Commun 12 , 381 (2021).
- [2] D. Chen, P. Jiang, L. Si, Y. Lu, Z. Zhong, **Magnetism in doped infinite-layer  $\text{NdNiO}_2$  studied by combined density functional theory and dynamical mean-field theory**, Phys. Rev. B 106, 045105 (2022).
- [3] D. L. Kunwar, R. B. Adhikari, N. Pouse, M. B. Maple, M. Dzero, C. C. Almasan, **Quantum criticality in  $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoIn}_5$** , Phys. Rev. B 103, 224519 (2021).
- [4] P. Menegasso, J. C. Souza, I. Vinograd, Z. Wang, S. P. Edwards, P. G. Pagliuso, N. J. Curro, R. R. Urbano, **Hyperfine couplings as a probe of orbital anisotropy in heavy-fermion materials**, Phys. Rev. B 104, 035154 (2021).
- [5] E. Quinn, O. Erten, **Fermi surface enlargement on the Kondo lattice**, Phys. Rev. B 99, 245123 (2019).
- [6] J. Wang, Y. Yang, **Spin current Kondo effect in frustrated Kondo systems**, Sci. China Phys. Mech. Astron. 65, 227212 (2022).
- [7] K. Y. Park, I. Jang, K. S. Kim, S. Kettemann, **Inhomogeneous Kondo destruction by RKKY correlations**, Annals of Physics 435, 168501 (2021).

- [8] M. Mito, Y. Kimura, K. Yamakata, M. Ohkuma, H. Chayamichi, Y. Tajiri, H. Deguchi, M. Ishizuka, **Relationship of magnetic ordering and crystal structure in the lanthanide ferromagnets Gd, Tb, Dy, and Ho at high pressures**, Phys. Rev. B 103, 024444 (2021).
- [9] M. M. Bordelon, J. D. Bocarsly, L. Posthuma, A. Banerjee, Q. Zhang, S. D. Wilson, **Antiferromagnetism and crystalline electric field excitations in tetragonal NaCeO<sub>2</sub>**, Phys. Rev. B 103, 024430 (2021).
- [10] S. Shin, V. Pomjakushin, L. Keller, P. F. S. Rosa, U. Stuhr, C. Niedermayer, R. Sibille, S. Toth, J. Kim, H. Jang, S. K. Son, H. O. Lee, T. Shang, M. Medarde, E. D. Bauer, M. Kenzelmann, T. Park, **Magnetic structure and crystalline electric field effects in the triangular antiferromagnet CePtAl<sub>4</sub>Ge<sub>2</sub>**, Phys. Rev. B 101, 224421 (2020).
- [11] J. W. Shu, D. T. Adroja, A. D. Hillier, Y. J. Zhang, Y. X. Chen, B. Shen, F. Orlandi, H. C. Walker, Y. Liu, C. Cao, F. Steglich, H. Q. Yuan, M. Smidman, **Magnetic order and crystalline electric field excitations of the quantum critical heavy-fermion ferromagnet CeRh<sub>6</sub>Ge<sub>4</sub>**, Phys. Rev. B 104, L140411 (2021).
- [12] Z. Zhang, X. Ma, J. Li, G. Wang, D. T. Adroja, T. P. Perring, W. Liu, F. Jin, J. Ji, Y. Wang, Y. Kamiya, X. Wang, J. Ma, Q. M. Zhang, **Crystalline electric field excitations in the quantum spin liquid candidate NaYbSe<sub>2</sub>**, Phys. Rev. B 103, 035144 (2021).
- [13] Y. Utsumi, H. Sato, S. Ohara, T. Yamashita, K. Mimura, S. Motonami, K. Shimada, S. Ueda, K. Kobayashi, H. Yamaoka, N. Tsujii, N. Hiraoka, H. Namatame, M. Taniguchi, **Electronic structure of Kondo lattice compounds YbNi<sub>3</sub>X<sub>9</sub> (X = Al, Ga) studied by hard X-ray spectroscopy**, Physical Review B 86, 115114 (2012).

