



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

Tese de Doutorado

**Crescimento e Caracterização de Monocristais das Famílias
 RCuGa_3 ($\text{R} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}$) e RNiIn_4 ($\text{R} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$)
por Meio do Método de Fluxo Metálico: Estudos Estruturais,
Magnéticos e do Campo Elétrico Cristalino.**

**Por
Daykson Neves Possidonio**

UFS - São Cristóvão / SE - Brasil

- Agosto de 2025 -

Daykson Neves Possidonio

**Crescimento e Caracterização de Monocristais das Famílias
RCuGa₃ (R = Ce, Pr, Nd, Gd) e RNiIn₄ (R = La, Ce, Pr, Nd)
por Meio do Método de Fluxo Metálico: Estudos Estruturais,
Magnéticos e do Campo Elétrico Cristalino.**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física (PPGFI) da Universidade Federal de Sergipe (UFS), como requisito parcial para defender o Grau de Doutorado em Física.

Área de Concentração: Síntese e caracterização de materiais monocristalinos.

Orientador: Prof. Dr. Camilo Bruno Ramos de Jesus

UFS - São Cristóvão / SE - Brasil

- Agosto de 2025 -

Daykson Neves Possidonio

**Growth and characterization of single crystals of the RCuGa_3
($\text{R} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}$) and RNiIn_4 ($\text{R} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$)
families by the metallic flux method: structural and magnetic
synthesis and investigation of the crystalline electric field.**

Thesis submitted to the Graduate Program in
Physics (PPGFI) at the Federal University of
Sergipe (UFS), as a partial requirement to ob-
tain the Doctorate Degree in Physics.

Field of Concentration: Synthesis and charac-
terization of single-crystal materials.

Advisor: Prof. Dr. Camilo Bruno Ramos de
Jesus

UFS - São Cristóvão / SE - Brasil

- August 2025 -

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
Programa de Pós-Graduação em Física

**“Crescimento e Caracterização de Monocristais das
Famílias RCuGa_3 ($\text{R} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}$) e RNiIn_4 ($\text{R} = \text{La},$
 $\text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) por Meio do Método de Fluxo Metálico:
Estudos Estruturais, Magnéticos e do Campo Elétrico
Cristalino”**

por

Daykson Neves Possidonio

Tese de doutorado **APROVADA** em sessão pública no dia vinte e sete de agosto do ano dois mil e vinte e cinco perante a banca examinadora constituída pelos seguintes professores:

Prof. Dr. Camilo Bruno Ramos de Jesus
(DFCI-UFS)

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

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

Prof. Dr. Leonardo de Sousa Silva
(Campus Erechim-IFRS)

Prof^a. Dr^a. Edielma Costa Mendonça
(UNEB)

Dedico este trabalho à memória de minha avó, Doraci Neves.

Agradecimentos

Agradecimentos

Sou grato a Deus por tudo o que tem feito em minha vida.

Agradeço à minha esposa, Erica, por caminhar ao meu lado durante este processo de doutoramento e ao longo da vida. Sua presença, apoio e dedicação foram essenciais para a continuidade desta jornada.

Aos meus pais, Fred e Ivete, expresso minha gratidão pelo incentivo aos estudos e pela base que me proporcionaram ao longo da vida.

Agradeço ao meu irmão, Ted, pelo apoio em minhas decisões e por acompanhar os momentos importantes da minha trajetória.

Sou grato a todos os meus familiares pelo apoio, compreensão e incentivo contínuo.

Registro um agradecimento ao meu orientador, Prof. Dr. Camilo Bruno Ramos de Jesus, pela oportunidade de realizar este trabalho e pelos ensinamentos compartilhados ao longo do percurso.

Agradeço ao Prof. Dr. Cristiano Teles de Meneses e ao Prof. Dr. José Gerivaldo dos Santos Duque pelo suporte técnico e acadêmico durante o desenvolvimento deste projeto. Agradeço também pelos conselhos, pela receptividade no laboratório e no grupo de pesquisa, e pela contribuição à minha formação profissional.

Agradeço ao Prof. Dr. Samuel de Macena pela colaboração nas simulações de Campo Elétrico Cristalino e pelas discussões relacionadas ao tema. Agradeço ao Grupo de Propriedades Ópticas e Magnéticas dos Sólidos (GPOMS), do Instituto de Física "Gleb Wataghin" (IFGW), especialmente ao Prof. Dr. Pascoal J. G. Pagliuso e à pesquisadora Ana Maria Caffer.

Sou grato aos colegas do GPMAT: Wislan, Cleverton, Flávio, Alex, Barbeny, Grasiely, David, Anthony, Grasi, Letícia e Francielly. Em especial, agradeço a Wislan pelo apoio no processo de síntese dos compostos e a Cleverton pelo suporte técnico ao longo do trabalho.

Agradeço aos colegas e amigos que conheci durante a pós-graduação em Física (PPGFI-UFS) e na UFS, com quem compartilhei experiências acadêmicas e pessoais. Em especial, agradeço a José Carlos (Zéca), Wanderson, Lucas, Marta, Gilvan, Jaelson, Jussara e Leo pela convivência e colaboração.

Agradeço à Universidade Federal de Sergipe (UFS) pela infraestrutura disponibilizada e à CAPES pelo apoio financeiro concedido.

“O próprio Senhor irá à sua frente e estará com você; ele nunca o deixará, nunca o abandonará. Não tenha medo! Não se desanime! ”

Deuteronômio 31:8

Resumo

Este trabalho apresenta um estudo experimental sistemático sobre a síntese, caracterização estrutural e investigação das propriedades magnéticas de monocristais pertencentes a duas famílias de compostos intermetálicos à base de terras-raras, RCuGa_3 ($\text{R} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}$) e RNiIn_4 ($\text{R} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$). Os monocristais foram obtidos pelo método de alto fluxo, utilizando gálio (Ga) e índio (In) como solventes para as séries RCuGa_3 e RNiIn_4 , respectivamente, possibilitando a obtenção de amostras com elevada qualidade cristalina. A caracterização estrutural foi realizada por difração de raios X (DRX), com refinamentos dos parâmetros cristalográficos conduzidos pelo método de Rietveld por meio do software DBWS, revelando que os compostos RCuGa_3 cristalizam em uma estrutura tetragonal com grupo espacial I_4/mmm , enquanto os compostos RNiIn_4 apresentam estrutura ortorrômbica do tipo YNiAl_4 , pertencente ao grupo espacial $Cmcm$. Análises complementares por microscopia eletrônica de varredura (MEV), particularmente para o PrNiIn_4 , confirmaram a homogeneidade química e a boa qualidade estrutural dos cristais, em concordância com os resultados de DRX. As propriedades magnéticas foram investigadas por medidas de susceptibilidade magnética em função da temperatura para ambas as famílias e por medidas de calor específico (C_p) no caso da série RNiIn_4 , evidenciando comportamento antiferromagnético em baixas temperaturas, com transições magnéticas caracterizadas por temperaturas de Néel (T_N) no intervalo de 2,2 K a 9,3 K, sendo $T_N \approx 3$ K (Ce), 4,4 K (Pr), 2,2 K (Nd) e 9,3 K (Gd) para a série RCuGa_3 , e $2,8 \text{ K} < T_N < 4,2 \text{ K}$ para a série RNiIn_4 . A análise da susceptibilidade magnética inversa no regime paramagnético, com base no modelo de Curie-Weiss, permitiu a determinação da temperatura de Curie-Weiss (θ_{CW}), do momento magnético efetivo experimental (μ_{exp}) e do fator de frustração magnética (f), revelando uma anisotropia magnética pronunciada na série RNiIn_4 , expressa por razões $\chi_{easy}/\chi_{hard} > 1$, atribuída à atuação significativa dos efeitos de Campo Elétrico Cristalino (CEF); efeitos semelhantes também foram identifica-

dos na série RCuGa_3 , especialmente nos compostos com $\text{R} = \text{Ce}$ e Pr , influenciando tanto os valores de T_N quanto os desvios observados em relação ao escalonamento previsto pela regra de De Gennes. As medidas de calor específico corroboraram as temperaturas de transição determinadas magneticamente e reforçaram o papel central dos efeitos de CEF na definição do estado fundamental magnético desses sistemas, fornecendo, em conjunto, uma análise comparativa abrangente das correlações entre estrutura cristalina, interações eletrônicas e propriedades magnéticas em compostos intermetálicos de terras-raras.

Palavras-chaves: Intermetálicos de terras-raras; Monocristais; Ordenamento antiferromagnético; Campo Cristalino Elétrico (CEF).

Abstract

This work presents a systematic experimental study on the synthesis, structural characterization, and investigation of the magnetic properties of single crystals belonging to two families of rare-earth-based intermetallic compounds, RCuGa_3 ($\text{R} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}$) and RNiIn_4 ($\text{R} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$). The single crystals were grown using the high-flux method, employing gallium (Ga) and indium (In) as solvents for the RCuGa_3 and RNiIn_4 series, respectively, enabling the growth of samples with high crystalline quality. Structural characterization was performed by X-ray diffraction (XRD), with crystallographic parameters refined using the Rietveld method implemented in the DBWS software, revealing that the RCuGa_3 compounds crystallize in a tetragonal structure with space group $I4/mmm$, whereas the RNiIn_4 compounds adopt an orthorhombic YNiAl_4 -type structure belonging to the $Cmcm$ space group. Complementary scanning electron microscopy (SEM) analyses, particularly for PrNiIn_4 , confirmed the chemical homogeneity and high structural quality of the crystals, in good agreement with the XRD results. The magnetic properties were investigated through temperature-dependent magnetic susceptibility measurements for both families, and through specific heat (C_p) measurements for the RNiIn_4 series, revealing antiferromagnetic behavior at low temperatures, with magnetic transitions characterized by Néel temperatures (T_N) ranging from 2.2 K to 9.3 K, namely $T_N \approx 3$ K (Ce), 4.4 K (Pr), 2.2 K (Nd), and 9.3 K (Gd) for the RCuGa_3 series, and $2.8 \text{ K} < T_N < 4.2 \text{ K}$ for the RNiIn_4 series. The analysis of the inverse magnetic susceptibility in the paramagnetic regime, based on the Curie-Weiss model, allowed the determination of the Curie-Weiss temperature (θ_{CW}), the experimental effective magnetic moment (μ_{exp}), and the magnetic frustration factor (f), revealing a pronounced magnetic anisotropy in the RNiIn_4 series, expressed by ratios $\chi_{easy}/\chi_{hard} > 1$, which is attributed to the significant influence of crystalline electric field (CEF) effects. Similar CEF-related effects were also identified in the RCuGa_3 series, particularly for the Ce- and Pr-based compounds,

influencing both the values of T_N and the deviations observed from the scaling behavior predicted by the De Gennes rule. The specific heat measurements corroborated the magnetically determined transition temperatures and further reinforced the central role of CEF effects in defining the magnetic ground state of these systems, providing, overall, a comprehensive comparative analysis of the correlations between crystal structure, electronic interactions, and magnetic properties in rare-earth intermetallic compounds.

Keywords: Rare-earth intermetallics; Single crystals; Antiferromagnetic ordering; Crystal Electric Field (CEF).

Lista de Figuras

1.1	Estrutura cristalina de CeNiIn_4 . Os detalhes podem ser encontrados na referência [22].	15
2.1	Ciclo de histerese de um material ferromagnético [64].	23
2.2	Dependência da temperatura da magnetização espontânea do níquel [64].	25
2.3	Representação esquemática do ordenamento diamagnético com base no modelo vetorial para o átomo. Fonte: adaptado de [69].	30
2.4	Diagrama esquemático do alinhamento parcial de momentos magnéticos sob influência de campo externo aplicado.	31
2.5	Variação da função de Langevin em função do parâmetro adimensional a	32
2.6	Representação esquemática do ordenamento antiferromagnético segundo o modelo vetorial do átomo. Fonte: adaptado de [69].	36
2.7	Representação esquemática do ordenamento ferrimagnético segundo o modelo vetorial do átomo. Fonte: adaptado de [69].	37
2.8	Tabela periódica destacando a família dos lantanídeos e os elementos-chave abordados nesta tese. Fonte: [44].	38
2.9	Configurações eletrônicas dos íons trivalentes da série dos lantanídeos. As configurações são expressas com base na notação do gás nobre Xenônio ([Xe]), seguido pela ocupação dos orbitais 4f, 5d e 6s, correspondente ao estado de oxidação +3 comumente adotado por esses elementos em compostos intermetálicos e sais paramagnéticos, [47].	41
2.10	Comportamento dos raios médios $\langle r^n \rangle$ em função do elemento terra rara [39].	48
2.11	Comportamento do parâmetro de troca (J_{RKKY}) em função da distância (r) entre íons magnéticos.	50
2.12	Curva típica da resistividade $\rho(T)$ em metais com impurezas magnéticas: mínimo de resistividade seguido por aumento logarítmico em baixas temperaturas, [62].	53

2.13	Frustração em um triângulo: tentativa de orientação antiparalela dos <i>spins</i> falha devido à geometria. Adaptado de dados e critérios discutidos em [53].	55
2.14	Da direita para a esquerda: rede kagome bidimensional (2D) e rede pirócloro tridimensional (3D). Adaptado de dados e critérios discutidos em [54]. . . .	55
2.15	Índice de frustração magnética $f = \theta_{CW} /T_N$ para diferentes classes de materiais. Materiais com $f > 10$ são considerados fortemente frustrados (em vermelho), enquanto valores menores indicam frustração fraca ou ausência de frustração. Adaptado de dados e critérios discutidos em [53].	56
3.1	Esquema de montagem do método de fluxo com tubo de quartzo e reagentes.	60
3.2	Equipamentos utilizados para sintetizar os monocristais dos compostos estudados: a) maçarico; b) bomba de vácuo; c) tubo selado com os elementos de partida; d) forno Carbolite; e) tubo selado com os compostos dentro do forno Carbolite; f) centrifuga. . .	61
3.3	Equipamento utilizado para as medidas de difração de raios X. Difrátômetro Empyrean Panalytical com configuração Bragg-Brentano.	64
3.4	Ilustração da geometria de Bragg. Imagem adaptada de [68].	66
3.5	SQUID.	69
3.6	Configuração experimental do <i>puck</i> utilizado na medição de calor específico C_p , [7]. . .	72
3.7	PPMS utilizado para medições de calor específico e resistividade elétrica dos compostos analisados.	72
3.8	Esquema de montagem "4 pontas", [70].	73
3.9	Representação esquemática do método de van der Pauw, [70].	74
4.1	Difração de raios X da amostra RCuGa_3 ($R = \text{Ce, Pr, Nd e Gd}$), refinada com o padrão experimental do trabalho [3], código ICSD 620850.	77
4.2	Ampliação do pico mais intenso da difração de raios X mostrada na Figura 4.1, correspondente à família de planos $\{021\}$	78
4.3	Estrutura cristalina da família de amostras RCuGa_3 , composta por elementos de terras raras ($R = \text{Ce, Pr, Nd, Gd}$).	79
4.4	Dependência da temperatura da suscetibilidade magnética, para campo aplicado H ao longo do eixo c , $\chi_{\parallel}$ (símbolos sólidos), e no plano ab , $\chi_{\perp}$ (símbolos abertos), para o composto CeCuGa_3 . Os detalhes na figura mostram os ajustes lineares de Curie-Weiss para χ^{-1} da média policristalina.	81

4.5	Dependência da temperatura da suscetibilidade magnética, para campo aplicado H ao longo do eixo c , $\chi_{\parallel}$ (símbolos sólidos), e no plano ab , $\chi_{\perp}$ (símbolos abertos), para o composto PrCuGa_3 . Os detalhes na figura mostram os ajustes lineares de Curie-Weiss para χ^{-1} da média policristalina.	82
4.6	Dependência da temperatura da suscetibilidade magnética, para campo aplicado H ao longo do eixo c , $\chi_{\parallel}$ (símbolos sólidos), e no plano ab , $\chi_{\perp}$ (símbolos abertos), para o composto NdCuGa_3 . Os detalhes na figura mostram os ajustes lineares de Curie-Weiss para χ^{-1} da média policristalina.	83
4.7	Dependência da temperatura da suscetibilidade magnética, para campo aplicado H ao longo do eixo c , $\chi_{\parallel}$ (símbolos sólidos), e no plano ab , $\chi_{\perp}$ (símbolos abertos), para o composto GdCuGa_3 . Os detalhes na figura mostram os ajustes lineares de Curie-Weiss para χ^{-1} da média policristalina.	84
4.8	Análise da resposta magnética do composto CeCuGa_3 em função do campo aplicado, $M(H)$, para as três orientações cristalográficas	86
4.9	Análise da resposta magnética do composto GdCuGa_3 em função do campo aplicado, $M(H)$, para as três orientações cristalográficas.	87
4.10	Análise da resposta magnética do composto NdCuGa_3 em função do campo aplicado, $M(H)$, para as três orientações cristalográficas	88
4.11	Análise da resposta magnética do composto PrCuGa_3 em função do campo aplicado, $M(H)$, para as três orientações cristalográficas	89
4.12	Valores de T_N normalizados pelo T_N de GdCuGa_3 e plotados ao longo da série das terras raras para os compostos RCuGa_3 ($R = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}$). A linha sólida é o fator de de Gennes $G = (g_J - 1)^2 J(J + 1)$ para o multiplete do estado fundamental J das terras raras, normalizado pelo seu valor para GdCuGa_3	91
4.13	Calor específico em função da temperatura ($C_p(T)/T$) para a família RCuGa_3 ($R = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ e Gd). O detalhe na figura mostra a região de baixa temperatura, de 0 K a 10 K	92
4.14	Resistividade elétrica em função da temperatura dos compostos pertencentes à família RCuGa_3 ($R = \text{Ce}, \text{Pr}$ e Nd) é apresentada. O gráfico inserido destaca o comportamento do CeCuGa_3 , isoladamente.	93

4.15	Dados de difração de raios X de pó (círculos abertos) para as amostras de RNiIn_4 ($\text{R} = \text{Ce}, \text{Pr}$ e Nd) à temperatura ambiente, no intervalo de 15° a 60° . As linhas vermelhas sólidas representam o padrão calculado com base na estrutura modelo utilizada no refinamento de Rietveld. A linha verde sólida mostra a diferença entre os dados experimentais e os calculados. As barras verticais indicam as posições dos picos de Bragg de acordo com o trabalho [3], código ICSD 621376. (b) Ampliação do pico mais intenso da difração de raios X mostrado na Figura 4.15 (a), correspondente à família de planos $1,1,\bar{2}$.	94
4.16	Estrutura cristalina da família de amostras RNiIn_4 , composta por elementos de terras raras ($\text{R} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$ e Nd).	96
4.17	Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do composto PrNiIn_4 , da família de amostras monocristalinas RNiIn_4 ($\text{R} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$), revelando a estrutura ortorrômbica dos monocristais.	97
4.18	Gráficos de suscetibilidade magnética com o campo paralelo ao eixo a, ao b e ao c, para o composto CeCuGa_3 . O <i>inset</i> da figura apresenta detalhes da região de baixa temperatura	98
4.19	Gráficos de suscetibilidade magnética com o campo paralelo ao eixo a, ao b e ao c, para o composto PrCuGa_3 . O <i>inset</i> da figura apresenta detalhes da região de baixa temperatura	99
4.20	Gráficos de suscetibilidade magnética com o campo paralelo ao eixo a, ao b e ao c, para o composto NdCuGa_3 . O <i>inset</i> da figura apresenta detalhes da região de baixa temperatura	100
4.21	Inversa da susceptibilidade magnética (χ^{-1}) em função da temperatura T para a família de compostos RNiIn_4 ($\text{R} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$). Os quadrados abertos correspondem ao composto CeNiIn_4 , os triângulos abertos ao PrNiIn_4 e os círculos abertos ao NdNiIn_4 .	102
4.22	Análise da resposta magnética do composto NdNiIn_4 em função do campo aplicado, $M(H)$, para as três orientações cristalográficas.	103
4.23	Análise da resposta magnética do composto NdNiIn_4 em função do campo aplicado, $M(H)$, para as três orientações cristalográficas.	104
4.24	Análise da resposta magnética do composto NdNiIn_4 em função do campo aplicado, $M(H)$, para as três orientações cristalográficas.	105
4.25	Calor específico em função da temperatura ($C(T)/T$) para a família RNiIn_4 ($\text{R} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$ e Nd).	107
4.26	Calor específico das amostras CeNiIn_4 , PrNiIn_4 e NdNiIn_4 após subtrair a contribuição magnética, $C_{mag}(T)/T$ em função de T .	108

4.27	Curvas de resistência elétrica em função da temperatura para os compostos monocristalinos da família $R\text{NiIn}_4$ ($R = \text{Ce}, \text{Pr}$ e Nd). O <i>inset</i> no gráfico evidencia o comportamento da resistividade na faixa de baixas temperaturas (1,8 - 20 K), ressaltando detalhes associados a possíveis transições eletrônicas ou magnéticas.	109
4.28	O ambiente de desenvolvimento <i>Visual Studio Code</i> (VS Code), em conjunto com a linguagem de programação <i>Julia</i> , foi utilizado para a simulação dos dados teóricos de Campo Elétrico Cristalino.	110
4.29	O ambiente de desenvolvimento <i>Visual Studio Code</i> (VS Code), em conjunto com a linguagem de programação <i>Julia</i> , foi utilizado para a simulação dos dados teóricos de Campo Elétrico Cristalino.	111
4.30	Ajuste do modelo de campo elétrico cristalino (CEF) aos dados de suscetibilidade magnética em função da temperatura para o composto PrNiIn_4 , considerando as direções de magnetização fácil e difícil.	113
4.31	Ajuste do modelo de campo elétrico cristalino (CEF) aos dados de suscetibilidade magnética em função da temperatura para o composto NdNiIn_4 , considerando as direções de magnetização fácil e difícil.	115
4.32	Curvas experimentais de magnetização em função do campo aplicado para o PrNiIn_4 , juntamente com os ajustes teóricos baseados no modelo de CEF.	116
4.33	Curvas experimentais de magnetização em função do campo aplicado para o NdNiIn_4 , juntamente com os ajustes teóricos baseados no modelo de CEF.	117
4.34	Esquema dos parâmetros de troca J_1 , J_2 e J_3 para os compostos para os compostos PrNiIn_4 e NdNiIn_4	120
4.35	Diagrama dos níveis de energia do campo elétrico cristalino para os compostos PrNiIn_4 e NdNiIn_4	122

Lista de Tabelas

2.1	Temperaturas de Curie de alguns ferromagnetos típicos.	36
2.2	Configurações eletrônicas do átomo neutro e do íon trivalente, bem como os respectivos raios iônicos (coordenação 8) dos elementos da série dos lantanídeos. Adaptado de [46].	40
2.3	Momentos magnéticos efetivos teóricos e experimentais para os íons trivalentes da série dos lantanídeos. Adaptado de [49].	42
2.4	Fatores de multiplicativos usados para calcular os coeficientes A_n^m , adaptação do trabalho [39], retirados da referência [35].	47
2.5	Raio médio $\langle r^n \rangle$ utilizados para calcular os coeficientes A_n^m , adaptação do trabalho de [39], com dados retirados da referência [38].	48
4.1	Parâmetros experimentais extraídos do refinamento de Rietveld para RCuGa_3 ($\text{R} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}$).	78
4.2	Parâmetros de magnetização extraídos da análise dos gráficos do inverso da suscetibilidade magnética.	85
4.3	Parâmetros experimentais obtidos a partir do refinamento de Rietveld para RNiIn_4 ($\text{R} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$).	95
4.4	Parâmetros de magnetização extraídos da análise dos gráficos da inversa da suscetibilidade magnética.	103
4.5	Parâmetros B_m^l ($l = 0, 2, 6$ e $m = 2, 4, 6$) para os compostos PrNiIn_4 e NdNiIn_4	118
4.6	Parâmetros de troca J_1, J_2 e J_3 para os compostos PrNiIn_4 e NdNiIn_4 . . .	119

Sumário

	ii
	iii
	v
	vi
	viii
Resumo	ix
Abstract	xi
Lista de Figuras	xvii
Lista de Tabelas	xviii
Sumário	xx
1 Introdução	1
1.1 Estado da Arte	4
1.2 Objetivo geral	19
1.2.1 Objetivos específicos	19
2 Revisão da literatura	21
2.1 Temperatura de Curie	24
2.2 Anisotropia	25
2.3 Suscetibilidade	28
2.4 Diamagnetismo	30

2.5	Paramagnetismo	31
2.6	Ferromagnetismo	33
2.7	Antiferromagnetismo	36
2.8	Ferrimagnetismo	37
2.9	Família dos Lantanídeos - Elementos Terras Raras	38
2.10	Teoria Campo Elétrico Cristalino	42
3	Metodologia	58
3.1	Síntese	58
3.1.1	Síntese pelo Método de Fluxo Metálico	59
3.2	Difração de raios X	63
3.3	Caracterização magnética	68
3.4	Calor específico	71
3.5	Medidas de Resistividade Elétrica	73
4	Resultados e Discussões	76
4.1	RCuGa_3	76
4.2	RNiIn_4	94
5	Conclusão	124
	Referências Bibliográficas	126

Capítulo 1

Introdução

Os compostos intermetálicos contendo íons de terras-raras destacam-se como sistemas modelo na física da matéria condensada, exibindo uma variedade de fenômenos magnéticos e eletrônicos complexos, como o efeito Kondo, valência intermediária, anisotropia magnética e frustração geométrica. Esses comportamentos emergem de interações eletrônicas intrincadas em estruturas cristalinas anisotrópicas, altamente sensíveis à desordem atômica e à competição entre fases magnéticas e eletrônicas, tornando-os plataformas ideais para investigar correlações eletrônicas fortes [1]. Dentro desse universo, as famílias RCuGa_3 e RNiIn_4 ocupam um lugar de destaque, oferecendo *insights* valiosos sobre mecanismos fundamentais de ordenamento magnético e transições de fase, com implicações diretas no desenvolvimento de materiais avançados para aplicações tecnológicas.

A série RCuGa_3 ($\text{R} = \text{La-Nd, Sm-Gd}$), que cristaliza na estrutura não centros-simétrica BaNiSn_3 , foi caracterizada através de técnicas como relaxação de múons (μSR) e calor específico, revelando uma evolução no comportamento dos fenômenos magnéticos à medida que o raio iônico dos lantanídeos diminui. Observou-se uma transição de ordem magnética incomensurável para comensurável, que representa a evolução de um estado magnético complexo e quase-periódico para outro mais simples e sincronizado com a periodicidade da rede cristalina sendo isso um fenômeno bastante comum em compostos intermetálicos de terras-raras, com destaque para SmCuGa_3 , que apresenta múltiplas fases magnéticas, e LaCuGa_3 , onde indícios de supercondutividade filamentar foram detectados [1]. Esses resultados não apenas destacam a influência crítica da desordem estrutural e da proximidade de fases eletrônicas concorrentes, mas também reforçam a importância de se explorar sistematicamente a relação entre estrutura cristalina e propriedades magnéticas

nesses compostos.

Foi observado também a competição entre efeitos fundamentais, como o efeito Kondo, a interação RKKY e a anisotropia de campo cristalino, é particularmente evidente nos compostos CeCuAl_3 e CeCuGa_3 , ambos com estrutura tipo BaAl_4 . Estudos via NMR e calor específico revelaram antiferromagnetismo em CeCuAl_3 com $T_N = 2,5$ K e uma divisão de níveis de campo cristalino $\Delta E \approx 10$ K, enquanto em CeCuGa_3 a temperatura de Néel sobe para $T_N \approx 4$ K, acompanhada por um termo Schottky associado a $\Delta E \approx 50$ K [2]. O Campo Elétrico Cristalino (*Crystalline Electric Field* - CEF) define a estrutura discreta de níveis de energia dos íons magnéticos, determinando a anisotropia e a degenerescência do estado fundamental que participa do ordenamento magnético. A excitação térmica entre esses níveis manifesta-se no calor específico como um termo de Schottky, cuja análise fornece informações diretas sobre as separações energéticas do CEF. A relação com a temperatura de Néel decorre da competição entre as escalas de energia do CEF e das interações de troca, influenciando a entropia e as propriedades magnéticas próximas à transição. Essas diferenças ilustram como variações químicas sutis podem alterar drasticamente o comportamento magnético, justificando investigações detalhadas em compostos afins para entender a natureza do estado fundamental nesses sistemas.

A diversidade magnética da série ternária $\text{RECu}_x\text{Ga}_{4-x}$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) é outro aspecto notável. Todos os compostos cristalizam na estrutura BaAl_4 , com estabilidade para $0,4 \leq x \leq 1,7$, e exibem desvios positivos da Lei de Vegard, sugerindo a presença de desordem e hibridização eletrônica significativas [3]. Comportamentos magnéticos variados foram observados: compostos com Ce, Pr e Nd apresentam ferromagnetismo abaixo de 10 K, enquanto SmCuGa_3 e $\text{GdCu}_{1,25}\text{Ga}_{2,75}$ exibem antiferromagnetismo. A mudança de ferromagnetismo para antiferromagnetismo ao longo da série reflete a evolução sistemática das interações RKKY, moduladas pelo momento magnético do íon de terra-rara, pelo efeito do campo elétrico cristalino e por variações sutis na composição química, que alteram o balanço energético entre diferentes estados magnéticos possíveis. LaCuGa_3 , por outro lado, mostra paramagnetismo de Pauli, e SmCuGa_3 revela paramagnetismo do tipo Van Vleck, indicando possíveis ordenamentos não colineares.

A influência da desordem atômica e da estequiometria nas propriedades magnéticas é ainda mais evidente em compostos derivados das estruturas BaAl_4 e BaNiSn_3 , como LnAuAl_3 ($\text{Ln} = \text{La-Tb}$). Por exemplo, GdAuAl_3 e EuAuAl_3 exibem transições anti-

ferromagnéticas em 11 K e 22 K, respectivamente, enquanto CeAuAl_3 permanece paramagnético até 1,6 K e CeAuGa_3 se torna ferromagnético abaixo de 3,5 K [4]. Esses resultados demonstram que a desordem estrutural e as variações estequiométricas são frequentemente mais relevantes do que pequenas mudanças nos parâmetros de rede, enfatizando a necessidade de um controle preciso da composição durante a síntese desses materiais.

Estudos de calor específico em baixas temperaturas em CeCuAl_3 e CeCuGa_3 mostraram que as anomalias termodinâmicas podem ser explicadas por desdobramentos de CEF ($\Delta_1 = 13,1$ K e $3,7$ K, respectivamente), sem a necessidade de recorrer a desordem atômica como fator dominante [6]. Essa reinterpretação questiona visões tradicionais sobre estados de férmions pesados nesses materiais, abrindo novas perspectivas para o entendimento de suas propriedades.

A modulação das propriedades eletrônicas locais foi investigada na série GdTGa_3 ($T = \text{Co, Ni, Cu, Al}$) através de espectroscopia Mössbauer do ^{15}Gd . Observou-se um aumento sistemático do gradiente de campo elétrico V_z na sequência $\text{Co} < \text{Ni} < \text{Cu} < \text{Al}$, atribuído à hibridização entre orbitais 5d-6p do Gd e orbitais d dos metais de transição [7].

Outra observação que foi vista, está relacionada com a anisotropia magnética desses compostos, que desempenham um papel crucial no comportamento dos monocristais de RCuGa_3 ($R = \text{Pr, Nd, Gd}$). Por exemplo, o composto PrCuGa_3 , exibe ferromagnetismo abaixo de 4,6 K ao longo da direção [100], enquanto NdCuGa_3 apresenta uma transição magnética complexa a 3,3 K. Já GdCuGa_3 mostra características de vidro de *spins* e antiferromagnetismo próximo de 11 K [8], destacando como a direção cristalográfica pode determinar os estados magnéticos nesses sistemas.

O composto YbCuGa_3 apresenta valência mista, com um momento paramagnético efetivo reduzido ($0,9 \mu_B/\text{Yb}$) e uma transição magnética a 291 K. Sua estrutura, pertencente ao grupo espacial $C2/m$, apresenta prismas hexagonais $[\text{Yb}_4\text{Cu}_4\text{Ga}_{12}]$, sugerindo uma forte correlação entre a estrutura e o estado eletrônico [9].

A família RNiIn_4 , ainda pouco explorada na literatura científica, também apresenta fenômenos intrigantes, com destaque para EuNiIn_4 , que exibe múltiplas transições magnéticas ($T_{N1} = 15,2$ K e $T_{N2} = 14,3$ K), anisotropia uniaxial ao longo do eixo b e um vetor de propagação $\mathbf{q} = (1/2, 1/2, 1/2)$. Transições induzidas por campo magnético abaixo de 50 kOe e magnetização saturada de $7 \mu_B/\text{Eu}$ acima de 195,2 kOe foram re-

portadas, evidenciando a importância de frustrações geométricas e anisotropia magnética [11, 14].

Comportamentos distintos foram observados em compostos contendo íons Yb: enquanto YbNi₄In apresenta uma rede de Kondo com efeitos de campo cristalino, YbNiIn₄ exibe um estado de valência instável sem impacto significativo nos coeficientes de transporte elétrico, devido à formação de uma banda de portadores de carga separada dos estados 4*f* localizados [12].

No contexto de materiais termoelétricos, o sistema CeNi_{1-x}Co_xAl₄ mostra potencial promissor, com a substituição química permitindo ajustar o coeficiente Seebeck, conforme descrito pela equação $S = -\frac{k_B}{e} \left(\frac{\pi^2}{3} \frac{k_B T}{E_F} \right)$ [13].

Esta tese foi organizada em seis capítulos, em que o primeiro traz a introdução do trabalho, a motivação e o que vem sendo estudado sobre esses materiais (estado da arte). O segundo capítulo apresenta uma fundamentação teórica detalhada das propriedades magnéticas presente nos conjuntos de amostras estudados. O terceiro capítulo descreve (de forma teórica e experimental) o método de preparação das amostras e as técnicas utilizadas na caracterização de todos os compostos. O quarto capítulo mostra todos os resultados e discussões obtidas dos sistemas de amostras estudados. O quinto capítulo descreve as conclusões obtidas.

Em síntese, as famílias RCuGa₃ e RNiIn₄ exemplificam a riqueza e a complexidade dos compostos intermetálicos à base de terras-raras, constituindo plataformas privilegiadas para a investigação de fenômenos quânticos fortemente correlacionados e das interações que governam seus estados fundamentais. Seu estudo sistemático é essencial não apenas para avançar nossa compreensão fundamental de fenômenos como o efeito Kondo, a competição RKKY e a anisotropia magnética, mas também para desenvolver materiais funcionais com propriedades ajustáveis para aplicações em spintrônica, dispositivos termoelétricos e supercondutores.

1.1 Estado da Arte

Sistema RCuGa₃ (R = Ce, Pr, Nd, Gd)

Em 1993, um estudo conduzido por Mentink et al. (1993), intitulado *Antiferromagnetism and crystal-field effects in CeCuX₃ (X = Al, Ga)*, investigou dois novos

compostos intermetálicos à base de cério, CeCuAl_3 e CeCuGa_3 , com o objetivo de compreender as correlações entre estrutura cristalina, efeitos de Campo Elétrico Cristalino (ou CEF - *Crystalline Electric Field*), desordem atômica e propriedades magnéticas de baixa temperatura. Essa pesquisa insere-se no contexto mais amplo dos compostos de férmions pesados, nos quais interações complexas entre elétrons $4f$ localizados e elétrons de condução dão origem a fenômenos como magnetismo correlacionado, comportamento Kondo e, em alguns casos, supercondutividade não convencional [15].

Os autores sintetizaram amostras policristalinas de CeCuAl_3 e CeCuGa_3 usando o método de por fusão a arco elétrico sob atmosfera de argônio, utilizando proporções estequiométricas dos elementos, seguidas de tratamento térmico a 800°C por quatro semanas em vácuo. As análises por sonda eletrônica revelaram boa homogeneidade e composição próxima da ideal em relação esquiométrica de 1:1:3, com CeCuAl_3 apresentando estrutura de fase única e CeCuGa_3 contendo uma fração inferior a 2% de uma segunda fase minoritária (CeCu_4Ga). A difração de raios X mostrou que CeCuAl_3 cristaliza em uma estrutura tetragonal do tipo ThCr_2Si_2 (grupo espacial $I4/mmm$), porém com certa desordem atômica entre os sítios de Cu e Al, configurando uma variante desordenada dessa estrutura, com parâmetros de rede $a = 4,256\text{\AA}$ e $c = 10,633\text{\AA}$. Para a amostra CeCuGa_3 , observou-se uma cristalização em uma estrutura tetragonal do tipo BaNiSn_3 (grupo espacial $I4mm$), com $a = 4,266\text{\AA}$ e $c = 10,434\text{\AA}$. Essa diferença estrutural evidencia que o grau de ordem atômica e a natureza da hibridização entre os orbitais $4f$ do cério e os orbitais de condução Cu-X exercem influência decisiva sobre o comportamento eletrônico e magnético desses materiais.

As medidas de resistividade elétrica $\rho(T)$ revelaram comportamentos distintos entre os compostos. Em ambos, $\rho(T)$ decresce linearmente com a diminuição da temperatura a partir de 300 K até cerca de 50 K , quando passam a divergir. No CeCuAl_3 , observa-se um pequeno aumento de resistividade até cerca de $37\text{ }\mu\Omega \cdot \text{cm}$, seguido de uma queda pronunciada abaixo de 10 K e um decréscimo abrupto em torno de $3,1\text{ K}$, que marca a temperatura de Néel (T_N) e indica o estabelecimento de ordem antiferromagnética. Já em CeCuGa_3 ocorre apenas uma redução gradual da resistividade abaixo de 5 K , sem evidências de transição magnética até $0,4\text{ K}$. A susceptibilidade magnética de CeCuAl_3 apresentou um pico em 3 K , confirmando a natureza antiferromagnética da transição, enquanto CeCuGa_3 permaneceu paramagnético até as menores temperaturas

medidas, com comportamento típico de íons Ce^{3+} isolados.

Neste trabalho também foi realizado estudos de calor específico, que forneceu informações decisivas sobre o papel do campo cristalino. Para CeCuAl_3 , os dados mostraram um pico nítido em 3 K, seguido de um máximo largo em torno de 5 K, característico de uma anomalia de Schottky associada à ocupação térmica do primeiro nível excitado do campo cristalino. Em CeCuGa_3 , não foi observada transição magnética, mas as curvas de C/T em função da temperatura apresentaram comportamento semelhante, com aumento acentuado a baixas temperaturas. O ajuste dos dados considerou contribuições eletrônica, fônica (modelo de Debye) e de Schottky, permitindo extrair parâmetros característicos: para CeCuAl_3 , $\gamma = 24,5 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$, $\Theta_D = 301 \text{ K}$ e $\Delta_1 = 13,1 \text{ K}$; para CeCuGa_3 , $\gamma = 72,4 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$, $\Theta_D = 269 \text{ K}$ e $\Delta_1 = 3,7 \text{ K}$. Esses valores indicam que ambos os compostos possuem divisões de campo cristalino extremamente pequenas entre os dupletos do estado fundamental $J = 5/2$ do Ce^{3+} , explicando o crescimento de C/T a baixas temperaturas sem a necessidade de recorrer a um comportamento de férmion pesado.

No mesmo ano, Martin et al. (1995), publicou o trabalho intitulado *Long-range magnetic ordering in the Kondo lattice CeCuGa₃*, trazendo contribuições significativas para a compreensão dos efeitos do CEF em compostos intermetálicos de cério, demonstrando que pequenas divisões de CEF podem imitar os sinais termodinâmicos típicos de férmions pesados. Essa observação reforça a importância de combinar medições de calor específico, resistividade e susceptibilidade para distinguir de forma inequívoca entre estados de férmions pesados verdadeiros e aqueles produzidos por desdobramentos sutis de campo cristalino em sistemas de terras raras [16].

Neste estudo, foi apresentado, também, uma investigação detalhada sobre o composto CeCuGa_3 , sintetizado por fusão a arco elétrico, seguido de recozimento a 600 °C por duas semanas em atmosfera inerte. A difração de raios X confirmou a formação de uma fase única cristalizando na estrutura tetragonal do tipo BaNiSn_3 (grupo espacial $I4mm$), com parâmetros de rede $a = 4,24 \text{ \AA}$ e $c = 10,44 \text{ \AA}$, em concordância com valores relatados anteriormente para compostos análogos, [15].

Das medidas de resistividade elétrica, susceptibilidade magnética, calor específico e magnetorresistência revelaram um comportamento típico de um sistema de rede de Kondo magneticamente ordenado. A resistividade apresentou um máximo em torno de 100 K, atribuído à interação entre CEF e o efeito Kondo, seguido de um mínimo raso

a 10 K e uma queda acentuada abaixo de 4,8 K, indicando a formação de um estado coerente. A susceptibilidade AC mostrou um pico em 1,8 K, e o calor específico (C/T vs T^2) apresentou uma anomalia em 1,9 K, confirmando a transição para uma fase de ordem magnética de longo alcance, provavelmente antiferromagnética, posteriormente confirmada por difração de nêutrons como sendo incomensurável.

A contribuição eletrônica ao calor específico ($\gamma \approx 150 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$) é elevada, típica de sistemas com forte correlação eletrônico-magnética. A entropia magnética reduzida ($S_m \approx 2,6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) indica a influência do efeito Kondo na supressão parcial do momento magnético local. Estimativas baseadas nos modelos de Desgranges e Mori forneceram uma temperatura de Kondo $T_K \approx 6 \text{ K}$, compatível com a coexistência entre interação RKKY e blindagem Kondo. As medidas de magnetorresistência revelaram comportamento negativo até 8 T, evidenciando a supressão do espalhamento Kondo sob campo externo.

Assim, o CeCuGa_3 foi caracterizado como o primeiro membro confirmado da família CeTGa_3 a exibir ordem magnética de longo alcance coexistindo com comportamento de rede de Kondo, consolidando-o como um protótipo para o estudo de interações competitivas entre magnetismo local e hibridização f -condução.

Também no ano, o trabalho intitulado *On rare earth gold aluminides LnAuAl_3 and related compounds*, o autor Hulliger estudou uma ampla série de compostos LnAuAl_3 ($\text{Ln} = \text{La-Tb}$), além de análogos como SrAuAl_3 , GdAuGa_3 , PrCuAl_3 , NdCuAl_3 , LaCuGa_3 , PrCuGa_3 e NdCuGa_3 , todos sintetizados por fusão a arco elétrico e recozimento em atmosfera inerte, [4]. As análises de difração de raios X mostraram que esses compostos cristalizam predominantemente na estrutura tetragonal tipo BaAl_4 , podendo apresentar ordenamento parcial ou total do tipo BaNiSn_3 (ordenado) ou CeCuAl_3 (desordenado).

Os parâmetros de rede variaram sistematicamente com o raio iônico da terra-rara, refletindo a contração lantânica. Foi observado que a substituição entre Au/Cu e Al/Ga influencia pouco as dimensões de rede, mas pode afetar fortemente as propriedades magnéticas, devido a variações sutis na hibridização eletrônica. As medidas magnéticas (entre 1,6 e 300 K) mostraram temperaturas de ordenamento magnético geralmente baixas, variando de 2,7 K (NdAuAl_3) a 22 K (EuAuAl_3), com diferentes naturezas de ordem (ferro ou antiferromagnética) conforme o elemento Ln.

O composto CeAuAl_3 não apresentou transição magnética até 1,6 K, contras-

tando com CeAuGa_3 , reportado como ferromagnético a 3,5 K, e com CeCuAl_3 , que exibe comportamento antiferromagnético a 3 K. O autor destacou que pequenas variações de estequiometria e ordenamento cristalino são decisivas para a natureza da interação magnética, mais do que as diferenças estruturais sutis entre as fases. Essa sensibilidade ao desvio composicional é característica de sistemas R-T-X₃ e explica as variações no tipo e temperatura de ordenamento observadas.

Os compostos estudados por Hulliger, do tipo LnAuAl_3 e análogos (como SrAuAl_3 , PrCuAl_3 , NdCuAl_3 , LaCuGa_3 e GdAuGa_3), foram sintetizados por fusão a arco elétrico sob atmosfera de argônio e posterior recozimento, resultando em amostras policristalinas de alta pureza. A difração de raios X revelou que essas fases cristalizam em estruturas tetragonais do tipo BaAl_4 . Apresentando diferentes graus de ordenamento interno podendo adotar tanto a forma BaNiSn_3 (ordenada) quanto a CeCuAl_3 (desordenada). Os parâmetros de rede seguem a contração lantânica, com variação sistemática de a e c ao longo da série de terras-raras (La-Tb). Hulliger observou que pequenas variações na estequiometria e no ordenamento estrutural exercem papel mais decisivo sobre o comportamento magnético do que as diferenças de volume de célula.

As medidas magnéticas entre 1,6 e 300 K mostraram temperaturas de ordenamento geralmente baixas, de 2,7 K (NdAuAl_3) a 22 K (EuAuAl_3). O composto CeAuAl_3 não exibiu transição magnética detectável até 1,6 K, contrastando com o CeAuGa_3 , ferromagnético a 3,5 K, e o CeCuAl_3 , antiferromagnético abaixo de 3 K. Essas observações indicaram que a substituição entre Au/Cu e Al/Ga e a desordem parcial alteram significativamente o acoplamento RKKY e a natureza do magnetismo local dos íons 4f.

Em 1996, o trabalho *NMR studies on heavy fermion materials CeCuAl₃ and CeCuGa₃* de autoria de Aoyama et al., trouxe um aprofundamento microscópico dos compostos CeCuAl_3 e CeCuGa_3 , empregando medidas de ressonância magnética nuclear (NMR - *Nuclear Magnetic Resonance*), calorimetria e susceptibilidade em uma ampla faixa de temperatura (0,4-300 K). As amostras foram preparadas tanto em forma policristalina quanto como monocristais crescidos pelo método de Czochralski em forno de arco triarco, um avanço significativo em relação aos estudos anteriores. As medidas de NMR em núcleos de Al, Cu e Ga mostraram picos quadrupolares bem resolvidos, confirmando a alta qualidade cristalina e o ordenamento do tipo $\text{BaAl}_4/\text{BaNiSn}_3$, [2].

A análise dos deslocamentos Knight (K) e da susceptibilidade magnética (χ) per-

mitiu determinar campos hiperfinos transferidos de 3,2 e 4,8 kOe/ μ_B -Ce para Al e Cu em CeCuAl₃, e de 2,6 e 5,9 kOe/ μ_B -Ce para Cu e Ga em CeCuGa₃, valores relativamente altos que indicam forte acoplamento entre elétrons de condução e momentos $4f$. O calor específico para o composto CeCuGa₃ exibiu um salto próximo a 4 K, acompanhado de um desvio na susceptibilidade, sinalizando a transição antiferromagnética, enquanto CeCuAl₃ apresentou uma anomalia em 2,5 K, típica de um antiferromagneto de férmions pesados. O comportamento do tempo de relaxação nuclear $1/T_1$ para Al em CeCuAl₃ mostrou regime do tipo momento local para $T > T_N$ e abertura de gap abaixo de T_N , comportamento análogo ao observado em CeAl₂. Esses resultados reforçam que ambos os compostos estão na fronteira de competição entre interações RKKY, efeito Kondo e CEF, com o CeCuAl₃ exibindo menor divisão do CEF (~ 10 K) e o CeCuGa₃ apresentando uma divisão maior do CEF (~ 50 K), o que influencia fortemente seus estados fundamentais.

O estudo *Neutron-diffraction study of CeCuGa₃*, (Martin et al., 1998), investigou detalhadamente as propriedades estruturais e magnéticas do composto intermetálico CeCuGa₃ por meio de difração de nêutrons em amostras policristalinas e monocristalinas, [17]. A síntese foi realizada pela fusão em arco de quantidades estequiométricas de cério (Ce), cobre (Cu) e gálio (Ga) ambos com 99,99% de pureza, sob atmosfera de argônio, seguida de recozimento a 600 °C por duas semanas. O processo resultou em material monofásico, confirmado por difração de raios X e espectroscopia de energia dispersiva (EDS - *Energy Dispersive Spectroscopy*). Para as medições em monocristal, foi utilizado um cristal de aproximadamente 4 cm³, crescido pelo método de Czochralski em cadinho de tungstênio.

As medidas de difração de nêutrons em pó, revelaram que o CeCuGa₃ cristaliza na estrutura tetragonal tipo BaNiSn₃ (grupo espacial $I4mm$), com parâmetros de rede $a = 4,245$ Å e $c = 10,42$ Å a 10 K. As análises de Rietveld indicaram boa concordância entre dados experimentais e calculados, com baixos fatores de refinamento. A comparação entre os difratogramas obtidos a 10 K (estado paramagnético) e a 1,25 K (estado ordenado) mostrou picos adicionais de origem magnética, revelando uma estrutura magnética descrita pelo vetor de propagação $\mathbf{k}_m = (0.176, 0.176, 0)$. O melhor ajuste das intensidades integradas foram obtidos considerando uma estrutura helicoidal simples, com momento magnético de $\mu = 1.24 \pm 0.02$ μ_B por íon Ce³⁺ a 1,25 K e eixo do hélice inclinado cerca de 35° em relação ao eixo cristalográfico c , próximo à diagonal do corpo

da célula.

A análise do pico magnético (1 1 2) mostrou que o ordenamento magnético teve início em torno de $T_N \approx 4$ K, valor ligeiramente superior ao observado na suscetibilidade AC ($\sim 1,9$ K), mas coerente com a anomalia de calor específico. A discrepância entre o momento magnético experimental ($1.24 \mu_B$) e o momento magnético esperado para Ce^{3+} ($2.51 \mu_B$) foi atribuída à combinação do efeito Kondo e da divisão do múltiplo $J = 5/2$ pelo campo CEF. Também, é destacado a presença da modulação estrutural poderia ainda causar um desdobramento adicional do duplete fundamental $|\pm 1/2\rangle$ do Ce^{3+} , resultando em uma anomalia de Schottky no calor específico a baixas temperaturas, consistente com o alargamento da transição observado experimentalmente.

Nas últimas décadas, a busca por materiais magnetocalóricos eficientes tem se intensificado em função do interesse crescente por tecnologias de refrigeração magnética (*Magnetic Refrigeration*, MR), as quais representam alternativas promissoras aos sistemas convencionais de compressão e expansão de gases, com vantagens ambientais e energéticas significativas. Tais sistemas, baseados no efeito magnetocalórico (*Magnetocaloric Effect*, MCE), exploram a variação de entropia associada à ordenação magnética dos momentos de *spin*, permitindo a conversão direta entre energia magnética e térmica. A identificação de compostos intermetálicos que apresentem grande variação de entropia magnética ($-\Delta S_m$), transições magnéticas reversíveis, baixa histerese e temperaturas de transição controláveis constitui, portanto, um tema central de investigação em física do estado sólido e ciência dos materiais. Nesse contexto, Guo et al. (2020) investigaram uma nova série de compostos intermetálicos baseados em terras-raras, do tipo $\text{RE}_2\text{Ni}_{1.5}\text{Ga}_{2.5}$ ($\text{RE} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ e Tm), que apresentam propriedades estruturais e magnetocalóricas de grande relevância em baixas temperaturas, [19].

Dentre as diversas classes de materiais estudadas, os compostos intermetálicos baseados em terras-raras (RE) têm atraído especial atenção devido à presença de momentos magnéticos localizados associados aos íons $4f$ e à diversidade estrutural resultante da combinação com metais de transição. Sistemas da forma RE-TM-X, em que TM representa um metal de transição e X um elemento p ou sp, exibem uma ampla gama de estruturas cristalinas (tipos Laves, AlB_2 , CeCu_2 , CaIn_2 , entre outras) e comportamentos magnéticos que variam do ferromagnetismo ao antiferromagnetismo, passando por regimes intermediários de vidro de *spin* ou ordem complexa induzida por anisotropia. Essa

versatilidade decorre da competição entre interações de troca RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida), anisotropia cristalina e efeitos de contração do lantanídeo, que modulam de maneira sistemática as propriedades magnéticas e eletrônicas desses compostos.

Os compostos $\text{RE}_2\text{Ni}_{1.5}\text{Ga}_{2.5}$ ($\text{RE} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ e Tm) foram sintetizados por fusão por arco em atmosfera inerte de argônio, seguidos de tratamento térmico a 800 °C por uma semana e resfriamento rápido em água, garantindo homogeneidade e estabilidade estrutural. As análises de difração de raios X (XRD), refinadas pelo método de Rietveld, confirmaram que todas as amostras cristalizam em uma estrutura hexagonal tipo CaIn_2 , pertencente ao grupo espacial $P6_3/mmc$, composta por camadas alternadas RE-RE e Ni-Ga ao longo do eixo cristalográfico c . Pequenas variações nos parâmetros de rede a , c e no volume da célula unitária confirmaram o comportamento esperado de contração lantânida, decorrente da substituição sistemática de terras-raras mais leves por mais pesadas.

As medições magnéticas realizadas entre 2 e 300 K, sob campos de até 7 T, revelaram transições magnéticas do tipo ferromagnética (FM) para paramagnética (PM) em baixas temperaturas, caracterizando transições de segunda ordem. As temperaturas de Curie (T_C) determinadas a partir das curvas de magnetização $M(T)$ foram de aproximadamente 16,1 K (Dy), 10,6 K (Ho), 4,1 K (Er) e inferiores a 2 K (Tm). Essa variação segue uma dependência linear com o fator de de Gennes ($DG = (g - 1)^2 J(J + 1)$), coerente com o modelo de interação de troca RKKY mediada por elétrons de condução. Os momentos magnéticos efetivos (μ_{eff}), obtidos a partir dos ajustes à lei de Curie-Weiss, foram de 10,51 μ_B (Dy^{3+}), 10,32 μ_B (Ho^{3+}), 9,43 μ_B (Er^{3+}) e 7,52 μ_B (Tm^{3+}), próximos aos valores teóricos esperados para íons trivalentes livres, confirmando a preservação do caráter localizado dos momentos $4f$. Os valores positivos de θ_P indicaram predominância de interações de natureza ferromagnética em todos os compostos.

As isotermas de magnetização $M(H)$ mostraram comportamento típico de sistemas ferromagnéticos abaixo de T_C e paramagnéticos acima dessa temperatura, sem exibir histerese magnética, característica desejável para aplicações magnetocalóricas devido à reversibilidade do processo. A análise dos diagramas de Arrott (M^2 vs H/M) confirmou a natureza de segunda ordem (SOPT) das transições magnéticas, segundo o critério de Banerjee. A partir das medidas de magnetização em função de temperatura e campo, foi calculada a variação de entropia magnética isotérmica ($-\Delta S_m$), utilizando a relação de Maxwell, obtendo-se valores máximos de 10,01 J/kg · K (Dy), 20,12 J/kg · K (Ho),

18,07 J/kg · K (Er) e 18,22 J/kg · K (Tm) para uma variação de campo de 0 a 7 T. Esses resultados estão entre os mais expressivos já observados em compostos intermetálicos baseados em terras-raras, demonstrando o potencial da série RE₂Ni_{1.5}Ga_{2.5} como plataforma de estudo para fenômenos magnetocalóricos.

Outro parâmetro avaliado foi a potência relativa de refrigeração (RCP), calculada pelo produto de $-\Delta S_m^{\max}$ e a largura à meia altura do pico (δT_{FWHM}). Os valores de RCP obtidos para $\Delta H = 7$ T foram de 418,6 J/kg (Dy), 644,1 J/kg (Ho), 447,1 J/kg (Er) e 330,7 J/kg (Tm). O composto Ho₂Ni_{1.5}Ga_{2.5} destacou-se por apresentar os maiores valores de $-\Delta S_m^{\max}$ e RCP, além de uma transição magnética reversível e ausência de histerese, sendo considerado o melhor candidato para aplicações em refrigeração magnética criogênica. A análise das curvas normalizadas de $-\Delta S_m(T)/\Delta S_m^{\max}$ em função da temperatura reduzida confirmou a universalidade das transições magnéticas e a consistência com o modelo de segunda ordem para Dy, Ho e Er, enquanto Tm apresentou desvios atribuídos à sua baixa temperatura crítica (< 2 K).

O estudo conduzido por Anand et al. (2021) investigou em profundidade as propriedades magnéticas e os efeitos de CEF no intermetálico CeCuGa₃, pertencente à classe de sistemas Kondo contendo íons de cério, conhecidos por exibirem uma rica fenomenologia decorrente da competição entre interações de troca RKKY e o efeito Kondo (*Crystal electric field and possible coupling with phonons in Kondo lattice CeCuGa₃*), [21]. A pesquisa foi realizada por meio de medições complementares de relaxação de *spin* de múons (μSR - *Muon Spin Rotation/Relaxation/Resonance*), difração de nêutrons e espalhamento inelástico de nêutrons (INS), que permitiram elucidar o comportamento eletrônico e magnético desse composto com estrutura tetragonal não centrosimétrica tipo BaNiSn₃ (grupo espacial $I4mm$).

Os resultados revelaram uma transição magnética de longo alcance em torno de 2,3-2,5 K, confirmada pelas medidas de susceptibilidade magnética, calor específico, μSR e difração de nêutrons. A análise dos padrões de difração indicou um vetor de propagação magnética incomensurável $\mathbf{k} = (0.148, 0.148, 0)$, associado a uma onda de densidade de *spin* longitudinal com momentos ordenados confinados no plano *ab* e orientados ao longo da direção (110). O momento magnético ordenado máximo obtido foi de 0,95 μ_B por átomo de cério, compatível com uma anisotropia planar do momento magnético. Esses resultados diferiram de estudos anteriores que sugeriam uma estrutura helicoidal, indi-

cando uma natureza magnética mais complexa e fortemente dependente da ordenação local entre os átomos de Cu e Ga.

As medidas de calor específico e de susceptibilidade magnética indicaram ainda uma contribuição substancial do efeito Kondo, com temperatura característica estimada entre 4 e 6 K, coerente com a presença de correlações eletrônicas fortes típicas de sistemas de férmions pesados. A análise termodinâmica revelou um desdobramento total dos níveis de campo cristalino de aproximadamente 20,7 meV, correspondente à separação entre os dupletos $4f$ do íon Ce^{3+} ($J = 5/2$). Entretanto, os espectros de INS mostraram duas excitações magnéticas distintas em 4,5 meV e 6,9 meV, cuja separação e intensidade não puderam ser explicadas apenas por um modelo puramente de campo cristalino.

Ao se adotar um modelo CEF-fônon acoplado (vibron), demonstrou-se que tais excitações emergem do acoplamento magnetoelástico entre os estados de campo cristalino e os modos de fônon ópticos, levando à divisão de um único nível em dois estados híbridos, fenômeno conhecido como formação de vibron. Esse comportamento já havia sido reportado em compostos análogos como CeCuAl_3 e CeAuAl_3 , e confirma a relevância do acoplamento CEF-fônon na determinação do estado fundamental de CeCuGa_3 . A análise combinada dos dados de INS com energias incidentes de 15 e 40 meV confirmou que o acoplamento magnetoelástico gera um desdobramento total de cerca de 28,16 meV, valor compatível com o comportamento magnético e termodinâmico observado.

O estudo também destacou a natureza anisotrópica das correlações ferromagnéticas observadas sob campo aplicado, interpretadas como consequência direta do acoplamento magnetoelástico. Essa interação anisotrópica entre elétrons $4f$ mediada por fônons reforçou a evidência de que o acoplamento CEF-fônon desempenha papel relevante na determinação do estado fundamental do CeCuGa_3 . Assim, o trabalho de Anand et al. (2021) contribuiu de forma significativa para o entendimento das interações de campo cristalino acopladas a fônons em sistemas de férmions pesados, demonstrando que o CeCuGa_3 constitui um exemplo paradigmático de rede Kondo não centrosimétrica, na qual coexistem e competem os efeitos RKKY, Kondo, anisotropia cristalina e acoplamento magnetoelástico, [21].

Com base no artigo *Swinging Symmetry, Multiple Structural Phase Transitions, and Versatile Physical Properties in RECuGa_3 ($\text{RE} = \text{La-Nd}, \text{Sm-Gd}$)* (Subbarao et al., 2023), os compostos intermetálicos RECuGa_3 foram obtidos e caracterizados de forma

sistemática, evidenciando notável diversidade estrutural e comportamentos físicos multifacetados. De acordo com os autores, os compostos foram sintetizados principalmente pelo método de fusão por arco elétrico em atmosfera de argônio, utilizando metais de terras-raras (La-Nd, Sm-Gd), Cu e Ga em proporção estequiométrica 1:1:3. O procedimento envolveu múltiplas fusões sucessivas para garantir homogeneidade e baixa perda de massa ($< 1\%$). Devido ao elevado ponto de vaporização do európio, o composto EuCuGa_3 foi obtido por aquecimento indutivo de alta frequência, com vedação em ampola de tântalo e resfriamento rápido. Em ambos os métodos, o gálio atuou como fluxo autônomo, permitindo a formação de cristais irregulares de alta pureza, estáveis ao ar e adequados para difração de raios X em monocristal e para estudos magnéticos e elétricos [10].

As análises cristalográficas, realizadas por difração de raios X em monocristal, difração de pó, difração de nêutrons e radiação síncrotron, revelaram que todos os compostos da série RECuGa_3 cristalizam, à temperatura ambiente, no sistema tetragonal com grupo espacial não centrosimétrico $I4mm$, correspondente ao tipo estrutural BaNiSn_3 . A estrutura é composta por uma rede tridimensional de prismas hexagonais $[\text{RE}_4\text{Cu}_4\text{Ga}_{12}]$ interconectados através de átomos de Cu e Ga no plano ab . Em análises comparativas, os autores discutiram a estreita relação entre as estruturas BaAl_4 (centrosimétrica), CeAl_2Ga_2 (centrosimétrica e ternária desordenada) e BaNiSn_3 (ordenada e não centrosimétrica), mostrando que a ordenação dos sítios de Cu e Ga é crucial para a quebra da centrosimetria. As distâncias interatômicas RE-Cu e RE-Ga variaram dentro do esperado pelo raio covalente das terras-raras, exibindo a típica contração lantanídica, exceto para EuCuGa_3 , cujo aumento de volume da célula unitária indicou a natureza divalente de Eu^{2+} . Essa característica foi confirmada experimentalmente por espectroscopia de absorção de raios X na borda LIII (XANES), que mostrou pico característico em 6973 eV correspondente ao estado $4f^7$ (Eu^{2+}).

Medidas de difração dependentes da temperatura, entre 100 e 400 K, revelaram estabilidade estrutural para a maioria dos compostos, exceto PrCuGa_3 , que apresentou uma transição estrutural a 400 K para o tipo $\text{Rb}_5\text{Hg}_{19}$ (grupo espacial $I4/m$), e posteriormente, a 800 K, para o tipo cúbico $Pm\bar{3}m$ (estrutura Cu_3Au). Essas transformações múltiplas, inéditas na família RECuGa_3 .

Sistema RNiIn_4 ($\text{R} = \text{La, Ce, Pr, Nd}$)

Os autores obtiveram o composto CeNiIn_4 na forma de monocristais de alta qualidade por meio do método de fluxo de índio (*In-flux method*), utilizando a estequiometria 1:1:20 dos elementos Ce, Ni e In. A estrutura cristalina foi confirmada por difração de raios X do tipo Laue, que revelou que o composto cristalizou no sistema ortorrômbico, pertencente ao grupo espacial $Cmcm$, com estrutura do tipo YNiAl_4 . Os parâmetros de rede determinados foram $a = 4.460 \text{ \AA}$, $b = 18.788 \text{ \AA}$ e $c = 7.720 \text{ \AA}$, indicando que o eixo b se apresentou significativamente alongado em relação aos demais, 1.1. Essa característica estrutural sugeriu a possibilidade de uma eletrônica quase bidimensional ao longo do eixo b ; contudo, como mostraram as medidas de transporte, o comportamento eletrônico foi predominantemente tridimensional [22].

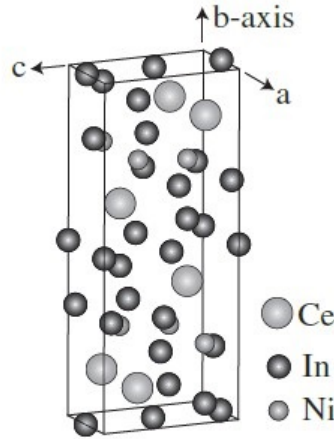


Figura 1.1: Estrutura cristalina de CeNiIn_4 . Os detalhes podem ser encontrados na referência [22].

Os autores realizaram medidas de resistividade elétrica $\rho(T)$ nas três direções cristalográficas principais (a , b e c) pelo método de quatro pontas. Os resultados mostraram que a resistividade diminuiu quase linearmente com a redução da temperatura, comportamento típico de metais convencionais, sem a presença de máximos ou mínimos característicos do efeito Kondo. Abaixo de $T_{N1} = 1.4 \text{ K}$, foi observada uma queda acentuada em $\rho(T)$ que é associada à formação de uma ordem antiferromagnética. Apesar do alongamento estrutural no eixo b , não se observou anisotropia elétrica significativa,

indicando que o transporte eletrônico em CeNiIn₄ foi tridimensional e que a hibridização 4*f*-condução se mostrou relativamente fraca. A ausência de um máximo em $\rho(T)$ e o caráter linear da curva confirmaram a inexistência de espalhamento Kondo relevante no composto.

As medidas de calor específico (C/T vs. T) revelaram duas transições magnéticas distintas: uma em $T_{N1} = 1.4$ K e outra em $T_{N2} = 0.75$ K. A primeira foi atribuída à ordem antiferromagnética do sistema, enquanto a segunda foi associada a uma reorganização da estrutura magnética já ordenada. A análise da contribuição eletrônica e de fônons/magnons foi realizada por meio do ajuste da relação $C = \gamma T + \beta T^3$, resultando em um coeficiente eletrônico $\gamma = 80$ mJ·K⁻²·mol⁻¹. Esse valor se apresentou moderado e indicou que o CeNiIn₄ não apresentou o comportamento típico de sistemas de férmions pesados, que exibiram valores de γ superiores a 200 mJ·K⁻²·mol⁻¹. A entropia magnética recuperada até a temperatura de Néel correspondeu a aproximadamente $0.7R \ln 2$, sendo compatível com um estado fundamental duplo (*doublet*) proveniente do desdobramento de campo cristalino (CEF) do íon Ce³⁺. Esses resultados confirmaram que os elétrons 4*f* permaneceram localizados e que o composto se comportou como um sistema 4*f* localizado convencional.

As medidas de susceptibilidade magnética $\chi(T)$ no intervalo de 1.9 a 300 K mostraram um comportamento fortemente anisotrópico. Em temperaturas acima de 200 K, $\chi(T)$ seguiu a lei de Curie-Weiss, com momentos efetivos próximos ao valor esperado para o íon Ce³⁺ (2.54 μ_B): $\mu_{\text{eff}} = 2.63$ μ_B para $H \parallel a$, 2.78 μ_B para $H \parallel b$ e 2.49 μ_B para $H \parallel c$. As temperaturas de Curie (Θ_P) obtidas foram +20.8 K, -46.5 K e -146 K, respectivamente, evidenciando a forte dependência direcional do acoplamento magnético. Esses resultados demonstraram que os momentos magnéticos permaneceram essencialmente localizados e que a interação de troca entre os momentos 4*f* foi anisotrópica. As medidas de magnetização sob campo aplicado (M vs. H) e de magnetização em baixas temperaturas (0.1 K) revelaram transições metamagnéticas com campos críticos (H_{c2}) de 3.6 T ($H \parallel a$), 4.3 T ($H \parallel b$) e 6.6 T ($H \parallel c$). A análise conjunta de $\chi(T)$, $M(H)$ e $C(T)$ indicou que o eixo a foi o eixo fácil de magnetização, caracterizando a direção de alinhamento preferencial dos momentos antiferromagnéticos.

A anisotropia observada na susceptibilidade e magnetização foi interpretada com base no modelo de campo cristalino (CEF) para o íon Ce³⁺ ($J = 5/2$) em simetria

ortorrômbica. O ajuste dos parâmetros de CEF permitiu determinar dois níveis excitados duplamente degenerados, separados do estado fundamental por 38 K e 355 K. Essa separação energética confirmou a existência de um duplete fundamental bem isolado, responsável pelo comportamento magnético de baixa temperatura. A boa concordância entre os dados experimentais e os cálculos de CEF reforçou a validade do modelo de momentos localizados para o CeNiIn₄.

Nos compostos de cério, as propriedades magnéticas resultaram da competição entre o efeito Kondo, que tendeu a suprimir o momento magnético, e a interação RKKY, que promoveu a ordenação magnética. No caso do CeNiIn₄, a presença de ordem antiferromagnética a baixas temperaturas e a ausência de anomalias típicas de espalhamento Kondo indicaram que a interação RKKY dominou. O comportamento linear de $\rho(T)$, o valor moderado de γ e a persistência do momento efetivo Ce³⁺ mostraram que o efeito Kondo foi fraco ou ausente, caracterizando o composto como um sistema 4*f* localizado não pesado.

A partir das medidas de calor específico sob campo magnético e de magnetização em diferentes direções cristalográficas, os autores construíram o diagrama de fases magnético H - T . Nesse diagrama, foram observadas as regiões correspondentes aos estados antiferromagnéticos e paramagnéticos, bem como as transições metamagnéticas associadas aos campos críticos H_{c1} e H_{c2} . O colapso da ordem magnética ocorreu em campos relativamente baixos (3.6 - 6.6 T), variando com a direção do campo aplicado. Esse comportamento reforçou a forte anisotropia magnética do composto e confirmou a predominância do eixo a como eixo fácil de magnetização.

Os compostos intermetálicos baseados em cério despertaram grande interesse científico devido à diversidade de comportamentos eletrônicos associados à presença de elétrons 4*f* parcialmente localizados. Entre essas fases, o composto CeNiAl₄ destacou-se como um sistema metálico que exibiu valência intermediária (IV), comportamento que refletiu uma competição entre a hibridização dos estados 4*f* do Ce e os elétrons de condução. Tal característica teve implicações diretas nas propriedades termoeletricas, magnéticas e estruturais desses materiais. Dentro dessa perspectiva, [23] realizaram um estudo abrangente sobre as propriedades estruturais e termoeletricas de compostos relacionados a CeNiAl₄ e CeNiIn₄, publicado no *Journal of Alloys and Compounds*.

A síntese dos compostos foi conduzida por fusão em arco sob atmosfera de argônio

purificado e seguida de recozimentos prolongados entre 700 °C e 950 °C, com o objetivo de garantir homogeneidade e redução de impurezas. Diversas soluções sólidas substitucionais foram preparadas, como $\text{CeNi}_{1.25-x}\text{Co}_x\text{Al}_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$), $\text{CeNiAl}_{4-x}\text{In}_x$ ($0 \leq x \leq 0.5$), $\text{CeNiIn}_{4-x}\text{Ga}_x$ ($0 \leq x \leq 3$) e $\text{CeCo}_{0.9}\text{Pd}_{0.1}\text{Al}_4$. As amostras obtidas apresentaram coloração metálica prateada e, em alguns casos, formação de cristais do tipo agulha, adequados para análise por difração de raios X de monocristal. A substituição parcial dos elementos constituintes permitiu investigar o efeito da variação química e estrutural sobre as propriedades eletrônicas e termoeletricas desses compostos.

A caracterização estrutural revelou que todos os sistemas analisados mantiveram a estrutura ortorrômbica do tipo YNiAl_4 (grupo espacial Cmcm), sendo observada uma expansão quase linear dos parâmetros de rede com o aumento do raio atômico do elemento substituinte. Essa variação indicou substituição randômica dos átomos sem alteração significativa da simetria cristalina. Durante o refinamento estrutural de CeNiAl_4 , foram observados picos residuais de densidade eletrônica, inicialmente atribuídos à possível presença de impurezas leves (C, N ou O). Contudo, análises microestruturais e cálculos de otimização geométrica baseados em Teoria do Funcional da Densidade (*DFT - Density Functional Theory*), utilizando o código (*VASP - Vienna Ab-initio Simulation Package*)¹, mostraram que tais anomalias estavam mais provavelmente associadas a falhas de empilhamento (*stacking faults*) originadas durante o rápido crescimento cristalino. Essa hipótese foi confirmada por refinamentos realizados com o programa *JANA98*, que indicaram a ocorrência dessas falhas a cada aproximadamente 37 células unitárias ao longo da direção de crescimento principal.

Do ponto de vista físico, as medidas do coeficiente *Seebeck* (S), realizadas entre 77 K e 300 K, evidenciaram que os compostos apresentaram comportamento essencialmente metálico, com valores de S positivos e de magnitude moderada, típicos de sistemas de valência intermediária. O composto CeNiAl_4 mostrou valores de *Seebeck* em bom acordo com os resultados reportados anteriormente na literatura, atingindo máximos de aproximadamente 50-70 $\mu\text{V/K}$. Entre as amostras estudadas, o composto $\text{CeNi}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Al}_4$ apresentou o maior valor de S e um deslocamento da temperatura

¹O *Vienna Ab-initio Simulation Package* (VASP) é um programa de simulação computacional amplamente empregado em pesquisas de Física e Química do Estado Sólido. Baseado na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), o VASP permite calcular propriedades fundamentais de materiais, tais como a estrutura eletrônica (bandas de energia, densidade de estados e orbitais híbridos), a geometria atômica de equilíbrio por meio da otimização estrutural, as energias de ligação e a estabilidade termodinâmica, bem como propriedades magnéticas, dielétricas e vibracionais.

de máximo termoelétrico, indicando uma modificação significativa na hibridização $4f$ -condução, possivelmente relacionada a efeitos de valência intermediária ou mesmo a uma forma fraca de comportamento Kondo. Em contrapartida, as substituições de alumínio por índio ou gálio nas séries $\text{CeNiAl}_{4-x}\text{In}_x$ e $\text{CeNiIn}_{4-x}\text{Ga}_x$ não resultaram em melhoria no desempenho termoelétrico, mantendo o caráter metálico e uma dependência aproximadamente linear de S com a temperatura.