- [14] S. Hiroaki, O. Akira, S. Tatsuya, N. Shota, O. Shigeo, T. Yoshihiko, **Thin film growth of heavy fermion chiral magnet  $\text{YbNi}_3\text{Al}_9$** , Appl. Phys. Lett. 118, 102402 (2021).
- [15] Y. Chen, W. B. Jiang, C. Y. Guo, F. Ronning, E. D. Bauer, Tuson Park, H. Q. Yuan, Z. Fisk, J. D. Thompson, Xin Lu, **Reemergent Superconductivity and Avoided Quantum Criticality in Cd-Doped  $\text{CeIrIn}_5$** , Physical Review Letters 114, 146403 (2015).
- [16] P. G. Pagliuso, C. Petrovic, R. Movshovich, D. Hall, M. F. Hundley, J. L. Sarrao, J. D. Thompson, Z. Fisk, **Coexistence of magnetism and superconductivity in  $\text{CeRh}_{1-x}\text{Ir}_x\text{In}_5$** , Physical Review B 64,(2001) 100503.
- [17] H. Yamaoka, Y. Ikeda, I. Jarrige, N. Tsujii, Y. Zekko, Y. Yamamoto, J. Mizuki, J. F. Lin, N. Hiraoka, H. Ishii, K. D. Tsuei, T. C. Kobayashi, F. Hond, Y. Onuki, **Role of Valence Fluctuations in the Superconductivity and Avoided Quantum Criticality in Cd-Doped  $\text{CeIrIn}_5$  under Pressure** Physical Review Letters 114, 146403 (2015).
- [18] M. Nicklas, V. A. Sidorov, H. A. Borges, P. G. Pagliuso, J. L. Sarrao, J. D. Thompson, **Two superconducting phases in  $\text{CeRh}_{1-x}\text{Ir}_x\text{In}_5$**  Physical Review B, 70 (2004) 020505.
- [19] C. P. Poole, Jr., H. A. Farach, R. J. Creswick, **Superconductivity**, 3 rd ed. Elsevier, (2014).
- [20] H. Shakeripour, M. A. Tanatar, C. Petrovic, L. Taillefer, **Subphases in the superconducting state of  $\text{CeIrIn}_5$  revealed by low-temperature c -axis heat transport**, Phys. Rev. Research 013192, (2022).
- [21] S. Doniach, **Valence Instabilities and Related Narrow Band Phenomena**, ed. R.D. Parks (Plenum, New York, 1977) p.169.

- [22] G. Knebel, D. Aoki, J. Flouquet, **Antiferromagnetism and superconductivity in cerium based heavy-fermion compounds**, *Comptes Rendus Physique* 12, 542-566 (2011).
- [23] M. Jiang, J. Custers, W. Ding, **Antiferromagnetism mediated by heavy electrons: High-order RKKY**, *Phys. Rev. Research* 4, 013222 (2022).
- [24] S. Curtarolo, W. Setyawan, S. Wang, J. Xue, K. Yang, R. Taylor, H. Hart, L. Gus, S. Sanvito, B. N. Marco, N. Mingo, O. Levy, **AFLOWLIB.ORG: A distributed materials properties repository from high-throughput ab *initio* calculations**, *Comput. Mater. Sci.* 58, 227-235 (2012).
- [25] M. Esters, C. Oses, S. Divilov, H. Eckert, R. Friedrich, D. Hicks, M. J. Mehl, F. Rose, A. Smolyanyuk, A. Calzolari, X. Campilongo, C. Toher, S. Curtarolo, **AFLOWLIB.ORG: A web ecosystem of databases, software and tools**, *Comput. Mater. Sci.* 216, (2023).
- [26] R. H. Taylor, F. Rose, C. Toher, O. Levy, K. Yang, M. Buongiorno Nardelli, S. Curtarolo, **A RESTful API for exchanging materials data in the AFLOWLIB.org consortium**, *Comput. Mater. Sci.* 93, 178-192 (2014).
- [27] F. Rose, C. Toher, E. Gossett, C. Oses, M. Buongiorno Nardelli, M. Fornari, S. Curtarolo, **AFLUX: The LUX materials search API for the AFLOW data repositories**, *Comput. Mater. Sci.* 137, 362-370 (2017).
- [28] F. Steglich, J. Aarts, C. D. Bredl, W. Lieke, **Superconductivity in the presence of strong Pauli paramagnetism:  $CeCu_2Si_2$** , *Phys. Rev. Lett.* 43, 1892 (1979).
- [29] J. L. Smith, Z. Fisk, J. O. Willis, B. Batlogg, H. R. Ott, **Impurities in the heavy-fermion superconductor  $UBe_{13}$  (invited)**, *Phys. Rev. Lett.* 50, 1595 (1983).
- [30] A. Amon, I. Zelenina, P. Simon, B. Matej, N. Marcel, S. Eteri, A. Frank, B. Horst, B. Ulrich, S. Walter, H. Elena, L. J. Andreas, G. Yuri, **Tracking aluminium impurities in single crystals of the heavy-fermion superconductor  $UBe_{13}$** , *Sci Rep* 8, 10654 (2018).

- [31] G. R. Stewart, **UBe<sub>13</sub> and U<sub>1-x</sub>Th<sub>x</sub>Be<sub>13</sub>: Unconventional Superconductors**, J. Low Temp. Phys. 195, 1-25 (2019).
- [32] G. R. Stewart, Z. Fisk, J. O. Willis, J. L. Smith, **Possibility of Coexistence of Bulk Superconductivity and Spin Fluctuations in UPt<sub>3</sub>**, Phys. Rev. Lett. 52, 679-682 (1984).
- [33] V. G. Yarzhemsky, E. A. Teplyakov, **Additional quantum numbers for two-electron states in solids. Application to topological superconductor UPt<sub>3</sub>**, J. Phys. A: Math. Theor. 54, 455304 (2021).
- [34] A. Taisuke, K. Hisashi, K. Noriaki, Y. Etsuji, H. Yoshinori, O. Yoshichika, T. Hideki, **Evidence for Weak *Spin-Orbit* Interaction Experienced by Cooper Pairs in the Spin-Triplet Superconductor UPt<sub>3</sub>: <sup>195</sup>Pt-NMR Study**, J. Phys. Soc. Jpn. 88, 064706 (2019).
- [35] T. Christopher, M. B. S. Annica, **Odd-frequency pairing and Kerr effect in the heavy-fermion superconductor UPt<sub>3</sub>**, Phys. Rev. B 97, 064505 (2018).
- [36] G. R. Stewart, Z. Fisk, J. L. Smith, J. O. Willis, M. S. Wire, **New heavy-fermion system, NpBe<sub>13</sub>, with a comparison to UBe<sub>13</sub> and PuBe<sub>13</sub>**, Phys. Rev. B 30, 1249 (1984).
- [37] H. R. Ott, H. Rudigier, P. Delsing, Z. Fisk, **Magnetic Ground State of a Heavy-Electron System: U<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub>**, Phys. Rev. Lett. 52, 1551 (1984).
- [38] Z. Fisk, G. R. Stewart, J. O. Willis, H. R. Ott, F. Hulliger, **Low-temperature properties of the heavy-fermion system UCd<sub>11</sub>**, Phys. Rev. B 30, 6360 (1984).
- [39] Z. Nazar, W. Kristian, P. Yurii, K. Mitja, B. Ulrich, F. Zachary, G. Yuri, S. Eteri, **Crystal Chemistry and Physics of UCd<sub>11</sub>**, Inorg. Chem. 61, 19695-19701 (2022).
- [40] K. Andres, J. E. Graebner, H. R. Ott, **4*f*-Virtual-Bound-State Formation in CeAl<sub>3</sub> at Low Temperatures**, Phys. Rev. Lett. 35, 1779 (1975).

- [41] G. R. Stewart, Z. Fisk, M. S. Wire, **New Ce Heavy-Fermion System: CeCu<sub>6</sub>**, Phys. Rev. B 30, 482 (1984).
- [42] N. R. Michael, **The Challenge of Unconventional Superconductivity**, Science 332, 6026 (2011).