Apesar da presença de falhas de empilhamento em alguns monocristais, estas não exerceram influência significativa sobre as propriedades macroscópicas medidas. Verificou-se que as alterações na coordenação local do cério afetaram diretamente o grau de hibridização dos estados $4f$, modificando o regime de valência intermediária e, consequentemente, as propriedades eletrônicas e termoelétricas. Essa correlação reforçou a importância do estudo sistemático de substituições químicas em compostos intermetálicos contendo cério, uma vez que pequenas variações estruturais podem induzir grandes mudanças no comportamento eletrônico.

1.2 Objetivo geral

O objetivo desta tese é investigar as propriedades estruturais e magnéticas das séries de compostos intermetálicos RCuGa_3 ($\text{R}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ e Gd) e RNiIn_4 ($\text{R}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$ e Nd), por meio de técnicas como difração de raios X, medidas de magnetização em função do campo aplicado, susceptibilidade magnética em função da temperatura e calor específico.

1.2.1 Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Sintetizar monocristais da série RCuGa_3 ($\text{R} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ e Gd) por meio do método de fluxo metálico, visando obter amostras de alta qualidade estrutural.
- Sintetizar, de forma inédita, a série de compostos RNiIn_4 ($\text{R} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$ e Nd) utilizando o método de fluxo metálico, estabelecendo as condições ideais de crescimento cristalino.

- Realizar a caracterização estrutural das séries RCuGa_3 e RNiIn_4 por meio de técnicas de difração de raios X, com o intuito de determinar suas estruturas cristalinas e possíveis distorções.
- Investigar as propriedades magnéticas e térmicas (calor específico) dos compostos RCuGa_3 e RNiIn_4 , a fim de compreender os tipos de ordenamento magnético e as interações presentes.
- Explorar os efeitos do campo cristalino elétrico (CEF) sobre as propriedades magnéticas das séries RCuGa_3 e RNiIn_4 , buscando interpretar os níveis de energia e as anisotropias observadas.

Capítulo 2

Revisão da literatura

O magnetismo é um fenômeno natural que tem despertado a curiosidade da humanidade desde a antiguidade. Suas primeiras observações estão envoltas em narrativas mitológicas e registros históricos, como a descoberta da magnetita (também conhecida como pedra-ímã) e sua utilização na confecção de bússolas pela civilização chinesa. Há também relatos antigos sobre a capacidade de certos metais adquirirem propriedades magnéticas após serem submetidos a tratamentos térmicos, fenômeno hoje compreendido em termos de estrutura cristalina e organização microscópica dos momentos magnéticos dos átomos. No contexto dos materiais sólidos, uma das manifestações mais impressionantes do magnetismo é a magnetização espontânea presente em materiais ferromagnéticos como o ferro e a magnetita (Fe_3O_4), os quais são capazes de manter um alinhamento ordenado de seus momentos magnéticos mesmo na ausência de um campo externo.

Essa magnetização espontânea está intimamente associada ao fenômeno da histerese magnética, conceito introduzido por James Alfred Ewing, em 1881, ao observar que certos materiais retinham parte de sua magnetização mesmo após a remoção do campo magnético externo [64]. A histerese pode ser definida como o atraso na resposta da magnetização (M) em relação à variação do campo magnético aplicado (H). Esse comportamento não linear e irreversível é uma das principais características dos materiais ferromagnéticos. A interpretação moderna da histerese envolve o conceito de domínios magnéticos, onde regiões no interior do material os momentos magnéticos dos átomos estão alinhados em uma mesma direção.

Durante a aplicação de um campo magnético, ocorre o crescimento preferencial de domínios alinhados com o campo, enquanto domínios em direções opostas tendem a

diminuir. No entanto, o movimento das paredes dos domínios e a reorientação dos momentos magnéticos dentro deles não são completamente reversíveis. Assim, quando o campo magnético é removido ou reduzido a zero, os domínios não retornam à sua configuração original, resultando em uma magnetização remanescente no material. Essa "memória magnética" é o que define a histerese e explica porque alguns materiais permanecem magnetizados após cessada a excitação externa [66].

A resposta magnética de um material ferromagnético ao campo aplicado pode ser visualizada por meio do ciclo de histerese, que ilustra a variação da magnetização em função do campo magnético externo. Diferentemente do campo magnético induzido B , o vetor H - também chamado de intensidade do campo magnético - é a grandeza utilizada para traçar esse ciclo. O comportamento registrado no ciclo de histerese evidencia que a magnetização não cresce indefinidamente com o aumento de H , mas tende a saturar, atingindo um valor máximo (M_s). Ao reduzir o campo de volta a zero, observa-se uma magnetização remanescente (M_r), e para desmagnetizar completamente o material, é necessário aplicar um campo de sentido oposto, chamado de campo coercivo (H_c) [65].

A Figura 2.1 apresenta um exemplo típico do ciclo de histerese para um material ferromagnético. Este gráfico é de fundamental importância para o estudo das propriedades magnéticas, pois reúne informações tanto intrínsecas quanto extrínsecas do material. A magnetização espontânea, por exemplo, é uma propriedade intrínseca, relacionada à estrutura eletrônica e ao acoplamento de troca entre os momentos magnéticos. Já a magnetização remanescente e a coercividade são propriedades extrínsecas, sensíveis a fatores como forma da amostra, imperfeições estruturais, rugosidade da superfície, histórico térmico e velocidade com que o campo magnético é aplicado durante o experimento.

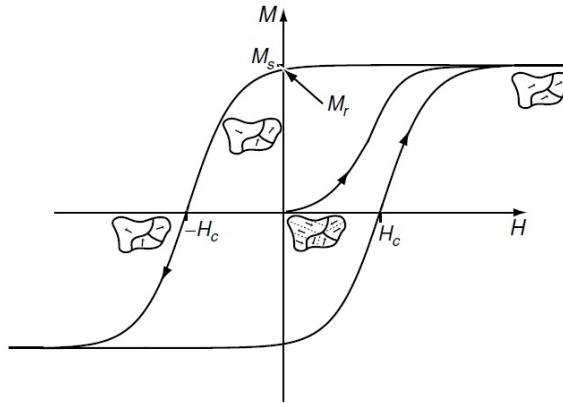


Figura 2.1: Ciclo de histerese de um material ferromagnético [64].

Os materiais magnéticos duros (ou de alta coercividade) caracterizam-se por exibirem ciclos de histerese largos e com formato aproximadamente retangular. Esse comportamento indica que, uma vez que o material seja magnetizado até a saturação, isto é, quando um campo magnético externo H de magnitude igual ou superior à magnetização de saturação (M_s) é aplicado, ele permanece fortemente magnetizado mesmo após a remoção do campo. Essa capacidade de reter a magnetização remanescente (M_r) é o que torna esses materiais ideais para aplicações em ímãs permanentes, como motores elétricos, alto-falantes, dispositivos de armazenamento magnético e sensores. Materiais como ferritas duras e ligas de terras raras (por exemplo, NdFeB) são exemplos típicos de compostos com esse tipo de comportamento [64].

Em contrapartida, os materiais magnéticos macios (ou de baixa coercividade) apresentam ciclos de histerese estreitos e com baixa área interna. Nesses casos, a magnetização induzida desaparece rapidamente assim que o campo externo é removido, o que significa que esses materiais não retêm a magnetização espontânea por muito tempo. Isso os torna úteis como ímãs temporários, empregados principalmente em núcleos de transformadores, indutores, eletroímãs e dispositivos de comutação magnética, onde a eficiência na reversão da magnetização com perdas mínimas de energia é essencial. Exemplo clássico são os materiais como o ferro silício e certas ligas de permalloy, que possuem baixa coercividade e alta permeabilidade magnética [71].

O comportamento registrado nos ciclos de histerese revela propriedades fundamentais da ordem magnética no material. O campo aplicado não cria, mas revela e reorganiza a ordem ferromagnética espontânea que já existe na escala microscópica dos domínios

magnéticos. Esses domínios consistem em regiões em que os momentos magnéticos dos átomos estão alinhados na mesma direção, mas que, na ausência de um campo externo, podem estar orientados aleatoriamente entre si, resultando em uma magnetização líquida nula. À medida que o campo é aplicado, os domínios favoráveis ao campo crescem às custas dos desfavoráveis, levando ao aumento da magnetização total do material.

Esses processos estão representados de maneira esquemática no ciclo de histerese ilustrado na Figura 2.1, o qual destaca quatro estados importantes na evolução da magnetização:

- Estado não magnetizado, situado na origem do gráfico ($H = 0$, $M = 0$), representando a configuração inicial com domínios distribuídos de forma aleatória;
- Estado de saturação magnética, quando a magnetização atinge o valor máximo ($M = M_s$), com todos os domínios alinhados à direção do campo aplicado;
- Estado remanescente, onde mesmo após a remoção do campo ($H = 0$), o material retém uma magnetização finita ($M = M_r$);
- Estado coercitivo, que ocorre quando um campo de sentido oposto ($H = H_c$) é aplicado para anular a magnetização ($M = 0$), invertendo a orientação dos domínios dominantes.

Essas grandezas, M_r e H_c , denominadas magnetização remanescente e campo coercitivo, respectivamente, são parâmetros críticos para a caracterização dos materiais magnéticos, pois influenciam diretamente sua aplicação tecnológica [65].

2.1 Temperatura de Curie

A temperatura de Curie (T_C) para materiais ferromagnéticos ou ferrimagnéticos, e a temperatura de Néel (T_N) para materiais antiferromagnéticos, são as temperaturas nas quais os *spins* desses materiais deixam de ser desordenados em campo zero. Nesses pontos, ocorre uma transição de fase de segunda ordem, passando de um estado desordenado termicamente em altas temperaturas para um estado ordenado magneticamente em baixas temperaturas [67].

O ordenamento magnético é uma transição de fase termodinâmica contínua, caracterizada por uma anomalia em forma de λ no calor específico, associada ao desordenamento dos momentos de dipolo atômico. Acima de T_C , a magnetização espontânea $M_s(T)$ é zero; abaixo de T_C , $M_s(T)$ é reversível. Na Figura 2.2, podemos observar este comportamento ilustrado para o níquel.

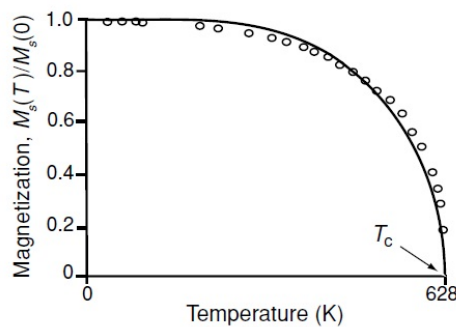


Figura 2.2: Dependência da temperatura da magnetização espontânea do níquel [64].

As temperaturas de Curie dos três metais ferromagnéticos, ferro, cobalto e níquel, são 1044 K, 1388 K e 628 K, respectivamente. Nenhum material conhecido possui uma temperatura de Curie superior à do cobalto. A magnetita, por sua vez, tem uma temperatura de Curie de 856 K.

2.2 Anisotropia

A direção preferencial da magnetização em um domínio ferromagnético microscópico é, em geral, restringida a um ou mais eixos cristalográficos denominados “eixos fáceis” de magnetização. Essa preferência direcional está associada à anisotropia magnética do material, que emerge das interações entre os momentos magnéticos dos elétrons e o potencial cristalino local [64, 71].

Do ponto de vista fundamental, como o magnetismo resulta do movimento dos elétrons - particularmente das correntes associadas ao momento angular orbital e ao *spin* - a simetria de reversão temporal impõe que um estado com uma determinada distribuição espacial de magnetização $M(r)$ possua a mesma energia que o estado correspondente com magnetização oposta $-M(r)$, desde que mantida a orientação relativa ao mesmo eixo cristalográfico [29].

Essa tendência é descrita energeticamente por meio da energia de anisotropia magnética E_a , cuja forma mais simples e representativa - válida, por exemplo, para cristais cúbicos ou uniaxiais - é dada por:

$$E_a = K_u \sin^2(\theta) \quad (2.1)$$

onde: K_u é a constante de anisotropia uniaxial, expressa em Jm^{-3} , θ é o ângulo entre o vetor magnetização M e o eixo fácil de magnetização.

Os valores de K_u podem variar amplamente, desde menos de 1 kJm^{-3} em materiais magneticamente macios, até mais de 10 MJm^{-3} em ímãs permanentes de alto desempenho, como os compostos de NdFeB ou SmCo [30, 64].

A anisotropia magnética é um fator determinante na estabilidade térmica da magnetização e atua como uma barreira energética contra a rotação espontânea dos domínios magnéticos. Consequentemente, ela estabelece um limite superior para a coercividade do material, sendo, portanto, um parâmetro fundamental no projeto e na otimização de ímãs permanentes e dispositivos de armazenamento magnético [30, 31].

Anisotropia Magnetocristalina (ou Cristalina)

A anisotropia magnetocristalina tem origem no acoplamento spin-órbita dos elétrons, o qual interage diretamente com a estrutura cristalina do material. A simetria da rede cristalina impõe direções privilegiadas para a orientação do vetor magnetização, denominadas *eixos de fácil magnetização*. A energia de anisotropia depende, portanto, da orientação da magnetização em relação aos eixos cristalográficos.

Em materiais com estrutura cúbica, a forma funcional da energia de anisotropia reflete a simetria do cristal. Exemplos clássicos incluem:

- **Ferro (Fe):** apresenta direções de fácil magnetização ao longo dos eixos cristalográficos $\langle 100 \rangle$, correspondentes às arestas do cubo, enquanto as direções $\langle 111 \rangle$ (diagonais do corpo) são energeticamente desfavoráveis.
- **Níquel (Ni):** exibe comportamento oposto, com direções de fácil magnetização ao longo das diagonais do corpo $\langle 111 \rangle$ e direções de difícil magnetização ao longo dos eixos $\langle 100 \rangle$.

Anisotropia de Forma

A anisotropia de forma decorre exclusivamente da geometria do corpo magnético e está associada ao campo desmagnetizante interno. Diferentemente da anisotropia magnetocristalina, não constitui uma propriedade intrínseca do material, mas depende do formato da amostra.

Em partículas ou amostras alongadas, a magnetização tende a alinhar-se ao longo do maior comprimento do objeto, pois essa orientação minimiza os polos magnéticos superficiais e, conseqüentemente, a energia magnetostática associada ao campo desmagnetizante. Um exemplo clássico é o de uma agulha magnética ou de nanopartículas com geometria alongada, que se magnetizam preferencialmente ao longo de seu eixo longitudinal.

Anisotropia Magnetoelástica (ou de Tensão)

A anisotropia magnetoelástica resulta do acoplamento entre a magnetização e deformações mecânicas do material, mediado pelo efeito de magnetostricção, que corresponde à variação dimensional induzida pela magnetização. A aplicação de uma tensão mecânica externa pode criar ou modificar eixos de fácil magnetização.

A energia associada a essa anisotropia é proporcional ao produto da tensão aplicada pela constante de magnetostricção λ . Por exemplo, ao aplicar uma tração em um material com $\lambda > 0$, que se alonga na direção da magnetização, a direção da tensão torna-se energeticamente favorável para o alinhamento magnético. Esse princípio é amplamente explorado em sensores de tensão e dispositivos magnetoelásticos.

Anisotropia de Troca Induzida (ou de Interface)

A anisotropia de troca induzida manifesta-se em interfaces entre materiais magnéticos e não magnéticos, ou entre camadas magnéticas com propriedades distintas. Sua origem está na quebra de simetria estrutural na interface, que modifica o acoplamento de troca e a contribuição do acoplamento *spin*-órbita.

Esse tipo de anisotropia é particularmente relevante em filmes finos, multicamadas e heteroestruturas magnéticas. Dependendo do sistema, pode favorecer uma magnetização no plano do filme (*anisotropia no plano*) ou perpendicular a ele (*anisotropia*

magnética perpendicular, PMA). Tal efeito é fundamental para aplicações tecnológicas, como memórias MRAM (*Magnetoresistive Random Access Memory*) e gravação magnética perpendicular em discos rígidos.

Anisotropia Induzida por Campo Magnético (ou Térmica)

A anisotropia induzida por campo magnético pode ser introduzida durante o processamento do material, por exemplo, ao resfriá-lo na presença de um campo magnético externo (tratamento térmico-magnético) ou ao submetê-lo a campos intensos durante a deposição de filmes finos.

Quando o material atravessa uma transição de ordenamento magnético, como o resfriamento através da temperatura de Curie, o campo aplicado promove o alinhamento preferencial dos momentos magnéticos ou de pares atômicos, “congelando” uma direção privilegiada de magnetização no estado final.

Anisotropia de Superfície

Em nanoestruturas, como nanopartículas e filmes ultrafinos, a anisotropia de superfície torna-se particularmente relevante devido à elevada razão superfície/volume. Os átomos localizados na superfície apresentam menor coordenação e um ambiente de simetria distinto em relação aos átomos do volume, o que altera significativamente a contribuição do acoplamento *spin*-órbita.

Essa anisotropia pode dominar o comportamento magnético do sistema em escalas nanométricas e é frequentemente tratada como um caso específico de anisotropia de interface, na qual um dos meios adjacentes corresponde ao vácuo ou a uma camada de óxido.

2.3 Suscetibilidade

Em temperaturas superiores à temperatura de Curie (T_C), a ordem ferromagnética colapsa e o material passa a apresentar um comportamento paramagnético. Nessa fase, os momentos magnéticos atômicos, geralmente da ordem de alguns magnetons de Bohr, tornam-se sujeitos a flutuações térmicas aleatórias, resultando em uma magnetização

média nula na ausência de campo externo ($M_s = 0$) [29, 64]. No entanto, a aplicação de um campo magnético externo H pode induzir um leve alinhamento estatístico desses momentos, gerando uma magnetização induzida $M_s = 0$ que, para campos não muito intensos e suficientemente afastados de T_C , apresenta uma resposta linear:

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

Essa razão define a suscetibilidade magnética χ , um parâmetro fundamental para a descrição do comportamento de materiais paramagnéticos. Em muitos casos, acima de T_C , a suscetibilidade segue a lei de Curie-Weiss, expressa por:

$$\chi = \frac{C}{(T - T_C)}, \quad (2.3)$$

onde C é a constante de Curie, tipicamente da ordem de 1K, e representa a intensidade da resposta paramagnética em função da temperatura [71].

Materiais que não apresentam ordenamento magnético intrínseco podem exibir comportamento paramagnético ou diamagnético. Em materiais paramagnéticos isotrópicos, a magnetização induzida M é paralela ao campo aplicado H . Por outro lado, em materiais diamagnéticos, a magnetização é antiparalela a H , originando uma resposta de oposição ao campo aplicado [64].

Uma classe especial de diamagnetismo ocorre nos supercondutores. Abaixo da temperatura crítica de transição T_{SC} , esses materiais exibem expulsão total do campo magnético interno (efeito Meissner), apresentando ciclos de histerese diamagnéticos e uma suscetibilidade próxima ao valor limite de $\chi = -1$, indicando completa oposição ao campo externo [32].

A suscetibilidade de muitos materiais paramagnéticos segue a lei de Curie simples:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (2.4)$$

Entretanto, em certos materiais paramagnéticos metálicos, bem como na maioria dos materiais diamagnéticos, o valor de χ é praticamente independente da temperatura, uma consequência do mecanismo microscópico de resposta magnética que, nesses casos, não envolve ordenamento coletivo, mas sim a polarização instantânea de pares de elétrons

ou estados de condução [33].

2.4 Diamagnetismo

Os materiais diamagnéticos são caracterizados pela ausência de magnetização espontânea na ausência de campo externo, pela suscetibilidade magnética negativa, independente da temperatura, e pela inexistência de momento magnético resultante por átomo, conforme ilustrado na Figura 2.3, [43].

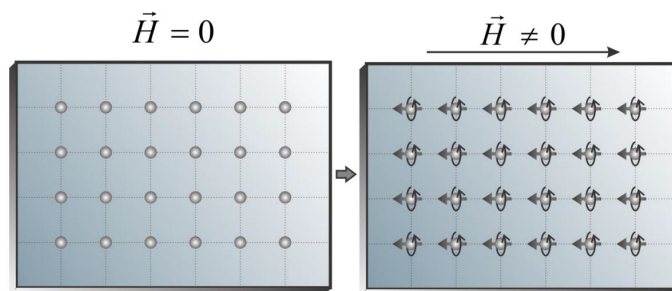


Figura 2.3: Representação esquemática do ordenamento diamagnético com base no modelo vetorial para o átomo. Fonte: adaptado de [69].

A origem do comportamento diamagnético pode ser compreendida a partir do modelo clássico proposto por Paul Langevin. Segundo esse modelo, quando um campo magnético externo é aplicado a um material diamagnético, ocorre uma modificação na trajetória dos elétrons orbitais. O campo atua como uma força perturbadora que altera o movimento orbital dos elétrons em torno do núcleo, induzindo correntes circulares que geram um momento magnético oposto à direção do campo aplicado.

Esse fenômeno é uma manifestação direta da Lei de Lenz, a qual estabelece que “a corrente induzida sempre atua no sentido de se opor à variação do fluxo magnético que a originou”¹. Assim, o momento magnético induzido nos átomos é orientado de forma a contrariar o campo magnético externo, caracterizando a resposta diamagnética.

Como resultado, a magnetização total do material é reduzida, gerando uma suscetibilidade magnética $\chi < 0$. Por não depender do alinhamento de *spins* ou momentos magnéticos permanentes, essa resposta é linear e tipicamente fraca, sendo praticamente invariável com a temperatura [29, 64].

¹A Lei de Lenz, formalizada em 1834 por Heinrich Lenz, é uma consequência da Lei de Faraday da indução eletromagnética. Ela garante a conservação da energia, pois a corrente induzida age de forma a resistir à variação de fluxo que a provoca.

2.5 Paramagnetismo

Os materiais paramagnéticos caracterizam-se por sua resposta magnética positiva a campos externos, manifestando uma susceptibilidade magnética ($\chi > 0$) que obedece à clássica Lei de Curie. Esta relação fundamental expressa a dependência inversa da susceptibilidade com a temperatura:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (2.5)$$

sendo C a constante característica do material e T a temperatura absoluta. Este fenômeno tem origem nos momentos magnéticos intrínsecos associados a elétrons desemparelhados nas camadas eletrônicas dos átomos constituintes.

Em condições de campo magnético nulo, a orientação aleatória dos momentos magnéticos, decorrente da agitação térmica, resulta em magnetização líquida nula. A aplicação de um campo externo H promove um alinhamento preferencial desses momentos, como demonstra a Figura 2.4, embora a completa ordenação seja impedida pela energia térmica.

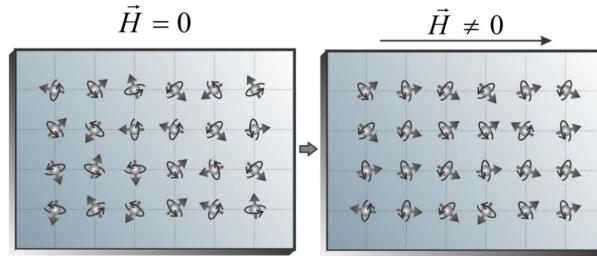


Figura 2.4: Diagrama esquemático do alinhamento parcial de momentos magnéticos sob influência de campo externo aplicado.

A descrição clássica deste fenômeno recorre à função de Langevin. Para um sistema com n átomos por unidade de volume, cada um portando um momento magnético μ , a energia potencial no campo H assume a forma:

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

A distribuição angular dos momentos é governada pela estatística de Boltzmann:

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

com a constante K determinada pela condição de normalização:

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

Introduzindo o parâmetro adimensional $a = \mu H/k_B T$, obtém-se a expressão para a magnetização:

$$M = n\mu \left[\coth a - \frac{1}{a} \right] = M_0 L(a) \quad (2.9)$$

onde $L(a)$ denota a função de Langevin, cuja variação característica é apresentada na Figura 2.5.

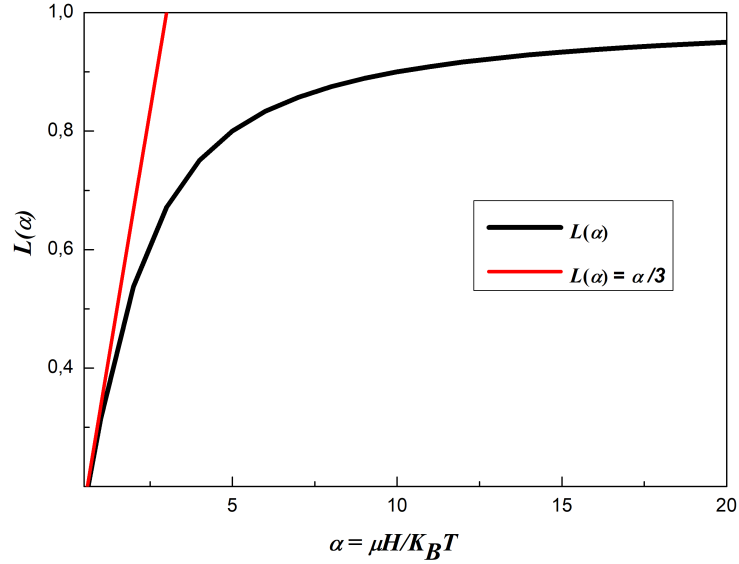


Figura 2.5: Variação da função de Langevin em função do parâmetro adimensional a .

No regime de campos fracos ou temperaturas elevadas ($a \ll 1$), a magnetização aproxima-se por:

$$M \approx \frac{n\mu^2 H}{3k_B T} \quad (2.10)$$

levando à expressão para a susceptibilidade magnética:

$$\chi = \frac{n\mu^2}{3k_B T} = \frac{C}{T} \rightarrow C = \frac{n\mu^2}{3k_B} \quad (2.11)$$

A descrição quântica, mais rigorosa, incorpora a função de Brillouin:

$$B(J, a') = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}a'\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{a'}{2J}\right) \quad (2.12)$$

com $a' = g_J J \mu_B H / k_B T$. Para sistemas de *spin* 1/2, esta função simplifica-se para:

$$B\left(\frac{1}{2}, a'\right) = \tanh(a') \quad (2.13)$$

O momento magnético efetivo é determinado por:

$$\mu_{eff} = g_J \sqrt{J(J+1)} \mu_B \quad (2.14)$$

onde o fator de Landé g_J é dado por:

$$g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (2.15)$$

o que resulta na expressão quântica para a constante de Curie:

$$C = \frac{n \mu_{eff}^2}{3k_B} \quad (2.16)$$

Esta análise integrada, conciliando as perspectivas clássica e quântica, oferece um entendimento profundo do paramagnetismo, com relevância direta para o projeto de materiais magnéticos avançados e suas aplicações tecnológicas contemporâneas. A transição suave entre os regimes clássico e quântico evidencia a universalidade dos princípios físicos subjacentes ao comportamento paramagnético.

2.6 Ferromagnetismo

Os materiais ferromagnéticos são caracterizados pela presença de uma magnetização espontânea mesmo na ausência de um campo magnético externo. Esse comportamento resulta do alinhamento paralelo dos momentos magnéticos dos átomos, favorecido pelas interações de troca entre os *spins* vizinhos, como originalmente discutido por Heisenberg e Weiss [25, 26].

Ao considerar um ferromagneto sob a influência de um campo magnético externo B , o Hamiltoniano que descreve o sistema pode ser expresso como:

$$\mathcal{H} = -2 \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} S_i \cdot S_j - g\mu_B \sum_i S_i \cdot B, \quad (2.17)$$

onde J_{ij} são as constantes de troca entre os sítios i e j , μ_B é o magneton de Bohr, g é o fator de giro, e S_i é o operador de *spin* no sítio i . O primeiro termo representa a energia de troca do tipo Heisenberg, enquanto o segundo é a energia de Zeeman, associada à interação com o campo externo. Assume-se aqui que o momento angular orbital é nulo ($L = 0$), de forma que o momento total é apenas de *spin*: $J = S$.

Modelo de Weiss para o Ferromagnetismo

A fim de prosseguir com a análise do Hamiltoniano, Weiss propôs uma aproximação de campo médio, onde os efeitos das interações de troca são representados por um campo molecular efetivo B_{mf} , dado por [27]:

$$B_{mf} = \frac{2g\mu_B}{\hbar} \sum_j J_{ij} \langle S_j \rangle. \quad (2.18)$$

Assim, a energia do *spin* localizado no sítio i pode ser reescrita como:

$$\mathcal{H}_{\text{efetiva}} = -g\mu_B \sum_i S_i \cdot (B + B_{mf}). \quad (2.19)$$

No caso ferromagnético, com $J_{ij} > 0$, o campo molecular tende a alinhar os *spins* paralelamente. Pode-se escrever o campo molecular como proporcional à magnetização M do sistema:

$$B_{mf} = \lambda M, \quad (2.20)$$

onde λ é uma constante de acoplamento positivo. A magnitude do campo molecular pode atingir valores extremamente elevados, da ordem de milhares de teslas, devido à natureza forte das interações de troca.

Magnetização Espontânea e Temperatura Crítica

O modelo de Weiss permite tratar o ferromagneto como um paramagneto sob um campo efetivo:

$$B_{\text{efetivo}} = B + B_{\text{mf}}. \quad (2.21)$$

A magnetização é então obtida pela função de Brillouin $B_{J(x)}$:

$$M = Ng\mu_B JB_{J(x)}, \quad (2.22)$$

$$x = \frac{g\mu_B J(B + \lambda M)}{k_B T}, \quad (2.23)$$

onde N é o número de íons magnéticos, k_B é a constante de Boltzmann, e T é a temperatura.

Na ausência de campo externo ($B = 0$), as equações reduzem-se a:

$$x = \frac{g\mu_B J\lambda M}{k_B T}. \quad (2.24)$$

Expandindo $B_J(x)$ para pequenos valores de x , tem-se:

$$B_{J(x)} \approx \frac{J+1}{3J}x + \mathcal{O}(x^3). \quad (2.25)$$

Substituindo essa expansão na Eq. (2.22), obtém-se a condição para a temperatura crítica (temperatura de Curie T_C):

$$T_C = \frac{\lambda N g^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3k_B}. \quad (2.26)$$

Para $J = 1$ e $T_C \approx 10^3$ K, a ordem de grandeza do campo molecular pode ser estimada como:

$$B_{\text{mf}} \sim \frac{k_B T_C}{\mu_B} \sim 1500 \text{ T}. \quad (2.27)$$

Transição de Fase e Natureza da Magnetização

A curva $M(T)$ apresenta comportamento típico de uma transição de fase de segunda ordem: M é contínua em $T = T_C$, mas sua derivada é descontínua. A natureza da transição está associada à descontinuidade na segunda derivada da energia livre [28].

Tabela 2.1: Temperaturas de Curie de alguns ferromagnetos típicos.

Material	T_C (K)
Fe	1043
Co	1394
Ni	627
Gd	293

2.7 Antiferromagnetismo

Os materiais antiferromagnéticos são caracterizados pela presença de momentos magnéticos atômicos espontâneos, que se orientam em sentidos opostos dentro da estrutura cristalina, de modo que a magnetização líquida do material é nula na ausência de campo magnético externo. Nesse tipo de ordenamento, os momentos magnéticos estão alinhados em uma mesma direção, porém em sentidos contrários e com magnitudes equivalentes, o que resulta em um cancelamento mútuo das contribuições magnéticas (ver Figura 2.6).

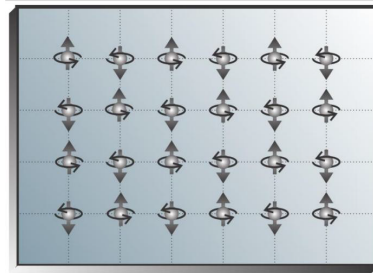


Figura 2.6: Representação esquemática do ordenamento antiferromagnético segundo o modelo vetorial do átomo. Fonte: adaptado de [69].

De maneira análoga ao comportamento dos materiais ferromagnéticos, os compostos antiferromagnéticos também apresentam uma temperatura crítica, conhecida como temperatura de Néel (T_N), em homenagem ao físico Louis Néel. Abaixo de T_N , ocorre o ordenamento antiferromagnético dos momentos magnéticos, enquanto que acima dessa

temperatura a estrutura perde sua coerência magnética devido à agitação térmica, e o material passa a exibir comportamento paramagnético, com suscetibilidade que obedece à lei de Curie-Weiss modificada [29, 64].

Esse tipo de ordenamento magnético é comum em compostos contendo íons de metais de transição e elementos terras-raras, nos quais as interações de troca entre sítios vizinhos favorecem o alinhamento antiparalelo dos momentos magnéticos.

2.8 Ferrimagnetismo

Os materiais ferrimagnéticos são caracterizados pela presença de momentos magnéticos espontâneos, decorrentes da existência de dois ou mais tipos de átomos com orbitais eletrônicos incompletos, geralmente distribuídos em sublattices cristalinas distintas. Nesses materiais, os momentos magnéticos de diferentes sublattices se orientam antiparalelamente, porém com magnitudes distintas, resultando em uma magnetização líquida não nula mesmo na ausência de campo magnético externo. Esse comportamento é ilustrado na Figura 2.7.

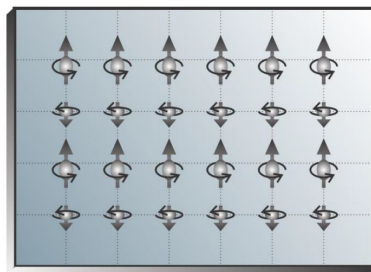


Figura 2.7: Representação esquemática do ordenamento ferrimagnético segundo o modelo vetorial do átomo. Fonte: adaptado de [69].

As substâncias ferrimagnéticas apresentam magnetização espontânea em temperatura ambiente, além de exibirem comportamento de histerese e uma magnetização de saturação quando submetidas a um campo externo suficientemente intenso. Essa magnetização espontânea desaparece acima de uma determinada temperatura crítica, conhecida como temperatura de Curie (T_C), momento em que o material sofre uma transição de fase magnética e passa a apresentar comportamento paramagnético [71, 76].

Os materiais ferrimagnéticos são de grande importância tecnológica, especialmente os ferritas, que combinam alta resistividade elétrica com boas propriedades magnéticas,

A principal característica eletrônica distintiva dos elementos da série dos lan-tanídeos está na ocupação progressiva dos orbitais 4f. À medida que se avança na série, os elétrons adicionais são inseridos preferencialmente nesses orbitais internos, conferindo propriedades magnéticas e espectroscópicas singulares a esses elementos. A configuração eletrônica geral pode ser representada como $[\text{Xe}], 4f^n, 5d^m, 6s^2$, onde n varia de 0 a 14 ao longo da série, refletindo o preenchimento sucessivo da camada 4f. Os expoentes n e m indicam, respectivamente, o número de elétrons ocupando os orbitais 4f e 5d. As configurações eletrônicas mais representativas para os estados de oxidação R^{2+} e R^{3+} - os mais estáveis e recorrentes para os íons de terras raras - estão sintetizadas na Tabela 2.2, conforme apresentado por Cotton e Wilkinson [46].

Tabela 2.2: Configurações eletrônicas do átomo neutro e do íon trivalente, bem como os respectivos raios iônicos (coordenação 8) dos elementos da série dos lantanídeos. Adaptado de [46].

Z		R	R³⁺	Raio iônico (Å)
La	57	[Xe] 5d ¹ 6s ²	[Xe]	1,16
Ce	58	[Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹	1,14
Pr	59	[Xe] 4f ³ 6s ²	[Xe] 4f ²	1,13
Nd	60	[Xe] 4f ⁴ 6s ²	[Xe] 4f ³	1,11
Pm	61	[Xe] 4f ⁵ 6s ²	[Xe] 4f ⁴	1,09
Sm	62	[Xe] 4f ⁶ 6s ²	[Xe] 4f ⁵	1,08
Eu	63	[Xe] 4f ⁷ 6s ²	[Xe] 4f ⁶	1,07
Gd	64	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ⁷	1,05
Tb	65	[Xe] 4f ⁹ 6s ²	[Xe] 4f ⁸	1,04
Dy	66	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²	[Xe] 4f ⁹	1,03
Ho	67	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁰	1,02
Er	68	[Xe] 4f ¹² 6s ²	[Xe] 4f ¹¹	1,00
Tm	69	[Xe] 4f ¹³ 6s ²	[Xe] 4f ¹²	0,99
Yb	70	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	[Xe] 4f ¹³	0,98
Lu	71	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁴	0,97

Embora os orbitais 4f possuam energia mais elevada do que os orbitais 5s, 5p e 6s, sua localização espacial é mais interna, o que resulta em uma maior densidade de probabilidade eletrônica nas regiões próximas ao núcleo. Essa característica de confinamento eletrônico é fundamental para o comportamento magnético singular dos íons lantanídicos, pois garante momentos magnéticos bem definidos e relativamente isolados das interações com os orbitais de valência dos átomos vizinhos [40].

O confinamento dos elétrons 4f é ainda reforçado pela blindagem proporcionada pelos elétrons das camadas externas (5s, 5p e 6s), como evidenciado por cálculos de

distribuição radial da densidade eletrônica [38].