- [43] H. Q. Yuan, F. M. Groche, M. Deppe, C. Geibel, **Observation of two distinct superconducting phases in CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>**, Science 302, 2104 (2003).
- [44] GR Stewart, **Unconventional superconductivity**, Advances in Physics 66, 75-196, (2017).
- [45] T. Hirayama, K. Matsubayashi, T. Yamashita, S. Ohara, K. Munakata, Y. Uwatoko, **Pressure-induced Suppression of the Antiferromagnetic Transition in YbNi<sub>3</sub>Al<sub>9</sub> Single Crystal**, Journal of Physics: Conference Series, 391, 012020, (2012).
- [46] L. S. Silva, **Efeitos de Campo Elétrico Cristalino na Família de Compostos Intermetálicos TRNi<sub>3</sub>Ga<sub>9</sub> TR = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Lu**, Tese de doutorado : UFS, (2017).
- [47] M. Wojciech, C. Gra?yna, B. Anna, K. Andrzej, S. Andrzej, W. Mirosław **Electronic structure of YbFe<sub>4</sub>Al<sub>8</sub> antiferromagnet: A combined X-ray photoelectron spectroscopy and first-principles study**, Journal of Alloys and Compounds 910, 164478 (2022).
- [48] S.D. Ramarao, K. S. Ashutosh, S. Udumula, C. P. Sebastian, **An overview on the structural diversity of europium based ternary intermetallics**, Journal of Solid State Chemistry 281, 121048 (2020).
- [49] I. P. Zhuravleva, G. E. Grechnev, A. S. Panfilov, A. A. Lyogenkaya, O. V. Kotlyar, A. V. Fedorchenko, A. Feher, **Electronic structure and magnetic properties of RT<sub>4</sub>Al<sub>8</sub> (R = Sc, Y, La, Lu; T = Fe, Mn, Cr) compounds**, Hydrostatic pressure effects, Low Temperature Physics, 42, 6 (2016).

- [50] I. Felner, I. Nowik **Crystal Structure Magnetic Properties and Hyperfine Interactions in  $R\text{Fe}_4\text{Al}_8$  ( $R = \text{Rare Earth}$ ) Systems**, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 39, 951-9566 (1978).
- [51] R. Caciuffo, G. Amoretti, K. H. J. Buschow, O. Moze, A. P. Murani, B. Paci, **Neutron spectroscopy studies of the crystal-field interaction in  $RE\text{T}_4\text{Al}_8$  compounds ( $RE = \text{Tb, Ho or Er}$ ;  $T = \text{Mn, Fe or Cu}$ )**, J. Phys.: Condens. Matter, 7, 7981-7989 (1995).
- [52] William Gilbert, **On the magnet, magnetick bodies also, and on the great magnet the earth a new physiology, demonstrated by many arguments experiments**, Produced by Curtis Weyant, Keith Edkins and the Online Distributed Proofreading Team, 33810 (2010).
- [53] S. Blundell, **Magnetism in Condensed Matter**, 1 rd ed. Oxford New York: Oxford University Press., (2001).
- [54] K. H. J. Buschow, F. R. De Boer, **Physics of Magnetism and Magnetic Materials**, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, (2003).
- [55] M. Raluca, P. Sergey **EM4: Magnetic Hysteresis**, Lab manual (version 1.001a) Chalmers University of Technology - Goteborg University, (2003).
- [56] B. D. Cullity, **Introduction To Magnetic Materials**, University of Notre Dame, Addison- Wesley Publishing Company, (1972).
- [57] S. G. de Mercena, **Magnetismo e efeitos de campo elétrico cristalino em materiais intermetálicos contendo elementos terras raras**, Tese de doutorado : UFS, (2020).
- [58] P.A. M. Dirac, **On the theory of quantum mechanics**, Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences 112(762) 661 (1926).

- [59] P.A. M. Dirac, R. H. Fowler, **The fundamental equations of quantum mechanics**, Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, 109(752) 642 (1925).
- [60] J. D. T. Santos, **Esquema de Níveis de Energia de Campo Elétrico Cristalino**, Trabalho de Conclusão de Curso : UFS, (2022).