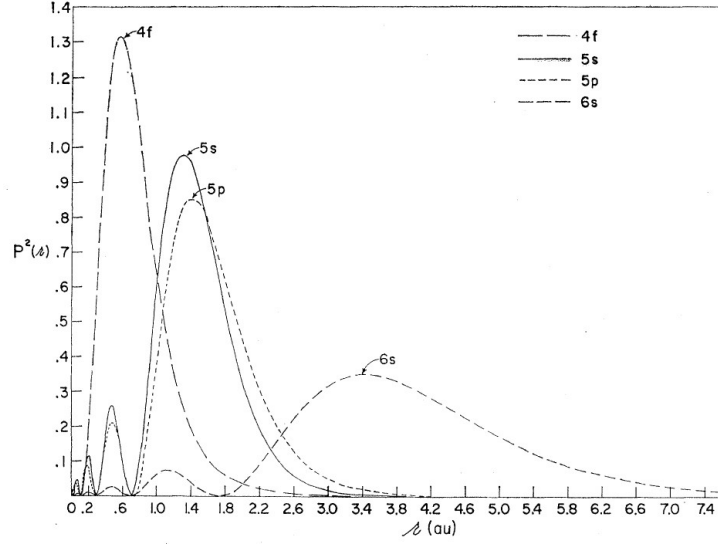


Figura 2.9: Configurações eletrônicas dos íons trivalentes da série dos lantanídeos. As configurações são expressas com base na notação do gás nobre Xenônio ([Xe]), seguido pela ocupação dos orbitais 4f, 5d e 6s, correspondente ao estado de oxidação +3 comumente adotado por esses elementos em compostos intermetálicos e sais paramagnéticos, [47].

Esse efeito de blindagem reduz a influência do ambiente cristalino sobre os orbitais 4f, permitindo que os números quânticos L (momento angular orbital), S (momento angular de *spin*) e J (momento angular total) dos íons sejam considerados como bons números quânticos.

Nessas condições, a interação *spin*-órbita se mostra suficientemente forte para justificar a descrição do sistema na base acoplada $J = L + S$. Assim, os efeitos do campo cristalino local, oriundos das interações eletrostáticas com os ligantes do composto, podem ser tratados como perturbações de segunda ordem [24].

Consequentemente, o estado fundamental magnético dos íons 4f é adequadamente descrito pelas Regras de Hund, que estabelecem os valores de L e J que minimizam a energia do sistema eletrônico [48]. A concordância entre os momentos magnéticos teóricos, calculados a partir dessas regras, e os valores experimentais obtidos por técnicas espectroscópicas ou magnéticas reforça a validade desse modelo.

O momento magnético efetivo μ_{eff} , expresso em unidades do magneton de Bohr μ_B , está relacionado ao fator de Landé g_J pela seguinte equação (Eqs. 2.14 e 2.15):

$$\mu_{eff} = g_J \sqrt{J(J+1)} \mu_B,$$

onde o fator g_J é definido pela fórmula de Landé:

$$g_J = \frac{3}{2} + \frac{[S(S+1) - L(L+1)]}{2J(J+1)}.$$

Os valores teóricos e experimentais dos momentos magnéticos para íons trivalentes da série 4f são apresentados na Tabela 2.3. Esses valores experimentais foram obtidos por meio de medições de suscetibilidade magnética em sais paramagnéticos a altas temperaturas, onde os efeitos de ordenamento magnético podem ser desconsiderados [49].

Tabela 2.3: Momentos magnéticos efetivos teóricos e experimentais para os íons trivalentes da série dos lantanídeos. Adaptado de [49].

Elemento	Símbolo	n (4f)	$(2S+1)X_J$	S	L	J	g_J	$\mu_{\text{eff}}^{\text{teórico}} (\mu_B)$	$\mu_{\text{eff}}^{\text{exp.}} (\mu_B)$
Cério	Ce ³⁺	1	² F _{5/2}	1/2	3	5/2	6/7	2,54	2,54
Praseodímio	Pr ³⁺	2	³ H ₄	1	5	4	4/5	3,58	3,58
Neodímio	Nd ³⁺	3	⁴ I _{9/2}	3/2	6	9/2	8/11	3,62	3,62
Promécio	Pm ³⁺	4	⁵ I ₄	2	6	4	2/3	2,68	-
Samário	Sm ³⁺	5	⁶ H _{5/2}	5/2	5	5/2	2/7	0,84	1,50
Európio	Eu ³⁺	6	⁷ F ₀	3	3	0	-	0,00	3,40
Gadolínio	Gd ³⁺	7	⁸ S _{7/2}	7/2	0	7/2	2	7,94	7,94
Térbio	Tb ³⁺	8	⁷ F ₆	3	3	6	3/2	9,72	9,70
Disprósio	Dy ³⁺	9	⁶ H _{15/2}	5/2	5	15/2	4/3	10,65	10,60
Hólmio	Ho ³⁺	10	⁵ I ₈	2	6	8	5/4	10,60	10,40
Érbio	Er ³⁺	11	⁴ I _{15/2}	3/2	6	15/2	6/5	9,58	9,50
Túlio	Tm ³⁺	12	³ H ₆	1	5	6	7/6	7,57	7,50
Itérbio	Yb ³⁺	13	² F _{7/2}	1/2	3	7/2	8/7	4,54	4,50
Lutécio	Lu ³⁺	14	¹ S ₀	0	0	0	-	0,00	0,00

2.10 Teoria Campo Elétrico Cristalino

Estado Fundamental de Íons Magnéticos e as Regras de Hund

O entendimento das propriedades magnéticas de sistemas eletrônicos complexos parte, fundamentalmente, da análise de casos mais simples, como átomos contendo um ou dois elétrons. Embora simplificados, esses sistemas fornecem a base conceitual necessária para abordar configurações eletrônicas mais elaboradas, nas quais múltiplos elétrons inte-

ragem mutuamente sob as restrições impostas pelo princípio da exclusão de Pauli e pela simetria espacial. Particularmente relevantes para o estudo do magnetismo são os sistemas atômicos com orbitais eletrônicos parcialmente preenchidos. Nesses casos, o acoplamento entre os momentos angulares dos elétrons pode originar estados com momento magnético total diferente de zero, os quais governam as propriedades magnéticas do sistema [29].

Nos átomos, os momentos angulares de *spin* ($\vec{S}$) e orbital ($\vec{L}$) de cada elétron podem ser tratados como grandezas quantizadas, sendo conveniente, em determinadas situações, considerar suas somas vetoriais totais. O momento angular orbital total $\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$ e o momento de *spin* total $\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$ podem, então, ser acoplados para formar um momento angular total $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$, cuja quantização introduz novos níveis de energia possíveis para o sistema. A quantidade de combinações acessíveis aos elétrons nestas configurações é dada por $(2L + 1)(2S + 1)$, correspondendo ao número de possibilidades de projeções magnéticas m_L e m_S para os vetores $\vec{L}$ e $\vec{S}$, respectivamente [34].

Entretanto, essas diferentes configurações não são energeticamente degeneradas. A energia de cada estado combinado depende da forma como os momentos angulares se acoplam, uma vez que a função de onda espacial resultante influencia diretamente as interações eletrostáticas entre os elétrons. Estados com diferentes valores de L ou S possuem distribuições espaciais distintas, afetando a energia total do sistema por meio da repulsão Coulombiana eletrônica. De maneira geral, configurações que minimizam a sobreposição entre densidades de probabilidade eletrônicas - ou seja, aquelas em que os elétrons tendem a ocupar regiões espaciais distintas - são energeticamente favorecidas [41].

Além da repulsão eletrostática, é necessário considerar o acoplamento entre os momentos angular orbital e de *spin*, denominado interação *spin*-órbita. Este acoplamento pode ser interpretado como a interação do momento magnético intrínseco do elétron com o campo magnético efetivo gerado por seu movimento orbital em torno do núcleo. Em termos relativísticos, essa interação pode ser obtida a partir da equação de Dirac, e sua forma efetiva para elétrons em orbitais atômicos é expressa por, [42]:

$$H_{SO} = \frac{Z^4 e^2 \hbar^2 < \vec{S} \cdot \vec{L} >}{4 \epsilon_0 a_0^3 n^3 l(l - 1/2)(l + 1)} \quad (2.28)$$

A diagonalização do Hamiltoniano total do sistema requer a adoção de uma base onde $\vec{J}$ é bem definido, o que naturalmente conduz à introdução do fator g de Landé. Esse fator relaciona o momento magnético total do sistema com seu momento angular total,

conforme:

$$\mu = \mu_B(g_L L + g_S S) = g_J \mu_B J \quad (2.29)$$

com $g_L=1$ para o momento orbital e $g_S \approx 2$ para o *spin* eletrônico. O fator g_J , Equação 2.15, que por sua vez já foi apresentado em seções anteriores.

Esse formalismo é particularmente útil para sistemas em que a interação *spin*-órbita é não desprezível, como ocorre em íons de elementos de terras raras ou actinídeos, cujos orbitais 4f e 5f estão parcialmente preenchidos [40].

Para a determinação do estado fundamental - entendido como a configuração eletrônica de menor energia - utilizam-se as Regras de Hund, um conjunto de princípios empíricos que estabelecem uma hierarquia de acoplamento de momentos angulares de acordo com critérios de minimização de energia. As regras são listadas abaixo em ordem de aplicação:

- Maximização do *spin* total S : A configuração eletrônica de menor energia é aquela em que o número total de *spins* paralelos é maximizado. Esta condição reduz a repulsão Coulombiana entre os elétrons, uma vez que, devido ao princípio da exclusão de Pauli, elétrons com *spins* paralelos devem ocupar orbitais espacialmente distintos, o que diminui a sobreposição das densidades eletrônicas.
- Maximização do momento angular orbital total L : Entre os estados com mesmo valor de S , aquele com maior L é energeticamente favorecido. Essa configuração corresponde à situação em que os elétrons ocupam orbitais com momentos orbitais alinhados, promovendo uma separação espacial mais eficaz entre os elétrons e, conseqüentemente, reduzindo sua repulsão mútua.
- Determinação do momento angular total J : A depender do grau de preenchimento da camada eletrônica:
 - i) Se a camada está menos da metade preenchida, o acoplamento *spin*-órbita favorece a orientação antiparalela entre $\vec{L}$ e $\vec{S}$, e o estado de menor energia é aquele com $J = |L - S|$.
 - ii) Se a camada está mais da metade preenchida, a orientação paralela é favorecida, e o estado fundamental é aquele com $J = |L + S|$.

A justificativa para essa terceira regra repousa na análise do termo $\langle \vec{L} \cdot \vec{S} \rangle$ na Hamiltoniana de acoplamento *spin*-órbita, cuja contribuição energética é minimizada quando os vetores $\vec{L}$ e $\vec{S}$ são antiparalelos (produto escalar negativo), no caso de orbitais menos que semi-preenchidos [24].

Embora as Regras de Hund sejam de natureza empírica, suas implicações podem ser derivadas a partir de princípios fundamentais da mecânica quântica e da estrutura eletrônica atômica. Elas permitem a predição eficaz do estado fundamental de átomos e íons com configurações eletrônicas complexas, especialmente em elementos de transição e terras raras. No entanto, tais regras não fornecem informações diretas sobre a estrutura dos estados excitados, nem sobre o espaçamento energético entre esses níveis.

Ainda assim, esse conhecimento é extremamente útil no estudo de materiais sob condições criogênicas, como aquelas próximas à temperatura do hélio líquido. Nessas condições, o sistema tende a permanecer no estado fundamental, e apenas transições entre estados muito próximos podem ser termicamente acessadas. Para diversos íons trivalentes, como Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+} , a separação energética entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado pode ultrapassar 2500 K [35], tornando a aproximação do sistema ao seu estado fundamental bastante válida em baixas temperaturas. A comparação dessas escalas energéticas pode ser feita com base na energia térmica $k_B T$, onde $k_B = 1,380649 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$.

Campo Elétrico Cristalino

Quando um íon é incorporado à estrutura cristalina, ele é influenciado pelas perturbações eletrostáticas decorrentes da distribuição de carga gerada pelos íons vizinhos da rede. Tais perturbações manifestam-se sob a forma de um potencial elétrico que dá origem ao denominado Campo Elétrico Cristalino (CEF, do inglês *Crystalline Electric Field*). A natureza desse campo está diretamente relacionada à simetria local do sítio cristalográfico ocupado pelo íon [29].

Embora os efeitos do CEF sejam particularmente significativos em metais de transição, eles desempenham um papel fundamental também nos elementos terras raras, pois promovem o desdobramento (quebra da degenerescência) do estado fundamental associado ao momento angular total, J . Ademais, os efeitos do CEF são responsáveis pela indução de anisotropias magnéticas que influenciam a orientação preferencial dos

momentos magnéticos em compostos contendo íons terras raras.

Uma maneira alternativa de estudar os efeitos do CEF consiste em considerar os elétrons do íon magnético - como os elétrons 4f em terras raras - como localizados, permitindo que os efeitos do CEF sejam tratados através de um potencial eletrostático aproximado segundo o modelo de carga pontual [35]. Neste modelo, o potencial gerado pelos íons vizinhos no íon magnético central é descrito por:

$$V(r, \theta, \phi) = \sum_j \frac{q_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}|} \quad (2.30)$$

onde q_j representa a carga do j-ésimo íon vizinho posicionado a uma distância R_j . Para um íon 4f com carga q_j em r_i , a Hamiltoniana do CEF assume a forma:

$$H_{CEF} = \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}_i|} \quad (2.31)$$

com os índices i e j percorrendo os elétrons 4f e os íons vizinhos, respectivamente.

Esta Hamiltoniana pode ser expandida em harmônicos esféricos Y_n^m , desde que as cargas estejam fora da camada 4f do íon magnético, resultando em:

$$H_{CEF} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n A_n^m \sum_j r_j^n Y_n^m(\theta_j, \phi_j) \quad (2.32)$$

onde os coeficientes A_n^m , determinados pela estrutura cristalina, quantificam a intensidade da interação do CEF.

A Hamiltoniana expressa desta forma representa uma matriz cujos elementos podem ser calculados através de dois métodos principais: uma abordagem ab initio, que envolve complexos cálculos de primeiros princípios (como a Teoria do Funcional da Densidade) para determinar os A_n^m antes de aplicar os operadores equivalentes de Stevens O_n^m , ou uma abordagem fenomenológica, que utiliza diretamente os operadores O_n^m e os B_n^m são os parâmetros do CEF ajustados a dados experimentais [35, 36].

Na abordagem fenomenológica, a Hamiltoniana é reescrita como:

$$H_{CEF} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n A_n^m \sum_j r_j^n Y_n^m(\theta_j, \phi_j) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n A_n^m \sum_j B_n^m O_n^m \quad (2.33)$$

onde $B_n^m = A_n^m \theta < r^n >$ relaciona-se com os parâmetros do CEF através dos fatores de redução θ_n e dos valores médios $< r^n >$ do raio da camada 4f. Para conectar esta descrição aos operadores de momento angular, os harmônicos esféricos são expressos em coordenadas cartesianas e subsequentemente reescritos em termos dos operadores J_x , J_y e J_z . Por exemplo:

$$\sum_{j=1}^n Y_2^0 \longrightarrow \sum_{j=1}^n (3z_j^2 - r_j^2) = \alpha_j < r^2 > [3J_z^2 - j(j+1)] = \alpha_j < r^2 > O_2^0 \quad (2.34)$$

$$\sum_{j=1}^n Y_2^2 \longrightarrow \sum_{j=1}^n (x_j^2 - y_j^2) = \alpha_j < r^2 > [J_x^2 - J_y^2] = \alpha_j < r^2 > O_2^2 \quad (2.35)$$

onde α_j são constantes e $< r^2 >$ representa o valor quadrático médio do raio iônico.

Esta formulação geral permite expressar a Hamiltoniana do CEF como:

$$H_{CEF} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n A_n^m \theta_n < r^n > O_n^m = \sum_{n=0}^{\infty} B_n^m O_n^m \quad (2.36)$$

onde a relação $B_n^m = A_n^m \theta_n < r^n >$ foi fundamental para calcular os parâmetros A_n^m a partir dos B_n^m obtidos nas simulações [35–37].

Na Tabela 2.4, são apresentados os valores de θ_n utilizados para calcular os valores de A_n^m , adotados neste trabalho e extraídos dos estudos de Hutchings [35].

Tabela 2.4: Fatores de multiplicativos usados para calcular os coeficientes A_n^m , adaptação do trabalho [39], retirados da referência [35].

	g_J	θ_2	θ_4	θ_6
Ce ³⁺	$\frac{6}{7}$	$\frac{-2}{5.7}$	$\frac{2}{3^2.5.7}$	0
Pr ³⁺	$\frac{4}{5}$	$\frac{-2^2.13}{3^2.5^2.11}$	$\frac{-2^2}{3^2.5.11^2}$	$\frac{2^4.17}{3^4.5.7.11^2.13}$
Nd ³⁺	$\frac{8}{11}$	$\frac{-7}{3^2.11^2}$	$\frac{-2^3.17}{3^3.11^3.13}$	$\frac{-5.17.19}{3^3.7.11^3.13^2}$
Gd ³⁺	2	—	—	—

Na Tabela 2.4, encontram-se os valores de $< r^n >$ também usados para calcular A_n^m , extraídos do trabalho [38].

Tabela 2.5: Raio médio $\langle r^n \rangle$ utilizados para calcular os coeficientes A_n^m , adaptação do trabalho de [39], com dados retirados da referência [38].

	$\langle r^2 \rangle$	$\langle r^4 \rangle$	$\langle r^6 \rangle$
Ce ³⁺	1,200	3,455	21,226
Pr ³⁺	1,086	2,822	15,726
Nd ³⁺	1,001	2,401	12,396
Gd ³⁺	0,785	1,515	6,281

A Figura 2.10 mostra o comportamento gráfico de $\langle r^n \rangle$ em função do íon terra rara com valência 3+. Nota-se que o Eu não segue a mesma tendência dos outros elementos, pois possui nesse caso valência 2+. Os valores de $\langle r^n \rangle$ para o elemento Ho e Tb foram tomados como sendo a média dos raios dos seus vizinhos ao longo da série (Gd e Dy para o Tb; Dy e Er para o Ho).

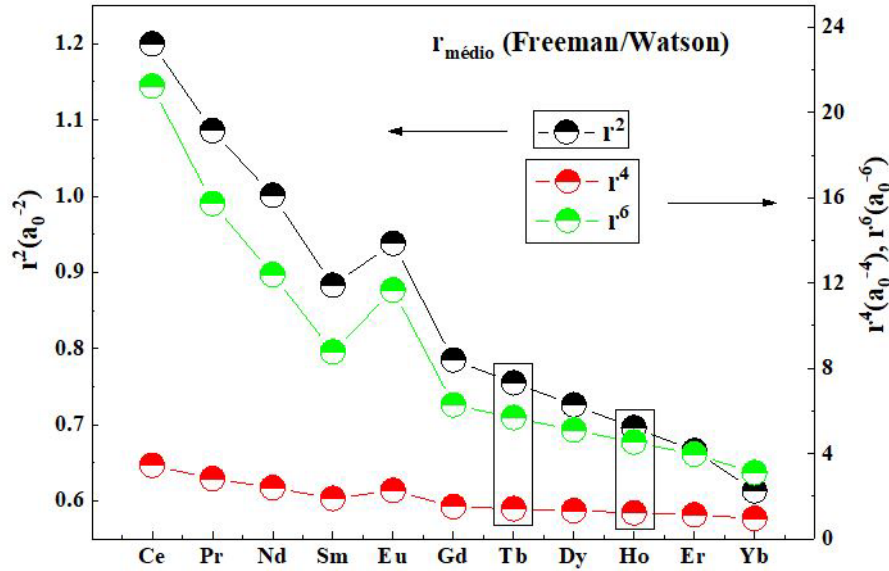


Figura 2.10: Comportamento dos raios médios $\langle r^n \rangle$ em função do elemento terra rara [39].

Para um íon magnético com momento angular total J , os operadores equivalentes de Stevens O_2^0 são bem estabelecidos na literatura [35,36]. É importante destacar que, para elétrons f (com número quântico orbital $l = 3$), a ordem n dos operadores está limitada a valores não superiores a 6 ($n \leq 6$). Em sistemas com simetria uniaxial (tetragonal ou

hexagonal), muitas vezes é suficiente considerar apenas termos de segunda ordem ($n = 2$), simplificando significativamente a Hamiltoniana do CEF para a forma:

$$H_{CEF} = \theta_2 \langle r^2 \rangle [A_2^0 O_2^0] = B_2^0 O_2^0 \quad (2.37)$$

onde $B_2^0 = A_2^0 \theta_2 \langle r^2 \rangle$ representa o parâmetro do CEF de segunda ordem. Teoricamente, quando as cargas dos ligantes são conhecidas com precisão, B_2^0 pode ser calculado através do modelo de cargas pontuais. Contudo, na prática, este parâmetro é frequentemente determinado experimentalmente por meio de: (i) ajustes da susceptibilidade magnética $\chi(T)$, tratando B_2^0 como parâmetro livre; (ii) análise da dependência térmica do calor específico $C_P(T)$; ou (iii) técnicas mais diretas como espectroscopia de absorção de raios X.

Neste trabalho, adotamos uma abordagem fenomenológica para determinar simultaneamente os parâmetros do campo cristalino B_n^m e os parâmetros de troca magnética J_s .

Interação RKKY

A interação magnética entre momentos localizados em metais contendo elementos de terras raras é um fenômeno que desafia explicações simples baseadas em acoplamentos diretos entre os orbitais $4f$, uma vez que esses orbitais se encontram altamente localizados no interior dos íons e são eficientemente blindados pelas camadas fechadas $5s^2p^6$.

Essa blindagem dificulta a superposição dos orbitais magnéticos entre átomos vizinhos, tornando improvável que a ordenação magnética resulte de interações diretas do tipo Heisenberg. Em vez disso, o mecanismo dominante de interação magnética nestes materiais é a chamada interação RKKY - acrônimo de Ruderman, Kittel, Kasuya e Yosida - que descreve uma interação de troca indireta, mediada pelos elétrons de condução do material [55, 56].

Neste mecanismo, os elétrons $4f$ localizados em um sítio iônico polarizam os *spins* dos elétrons de condução através de uma interação de troca local, e essa polarização, por sua vez, propaga-se pelo mar de elétrons, influenciando o *spin* em outros sítios iônicos. Assim, os elétrons de condução funcionam como mediadores ou mensageiros da interação entre momentos magnéticos localizados em diferentes posições da rede cristalina. A ca-

racterística mais notável dessa interação é sua dependência oscilatória com a distância entre os sítios magnéticos, podendo alternar entre ferromagnética e antiferromagnética, conforme a separação entre os íons magnéticos.

O modelo teórico para a interação RKKY baseia-se em uma expansão de perturbação da interação de troca entre um momento magnético localizado e os elétrons de condução. O parâmetro de acoplamento efetivo entre dois *spins* localizados separados por uma distância r é descrito pela seguinte expressão:

$$J_{RKKY}(r) = -\frac{9\pi}{8} \cdot \frac{n_c^2 J_{fs}^2}{\varepsilon_F r^3} [2k_F r \cos(2k_F r) - \sin(2k_F r)], \quad (2.38)$$

onde J_{fs} é o acoplamento de troca entre o momento magnético localizado (por exemplo, dos elétrons 4f) e os elétrons de condução, n_c é a densidade de elétrons de condução, ε_F é a energia de Fermi do sistema, k_F é o vetor de Fermi e r é a distância entre os momentos magnéticos.

Essa expressão evidencia que $J_{RKKY}(r)$ decai com r^{-3} , mas de forma oscilatória em função de $r2k_F$, conforme ilustrado na Figura 2.11, o que resulta em regiões espaciais com interações efetivas de diferentes sinais (ferromagnéticas ou antiferromagnéticas), dependendo da geometria cristalina e do valor de k_F .

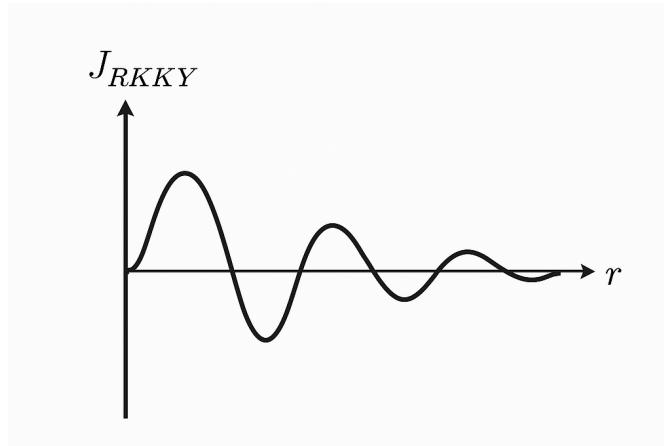


Figura 2.11: Comportamento do parâmetro de troca (J_{RKKY}) em função da distância (r) entre íons magnéticos.

O papel da interação RKKY torna-se particularmente relevante quando comparado ao efeito Kondo, discutido anteriormente. Enquanto o efeito Kondo tende a formar um estado de singlete entre os momentos magnéticos e os elétrons de condução, suprimindo a ordem magnética, a interação RKKY promove a interação entre os momentos

magnéticos localizados, favorecendo o aparecimento de ordenamento magnético coletivo. A competição entre esses dois efeitos - a tendência à formação do singlete de Kondo e a tendência à ordem magnética mediada por RKKY - é o cerne do modelo de Doniach [57], que propõe um diagrama de fase onde, dependendo da intensidade do acoplamento J , o sistema pode exibir comportamento Kondo, ordenamento magnético do tipo RKKY, ou até transições quânticas entre esses regimes.

Esse cenário é particularmente evidente em compostos intermetálicos de terras raras como $CeRhIn_5$, $CeCu_6$, $YbRh_2Si_2$ e muitos outros, nos quais a proximidade entre o regime Kondo e o regime RKKY permite a exploração de fenômenos como flutuações quânticas críticas e não-Fermi-liquididade [58].

Efeito Kondo

O efeito Kondo é um fenômeno de origem quântica que ocorre em metais contendo impurezas magnéticas, caracterizado por uma anomalia na resistividade elétrica em baixas temperaturas. Descoberto experimentalmente na década de 1930 e explicado teoricamente por Jun Kondo em 1964, esse efeito é uma das manifestações mais intrigantes da interação entre *spins* localizados e elétrons de condução. O comportamento anômalo observado se deve à dispersão dos elétrons de condução pelos momentos magnéticos localizados, o que, contraintuitivamente, leva a um aumento da resistividade com a diminuição da temperatura em certa faixa, violando a expectativa clássica de que a resistividade deve diminuir monotonamente com o resfriamento devido à redução da dispersão térmica.

A descrição teórica inicial do fenômeno parte da formulação do modelo de Kondo, que considera um único momento magnético localizado, tipicamente de *spin* $S = \frac{1}{2}$, interagindo com um mar de elétrons de condução via uma interação de troca antiferromagnética. O Hamiltoniano correspondente pode ser escrito como

$$\mathcal{H} = \sum_{k,\sigma} \epsilon_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + J \sum_{k,k'} \vec{S} \cdot c_{k'\alpha}^\dagger \vec{\sigma}_{\alpha\beta} c_{k\beta}, \quad (2.39)$$

onde $c_{k\sigma}^\dagger$ e $c_{k\sigma}$ são os operadores de criação e aniquilação dos elétrons de condução com momento k e *spin* σ , ϵ_k é a energia dos elétrons de condução, $\vec{S}$ é o momento de *spin* localizado, $\vec{\sigma}$ são os operadores de Pauli, e $J < 0$ representa a constante de acoplamento de troca antiferromagnética entre o *spin* do elétron de condução e o *spin* da impureza

magnética [59].

A solução perturbativa do modelo mostra que, em segunda ordem em J , a resistividade apresenta um termo logarítmico com a temperatura, levando a um mínimo na curva de resistividade $\rho(T)$ e subsequente aumento conforme a temperatura diminui, dado aproximadamente por

$$\rho(T) \approx \rho_0 + cJ^2 \ln \left(\frac{T}{T_K} \right), \quad (2.40)$$

onde ρ_0 é a resistividade de fundo, c é uma constante que depende da densidade de estados e concentração de impurezas, e T_K é a chamada temperatura de Kondo, que marca a escala energética abaixo da qual o acoplamento entre o *spin* localizado e os elétrons de condução se torna relevante. Essa escala é dada aproximadamente por

$$T_K \sim D \exp \left(-\frac{1}{|J|\rho(E_F)} \right), \quad (2.41)$$

em que D é a largura de banda e $\rho(E_F)$ é a densidade de estados dos elétrons de condução no nível de Fermi. A Figura 2.12 ilustra o comportamento típico da resistividade elétrica como função da temperatura em um sistema com impurezas magnéticas, exibindo o mínimo característico associado ao efeito Kondo.

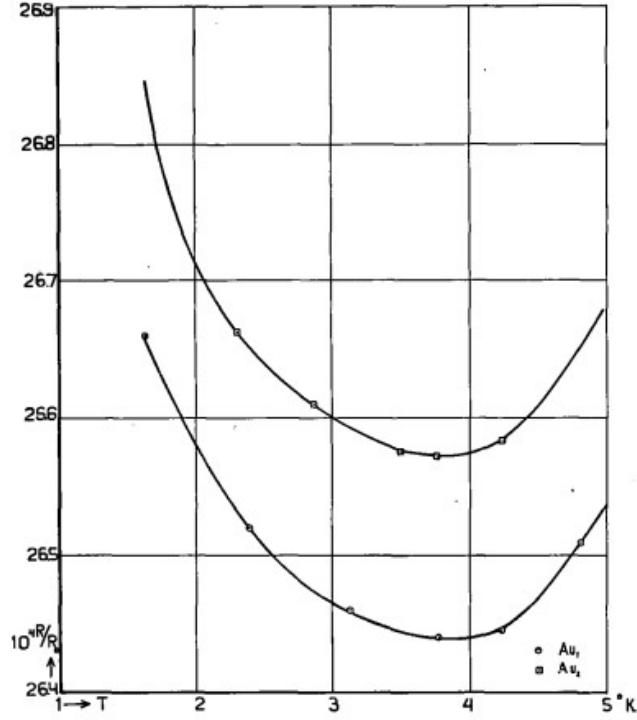


Figura 2.12: Curva típica da resistividade $\rho(T)$ em metais com impurezas magnéticas: mínimo de resistividade seguido por aumento logarítmico em baixas temperaturas, [62].

A interpretação física do efeito Kondo pode ser entendida como a formação de um estado ligado entre os *spins* do elétron de condução e o *spin* da impureza, o que, a baixas temperaturas, resulta em um singlete de Kondo, no qual o momento magnético é efetivamente “*screening*”² pelo mar de elétrons de condução. Esse processo de hibridização leva à supressão do momento magnético local em temperaturas abaixo de T_K e à emergência de um novo tipo de quasipartícula fortemente correlacionada. Essa descrição é apoiada por técnicas não perturbativas, como o grupo de renormalização numérico [60] e o ansatz Bethe [61], que demonstram a formação de um estado fundamental fortemente correlacionado e não perturbativo.

O efeito Kondo não se limita ao regime de impureza única. Em sólidos contendo uma rede periódica de íons magnéticos (como certos compostos com terras-raras ou actínídeos), o acoplamento coletivo entre *spins* localizados e elétrons de condução dá origem aos chamados sistemas de férmions pesados ou compostos de Kondo de rede. Nestes materiais, como $CeCu_6$, $YbRh_2Si_2$ e URu_2Si_2 , os elétrons de condução adquirem massas

²No contexto do efeito Kondo, “*screening*” (em inglês) descreve o processo pelo qual o momento magnético da impureza é neutralizado pela formação de um estado ligado com os elétrons de condução. Em português técnico, o mais adequado seria dizer que o momento magnético é “blindado”, “neutralizado” ou “compensado” pelos elétrons de condução.

efetivas centenas de vezes maiores que a massa do elétron livre devido à hibridização coerente entre os níveis $4f$ e a banda de condução.

Além de seu interesse fundamental, o efeito Kondo desempenha um papel central na física de materiais fortemente correlacionados, magnetismo itinerante e fenômenos emergentes como a não-Fermi-liquididade e o surgimento de ordens ocultas. Ele também é relevante em sistemas mesoscópicos, como pontos quânticos, onde versões controláveis do modelo de Kondo podem ser realizadas artificialmente, permitindo estudos de coerência quântica e entrelaçamento eletrônico em nível experimental.

Frustração Magnética

A frustração magnética é um fenômeno que ocorre em sistemas de *spins* nos quais as interações magnéticas não podem ser simultaneamente satisfeitas, levando a uma degenerescência macroscópica do estado fundamental e, frequentemente, à supressão da ordem magnética mesmo em temperaturas próximas de zero Kelvin.

Esse comportamento emerge de maneira natural em materiais cuja geometria cristalina impõe restrições às orientações dos momentos magnéticos, impedindo a minimização simultânea de todas as interações de troca. Um exemplo clássico pode ser visualizado em uma rede triangular contendo três *spins* clássicos $\vec{S}_1, \vec{S}_2, \vec{S}_3$, interagindo via uma interação antiferromagnética isotrópica descrita pelo Hamiltoniano de Heisenberg:

$$\mathcal{H} = J \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j, \quad (2.42)$$

com $J > 0$ para interação antiferromagnética.

Nesse cenário, como ilustrado na Figura 2.13, a orientação antiparalela ideal entre os pares de *spins* é impossível de ser simultaneamente realizada entre os três vértices do triângulo, resultando em frustração geométrica. Este tipo de conflito geométrico generaliza-se em estruturas mais complexas, como redes kagome e pirócloro, onde os sítios magnéticos formam, respectivamente, arranjos bidimensionais de triângulos conectados e redes tridimensionais de tetraedros interligados.

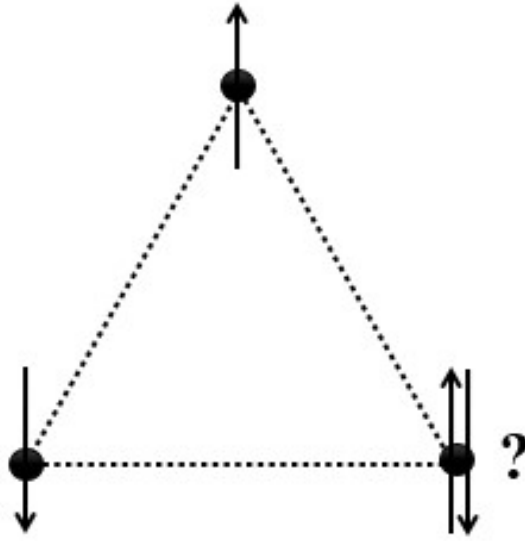


Figura 2.13: Frustração em um triângulo: tentativa de orientação antiparalela dos *spins* falha devido à geometria. Adaptado de dados e critérios discutidos em [53].

Essas geometrias, ilustradas na Figura 2.14, promovem um número macroscópico de configurações de *spins* quase degeneradas, o que inibe a formação de uma ordem de longo alcance, mesmo na ausência de desordem térmica.

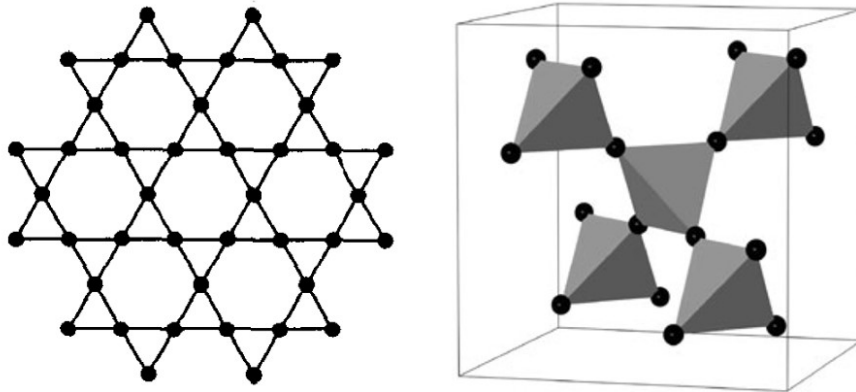


Figura 2.14: Da direita para a esquerda: rede kagome bidimensional (2D) e rede pirócloro tridimensional (3D). Adaptado de dados e critérios discutidos em [54].

Em materiais reais, tais geometrias se manifestam em compostos como os pirocloro $R_2T_2O_7$, onde R representa um elemento de terra rara e T um metal de transição. A frustração magnética não está limitada apenas à geometria. Ela pode ser causada por competição entre interações de diferentes naturezas, como interações ferromagnéticas e an-

tiferromagnéticas coexistindo em diferentes direções ou vizinhanças, fenômeno conhecido como frustração competitiva [50].

A presença de frustração tem consequências físicas marcantes, entre as quais se destacam os estados desordenados como o líquido de *spins* quântico, onde não há ordenamento magnético nem mesmo a zero Kelvin, conforme discutido por Balents (2010) [52], e os estados de ”*spin ice*”, que ocorrem em certos pirócloros com forte anisotropia, imitando a estatística de configuração dos prótons no gelo de água [51]. A frustração também pode ser quantificada através do índice de frustração f , definido como a razão entre o módulo da temperatura de Curie-Weiss θ_{CW} e a temperatura de transição magnética T_N :

$$f = \frac{|\theta_{CW}|}{T_N}. \quad (2.43)$$

Valores de f significativamente maiores que 1, especialmente quando $f > 10$, indicam forte frustração, com ampla separação entre a escala energética das interações magnéticas e a efetiva temperatura de ordenamento [53]. A Figura 2.15 ilustra comparativamente o valor de f em diferentes materiais magnéticos, evidenciando o contraste entre sistemas frustrados e não frustrados.

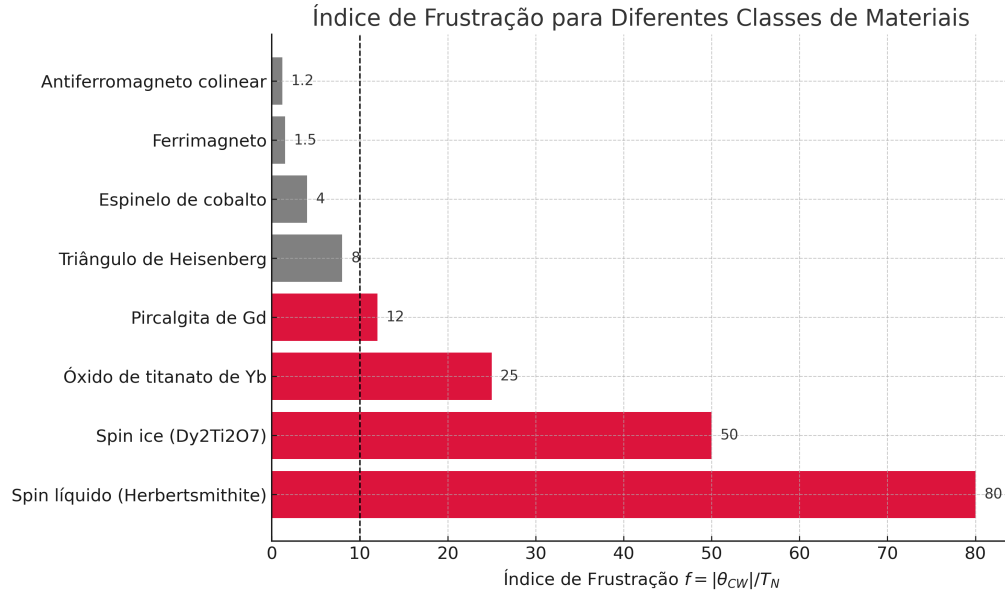


Figura 2.15: Índice de frustração magnética $f = |\theta_{CW}|/T_N$ para diferentes classes de materiais. Materiais com $f > 10$ são considerados fortemente frustrados (em vermelho), enquanto valores menores indicam frustração fraca ou ausência de frustração. Adaptado de dados e critérios discutidos em [53].

Aqui está a figura representando o índice de frustração magnética $f = \theta_{CW}/T_N$

para diferentes classes de materiais magnéticos. A linha tracejada em $f = 10$ é geralmente usada como critério empírico para distinguir materiais fortemente frustrados (em vermelho) daqueles com frustração moderada ou ausente (em cinza).

Diversos modelos teóricos têm sido empregados para descrever tais sistemas, incluindo o modelo de Ising em redes triangulares e o modelo de Heisenberg com múltiplas vizinhanças, sendo frequentemente necessário incluir interações de longo alcance como as de dipolo-dipolo e RKKY para uma descrição realista. Assim, a frustração magnética permanece como um campo fértil tanto para o estudo de estados fundamentais não triviais quanto para a exploração de novos estados da matéria emergentes.

Capítulo 3

Metodologia

3.1 Síntese

O trabalho iniciou com o processo de síntese, no qual avaliamos a eficiência na produção dos monocristais e realizamos uma análise detalhada da estrutura das amostras. Quando o monocristal com a fase cristalina foi alcançada, prosseguimos com as caracterizações. Caso contrário, identificamos a presença de fases indesejadas e ajustamos o protocolo de síntese, com foco nos parâmetros da curva de temperatura, buscando impedir a formação de impurezas até que o material almejado fosse obtido. Para alcançar esse objetivo, a técnica de difração de raios X foi utilizada.

A caracterização das propriedades magnéticas das amostras foi realizada por meio utilização do magnetômetro, englobando a susceptibilidade em função da temperatura (M vs T), a magnetização em função do campo magnético (M vs H) e o calor específico. Essas análises permitiram confirmar, de forma complementar, a presença de materiais inéditos e possibilitaram uma caracterização mais detalhada dos compostos. Com a obtenção de resultados positivos nesta etapa, avançamos para as medições de transporte, incluindo o calor específico, o que contribuiu para o aprofundamento da compreensão das propriedades físicas dos materiais investigados.

A realização deste trabalho foi viabilizada pelo suporte dos equipamentos disponibilizados pelo Grupo de Pesquisa em Materiais (GPMAT) da Universidade Federal de Sergipe (UFS), bem como pela valiosa contribuição de parceiros, destacando-se o Grupo

de Propriedades Ópticas e Magnéticas dos Sólidos (GPOMS) do Instituto de Física Gleb Wataghin (IFGW) da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), localizado em Campinas, São Paulo. A colaboração estabelecida foi de suma importância, possibilitando o aprofundamento das análises conduzidas e assegurando a confiabilidade e a robustez dos resultados alcançados.

Nas subseções seguintes, detalhamos as técnicas e os procedimentos utilizados em cada etapa do projeto.

3.1.1 Síntese pelo Método de Fluxo Metálico

Todas as amostras analisadas neste estudo são monocristalinas, obtidas por meio da técnica de fluxo metálico. Esse processo de síntese baseia-se no crescimento de monocristais utilizando um solvente de baixo ponto de fusão como agente facilitador. Uma das principais vantagens desse método é a possibilidade de formação dos compostos em temperaturas abaixo do ponto de fusão dos reagentes utilizados, o que auxilia na diminuição de defeitos estruturais nos monocristais gerados.

Uma característica essencial dessa técnica está relacionada ao solvente, também chamado de fluxo, que funciona como o meio de crescimento dos cristais. Os elementos empregados como fluxo geralmente possuem baixos pontos de fusão, destacando-se, entre eles: Ga, Al, In, Sn, Pb, Zn e Bi [1-3].

Os compostos estudados nesta tese foram sintetizados utilizando a infraestrutura do laboratório do Grupo de Preparação de Materiais - GPMAT da Universidade Federal de Sergipe- UFS, campus Prof. Alberto Carvalho. Inicialmente, quantidades estequiométricas dos reagentes de alta pureza (99,99 %) tiveram suas massas medidas considerando a proporção 1:2:21. Em seguida, os elementos são colocados em um cadinho de alumina e então selado a vácuo dentro de um tubo de quartzo. Após esse procedimento o conjunto é levado a um forno convencional para a realização do tratamento térmico.

O método de fluxo é uma técnica utilizada para criar as condições ideais para a organização e nucleação dos metais que formam a fase desejada do material, utilizando um meio líquido estável, denominado fluxo, para facilitar a formação dos cristais. Nesse processo, busca-se atingir temperaturas em que coexistem uma fase sólida, em formação, e uma fase líquida metálica, que serve como matriz. Ao resfriar gradualmente o sistema, a fase líquida se solidifica, permitindo a formação dos cristais e promovendo a nucleação,

o que resulta em uma estrutura sólida bem definida com propriedades controladas [4].

Como ilustrado na figura a seguir, os elementos de partida são depositados em um cadinho de alumina (Al_2O_3), que, por sua vez, é colocado dentro de um tubo de vidro de quartzo e selado a vácuo. Os fluxos utilizados neste trabalho, como o gálio e o índio, são posicionados sobre os outros materiais devido ao seu ponto de fusão mais baixo. Isso faz com que eles derretam primeiro e envolvam os materiais, facilitando a nucleação de monocristais em seu interior. O cadinho com os materiais é, então, selado a vácuo dentro do tubo de quartzo. Lã de quartzo é disposta na parte superior do cadinho, funcionando como filtro para separar as amostras do fluxo durante a centrifugação. Além disso, a lã de quartzo é colocada na parte inferior do cadinho para evitar a quebra do tubo de quartzo devido à diferença de expansão térmica entre o tubo e o cadinho.

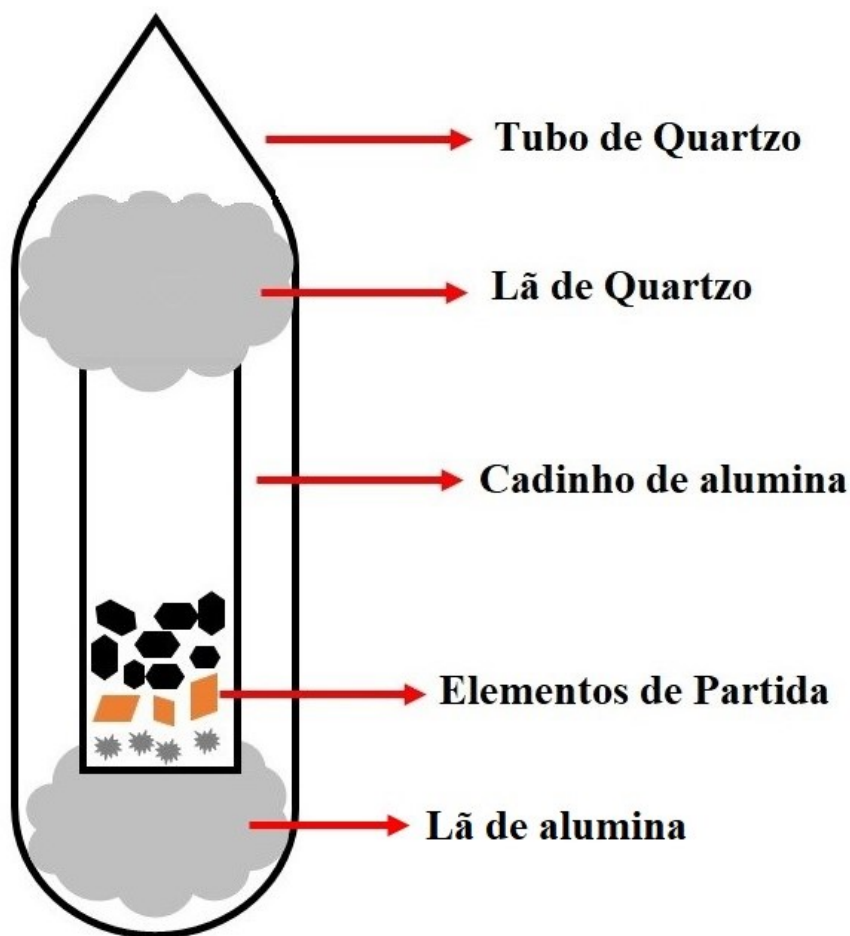


Figura 3.1: Esquema de montagem do método de fluxo com tubo de quartzo e reagentes.

Os tubos de quartzo foram selados a vácuo utilizando uma bomba de vácuo e um maçarico (conforme ilustrado na Figura 3.2 (a) e (b)). Em seguida, o conjunto foi colocado em um forno convencional, modelo CWF-1300 da marca Carbolite (Figura 3.2 (c), (d) e (e)), e submetido aos tratamentos térmicos descritos na Figura 3.1, de acordo com os parâmetros estabelecidos para cada sistema. Após a conclusão do tratamento térmico, o fluxo foi separado por meio de centrifugação (Figura 3.2 (d)).

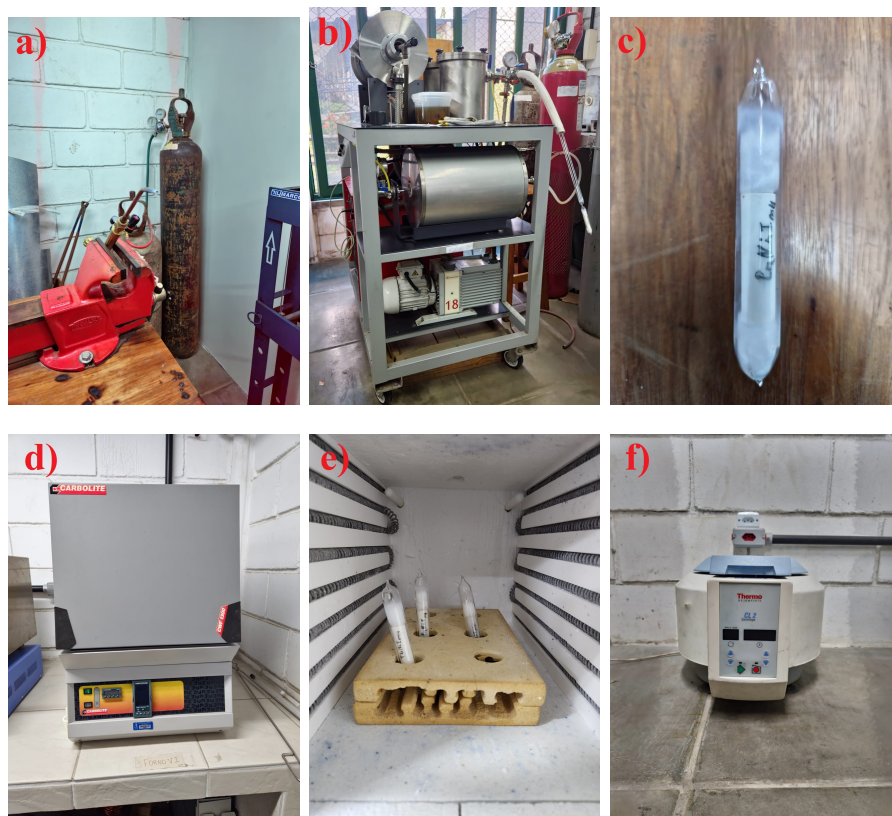


Figura 3.2: Equipamentos utilizados para sintetizar os monocristais dos compostos estudados: a) maçarico; b) bomba de vácuo; c) tubo selado com os elementos de partida; d) forno Carbolite; e) tubo selado com os compostos dentro do forno Carbolite; f) centrifuga.

Foram utilizados metais de alta pureza nas sínteses realizadas neste projeto, sendo o gálio com pureza de 99,99%; índio com pureza de 99,99%; o cobre com pureza de 99,9999%; o térbio com pureza de 99,99%; e o lantânio, cério, praseodímio, neodímio, gadolínio, cada um com pureza de 99,9%.

Sistema RCuGa_3 ($\text{R} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ e Gd)

Os monocristais de RCuGa_3 ($\text{R} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ e Gd) foram meticulosamente crescidos usando a técnica de fluxo metálico, seguindo uma abordagem similar à empregada

em estudos anteriores, como para o crescimento de amostras do tipo $Y_xRE_{1-x}Ni_3Ga_9$ [80], a amostra de $CeCuBi_{2-x}Sb_x$ mostrada no trabalho de Freitas [81], $RCuBi_2$ apresentada no trabalho de Jesus [82], e também na amostra de $RAuBi_2$ publicada por Jesus [83], visando garantir a obtenção de monocristais de alta qualidade.

Para este processo, os elementos R, Cu e Ga foram precisamente medidos e cuidadosamente colocados em cadinhos de Al_2O_3 de acordo com o trabalho de Canfield [86], seguindo a razão molar R:Cu = 1:1:20. O fluxo (Ga) é colocado em cima de tudo, pois tem um ponto de fusão mais baixo, derrete primeiro e envolve o material, facilitando assim a nucleação de monocristais dentro dele. Os outros elementos, Cu e R, são colocados logo abaixo do fluxo, dentro do cadinho.

Em seguida, os cadinhos foram selados a vácuo em um tubo de quartzo. Lã de quartzo é colocada em cima do cadinho, servindo como filtro para separar as amostras do fluxo durante a centrifugação. Lã de quartzo também é colocada no fundo do cadinho para evitar que o tubo de quartzo se quebre devido à diferença de expansão térmica entre ele e o cadinho. As ampolas, como chamaremos os tubos de quartzo selados, foram então submetidas a um regime de aquecimento gradual, com uma taxa de aumento de temperatura de 200 °C por hora, até atingir uma temperatura de 1050 °C, onde foram mantidas por um período de 24 horas para garantir a completa homogeneização dos componentes e o crescimento ótimo dos cristais.

Após o período de 24 horas, as amostras foram submetidas a um resfriamento lento e controlado, com uma taxa de descida de 10 °C por hora, até atingir 750 °C. Em seguida, a taxa de resfriamento foi ainda mais reduzida para 1 °C por hora, até atingir a temperatura de 600 °C, ponto em que as ampolas foram cuidadosamente removidas do forno. Finalmente, os monocristais foram separados do fluxo metálico residual usando uma centrífuga, garantindo a obtenção de cristais puros e de alta qualidade de $RCuGa_3$ para posterior caracterização e estudo de suas propriedades físicas.

Sistema $RNiIn_4$ (R = Ce, Pr e Nd)

Os monocristais de $RNiIn_4$ (R = Ce, Pr e Nd) foram meticulosamente crescidos utilizando a técnica de fluxo metálico, seguindo uma abordagem semelhante à empregada em estudos anteriores, como no crescimento de amostras do tipo $Y_xRE_{1-x}Ni_3Ga_9$ [80], a amostra $CeCuBi_{2-x}Sb_x$ mostrada no trabalho de Freitas [81], $RCuBi_2$ apresentada no

trabalho de Jesus [82], e também na amostra de RAuBi_2 publicada por Jesus [83], visando garantir a obtenção de monocristais de alta qualidade.

Para este processo, os elementos R, Ni e In foram precisamente medidos e cuidadosamente colocados em cadinhos de Al_2O_3 conforme o trabalho de Canfield [86], seguindo a proporção molar $\text{R:Ni:In} = 1:1:20$. O fluxo (In) é colocado sobre tudo, pois tem um ponto de fusão mais baixo, derrete primeiro e envolve o material, facilitando a nucleação de monocristais dentro dele. Os outros elementos Ni e R são colocados logo abaixo do fluxo, dentro do cadinho.

Os mesmos procedimentos de fechamento dos tubos e a rampa de temperatura utilizada para esta família de compostos foram realizados conforme descrito na subseção anterior.

3.2 Difração de raios X

Uma etapa fundamental deste trabalho consiste em verificar se o processo de síntese resultou na formação de cristais da fase desejada. Para tanto, utilizou-se a técnica de difração de raios X, que possibilita a identificação das estruturas cristalinas presentes e a determinação de seus respectivos parâmetros de rede. As análises foram realizadas com um difratômetro de raios X *Empyrean da PANalytical*, configurado na geometria Bragg-Brentano, na qual a amostra permanece fixa enquanto o detector e a fonte de raios X giram de forma sincronizada. A fonte de radiação utilizada foi a de cobre, com comprimentos de onda K_{α_1} e K_{α_2} (1,54056 Å e 1,544339 Å, respectivamente), fornecida pelo Grupo de Preparação de Materiais e Magnetismo (GPMAT), localizado no campus Prof. Alberto de Carvalho da Universidade Federal de Sergipe, em Itabaiana - SE. Todas as medições foram realizadas à temperatura ambiente, abrangendo intervalos de interesse de acordo com a família do composto, respeitando a faixa angular 2θ de 15° a 80°, com um passo de 0,013°.



Figura 3.3: Equipamento utilizado para as medidas de difração de raios X. Difratômetro Empyrean Panalytical com configuração Bragg-Brentano.

O equipamento utilizado dispõe de um tubo selado a vácuo como fonte de radiação, composto por um cátodo (filamento de tungstênio) e um ânodo de cobre (Cu). Os raios X são gerados pela interação entre elétrons de alta energia, emitidos do cátodo por efeito termiônico, e os átomos do ânodo. Esses elétrons, acelerados por uma diferença de potencial de 40 kV, colidem com o ânodo, perdendo parte de sua energia cinética e emitindo fótons de raios X, que geram um espectro contínuo (radiação de Bremsstrahlung). A maior parte da energia liberada é dissipada como calor, enquanto apenas uma pequena fração é convertida em raios X. Além disso, alguns elétrons possuem energia suficiente para remover elétrons das camadas internas do ânodo, resultando em um espectro discreto de raios X, cujos comprimentos de onda são característicos do material do ânodo.

O experimento de difração baseia-se na incidência de um feixe de raios X sobre a amostra e na detecção dos fótons dispersos elasticamente (dispersão coerente, sem alteração de energia) devido à interação dos raios X com a estrutura cristalina do material. Como os raios X são ondas eletromagnéticas com comprimentos de onda da mesma ordem de grandeza das distâncias interatômicas no cristal (em unidades de angstroms, Å), o fenômeno de difração é viável em materiais cristalinos.

Para a identificação das fases cristalinas, utilizou-se o software *X'Pert HighScore*, versão 1.0, realizando uma comparação entre o padrão experimental e os dados do banco ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*).

Fundamentos de difração de raio X

A difração de raios X (DRX) é uma das técnicas mais amplamente utilizadas para a caracterização estrutural de materiais cristalinos, sendo particularmente eficaz na análise da organização atômica interna. Os raios X possuem energias suficientemente elevadas para penetrar na matéria e interagir com os átomos da rede cristalina, tornando-os ideais para esse tipo de investigação. De acordo com [71], essa capacidade de penetração permite o estudo detalhado de estruturas tridimensionais de cristais, evidenciando as distâncias interatômicas e a simetria do arranjo atômico.

Em ambiente laboratorial, os raios X podem ser gerados principalmente por dois mecanismos: (i) pela desaceleração de elétrons de alta energia ao colidirem com um alvo metálico, fenômeno conhecido como radiação de freio ou Bremsstrahlung, e (ii) pela excitação de elétrons da camada interna dos átomos do ânodo, seguida da emissão de radiação característica. No contexto da instrumentação de DRX, o método mais comum envolve a geração de raios X por meio do impacto de elétrons acelerados (emitidos por um cátodo aquecido) contra um ânodo metálico, geralmente de cobre ou molibdênio, dentro de um tubo de raios X selado [73].

O processo de difração de raios X ocorre por meio do espalhamento elástico da radiação eletromagnética incidente pelos átomos da rede cristalina. Quando um feixe monocromático de raios X incide sobre um cristal, os fótons interagem com os elétrons dos átomos dispostos em planos cristalográficos periódicos. Parte da radiação é refletida pela primeira camada de átomos, enquanto outra fração penetra no cristal e é refletida por planos mais profundos. Essas ondas refletidas podem interferir construtivamente ou destrutivamente, dependendo da diferença de caminho percorrida pelos feixes [74].

Este fenômeno é formalmente descrito pela Lei de Bragg, que pode ser ilustrado conforme mostrado na Figura 3.4.

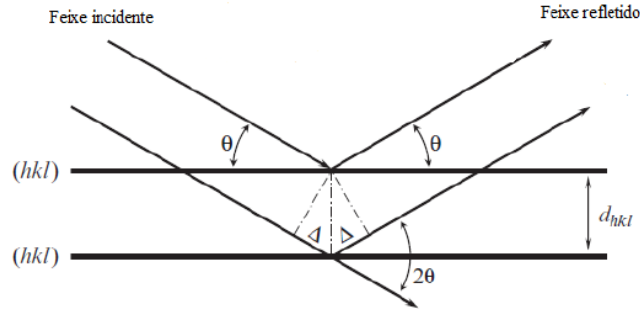


Figura 3.4: Ilustração da geometria de Bragg. Imagem adaptada de [68].

Na configuração em que os raios X são refletidos por dois planos atômicos consecutivos com espaçamento interplanar d_{hkl} , a diferença de caminho óptico percorrida pelos feixes refletidos pode ser expressa como:

$$\Delta = 2d_{hkl} \sin \theta, \quad (3.1)$$

onde θ é o ângulo de incidência (também conhecido como ângulo de Bragg). A condição para que ocorra interferência construtiva, que resulta nos picos de intensidade observados no difratograma, é que essa diferença de caminho seja um múltiplo inteiro do comprimento de onda λ da radiação incidente, ou seja:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda, \quad (3.2)$$

onde n é o número de ordem de difração (um número inteiro positivo). Esta equação é conhecida como a Lei de Bragg, que é fundamental para a determinação das distâncias interplanares e da estrutura cristalina de materiais por meio da técnica de difração de raios X [72].

Refinamento Rietveld

O método de Rietveld é uma técnica amplamente utilizada para o refinamento de estruturas cristalinas, desenvolvida pelo físico holandês Hugo Rietveld. Esse método baseia-se no ajuste de um padrão de difração calculado a partir de um modelo teórico, buscando a melhor correspondência possível com o padrão experimental, a fim de extrair os parâmetros estruturais da amostra. Para isso, o refinamento utiliza o método dos mínimos

quadrados, no qual a função residual S_y , representada pela equação 3.2, é minimizada:

$$S_y = \sum_i w_i (y_{i(obs)} - y_{i(calc)})^2. \quad (3.3)$$

Aqui, $y_{i(obs)}$ e $y_{i(calc)}$ correspondem às intensidades observada e calculada no i -ésimo ponto, respectivamente, e $w_i = 1/y_{i(obs)}$ é o peso atribuído a cada ponto da intensidade observada. A intensidade calculada é obtida a partir do modelo descrito na equação 3.3:

$$y_{i(calc)} = S \sum_k L_k |F_K|^2 \phi(2\theta_i - 2\phi_k) P_K A + y_{bi}. \quad (3.4)$$

Nesse modelo, S é o fator de escala, L_k inclui os fatores de Lorentz, polarização e multiplicidade, F_k é o fator de estrutura, ϕ é a função de perfil da reflexão, P_k é a função de orientação preferencial, A é o fator de absorção para a reflexão de Bragg $K = (h, k, l)$, e y_{bi} representa a intensidade do background no i -ésimo ponto, ajustada por meio de funções, geralmente polinômios de alta ordem (até grau 5).

A escolha de uma função de perfil que descreva adequadamente os picos de difração é crucial para o sucesso do refinamento de Rietveld. Entre as funções propostas, a pseudo-Voigt foi utilizada neste trabalho, sendo uma combinação entre as funções Gaussiana (Eq. 3.5) e Lorentziana (Eq. 3.6). A relação entre essas funções é descrita por:

$$pV = \eta L + (1 - \eta)G \quad (3.5)$$

onde $\eta = N_A + N_B \cdot (2\theta)$, com N_A e N_B sendo parâmetros ajustáveis. As funções Gaussiana e Lorentziana são expressas, respectivamente, por:

$$G = \frac{\sqrt{C_o}}{\beta_k \sqrt{\pi}} \exp \left[-C_o \frac{(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{\beta_k^2} \right], \quad (3.6)$$

$$L = \frac{\sqrt{C_1}}{\pi \beta_k} \left[1 + C_1 \frac{(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{\beta_k^2} \right]^{-1}. \quad (3.7)$$

Aqui, β_K representa a largura à meia altura dos picos (FWHM), enquanto $C_o = 4 \ln 2$ e $C_1 = 4$ são constantes de normalização. A largura dos picos variam com 2θ devido às condições experimentais e às propriedades físicas das amostras, sendo modelada pela

equação 3.7:

$$\beta_k^2 = U \cdot \tan^2(\theta) + V \cdot \tan(\theta) + W. \quad (3.8)$$

Os dados estruturais (como grupo espacial, posições atômicas, ocupação de sítios e parâmetros de rede) e instrumentais (fator de escala, deslocamento da amostra, background, etc.) são fornecidos ao programa de refinamento. Neste trabalho, utilizou-se o *software DBWS Tools 2.4*, com os dados estruturais iniciais extraídos do banco ICSD. O refinamento foi realizado em duas etapas: primeiro, ajustaram-se os parâmetros instrumentais (deslocamento da amostra, *background*, fator de escala, W , assimetria, N_A e N_B); depois, os parâmetros estruturais (rede, posições atômicas e fatores de ocupação).

A qualidade do refinamento é avaliada pelos fatores de confiança, como o fator R_B (equação 3.8), o fator ponderado R_{wp} (equação 3.9) e o “*Goodness-of-fit*” (S , equação 3.10):

$$R_B = \frac{\sum_i |y_{i(obs)} - y_{i(calc)}|}{\sum_i y_{i(obs)}}, \quad (3.9)$$

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_i w_i (y_{i(obs)} - y_{i(calc)})^2}{\sum_i w_i (y_{i(obs)})^2} \right]^{-\frac{1}{2}}, \quad (3.10)$$

$$R_{exp} = \left[\frac{(N - P)}{\sum_i w_i (y_{i(obs)})} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (3.11)$$

$$S = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} = \left[\frac{\sum_i w_i (y_{i(obs)} - y_{i(calc)})^2}{(N - P)^2} \right]^{-\frac{1}{2}}. \quad (3.12)$$

onde N é o número de pontos observados e P , o número de parâmetros ajustados. Um bom ajuste é indicado por S próximo de 1.

3.3 Caracterização magnética

As propriedades magnéticas desempenham um papel fundamental na discussão proposta neste trabalho. O sistema de medição utilizado foi o magnetômetro de amostra vibratória *SQUID VSM Evercool* (*Vibrating Sample Magnetometer* - VSM), ilustrado

na Figura 3.5. Esse equipamento permite determinar a magnetização do material em estudo, variando a temperatura e o campo magnético aplicado. A partir deste ponto, a magnetização em função da temperatura será representada por $M(T)$, e a magnetização em função do campo, por $M(H)$.

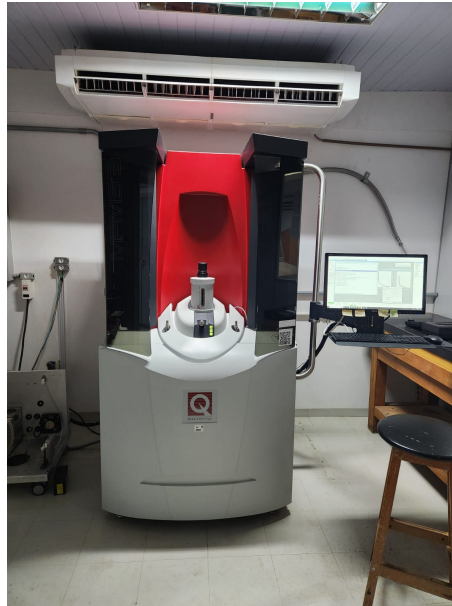


Figura 3.5: SQUID.

Um magnetômetro de amostra vibrante realiza suas medições oscilando a amostra através de uma bobina. O equipamento capta a variação de potencial gerada pelo movimento da amostra na bobina, registra o sinal e o transmite para o computador. No caso do *SQUID* (*Superconducting Quantum Interference Device*), a bobina é composta por um material supercondutor, permitindo gerar campos magnéticos intensos. No equipamento utilizado, era possível variar o campo de -7 T a 7 T.

Devido à utilização de uma bobina supercondutora, a detecção do sinal é realizada por meio de uma junção Josephson, que possibilita medir valores extremamente precisos de magnetização, com sinais na ordem de até 10^{-6} emu. Além disso, no MPMS SQUID VSM, contamos com um criostato que permite controlar a temperatura da amostra em um intervalo de 1,8 K a 400 K.

Os dados de $M(T)$ permitem identificar comportamentos magnéticos e possíveis transições de fase. Com base na massa da amostra e em sua estequiometria, é possível calcular a suscetibilidade magnética. A partir disso, utilizando o ajuste de Curie-Weiss, determinamos o momento magnético efetivo do composto em altas temperaturas. Para

realizar esse ajuste, utilizamos a inversa da curva obtida e analisamos a região entre 150 K e 300 K, onde as interações responsáveis pelo magnetismo aparentam não ser mais significativas.

Devido à simetria dos compostos estudados, é necessário caracterizar os monocristais em duas orientações: com o campo magnético aplicado perpendicular e paralelo ao eixo normal ao plano da estrutura. Adotamos a convenção de chamar essa direção de eixo c . Como as amostras são monocristalinas, elas reproduzem a simetria da célula unitária, de modo que os eixos cristalográficos esperados para a célula são os mesmos para a amostra macroscópica.

As medidas de magnetização dos monocristais foram realizadas sob um campo aplicado de 1 kOe, no intervalo de temperaturas de 1,8 K a 300 K, seguindo os protocolos ZFC (*Zero Field Cooling* - Resfriamento de Campo Zero) e FC (*Field Cooling* - resfriamento com campo aplicado). No modo ZFC, a amostra foi previamente resfriada até 1,8 K sem campo aplicado, e os dados de magnetização foram coletados durante o aquecimento até 300 K. Já no modo FC, os dados foram registrados enquanto a amostra era resfriada de 300 K a 1,8 K sob um campo constante. Adicionalmente, as medidas de magnetização em função do campo magnético (M vs H) foram realizadas para cada direção cristalográfica das famílias de compostos analisadas, com a variação de campo de -70 kOe a 70 kOe.

Com base nas curvas de suscetibilidade magnética, os dados foram ajustados utilizando a Equação (citar equação 3.13), que representa o modelo de Curie-Weiss acrescido de uma constante independente da temperatura:

$$\chi(T) = \frac{C}{T - \theta_{CW}} + \chi_o \quad (3.13)$$

sendo $\chi(T)$ representa a suscetibilidade magnética do material em função da temperatura T , C é a constante de Curie que está relacionada à capacidade do material de se magnetizar, T e a temperatura em que a medida de suscetibilidade está sendo realizada, θ_{CW} é a temperatura de Curie-Weiss, que pode ser interpretada como a temperatura característica do material e χ_o É a suscetibilidade independente da temperatura. A partir do parâmetro C , foi possível determinar o momento magnético efetivo do íon magnético e a temperatura característica de Curie-Weiss. Adicionalmente, o termo χ_o foi utilizado para corrigir contribuições associadas à montagem da amostra e a outros efeitos, como o

paramagnetismo de Pauli e o diamagnetismo intrínseco do material.

$$\mu_{eff} = \sqrt{\frac{3k_B C^2}{N\mu_B}} = \sqrt{8C} \quad (3.14)$$

Na equação, μ_{ref} representa o momento magnético efetivo, k_B é a constante de Boltzmann e N representa o número de íons magnéticos. As demais grandezas já foram apresentadas anteriormente.

Os cálculos de suscetibilidade magnética, em alguns casos, foram calculados usando a média policristalina da suscetibilidade, a partir da Equação 3.15, para determinar o momento efetivo. Os índices de χ correspondem aos dados das orientações medidas em relação ao eixo c do plano cristalino.

$$\chi = \frac{\chi_{||} + 2\chi_{\perp}}{3} \quad (3.15)$$

Esses casos referem-se a situações em que a equação mencionada anteriormente é aplicada, especificamente quando a análise de suscetibilidade magnética do composto é realizada em apenas duas das faces do cristal. Isso ocorre devido ao fato de que o monocristal possui duas direções cristalográficas equivalentes. Nos compostos que exibem anisotropia associada a três direções cristalográficas não equivalentes, identificaram-se os eixos de fácil e de difícil magnetização, aos quais foi aplicada a Eq. 3.15 para a determinação da suscetibilidade magnética direcional.

3.4 Calor específico

Medidas de calor específico foram realizadas para os compostos estudados, tanto na ausência quanto na presença de campo magnético, em função da temperatura. Todas as medições foram efetuadas utilizando um PPMS-14T (*Physical Property Measurement System*) da *Quantum Design*, pertencente ao laboratório GPOMS. A partir desses dados, foi possível determinar a temperatura de ordenamento da estrutura (T_N) e calcular a entropia magnética com base na contribuição magnética ao calor específico total.

Na configuração experimental adotada, o monocristal foi fixado com pasta térmica em um puck específico do PPMS. Essa fina camada de pasta garante um contato térmico uniforme com a amostra, além de proporcionar sua fixação segura no suporte.

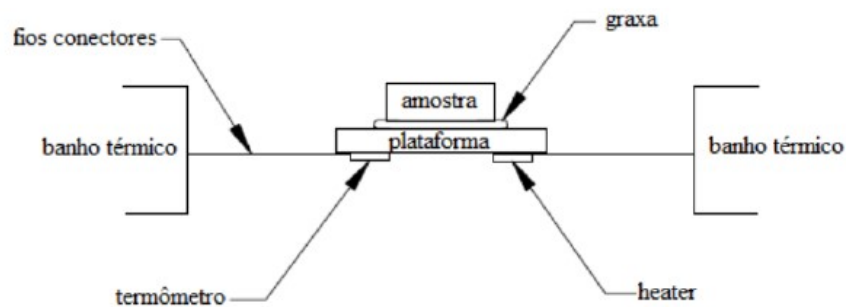


Figura 3.6: Configuração experimental do *puck* utilizado na medição de calor específico C_p , [7].

O PPMS é um sistema avançado para a medição de propriedades físicas de materiais, com foco em estudos de magnetismo, transporte elétrico e térmico. Esse equipamento é amplamente empregado em pesquisas científicas e na caracterização de materiais, especialmente sob condições extremas de temperatura e campo magnético. A seguir, apresenta-se uma imagem do PPMS utilizado nas medições de calor específico e resistividade elétrica dos compostos analisados.



Figura 3.7: PPMS utilizado para medições de calor específico e resistividade elétrica dos compostos analisados.

3.5 Medidas de Resistividade Elétrica

A resistividade elétrica é uma grandeza de alto interesse tecnológico, pois nos permite compreender como as diferentes características do material afetam o transporte eletrônico, especialmente na presença de variáveis externas.

Utilizamos um sistema *PPMS* (*Physical Property Measurement System*) da Quantum Design para obter a resistência elétrica das amostras. A partir das dimensões das amostras, foi possível calcular a resistividade. Neste trabalho, empregamos duas metodologias distintas para a obtenção dessa grandeza: o método das quatro pontas e o método de Van der Pauw. A escolha por utilizar ambos os métodos visa à otimização e confiabilidade dos dados obtidos.