- [61] M. Alonso, E. J. Finn, **Física V.III Fundamentos de Cuantica e Estatística**, S.A. ALHAMBRA MEXICANA, v.3, (1999).
- [62] A. P. Ramirez, **Handbook of Magnetic Materials**, v.13, 423-520 (2001).
- [63] A. P. Ramirez, **Geometrical Frustration in Magnetism**, Czechoslovak Journal of Physics, v. 46,Suppl, S6, (1996).
- [64] M. Hutchings, **Point-Charge Calculations of Energy Levels of Magnetic Ions in Crystalline Electric Fields**. In: Seitz, F.; Turnbull, D. (Eds.). Solid State Physics Advances in Research and Applications. New York: [s.n.], (1964). p. 227-272.
- [65] L. S. Silva, S. G. Mercena, D. J. Garcia, E. M. Bittar, C. B. R. Jesus, P. G. Pagliuso, R. L. Serrano, C. T. Meneses, J. G. S. Duque, **Crystal field effects in the intermetallic  $RNi_3Ga_9$  ( $R = Tb, Dy, Ho, \text{ and } Er$ ) compounds**, Physical Review B 95, 134434 (2017).
- [66] E. M. Bittar, **Estudo das propriedades magnéticas de novos compostos intermetálicos de terras raras**, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin- UNICAMP, SP:[s.n.], 2006.
- [67] S. G. de Mercena, **Propriedades estruturais e magnéticas de compostos intermetálicos contendo terras raras**, Dissertação de mestrado : UFS, (2016).
- [68] A. L. Coelho, **Química Inorgânica II**. 1 rd ed. Fortaleza: EdUECE, (2015).
- [69] R. M. White, **Quantum theory of magnetism: Magnetism proprieties of materials**. 2 rd ed. Springer Berlin Heidelberg New York, (2007).

- [70] R. P. Guertin, J. E. Crow, T. W. Mihalisin, **Crystalline Electric Field and Structural Effects in f-Electron Systems**, New York: [s.n.], (1979).
- [71] M. G. Kanatzidis, R. Pottgen, W. Jeitschko, **The metal flux: A preparative tool for the exploration of intermetallic compounds**, *Angewandte Chemie-International Edition*, v. 44, n. 43, (2005) 6996-7023.
- [72] P. C. Canfield, Z. Fisk, **Growth of single crystals from metallic fluxes**, *Philosophical Magazine B*, v. 65, n. 6, (1992) 1117-1123.
- [73] A. P. Guimarães, **Magnetismo e Ressonância Magnética em Sólidos**, Editora da Universidade de São Paulo, (2009).
- [74] k. Momma, F. Izumi, **VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data**, *J. Appl. Crystallography*, 44 (2011) 1272.
- [75] L. Bleicher, J. M. Sasaki, C. P. Santos, **Development of a graphical interface for the Rietveld refinement program DBWS**, *Applied Crystallography*, (2000).
- [76] C. S. Lue, T. H. Su, W. J. Lai, **Antiferromagnetism in the new ThMn<sub>12</sub>-type compound HoCu<sub>4</sub>Al<sub>8</sub>**, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 304, 445-447 (2006).
- [77] G. Baio, O. Moze, G. Amoretti, R. Sonntag, N. Stübe, K. H. J. Buschow, **Neutron diffraction study of RMn<sub>4</sub>Al<sub>8</sub> (R = Nd, Dy, Ho, Er), ErCr<sub>4</sub>Al<sub>8</sub> and ErCu<sub>4</sub>Al<sub>8</sub>**, *Z. Phys. B*, 102, 449-453 (1997).
- [78] P. G. Pagliuso, D. J. Garcia, E. Miranda, E. Granado, R. Lora-Serrano, C. Giles, J. G. S. Duque, R. R. Urbano, C. Rettori, J. D. Thompson, M. F. Hundley, J. L. Sarrao **Evolution of the magnetic properties and magnetic structures along the R<sub>m</sub>MIn<sub>3m+2</sub>, R = Ce, Nd, Gd, Tb; M = Rh, Ir; and m = 1, 2 series of intermetallic compounds**, *J. Appl. Phys.* 99, 08P703 (2006).