O método das quatro pontas é amplamente utilizado para a medição de resistências muito baixas. A montagem utilizada está esquematizada na Figura 3.8. Aplicamos uma corrente elétrica através dos fios mais externos e medimos diretamente a tensão nos fios internos. Dessa forma, evitamos a interferência da resistência dos fios na medida. Conhecendo as dimensões do material e as distâncias entre as pontas, é possível estimar a resistividade a partir da resistência medida.

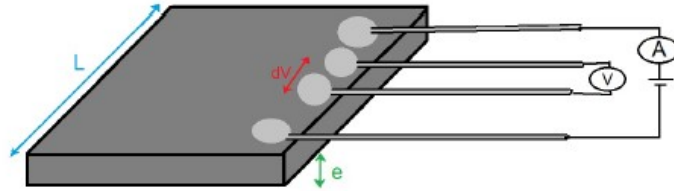


Figura 3.8: Esquema de montagem "4 pontas", [70].

Os cálculos realizados para nossos monocristais seguem a aproximação da Equação 3.16, utilizando a mesma notação da Figura 3.8. Os contatos foram feitos com uma mistura de epóxis condutores de prata, e fios de platina conectam a amostra ao *puck* de resistividade:

$$\rho = \frac{\epsilon L}{dV} R \quad (3.16)$$

O método de Van der Pauw (VdP) permite eliminar a contribuição da geometria da amostra no cálculo da resistividade, resultando em uma estimativa mais precisa dessa

grandeza. No entanto, o método das quatro pontas permite obter um número significativamente maior de pontos de medida em função da temperatura. Assim, buscamos combinar os dois métodos: utilizamos a técnica de Van der Pauw para ajustar a escala absoluta da curva de resistividade em função da temperatura obtida pelo método das quatro pontas. Dessa forma, obtém-se uma medida precisa tanto da dependência com a temperatura quanto da magnitude absoluta da resistividade elétrica das amostras. Ambos os métodos devem fornecer resultados coerentes entre si.

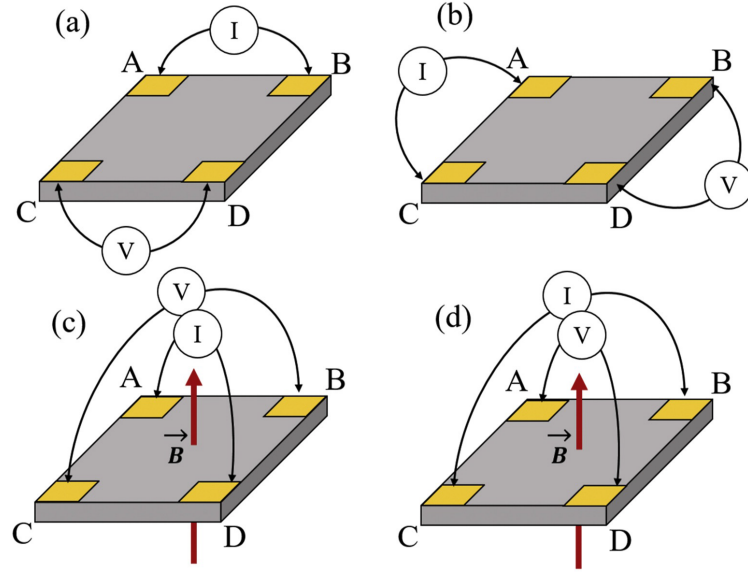


Figura 3.9: Representação esquemática do método de van der Pauw, [70].

A montagem utilizada para o método de Van der Pauw está esquematizada na Figura 3.9. Uma vantagem adicional dessa configuração é a possibilidade de realizar medidas de efeito Hall. O cálculo da resistividade segue a Equação 3.17, onde t representa a espessura da amostra, e os comprimentos equivalentes são determinados pela Equação 3.18. Os valores R_{xx} e R_{xy} são obtidos por meio de medições com corrente em direções distintas. Para que a aproximação seja válida, é necessário que os comprimentos da amostra sejam semelhantes.

$$\rho \approx \frac{\pi}{8} \cdot t \cdot (R_{xx} + R_{xy}) \cdot \left[\operatorname{csch} \left(\frac{\pi L_2}{L_1} \right) + \operatorname{csch} \left(\frac{\pi L_1}{L_2} \right) \right] \quad (3.17)$$

$$\frac{L_2}{L_1} \approx \frac{1}{2} \cdot C \cdot \left[\frac{1}{\pi} \ln \left(\frac{R_{xy}}{R_{xx}} \right)_a + \frac{1}{\pi} \ln \left(\frac{R_{xy}}{R_{xx}} \right)_{aa} + 4a \right] \quad (3.18)$$

Nas equações 3.17 e 3.18, método de Van der Pauw para determinação da resistividade elétrica, as variáveis físicas envolvidas nas equações são definidas da seguinte forma: ρ é a resistividade elétrica do material ($\Omega \cdot \text{m}$), representando a oposição intrínseca à passagem de corrente; t é a espessura da amostra (m), medida perpendicular ao plano da amostra; R_{xx} é a resistência elétrica medida na direção longitudinal (Ω), entre contatos opostos ao longo de L_1 ; R_{xy} é a resistência medida na direção transversal (Ω), entre contatos opostos ao longo de L_2 ; L_1 e L_2 são, respectivamente, o comprimento e a largura da amostra (m); $\text{csch}(x)$ é a função cosecante hiperbólica, definida como $\text{csch}(x) = 1/\sinh(x)$, utilizada para correção da geometria; C é uma constante empírica ou fator de correção adimensional aplicado no cálculo da razão L_2/L_1 ; os subscritos a e aa em $(R_{xy}/R_{xx})_a$ e $(R_{xy}/R_{xx})_{aa}$ indicam diferentes configurações de medição, como rotações de 90° ou permutação dos contatos, para compensar efeitos de anisotropia ou imperfeições geométricas; e a é um parâmetro adimensional de correção adicional, representando pequenas alterações geométricas ou ajustes experimentais.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

4.1 RCuGa_3

A Figura 4.1, mostra as medidas de difração de raios X realizadas a temperatura ambiente para as amostras de RCuGa_3 ($\text{R} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}$). Os padrões experimentais de difração de raios X são representados por círculos abertos. As linhas sólidas, marcadas em vermelho, representam o padrão calculado a partir da estrutura modelo utilizada no refinamento de Rietveld, com o objetivo de ajustar os dados experimentais. Enquanto isso, as linhas sólidas em verde indicam a diferença entre os dados experimentais e calculados. As barras verticais, em rosa, representam as posições dos picos de Bragg de acordo com a estrutura do modelo CeCuGa_3 [Inorganic Crystal Structure Database (ICSD: 620850)]. A partir desses resultados, pode-se confirmar a estrutura tetragonal, com grupo espacial $I4mmm$, para todas as amostras analisadas.

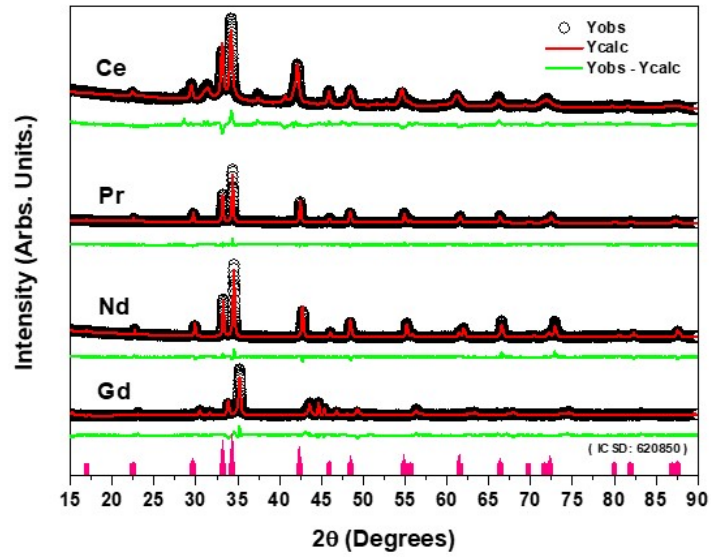


Figura 4.1: Difração de raios X da amostra RCuGa_3 ($R = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ e Gd), refinada com o padrão experimental do trabalho [3], código ICSD 620850.

A Figura 4.2 mostra um detalhamento do pico mais intenso do padrão de difração de raios X apresentado na Figura 4.1, correspondente à família de planos $\{021\}$. Observa-se um deslocamento dos picos de maior intensidade em direção a regiões de ângulos mais elevados. Esse comportamento está relacionado à variação dos parâmetros de rede devido à diferença entre os raios iônicos das terras raras ($R = \text{Ce}$ a Gd). Como esperado, os parâmetros de rede a e b diminuem com o aumento de Z , de acordo com o lantanídeo estudado.

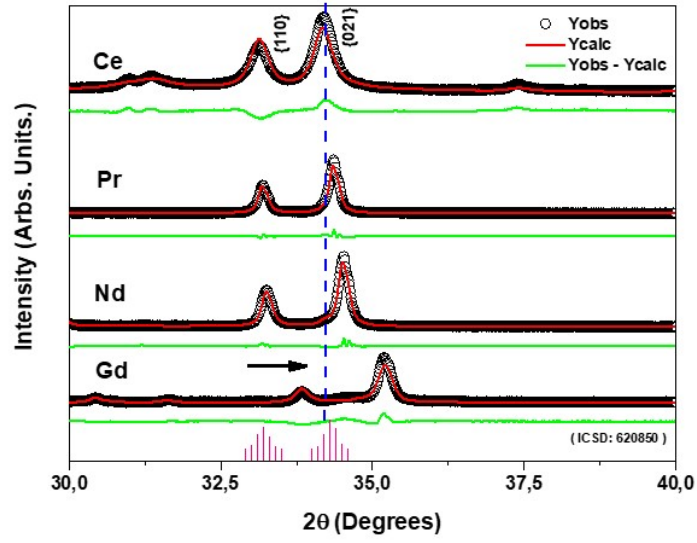


Figura 4.2: Ampliação do pico mais intenso da difração de raios X mostrada na Figura 4.1, correspondente à família de planos $\{021\}$.

Os parâmetros de rede, o volume da célula unitária, a razão c/a e o parâmetro de qualidade do ajuste (R_w , R_{wp} e χ^2) obtidos a partir do refinamento de Rietveld são apresentados em detalhe na Tabela 4.3. A elevada razão c/a (2,4) indica uma anisotropia estrutural significativa nesses compostos.

Tabela 4.1: Parâmetros experimentais extraídos do refinamento de Rietveld para $RCuGa_3$ ($R = Ce, Pr, Nd, Gd$).

	CeCuGa ₃	PrCuGa ₃	NdCuGa ₃	GdCuGa ₃
Grupo Espacial	$I 4/m m m$	$I 4/m m m$	$I 4/m m m$	$I 4/m m m$
a = b (Å³)	4,290(4)	4,256(5)	4,232(3)	4,174(9)
c (Å)	10,444(7)	10,469(6)	10,484(8)	10,155(1)
Vol. (Å³)	190,95(7)	189,68(7)	187,80(4)	177,00(3)
c/a	2,434(4)	2,459(6)	2,477(3)	2,432(4)
R_p (%)	2,75	1,74	1,51	2,70
R_{pw} (%)	3,72	2,47	2,37	3,75
χ²	3,74	3,28	2,36	2,02

Na Figura 4.3, é apresentada uma representação visual da célula unitária, exibindo a disposição específica dos íons em sua estrutura cristalina. Nessa representação, os íons das terras raras são destacados por esferas em verde-claro, enquanto os íons de gálio são representados por esferas em verde-escuro. Por fim, os íons de cobre são ilustrados como esferas azuis. Essa descrição fornece uma visão precisa e detalhada da composição e organização dos elementos na célula unitária.

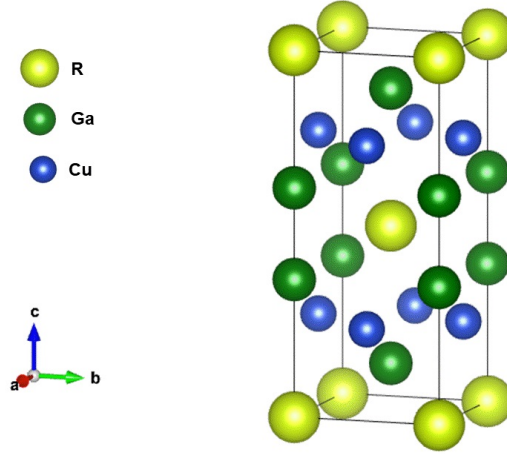


Figura 4.3: Estrutura cristalina da família de amostras RCuGa_3 , composta por elementos de terras raras ($\text{R} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}$).

Nas Figuras 4.4, 4.5, 4.6 e 4.7, é apresentado a dependência da suscetibilidade magnética com a temperatura para os compostos RCuGa_3 ($\text{R} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}$) sob a influência de um campo magnético de $H = 1 \text{ kOe}$, na faixa de temperatura de $2 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$. Essas medições foram realizadas com o campo magnético tanto paralelo, $\chi_{\parallel}$ (símbolos sólidos), quanto perpendicular, $\chi_{\perp}$ (símbolos abertos), ao eixo c . Os dados de θ_{CW} , f e μ_{exp} foram determinados a partir da suscetibilidade magnética policristalina.

Encontramos uma ordenação antiferromagnética (AFM) em T_N de 3,0 K, 4,4 K, 2,2 K e 9,3 K para $\text{R} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ e Gd , respectivamente. O inverso da média policristalina da suscetibilidade magnética (χ^{-1}) é apresentado no detalhe das Figuras 4.4, 4.5, 4.6 e 4.7. A partir dos ajustes lineares de Curie-Weiss (linha sólida vermelha) para esses dados médios na faixa de 150 - 300 K, extraímos a temperatura de Curie-Weiss (θ_{CW}) e o momento magnético efetivo experimental (μ_{exp}) para todos os compostos. Os valores de μ_{exp} encontrados estão de acordo com o momento efetivo teórico (μ_{calc}) (ver Tabela 4.2).

Na Figura 4.4, são apresentados os dados de magnetização em função da tempe-

ratura, $M(T)$, obtidos para o composto CeCuGa_3 . As medidas foram realizadas com o campo magnético aplicado em duas direções distintas: paralelo ($H \parallel c$) e perpendicular ($H \perp c$) ao eixo cristalográfico c . Este tipo de análise é particularmente relevante para compostos que cristalizam em estruturas tetragonais, nas quais os parâmetros de rede no plano basal são equivalentes, ou seja, $a = b$, o que implica simetria no plano ab , mas anisotropia ao longo do eixo c .

Observa-se que a curva de magnetização correspondente ao campo aplicado ao longo do eixo c apresenta valores significativamente mais elevados de $M(T)$ em relação àquela obtida com o campo aplicado no plano perpendicular. Este comportamento indica que o eixo c constitui a direção de fácil magnetização (*easy axis*), ou seja, é energeticamente mais favorável para o alinhamento dos momentos magnéticos. Em contrapartida, a aplicação do campo no plano ab revela um menor grau de magnetização, caracterizando-o como o eixo de difícil magnetização (*hard axis*).

Esse tipo de anisotropia é um indicativo da presença de fortes efeitos de campo cristalino (CEF - *crystal electric field*) atuando sobre os íons Ce^{3+} , restringindo a orientação dos momentos magnéticos e favorecendo o alinhamento ao longo de direções específicas da rede cristalina. Tal comportamento é típico de sistemas em que os estados fundamentais dos íons de terras-raras são fortemente influenciados pelas simetrias locais do sítio cristalográfico que ocupam.

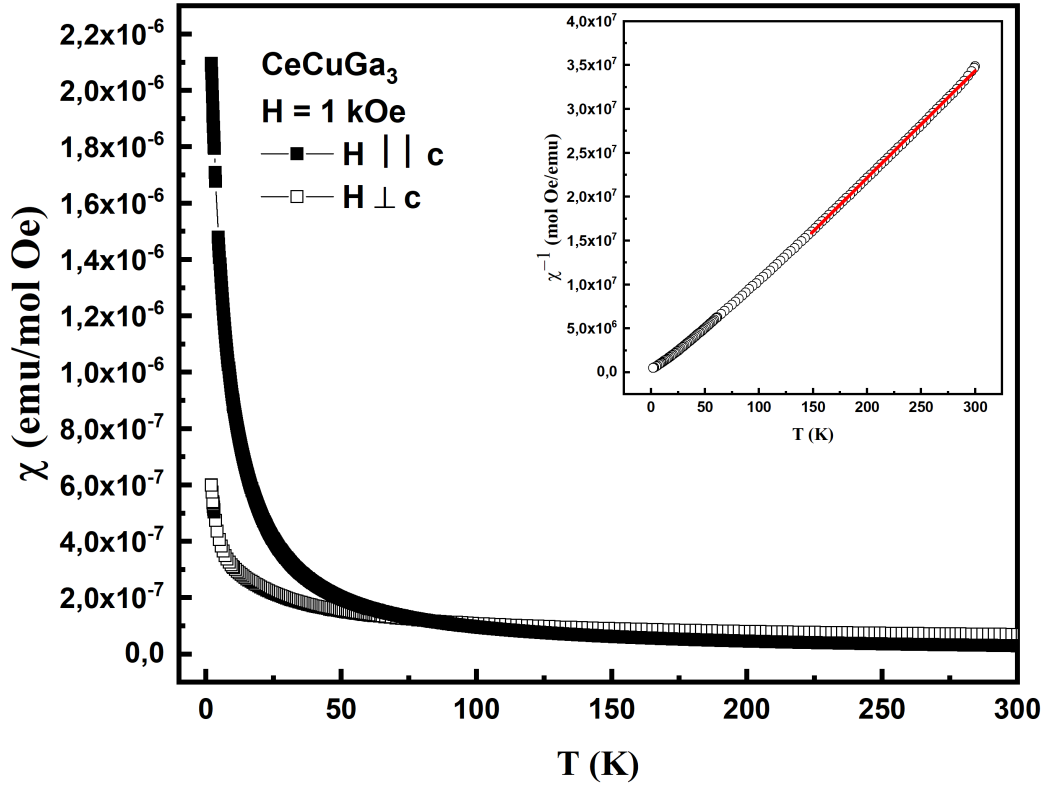


Figura 4.4: Dependência da temperatura da suscetibilidade magnética, para campo aplicado H ao longo do eixo c , $\chi_{\parallel}$ (símbolos sólidos), e no plano ab , $\chi_{\perp}$ (símbolos abertos), para o composto CeCuGa_3 . Os detalhes na figura mostram os ajustes lineares de Curie-Weiss para χ^{-1} da média policristalina.

Na inserção da Figura 4.4, apresenta-se o gráfico da inversa da magnetização, $\chi^{-1}(T)$, em função da temperatura para a média policristalina do composto CeCuGa_3 . A curva experimental reflete o comportamento paramagnético da amostra em temperaturas elevadas, permitindo uma análise segundo o modelo de Curie-Weiss. A linha vermelha sobreposta aos dados representa o ajuste linear obtido a partir da equação de Curie-Weiss, cuja inversa resulta em:

$$\chi^{-1}(T) = \frac{T - \Theta_{\text{CW}}}{C},$$

onde C é a constante de Curie e Θ_{CW} é a temperatura de Curie-Weiss. A partir desse ajuste linear, foi possível extrair o valor de Θ_{CW} , que fornece informações sobre a natureza predominante das interações magnéticas no sistema. Um valor positivo de Θ_{CW} sugere a predominância de interações ferromagnéticas, enquanto um valor negativo indica interações antiferromagnéticas.

Na Figura 4.5, são apresentados os dados de magnetização em função da tem-

peratura, $M(T)$, para o composto PrCuGa_3 . Como observado no composto CeCuGa_3 , verifica-se que, para PrCuGa_3 , a curva de $M(T)$ obtida com o campo aplicado ao longo do eixo cristalográfico c ($H \parallel c$) apresenta valores mais elevados de magnetização, caracterizando essa direção como o eixo de fácil magnetização (*easy axis*). Por outro lado, a aplicação do campo no plano perpendicular ao eixo c ($H \perp c$) resulta em uma resposta magnética menos intensa, evidenciando que essa direção corresponde ao eixo de difícil magnetização (*hard axis*).

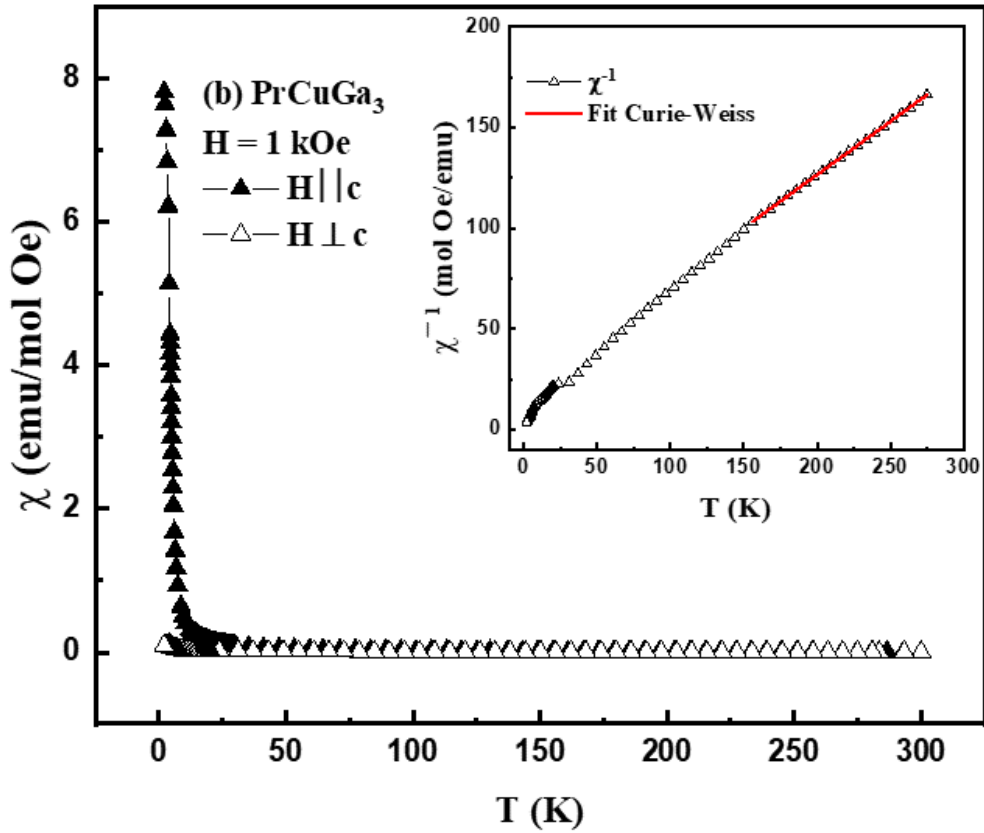


Figura 4.5: Dependência da temperatura da suscetibilidade magnética, para campo aplicado H ao longo do eixo c , $\chi_{\parallel}$ (símbolos sólidos), e no plano ab , $\chi_{\perp}$ (símbolos abertos), para o composto PrCuGa_3 . Os detalhes na figura mostram os ajustes lineares de Curie-Weiss para χ^{-1} da média policristalina.

Diferentemente dos compostos CeCuGa_3 e PrCuGa_3 , observa-se na Figura 4.6 que, para o composto NdCuGa_3 , a direção de fácil magnetização corresponde àquela em que o campo magnético foi aplicado perpendicularmente ao eixo cristalográfico c ($H \perp c$). Por sua vez, a curva $M(T)$ obtida com o campo aplicado ao longo do eixo c ($H \parallel c$) revela uma menor resposta magnética, caracterizando essa direção como o eixo de difícil magnetização.

Essa inversão no comportamento anisotrópico em relação aos demais compostos sugere uma diferença significativa na interação entre o campo cristalino e os momentos magnéticos dos íons do elemento terra-rara presente neste material. Tal comportamento pode estar relacionado a variações no esquema de níveis do campo cristalino.

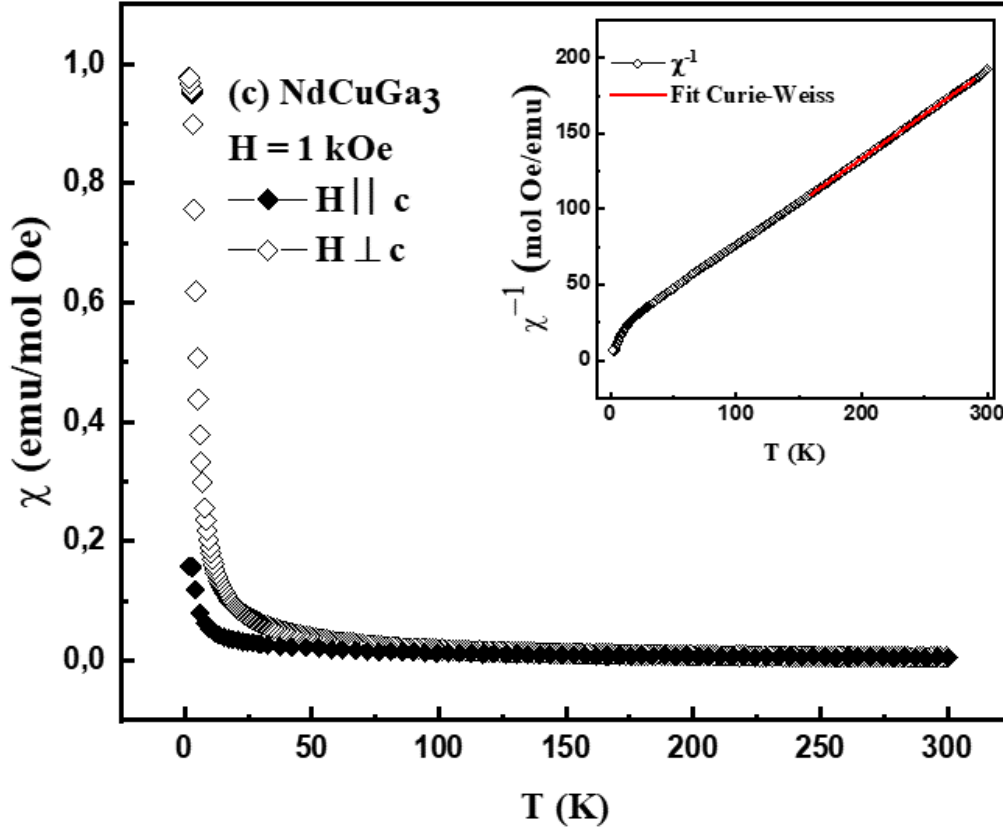


Figura 4.6: Dependência da temperatura da suscetibilidade magnética, para campo aplicado H ao longo do eixo c , $\chi_{||}$ (símbolos sólidos), e no plano ab , $\chi_{\perp}$ (símbolos abertos), para o composto NdCuGa_3 . Os detalhes na figura mostram os ajustes lineares de Curie-Weiss para χ^{-1} da média policristalina.

Para o composto GdCuGa_3 , apresentado na Figura 4.7, observa-se um comportamento anisotrópico semelhante ao verificado no composto NdCuGa_3 . A direção de fácil magnetização corresponde àquela em que o campo magnético é aplicado perpendicularmente ao eixo cristalográfico c ($H \perp c$), conforme evidenciado pelos maiores valores de magnetização na curva $M(T)$ nessa configuração. Em contraste, a aplicação do campo ao longo do eixo c ($H \parallel c$) resulta em uma resposta magnética menos intensa, caracterizando essa direção como o eixo de difícil magnetização.

Esse padrão sugere que, para o íon Gd^{3+} , cujos elétrons $4f$ estão meio-preenchidos (configuração $4f^7$, com $L = 0$), a anisotropia magnética é predominantemente de origem

dipolar ou associada a efeitos de troca anisotrópica, dado que o efeito do campo cristalino é relativamente fraco em virtude do momento angular orbital nulo. Ainda assim, a diferença observada entre as direções cristalográficas indica uma anisotropia remanescente no acoplamento *spin*-rede, possivelmente influenciada pela estrutura cristalina tetragonal do composto.

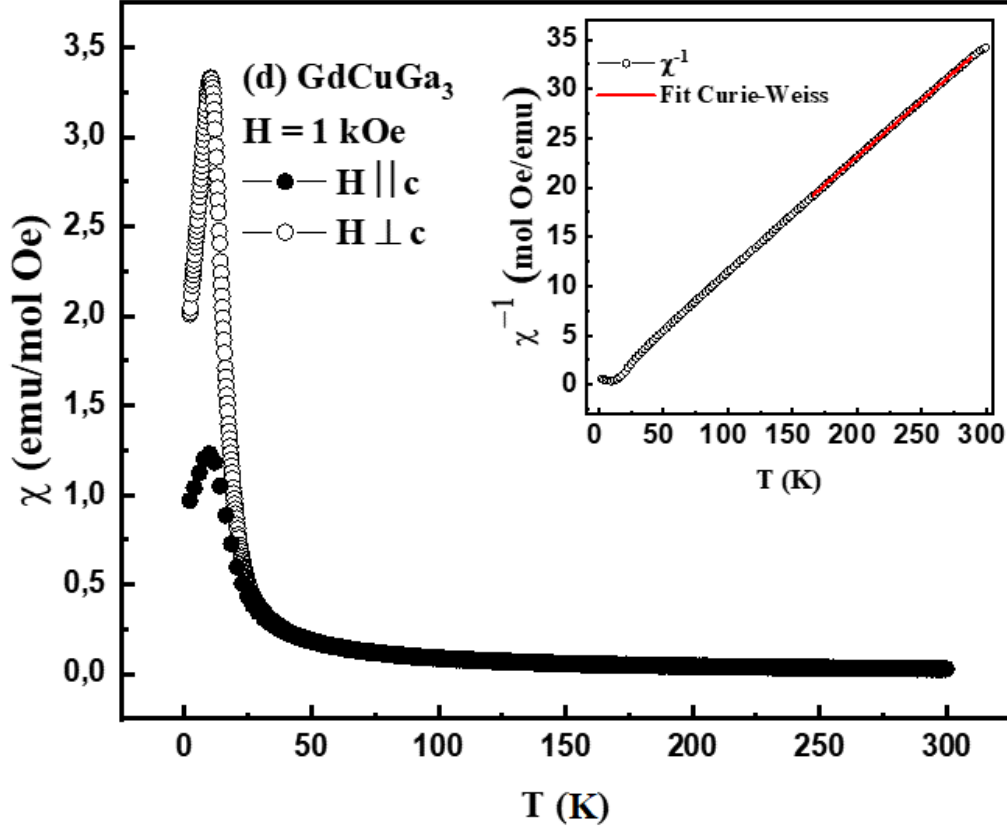


Figura 4.7: Dependência da temperatura da suscetibilidade magnética, para campo aplicado H ao longo do eixo c , $\chi_{||}$ (símbolos sólidos), e no plano ab , $\chi_{\perp}$ (símbolos abertos), para o composto GdCuGa_3 . Os detalhes na figura mostram os ajustes lineares de Curie-Weiss para χ^{-1} da média policristalina.

De acordo com a literatura [91], a razão entre a suscetibilidade magnética ao longo do eixo fácil de magnetização e o eixo difícil de magnetização (χ_{easy}/χ_{hard}) é um indicador da anisotropia da suscetibilidade magnética em compostos intermetálicos. É notável que, quando essa razão é maior que 1, há uma forte indicação da presença de efeitos significativos de CEF nos compostos estudados.

Examinando os dados de (χ_{easy}/χ_{hard}) apresentados na Tabela 4.2, observa-se que todos os compostos da família RCuGa_3 ($R = \text{Ce, Pr, Nd e Gd}$) apresentam valores superiores a 1. Essa razão pode servir como evidência da influência do CEF nesses com-

postos, indicando a necessidade de investigações adicionais para determinar os parâmetros do CEF ao longo dessas séries.

O parâmetro f na Tabela 4.2 fornece uma medida do grau de frustração magnética do material: se $f = 1$, indica a ausência de frustração; se $1 < f < 10$, sugere frustração moderada; e se $f > 10$, indica alta frustração magnética [90]. O índice de frustração, f , é definido como:

$$f = \frac{\Theta_{CW}}{T_N}, \quad (4.1)$$

em que T_N é a temperatura de Néel.

Observa-se que a amostra CeCuGa_3 apresenta elevada frustração magnética ($f = 22,37$), caracterizando-a como um sistema fortemente frustrado, no qual o ordenamento magnético é severamente suprimido em relação à escala de interação inferida por Θ_{CW} . Esse comportamento indica a coexistência de intensas interações de troca e mecanismos de competição, possivelmente de origem geométrica, anisotrópica ou associada à desordem estrutural, que inibem a formação de uma ordem magnética convencional. Para PrCuGa_3 ($f = 9,23$), NdCuGa_3 ($f = 9,36$) e GdCuGa_3 ($f = 3,43$), os valores obtidos indicam frustração moderada, sugerindo que a competição entre interações magnéticas e/ou efeitos geométricos suprime parcialmente T_N em relação a Θ_{CW} . Em monocristais, tal efeito pode ser intensificado pela anisotropia magnetocristalina, fazendo com que o grau de frustração varie conforme a direção cristalográfica, com correlações magnéticas de curto alcance persistindo acima de T_N .

Tabela 4.2: Parâmetros de magnetização extraídos da análise dos gráficos do inverso da suscetibilidade magnética.

	T_N (K)	Θ_{CW} (K)	f	$\mu_{exp}(\mu_B)$	$\mu_{cal}(\mu_B)$	$\chi_{\text{fácil}}/\chi_{\text{difícil}}$
CeCuGa₃	3,04	-68,01	22,37	2,88	2,54	1,1347
PrCuGa₃	4,36	-40,27	9,23	3,89	3,58	3,1416
NdCuGa₃	3,00	-28,07	9,36	3,70	3,62	1,8374
GdCuGa₃	9,34	-1,72	5,43	8,36	7,94	1,2054

Para discutir a evolução das propriedades magnéticas dos compostos RCuGa_3 (R

= Ce, Pr, Nd, Gd), plotamos na Figura 4.12 os valores de T_N obtidos para os compostos estudados ao longo da série das terras raras, normalizados pelo valor de T_N para GdCuGa_3 ($T_N = 9,3$ K).

As curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado, $M(H)$, da família de compostos RCuGa_3 ($R = \text{Ce, Pr, Nd, Gd}$) foram obtidas a $T = 2$ K, com o campo orientado paralelo ($H \parallel c$) e perpendicular ($H \perp c$) ao eixo cristalográfico c . Essa temperatura assegura que os resultados reflitam predominantemente o estado fundamental magnético de cada sistema, minimizando efeitos térmicos. De forma geral, os dados revelam uma forte anisotropia magnética, cuja natureza e intensidade dependem criticamente do íon de terra-rara, evidenciando o papel central do campo elétrico cristalino (CEF) e das interações de troca.

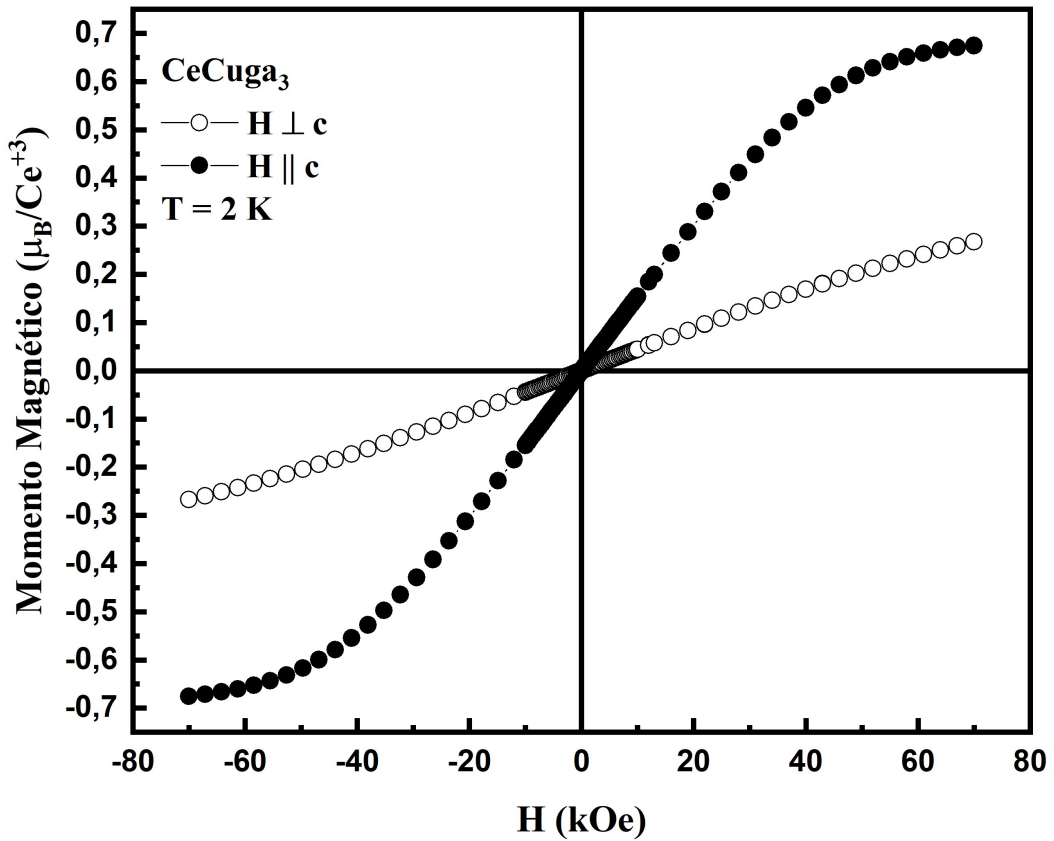


Figura 4.8: Análise da resposta magnética do composto CeCuGa_3 em função do campo aplicado, $M(H)$, para as três orientações cristalográficas

Para o composto CeCuGa_3 , Figura 4.8, observa-se uma anisotropia magnética pronunciada, com a magnetização dependente de maneira marcante da orientação do campo aplicado. Na configuração $H \parallel c$, a magnetização assume valores significativa-

mente mais elevados ao longo de todo o intervalo de campo investigado, atingindo aproximadamente $0,65\text{--}0,7 \mu_B/\text{Ce}^{3+}$ em campos da ordem de 70 kOe. Em contraste, para $H \perp c$, a magnetização cresce quase linearmente com o campo, alcançando valores bem menores, em torno de $0,25 \mu_B/\text{Ce}^{3+}$.

A presença de uma histerese magnética clara para $H \parallel c$, com campo coercivo finito e magnetização remanente, indica a existência de um estado magneticamente ordenado em baixas temperaturas, possivelmente ferromagnético ou ferrimagnético, ainda que com momento reduzido. Para $H \perp c$, a histerese é praticamente ausente, reforçando o caráter anisotrópico da interação magnética. Além disso, mesmo em campos elevados, a magnetização permanece significativamente inferior ao valor esperado para o íon Ce^{3+} livre ($\sim 2,14 \mu_B$), evidenciando a atuação conjunta de efeitos de CEF, que selecionam um dubleto fundamental anisotrópico, e de correlações eletrônicas, como a hibridização $4f$ -condução e interações do tipo RKKY, típicas de compostos intermetálicos à base de cério.

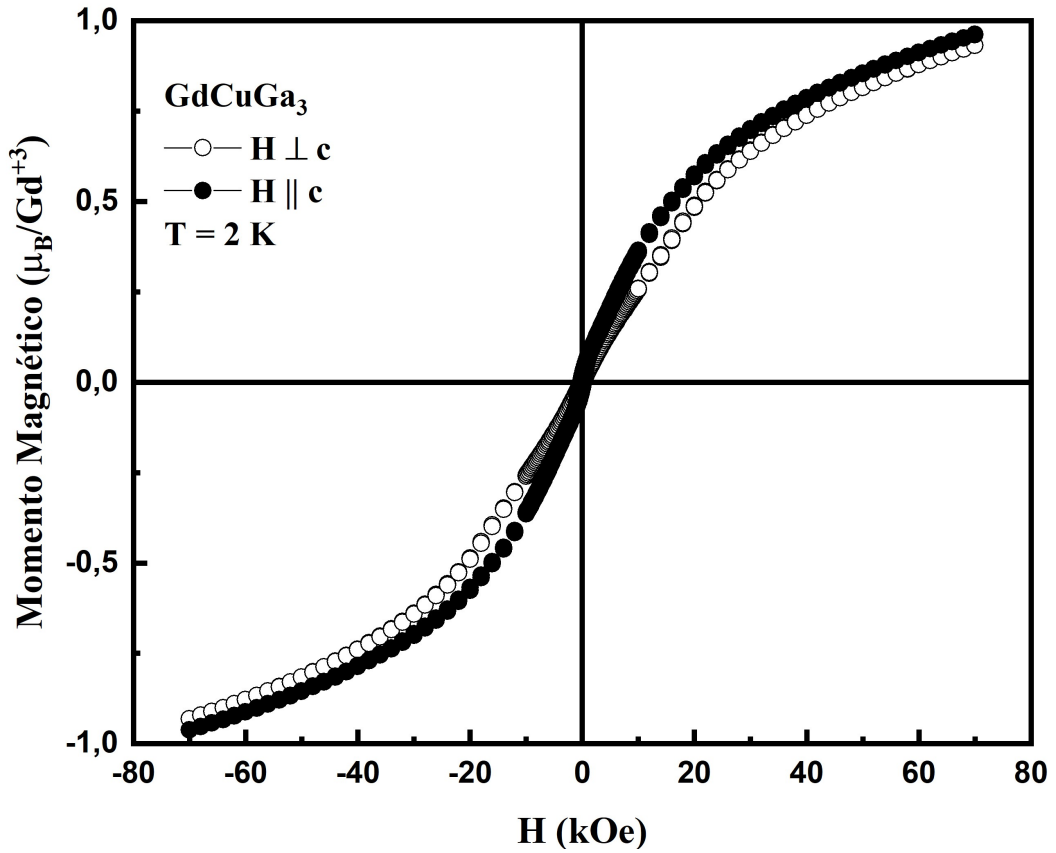


Figura 4.9: Análise da resposta magnética do composto GdCuGa_3 em função do campo aplicado, $M(H)$, para as três orientações cristalográficas.

Na Figura 4.9, as curvas $M(H)$ do composto GdCuGa_3 também revelam forte dependência direcional. Para $H \parallel c$, observa-se uma histerese bem definida, com campo coercivo estimado na faixa de 10-20 kOe, indicando um estado magneticamente ordenado robusto e com elevada energia de anisotropia. A magnetização tende à saturação em campos elevados, atingindo valores compatíveis com o momento magnético esperado para o íon Gd^{3+} , em concordância com seu caráter de *spin* puro ($S = 7/2$, $L = 0$).

Para $H \perp c$, a magnetização apresenta crescimento aproximadamente linear em baixos campos e comportamento praticamente reversível, com saturação apenas em campos mais elevados e valores inferiores aos observados para $H \parallel c$. Esses resultados caracterizam o eixo cristalográfico c como a direção fácil de magnetização, estabelecendo o GdCuGa_3 como um ferromagneto uniaxial, no qual a anisotropia emerge predominantemente de interações de troca anisotrópicas, efeitos dipolares e da simetria cristalina do sistema.

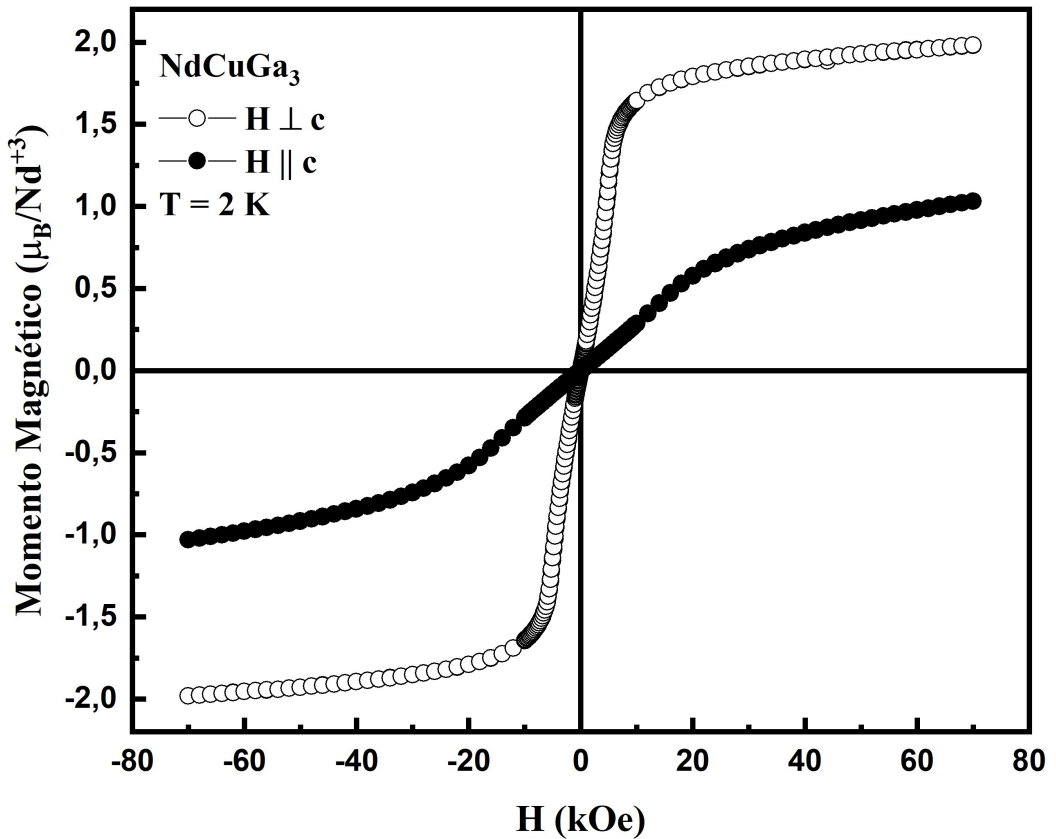


Figura 4.10: Análise da resposta magnética do composto NdCuGa_3 em função do campo aplicado, $M(H)$, para as três orientações cristalográficas

No caso do NdCuGa_3 , Figura 4.10, as curvas $M(H)$ evidenciam novamente uma

anisotropia magnética uniaxial, com eixo fácil paralelo ao eixo cristalográfico c . A configuração $H \parallel c$ apresenta uma histerese pronunciada, com campo coercivo da ordem de ~ 15 kOe, enquanto que, para $H \perp c$, a resposta magnética é essencialmente reversível e aproximadamente linear em todo o intervalo de campo investigado.

A magnetização de saturação permanece relativamente baixa, cerca de $\sim 1,0 \mu_B/\text{Nd}$, valor significativamente inferior ao momento magnético teórico do íon Nd^{3+} livre ($3,27 \mu_B$). Essa redução acentuada indica um forte efeito do campo elétrico cristalino, responsável pelo quenching parcial do momento orbital e pela definição de um estado fundamental altamente anisotrópico. A ausência de saturação completa mesmo em campos elevados, até 80 kOe, reforça a presença de uma anisotropia de *single-ion* significativa, típica de sistemas contendo íons de terras-raras não-S.

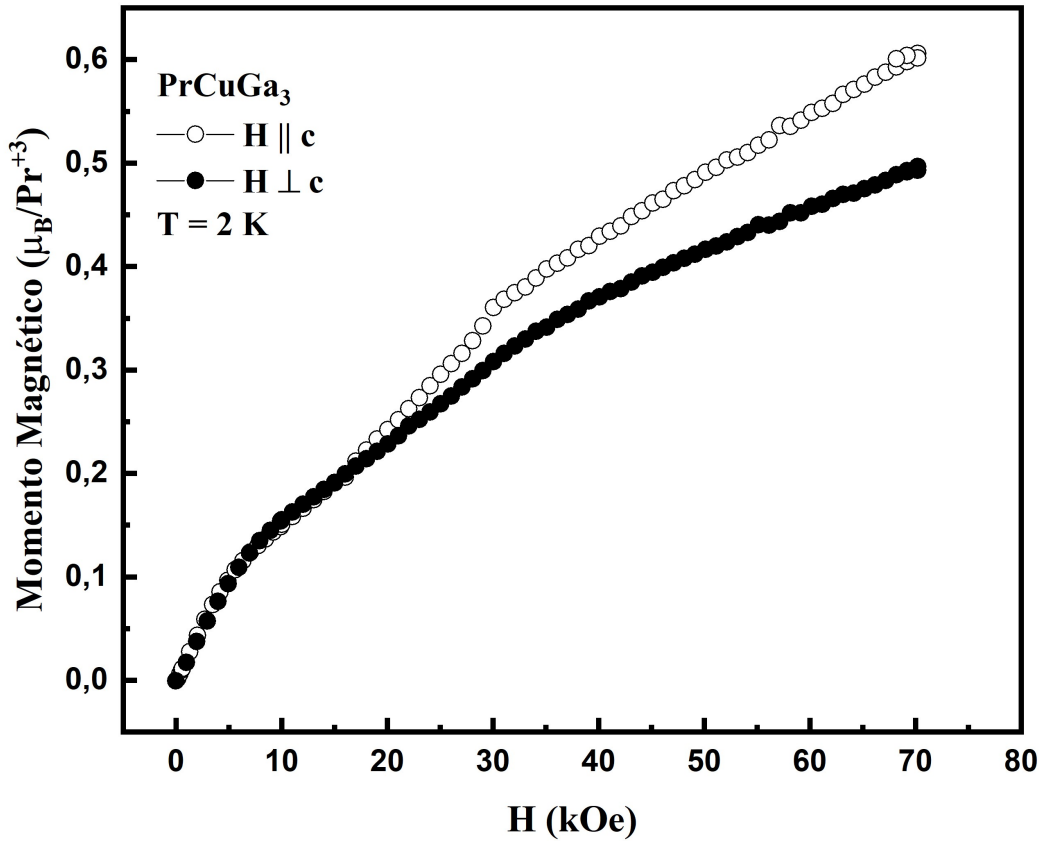


Figura 4.11: Análise da resposta magnética do composto PrCuGa_3 em função do campo aplicado, $M(H)$, para as três orientações cristalográficas

Na Figura 4.11, podemos ver o comportamento magnético do PrCuGa_3 contrasta de forma marcante com os demais membros da família. As curvas $M(H)$, medidas a 2 K, revelam anisotropia magnética com direção fácil localizada no plano basal ($H \perp c$).

Mesmo sob campos elevados, até 80 kOe, o momento magnético induzido permanece bastante reduzido, atingindo apenas $\sim 0,55 \mu_B/\text{Pr}^{3+}$, valor muito inferior ao momento esperado para o íon Pr^{3+} livre ($\sim 3,2 \mu_B$).

A ausência de histerese magnética em ambas as orientações indica que o PrCuGa_3 não apresenta ferromagnetismo convencional nessa temperatura. Esse comportamento é consistente com a presença de um estado fundamental não magnético, possivelmente um singlete de CEF, no qual a magnetização observada é predominantemente do tipo Van Vleck, resultante da mistura de estados excitados induzida pelo campo externo. Alternativamente, não se pode excluir a existência de uma ordem antiferromagnética com momento líquido fortemente compensado.

Em uma análise comparativa dos resultados revela uma evolução sistemática das propriedades magnéticas ao longo da série RCuGa_3 , diretamente associada à natureza do íon de terra-rara. Enquanto o GdCuGa_3 exibe um comportamento ferromagnético clássico, com momento próximo ao valor teórico e anisotropia uniaxial moderada, os compostos contendo Nd e Ce apresentam momentos reduzidos e anisotropia fortemente governada pelo CEF. O PrCuGa_3 , por sua vez, destaca-se pela inversão da anisotropia fácil para o plano basal e pela supressão quase completa do momento magnético, refletindo um estado fundamental dominado pelo CEF.

Em conjunto, esses resultados demonstram que, na família RCuGa_3 , a combinação entre estrutura cristalina, simetria local e momento angular total J dos íons de terras-raras determina de forma decisiva tanto a magnitude do momento magnético quanto a direção preferencial de magnetização. Essa sensibilidade torna esses compostos um sistema modelo para o estudo da competição entre efeitos de CEF, interações de troca do tipo RKKY e anisotropia magnetocristalina em compostos intermetálicos de terras-raras.

As linhas sólidas na Figura 4.12 representam o fator de de Gennes (G).

$$G = (g_J - 1)^2 J(J + 1) \quad (4.2)$$

para o multiplete do estado fundamental J ao longo das terras raras, no qual g_J é o fator g de Landé definido como

$$g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S + 1) - L(L + 1)}{2J(J + 1)}, \quad (4.3)$$

e J é o momento angular total, S é o momento angular de *spin* e L é o momento angular orbital. Se normalizar a linha de de Gennes pelo valor de T_N para GdCuGa_3 , o valor de T_N para $R = \text{Nd}$ se encaixa razoavelmente na linha, mas os valores de T_N para $R = \text{Ce}$ e Pr não seguem a escala de de Gennes. Na verdade, esse efeito está claramente presente em outros compostos intermetálicos baseados em Ce e Pr [82, 83].

A escala de de Gennes [84] não leva em conta os efeitos Kondo, o Campo Elétrico Cristalino (CEF) e/ou a dependência espacial e os efeitos anisotrópicos no parâmetro de troca efetivo. Alguns desses efeitos devem estar presentes na série RCuGa_3 , isto faz com que os valores de T_N para $R = \text{Ce}$ e Pr fiquem acima da linha de de Gennes.

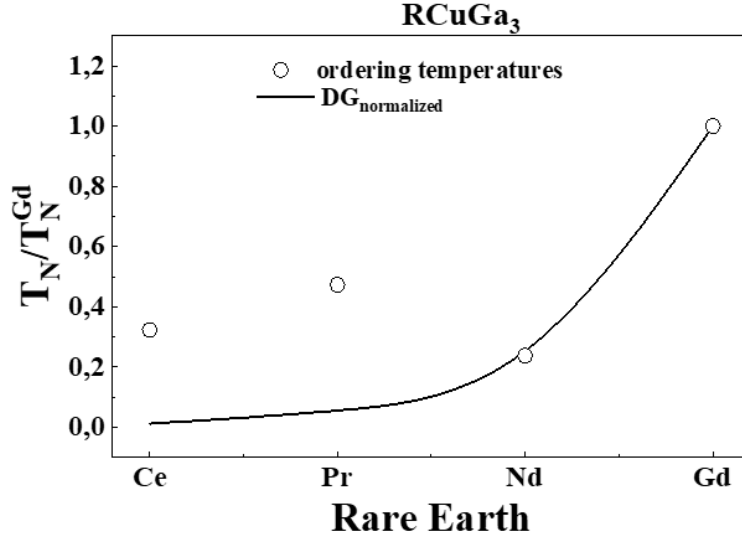


Figura 4.12: Valores de T_N normalizados pelo T_N de GdCuGa_3 e plotados ao longo da série das terras raras para os compostos RCuGa_3 ($R = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}$). A linha sólida é o fator de de Gennes $G = (g_J - 1)^2 J(J + 1)$ para o multiplete do estado fundamental J das terras raras, normalizado pelo seu valor para GdCuGa_3 .

Portanto, investigações adicionais que possibilitem a determinação direta dos parâmetros de CEF são necessárias para um entendimento mais completo de como os efeitos de CEF afetam as propriedades físicas desses materiais.

A Figura 4.13 mostra os dados de calor específico divididos pela temperatura (C_P/T) na faixa de 1,8 a 300 K para os compostos CeCuGa_3 , PrCuGa_3 , NdCuGa_3 e GdCuGa_3 , sob campo aplicado zero. Para esses dados não foi possível plotar a contribuição magnética ao calor específico dividida pela temperatura (C_{mag}/T). C_{mag} é obtido subtraindo a contribuição dos fônons dos dados de $C_p(T)$ utilizando os dados de calor específico de um composto não magnético. Não conseguimos obter com sucesso uma amostra do composto não magnético LaCuGa_3 , necessário para subtrair as contribuições

não-magnéticas do calor específico. Apesar dessa limitação, os dados apresentados evidenciam de forma clara os valores associados à temperatura de transição magnética, T_N .

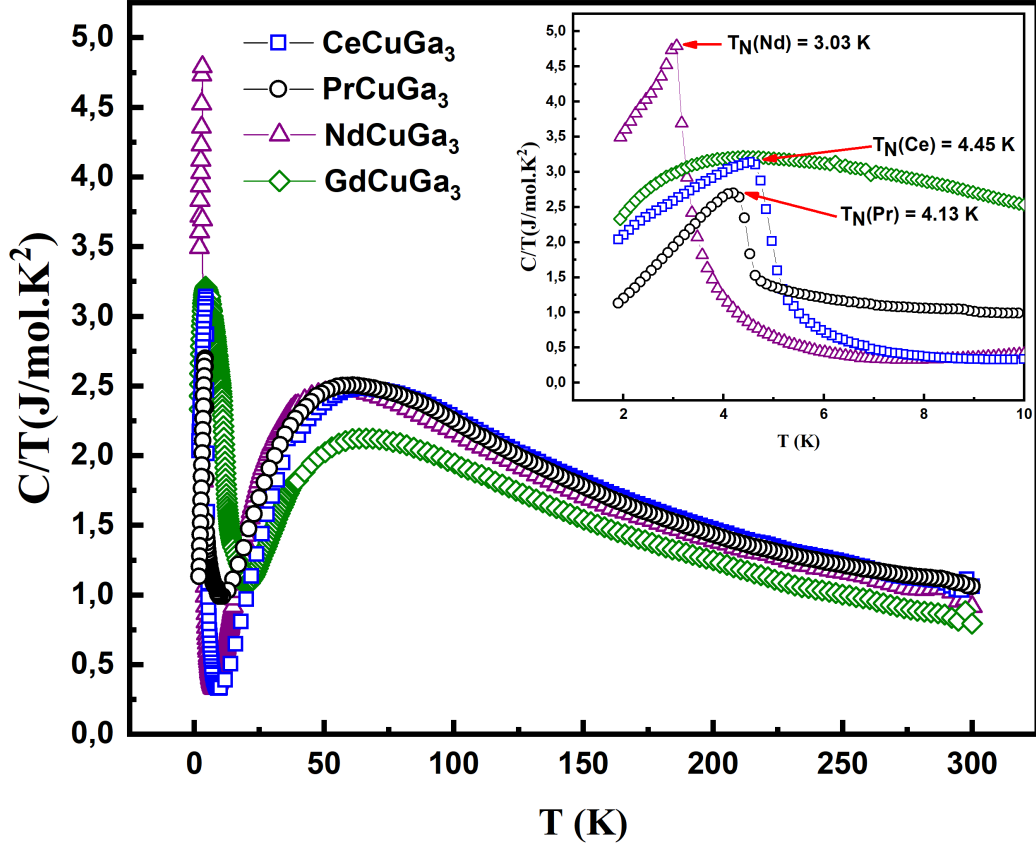


Figura 4.13: Calor específico em função da temperatura ($C_p(T)/T$) para a família RCuGa_3 ($R = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ e Gd). O detalhe na figura mostra a região de baixa temperatura, de 0 K a 10 K

Os picos observados nos dados de calor específico estão associados ao início da ordenação antiferromagnética (AFM), ocorrendo nas temperaturas $T_N = 4,45 \text{ K}$, $4,13 \text{ K}$ e $3,03 \text{ K}$ para os compostos CeCuGa_3 , PrCuGa_3 e NdCuGa_3 , respectivamente. Para o composto GdCuGa_3 , contudo, não foi possível identificar claramente a transição de fase magnética, uma vez que o pico correspondente no calor específico não se apresentou bem definido.

Os valores de T_N obtidos a partir das medidas de calor específico para os compostos CeCuGa_3 , PrCuGa_3 e NdCuGa_3 estão em boa concordância com aqueles determinados pelas curvas de suscetibilidade magnética (ver Figuras 4.13).

Os dados da figura 4.14 são de resistência elétrica em função da temperatura. Para determinar a resistividade teria que fazer um cálculo do fator geométrico da amostra medida, mas não deu pra fazer isso. Mas isso não influencia na análise. Então a unidade

deve ser apenas ohm, não tem o cm. Essa medida deveria mostrar um *kink*¹ aonde tem a transição T_N , mas não consegui ver e também não tem o dado de Gd. Acho que seria melhor a gente retirar essa medida para a família $RCuGa_3$.

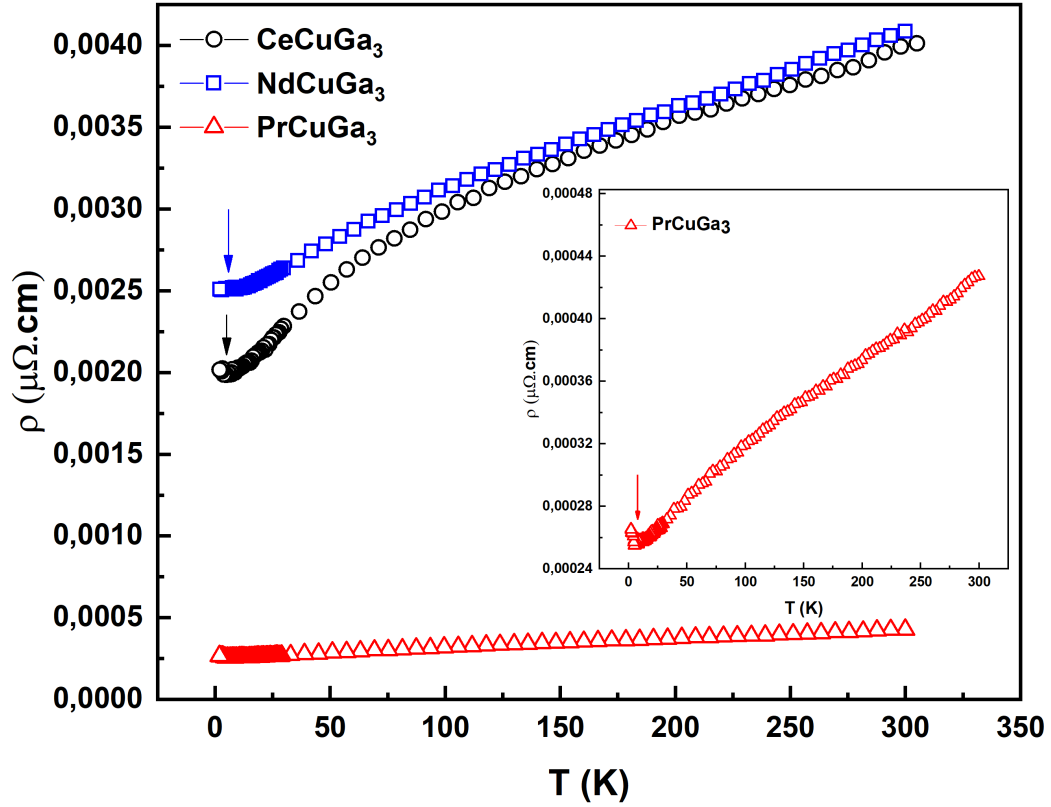


Figura 4.14: Resistividade elétrica em função da temperatura dos compostos pertencentes à família $RCuGa_3$ ($R = Ce, Pr$ e Nd) é apresentada. O gráfico inserido destaca o comportamento do $CeCuGa_3$, isoladamente.

Na Figura 4.14, são apresentados os dados de resistividade elétrica em função da temperatura para a família de compostos $RCuGa_3$ ($R = Ce, Pr$ e Nd). No painel inserido da mesma figura, destaca-se o composto $CeCuGa_3$, uma vez que, devido à sua baixa resistividade, a possível transição não pode ser observada claramente na escala do gráfico principal.

¹Em análises magnéticas, um *kink* em $\rho(T)$ é frequentemente associado a uma transição magnética ou mudança eletrônica estrutural que altera o mecanismo dominante de espalhamento dos portadores de carga. A interpretação correta exige comparação com outras medidas (susceptibilidade, calor específico) para confirmar a natureza da transição [85].

4.2 RNiIn₄

As Figuras 4.15 (a) e (b) apresentam os padrões de difração de raios X das amostras de RNiIn₄ (R = La, Ce, Pr, Nd). Os dados mostram que as amostras obtidas cristalizam na estrutura ortorrômbica do tipo YNiAl₄. Nesta figura, os padrões experimentais de difração de raios X são representados por círculos abertos. As linhas vermelhas sólidas representam o padrão calculado a partir da estrutura modelo utilizada no refinamento de Rietveld para ajustar os dados experimentais. As linhas verdes sólidas indicam a diferença entre os dados experimentais e os calculados. As barras verticais, em rosa, representam as posições dos picos de Bragg de acordo com a estrutura do modelo CeNiIn₄ [Inorganic Crystal Structure Database (ICSD: 621376)]. Com base nesses resultados, pode-se confirmar para todas as amostras analisadas a estrutura ortorrômbica semelhante à do CeNiIn₄, com grupo espacial *Cmcm*.

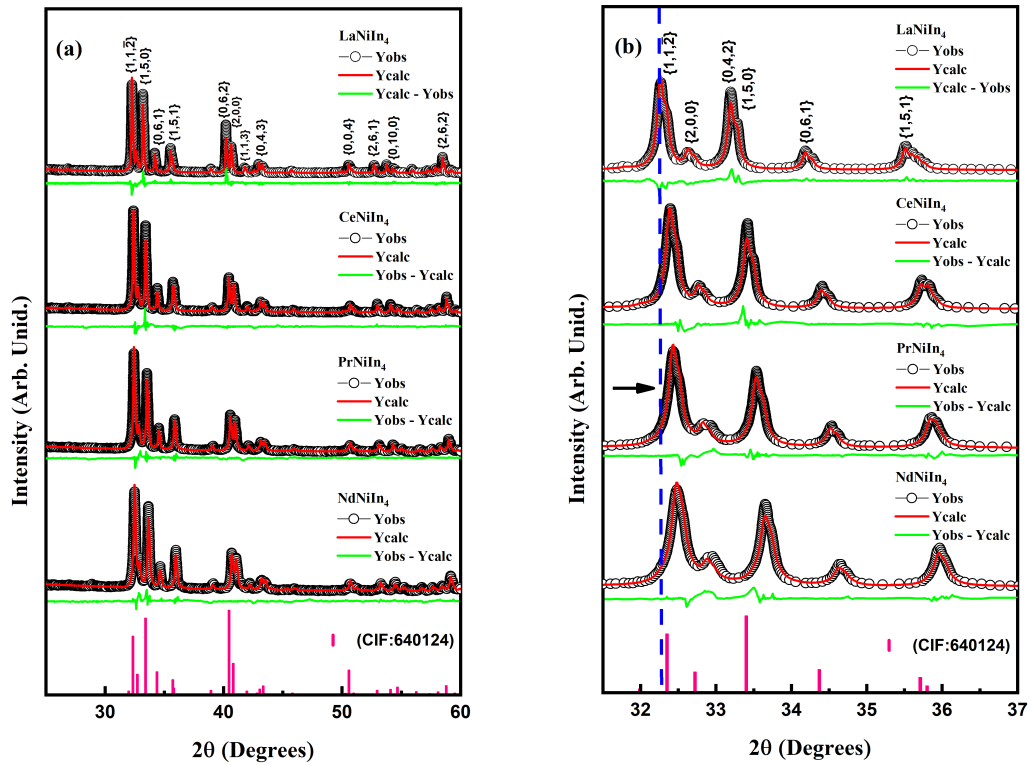


Figura 4.15: Dados de difração de raios X de pó (círculos abertos) para as amostras de RNiIn₄ (R = Ce, Pr e Nd) à temperatura ambiente, no intervalo de 15° a 60°. As linhas vermelhas sólidas representam o padrão calculado com base na estrutura modelo utilizada no refinamento de Rietveld. A linha verde sólida mostra a diferença entre os dados experimentais e os calculados. As barras verticais indicam as posições dos picos de Bragg de acordo com o trabalho [3], código ICSD 621376. (b) Ampliação do pico mais intenso da difração de raios X mostrado na Figura 4.15 (a), correspondente à família de planos 1,1, $\bar{2}$.

A Figura 4.15 (b) apresenta uma visão detalhada da região de 30° a 37° na

medida de difração de raios X mostrada na Figura 4.15 (a), destacando o pico de maior intensidade. Pode-se observar um deslocamento dos picos de maior intensidade para regiões de ângulos mais elevados. Esse comportamento está relacionado à variação dos parâmetros de rede devido à diferença entre os raios iônicos das terras raras (R = La a Nd). Como esperado, os parâmetros a , b e c diminuem com o aumento de Z, de acordo com o lantanídeo estudado (ver Tabela 4.3).

Os parâmetros estruturais das amostras pertencentes à família RNiIn_4 (R = La, Ce, Pr, Nd) foram determinados utilizando o método de Rietveld com o software *DBWS*. Esse método é uma técnica refinada que permite a análise de dados de difração de raios X para identificar a estrutura cristalina de um material. A Tabela 4.3 apresenta os parâmetros de rede (a , b e c), o volume da célula unitária, a razão c/a e o parâmetro de qualidade do ajuste (R_p , R_{wp} e χ^2) obtidos a partir do refinamento de Rietveld.

Tabela 4.3: Parâmetros experimentais obtidos a partir do refinamento de Rietveld para RNiIn_4 (R = La, Ce, Pr, Nd).

	LaNiIn₄	CeNiIn₄	PrNiIn₄	NdNiIn₄
<i>Space Group</i>	<i>Cmcm</i>	<i>Cmcm</i>	<i>Cmcm</i>	<i>Cmcm</i>
a (Å)	4,483(0)	4,458(4)	4,444(2)	4,431(9)
b (Å)	16,876(0)	16,768(2)	16,698(4)	16,642(8)
c (Å)	7,214(6)	7,198(1)	7,197(3)	7,176(7)
Vol. (Å³)	545,82(1)	538,12(4)	534,12(3)	530,83(2)
b/c	2,339(1)	2,329(5)	2,320(1)	2,319(0)
c/a	1,609(3)	1,614(6)	1,619(4)	1,624(0)
R_p (%)	7,31	3,06	3,38	3,13
R_{wp} (%)	9,62	4,11	4,57	4,26
χ²	1,62	1,82	2,09	1,97

A Figura 4.16 apresenta uma representação visual da célula unitária, exibindo a disposição específica dos íons em sua estrutura cristalina. Nesta ilustração, os íons dos

elementos de terras raras são destacados por esferas verde-escuras, enquanto os íons de índio são representados por esferas lilás-escuras. Por fim, os íons de níquel são mostrados como esferas azuis. Essa representação detalhada proporciona uma visão precisa da composição e organização dos elementos dentro da célula unitária.

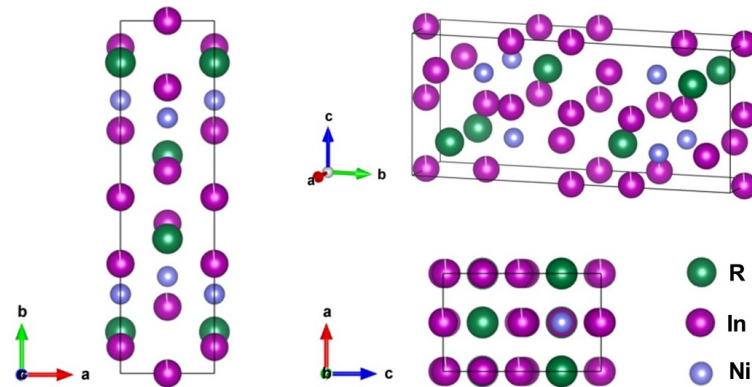


Figura 4.16: Estrutura cristalina da família de amostras RNiIn_4 , composta por elementos de terras raras ($\text{R} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$ e Nd).

Na Figura 4.17, apresentamos uma imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do composto PrNiIn_4 , sintetizado neste trabalho. A imagem mostra duas estruturas em formato de paralelepípedo e uma terceira com aparência de pirâmide. No entanto, esta última corresponde à borda de um fragmento de um cristal maior em forma de paralelepípedo, que foi preparado para a difração de raios X em pó. O monocristal exhibe claramente uma estrutura ortorrômbica ($a \neq b \neq c$), consistente com a estrutura cristalina apresentada na Figura 4.16. A imagem revela três cristais agrupados por vestígios do fluxo de índio, que não aderiram à estrutura do composto e não foram removidos durante o processo de limpeza química. As amostras de LaNiIn_4 , CeNiIn_4 e NdNiIn_4 também apresentam formato semelhante.

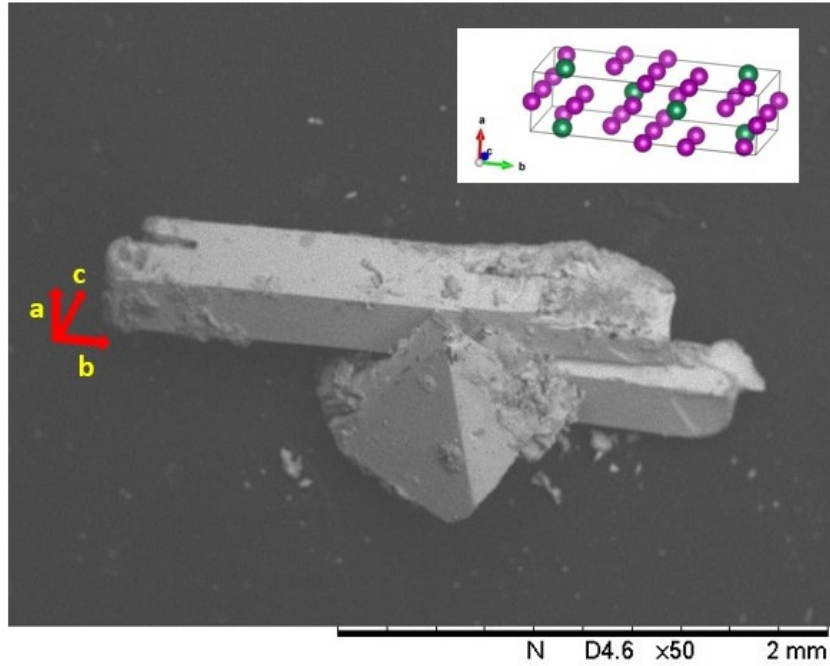


Figura 4.17: Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do composto PrNiIn_4 , da família de amostras monocristalinas RNiIn_4 ($\text{R} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$), revelando a estrutura ortorrômbica dos monocristais.