- [79] R. Lora-Serrano, C. Giles, E. Granado, D. J. Garcia, E. Miranda, O. Agüero, L. Mendonça Ferreira, J. G. S. Duque, P. G. Pagliuso, **Magnetic structure and enhanced  $T_N$  of the rare-earth intermetallic compound  $TbRhIn_5$ : Experiments and mean-field model**, Phys. Rev. B 74, 214404 (2006).
- [80] S.G. Mercena, L.S. Silva, R. Lora-Serrano, D.J. Garcia, J.C. Souza, P.G. Pagliuso, J.G.S. Duque, **Crystalline electrical field effects on powdered  $RECu_4Al_8$  ( $RE = Tb, Dy, Ho$  and  $Er$ ) intermetallic compounds**, vol 130, 107040, 0966-9795 (2021).
- [81] A. F. García-Flores, E. D. Martínez, J. Munevar, D. J. Garcia, P. S. Cornaglia, F. Fabris, R. R. Urbano, C. Rettori, **Crystal-field Stark effect on the upconversion light emission spectrum of  $\alpha$ - $NaYF_4$  nanoparticles doped with  $Dy^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ , or  $Yb^{3+}$** , Phys. Rev. B 106, 125427 (2022).
- [82] J. A. Paixão, M. Ramos Silva, S. A. Sorensen, B. Lebech, G. H. Lander, P. J. Brown, S. Langridge, E. Talik, A. P. Gonçalves, **Unusual magnetic interactions in compounds with the  $ThMn_{12}$  structure**, Physical Review B 61, 0163 (2000).
- [83] B. Paci, R. Caciuffo, G. Amoretti, O. Moze, K.H.J. Buschow, A.P. Murani, **Neutron scattering determination of the crystal field parameters in  $ErCu_4Al_8$  and  $ErFe_4Al_8$  intermetallics**, Solid State Communications 94, 489-493 (1995).
- [84] M. Ozerov, N. Anand, L. J. van de Burgt, Z. Lu, J. Holleman, H. Zhou, S. McGill, C. Beekman, **Magnetic field tuning of crystal field levels and vibronic states in the spin ice compound  $Ho_2Ti_2O_7$  observed with far infrared reflectometry**, Phys. Rev. B 105, 165102 (2022).
- [85] N. Kabeya, S. Takahara, T. Arisumi, S. Kimura, K. Araki, K. Katoh, A. Ochiai, **Eigenstate analysis of the crystal electric field at low-symmetry sites: Application for an orthogonal site in the tetragonal crystal  $Ce_2Pd_2Pb$** , Phys. Rev. B 105, 014419 (2022).

- [86] M. Songvilay, J. Robert, S. Petit, JA Rodriguez-Rivera, WD Ratcliff, F. Damay, V. Balédent, M. Jiménez-Ruiz, P. Lejay, E. Pachoud, A. Hadj-Azzem, V. Simonet, C. Stock, **Kitaev interactions in the Co honeycomb antiferromagnets  $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$  and  $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{TeO}_6$** , Phys. Rev. B 102, 224429 (2020).
- [87] A. Scheie, V. O. Garlea, L. D. Sanjeeva, J. Xing, A. S. Sefat, **Crystal-field Hamiltonian and anisotropy in  $\text{KErSe}_2$  and  $\text{CsErSe}_2$** , Phys. Rev. B 101, 144432 (2020).
- [88] G. Sala, M. B. Stone, B. K. Rai, A. F. May, D. S. Parker, G. B. Halász, Y. Q. Cheng, G. Ehlers, V. O. Garlea, Q. Zhang, M. D. Lumsden, A. D. Christianson, **Crystal field splitting, local anisotropy, and low-energy excitations in the quantum magnet  $\text{YbCl}_3$** , Phys. Rev. B 100, 180406 (2019).
- [89] P. G. Pagliuso, J. D. Thompson, M. F. Hundley, J.L. Sarrao, **Condensed Matter and Materials Physics**, Phys. Rev. B 62, 12266 (2000).