A dependência da suscetibilidade magnética com a temperatura (χ) foi medida para um campo magnético de $H = 1$ kOe aplicado paralelamente ($\chi_{||}$) aos eixos a , b e c , conforme ilustrado nas Figuras 4.18, 4.19 e 4.20. Na Figura 4.21, apresentamos o gráfico da inversa da suscetibilidade magnética (χ^{-1}), obtido a partir do eixo de fácil magnetização das amostras RNiIn_4 ($\text{R} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$).

Diferentemente dos compostos previamente analisados, os materiais da família RNiIn_4 cristalizam em uma estrutura ortorrômbica, a qual apresenta três eixos cristalográficos mutuamente distintos, isto é, $a \neq b \neq c$. Essa assimetria estrutural confere ao sistema uma anisotropia intrínseca mais complexa em comparação com estruturas de simetria tetragonal, exigindo, portanto, uma investigação detalhada da resposta magnética ao longo de cada um dos eixos principais.

Nesse contexto, foram inicialmente realizadas medidas de magnetização em função da temperatura, $M(T)$, com o campo magnético aplicado separadamente ao longo dos três eixos cristalográficos, com o objetivo de identificar as direções de fácil e de difícil magnetização.

Na Figura 4.18, são apresentadas as curvas $M(T)$ obtidas para o composto CeNiIn_4 . Observa-se que a magnetização é maximizada quando o campo é aplicado ao

longo do eixo a ($H \parallel a$), caracterizando essa direção como o eixo de fácil magnetização. Em contraste, a menor resposta magnética é verificada para o campo aplicado ao longo do eixo b ($H \parallel b$), o que permite identificá-lo como o eixo de difícil magnetização.

O *inset.* da Figura 4.18 mostra um recorte na faixa de temperatura entre 1,8 e 6 K, onde se pode observar que não há evidência clara de uma transição de fase magnética até 1,8 K, limite inferior da medida nesta configuração. Isso sugere a necessidade de técnicas experimentais complementares, tais como medidas de calor específico ou de susceptibilidade AC em temperaturas mais baixas, a fim de determinar com maior precisão a temperatura de transição magnética do composto CeNiIn_4 .

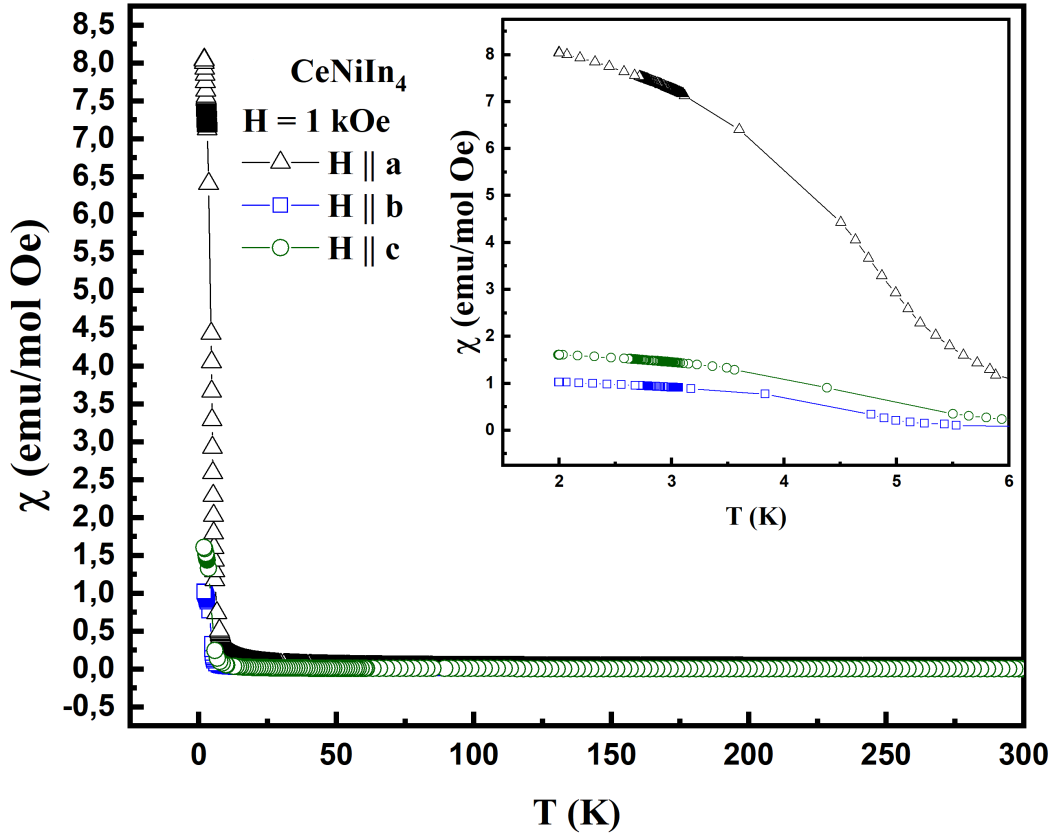


Figura 4.18: Gráficos de susceptibilidade magnética com o campo paralelo ao eixo a , ao b e ao c , para o composto CeCuGa_3 . O *inset* da figura apresenta detalhes da região de baixa temperatura

Na Figura 4.19, são apresentadas as curvas de magnetização em função da temperatura, $M(T)$, medidas ao longo dos três eixos cristalográficos do composto PrNiIn_4 . Os dados mostram um ordenamento antiferromagnético a $T_N \approx 2.3$ K, evidenciado pelo pico.

Além disso, observa-se que a magnetização é maximizada quando o campo é

aplicado ao longo do eixo a ($H \parallel a$), identificando essa direção como o eixo de fácil magnetização. Por outro lado, a menor resposta magnética é registrada para o campo aplicado ao longo do eixo c ($H \parallel c$), o que caracteriza essa direção como o eixo de difícil magnetização.

A identificação da transição magnética e das direções preferenciais de alinhamento dos momentos magnéticos reforça a importância dos efeitos do campo cristalino no comportamento magnético do Pr^{3+} neste sistema ortorrômbico. A natureza e a intensidade dessa anisotropia poderão ser melhor compreendidas com base em análises complementares, medidas de calor específico ou modelagens teóricas baseadas no Hamiltoniano de CEF.

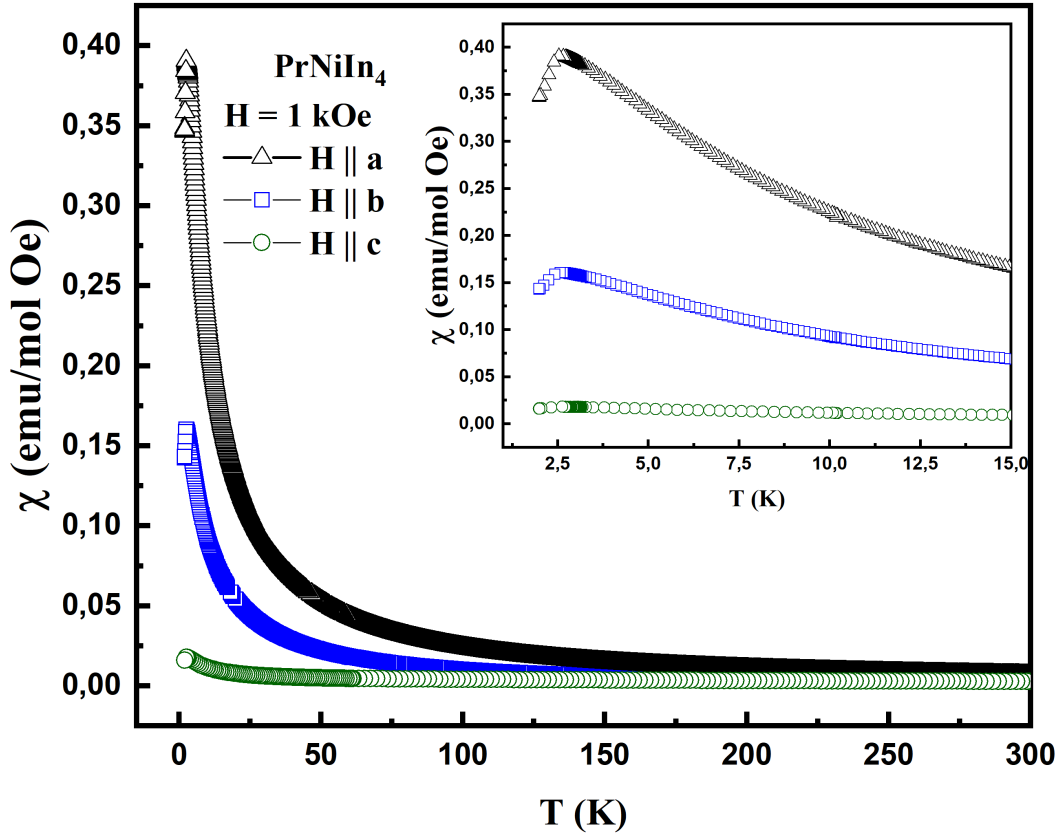


Figura 4.19: Gráficos de suscetibilidade magnética com o campo paralelo ao eixo a , ao b e ao c , para o composto PrCuGa_3 . O *inset* da figura apresenta detalhes da região de baixa temperatura

Para o composto NdNiIn_4 , cujos dados estão apresentados na Figura 4.20, observa-se um ordenamento antiferromagnético a $T_N \approx 4$ K, evidenciada por uma mudança acentuada no comportamento da magnetização em função da temperatura.

Além disso, a análise das curvas $M(T)$ revela uma anisotropia magnética bem definida onde a magnetização atinge seus maiores valores quando o campo é aplicado ao

longo do eixo cristalográfico a ($H \parallel a$), indicando que essa é a direção de fácil magnetização. Em contraste, a menor resposta magnética ocorre quando o campo é orientado ao longo do eixo c ($H \parallel c$), o que permite identificá-lo como o eixo de difícil magnetização.

Esse comportamento anisotrópico reflete a influência do campo cristalino sobre os momentos magnéticos do íon Nd^{3+} , cuja configuração eletrônica sensível ao ambiente local contribui para a orientação preferencial dos momentos magnéticos. As direções de direções de fácil e de difícil magnetização ao longo de a , em particular, pode estar associada à simetria ortorrômbica da estrutura, que impõe diferentes separações energéticas entre os estados do multiplet de $J = 4$ do Pr^{3+} ao longo de cada eixo cristalográfico.

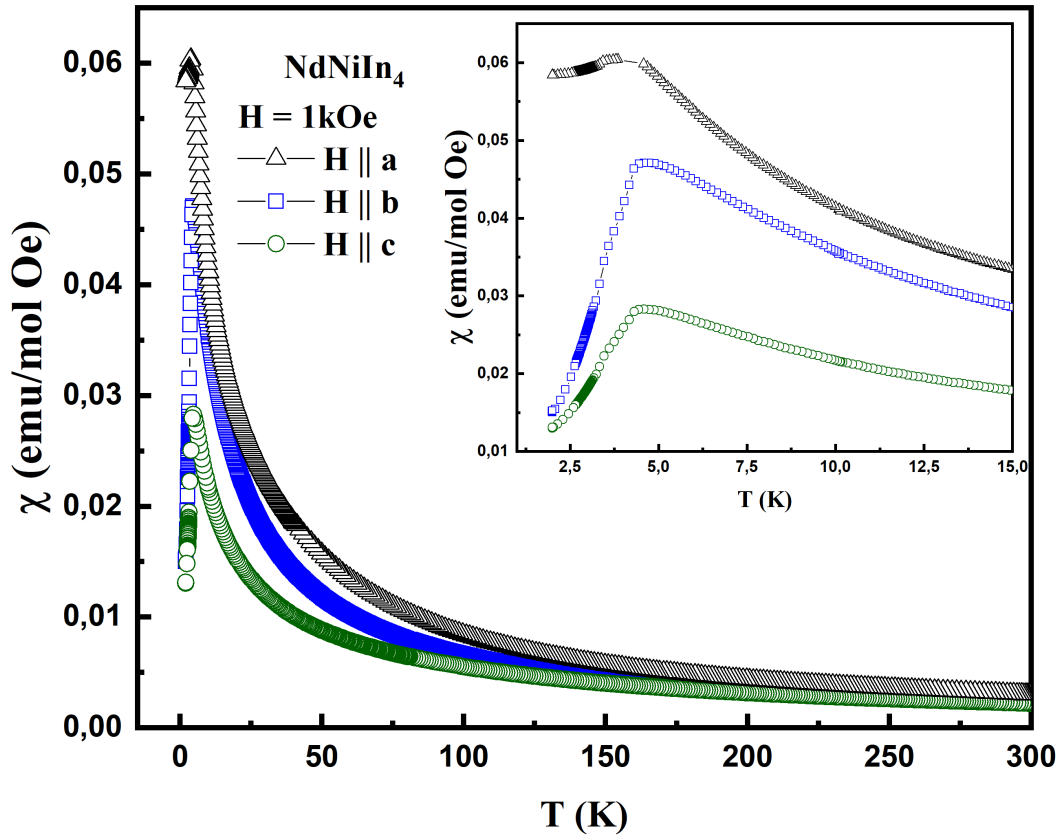


Figura 4.20: Gráficos de suscetibilidade magnética com o campo paralelo ao eixo a , ao b e ao c , para o composto NdCuGa_3 . O *inset* da figura apresenta detalhes da região de baixa temperatura

De modo geral, foi observada uma ordenação antiferromagnética (AFM) nas temperaturas $T_N \sim 4,02$, $2,37$ e $4,06$ para $R = \text{Ce}$, Pr e Nd , respectivamente. No caso do composto CeNiIn_4 , foi necessário recorrer a medidas de calor específico, apresentadas a seguir, para confirmar a transição magnética. Os picos observados nos dados de $\chi(T)$ estão em bom acordo com os valores de T_N obtidos a partir dessas medições (Figura 4.25).

Além disso, verifica-se que a direção de fácil magnetização encontra-se ao longo do eixo a para todos os compostos da série: CeNiIn_4 , PrNiIn_4 e NdNiIn_4 . O valor de $T_N = 4\text{K}$ obtido para o CeNiIn_4 neste trabalho difere dos valores reportados por Shishido (2004) e Schnelle (2014) [14,22], que observaram a ordenação abaixo de 2 K. Essa discrepância pode estar associada à qualidade do monocristal. Estudos anteriores indicam que a presença de vacâncias em sítios de metais de transição pode reduzir significativamente a temperatura de transição magnética [87–89].

Na Figura 4.21, são apresentadas as curvas da inversa da susceptibilidade magnética, $\chi^{-1}(T)$, obtidas a partir da média policristalina para os compostos CeNiIn_4 , PrNiIn_4 e NdNiIn_4 . Essa média foi construída com base nas direções de fácil e difícil magnetização previamente identificadas para cada composto, buscando representar uma resposta magnética efetiva aproximada do material em uma configuração isotrópica.

A partir dessas curvas médias, foi aplicado o modelo de Curie-Weiss para descrever o comportamento paramagnético em altas temperaturas. O ajuste foi realizado segundo a equação do modelo de Curie-Weiss cuja inversa lineariza os dados experimentais, permitindo a extração da constante de Curie C e da temperatura de Curie-Weiss Θ_{CW} .

A comparação entre os três compostos permite avaliar a evolução sistemática das propriedades magnéticas ao longo da série de terras-raras leves, evidenciando a influência da configuração eletrônica dos íons $4f$ sobre o comportamento coletivo do sistema.

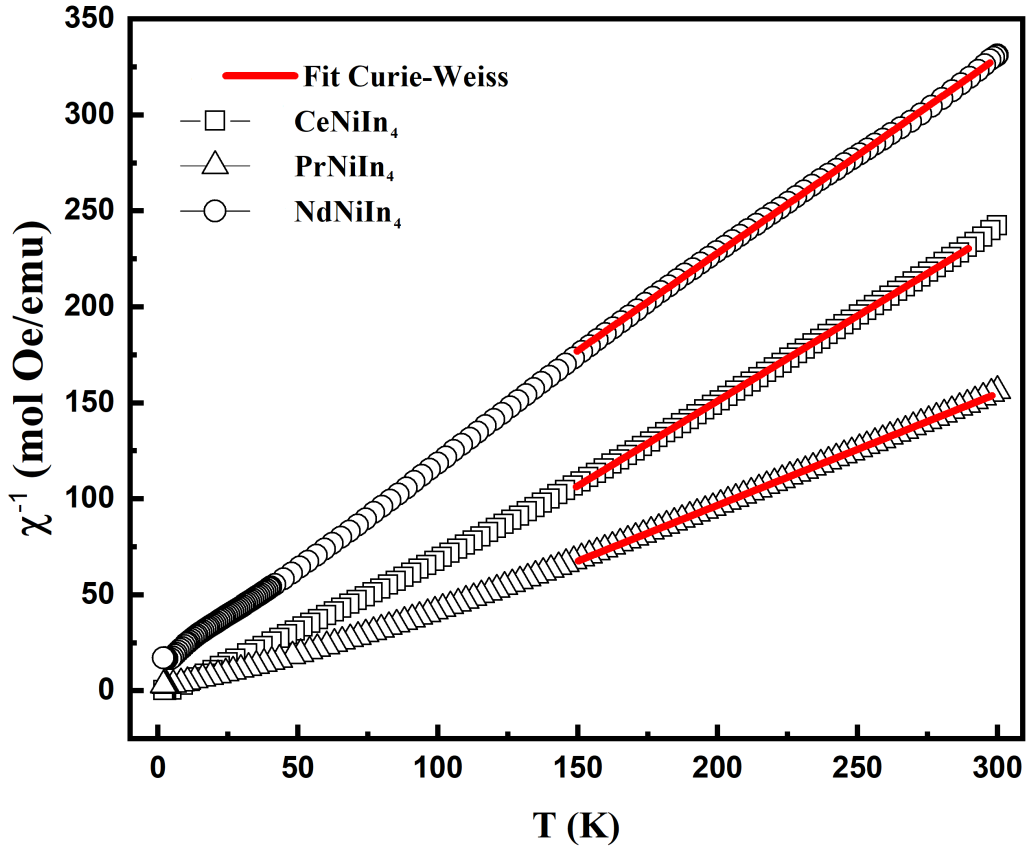


Figura 4.21: Inversa da susceptibilidade magnética (χ^{-1}) em função da temperatura T para a família de compostos RNiIn_4 ($R = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$). Os quadrados abertos correspondem ao composto CeNiIn_4 , os triângulos abertos ao PrNiIn_4 e os círculos abertos ao NdNiIn_4 .

A partir dos ajustes lineares de Curie-Weiss (linha vermelha sólida) realizados na faixa de 150-300 K, determinamos a temperatura de Curie-Weiss (Θ_{CW}) e o momento magnético efetivo experimental (μ_{exp}) para todos os compostos. Os valores de μ_{exp} apresentaram boa concordância com os momentos efetivos teóricos (μ_{calc}), conforme mostrado na Tabela 4.2.

O parâmetro f na Tabela 4.4 fornece uma medida do grau de frustração magnética do material: se $f = 1$, indica a ausência de frustração; se $1 < f < 10$, sugere frustração moderada; e se $f > 10$, indica alta frustração magnética [90]. O índice de frustração, f , é definido como:

$$f = \frac{\Theta_{CW}}{T_N}, \quad (4.4)$$

onde T_N é a temperatura de Néel. Observa-se que a amostra de RNiIn_4 ($R = \text{Ce}, \text{Pr}$ e Nd) exibe frustração magnética moderada.

Tabela 4.4: Parâmetros de magnetização extraídos da análise dos gráficos da inversa da suscetibilidade magnética.

	T_N (K)	θ_{WC} (K)	f	$\mu_{exp}(\mu_B)$	$\mu_{cal}(\mu_B)$	$\chi_{fácil}/\chi_{difícil}$
CeNiIn₄	4,02	-30,38	4,45	2,99	2,54	3,47
PrNiIn₄	2,37	-12,80	5,40	3,73	3,58	1,85
NdNiIn₄	4,06	-5,51	1,36	3,76	3,62	2,29

As medidas de magnetização em função do campo aplicado, $M(H)$, realizadas a 2 K para os compostos da família $RNiIn_4$ ($R = Ce, Pr$ e Nd), fornecem informações diretas sobre a anisotropia magnética, a natureza do estado fundamental e o papel de efeitos do CEF na determinação das propriedades magnéticas desses sistemas intermetálicos. Em todos os casos, as curvas $M(H)$ foram obtidas para diferentes orientações do campo magnético em relação aos eixos cristalográficos, permitindo uma análise detalhada da resposta direcional dos momentos $4f$ localizados.

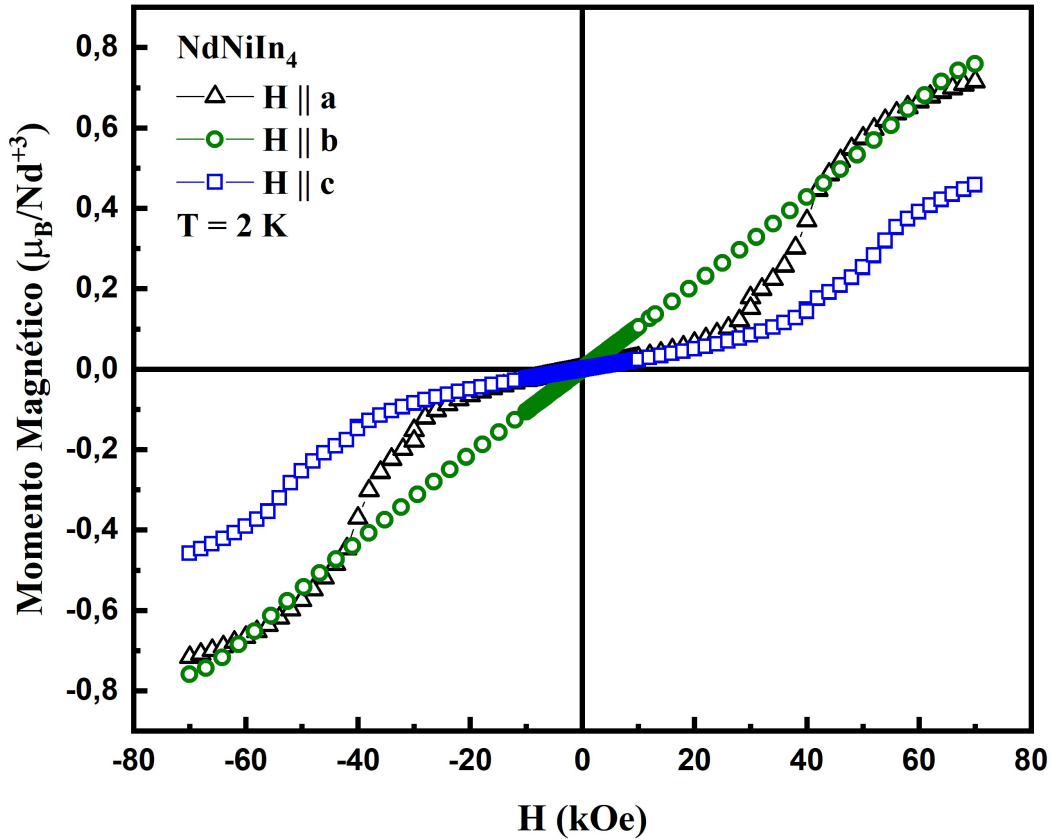


Figura 4.22: Análise da resposta magnética do composto $NdNiIn_4$ em função do campo aplicado, $M(H)$, para as três orientações cristalográficas.

A Figura 4.22 apresenta as curvas de magnetização $M(H)$ do $NdNiIn_4$ medidas a

2 K. Observa-se um comportamento fortemente anisotrópico, sem a presença de histerese magnética, o que indica a ausência de ordenamento ferromagnético no regime de campos investigado. A resposta magnética depende criticamente da orientação do campo aplicado, sendo o eixo cristalográfico b identificado como o eixo fácil de magnetização, seguido pelo eixo a, enquanto o eixo c se comporta como eixo duro.

Mesmo sob campos magnéticos elevados, de até 70 kOe, o momento magnético induzido permanece significativamente reduzido em relação ao valor esperado para o íon Nd^{+3} livre. Esse comportamento evidencia a atuação dominante do campo elétrico cristalino, que promove o desdobramento dos níveis do multiplete fundamental e impõe fortes restrições à magnitude e à orientação do momento magnético efetivo. Assim, o estado fundamental do NdNiIn_4 é governado por momentos $4f$ localizados fortemente anisotrópicos, cuja polarização ocorre de forma progressiva com o campo aplicado.

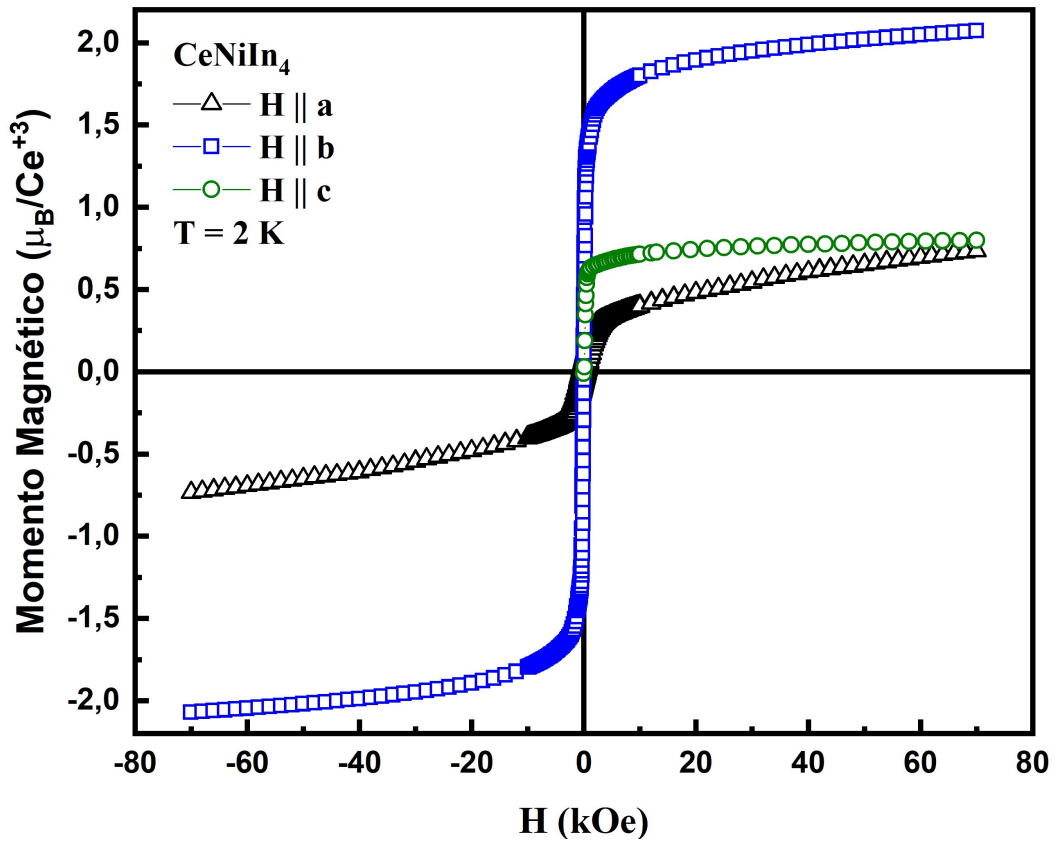


Figura 4.23: Análise da resposta magnética do composto NdNiIn_4 em função do campo aplicado, $M(H)$, para as três orientações cristalográficas.

As curvas de magnetização $M(H)$ do CeNiIn_4 , apresentadas na Figura 4.23, revelam um comportamento qualitativamente semelhante ao observado para o composto

com neodímio. As medidas a 2 K evidenciam forte anisotropia magnética e ausência de histerese, descartando a presença de ferromagnetismo estático. A magnetização apresenta crescimento contínuo com o campo para todas as orientações cristalográficas, sendo novamente observada uma hierarquia clara entre eixos fáceis e duros de magnetização.

Mesmo em campos elevados, o momento magnético induzido permanece bastante inferior ao valor esperado para o íon Ce^{+3} livre, indicando que o estado fundamental magnético é fortemente influenciado pelos efeitos do campo elétrico cristalino. Nesse caso, além do CEF, é plausível a contribuição de efeitos de hibridização entre os elétrons $4f$ e os estados de condução, frequentemente observados em sistemas à base de cério, o que pode contribuir adicionalmente para a supressão do momento magnético efetivo.

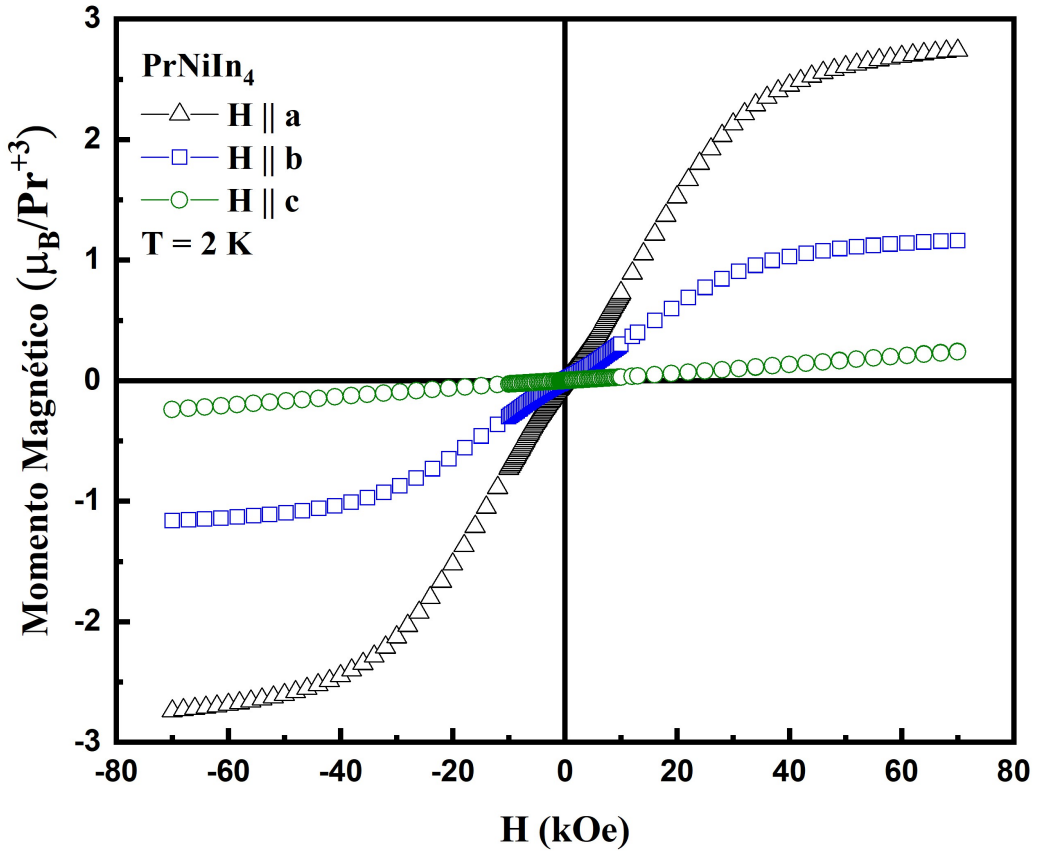


Figura 4.24: Análise da resposta magnética do composto NdNiIn_4 em função do campo aplicado, $M(H)$, para as três orientações cristalográficas.

A Figura 4.24 mostra as curvas de magnetização $M(H)$ do PrNiIn_4 medidas a 2 K. Diferentemente dos compostos com Ce e Nd, o eixo cristalográfico a atua como eixo fácil de magnetização, enquanto o eixo c corresponde à direção energeticamente desfavorável, caracterizando um padrão anisotrópico distinto dentro da mesma família estrutural. Para

todas as orientações, a magnetização cresce de forma contínua com o campo aplicado, sem indícios de transições metamagnéticas ou histerese até 70 kOe.

Embora os valores de magnetização ao longo do eixo fácil se aproximem daqueles esperados para o íon Pr^{+3} livre, eles permanecem sistematicamente inferiores, reforçando o papel dominante do campo elétrico cristalino na definição do estado fundamental magnético. A ausência de descontinuidades nas curvas $M(H)$ sugere que o sistema é governado por uma polarização gradual de momentos locais, possivelmente associada a um estado fundamental singlete ou quase singlete do Pr^{+3} , fortemente confinado direcionalmente pelos termos anisotrópicos do CEF.

De forma geral, a análise conjunta das curvas $M(H)$ para os compostos CeNiIn_4 , PrNiIn_4 e NdNiIn_4 evidencia que a anisotropia magnética pronunciada e a redução do momento magnético efetivo em altos campos são características intrínsecas da família RNiIn_4 . Essas propriedades refletem a atuação decisiva do campo elétrico cristalino, cuja influência varia de acordo com a natureza do íon de terra-rara e a ocupação dos níveis $4f$, resultando em diferentes hierarquias de eixos fáceis e duros de magnetização.

Esses resultados fornecem uma base experimental sólida para a modelagem teórica por meio de Hamiltonianos de CEF, bem como para a correlação com outras propriedades físicas, como suscetibilidade magnética e calor específico, permitindo uma compreensão mais abrangente do estado fundamental magnético e das interações dominantes nesses compostos intermetálicos.

A Figura 4.25 (a) mostra os dados de calor específico divididos pela temperatura (C_P/T) na faixa de 1,8 a 250 K para os compostos LaNiIn_4 , CeNiIn_4 , PrNiIn_4 e NdNiIn_4 , sob campo aplicado zero.

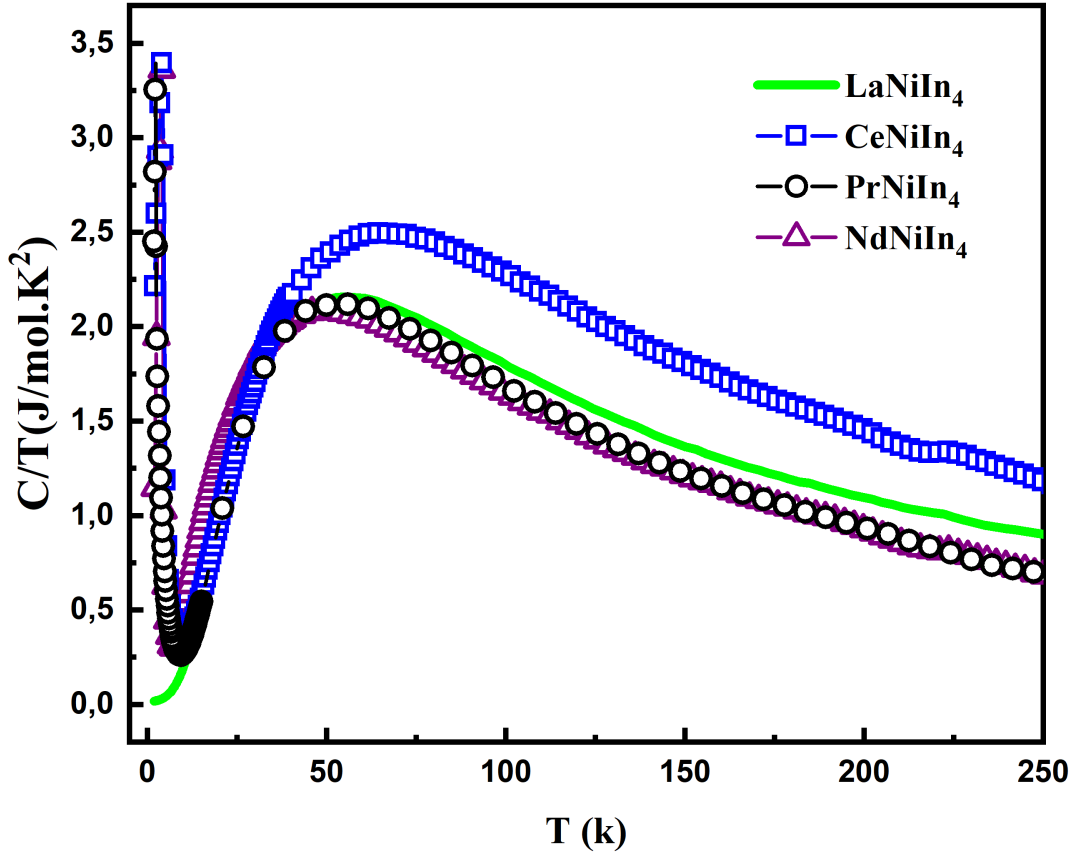


Figura 4.25: Calor específico em função da temperatura ($C(T)/T$) para a família $RNiIn_4$ ($R = La, Ce, Pr$ e Nd).

A Figura 4.26, mostra a contribuição magnética para o calor específico dividido pela temperatura no intervalo de $1.8 \text{ K} \leq T \leq 50 \text{ K}$. Para obter a contribuição magnética para o calor específico, a contribuição dos fônons foi subtraída a partir do dado original usando os dados de calor específico do composto não magnético $LaNiIn_4$. O inset da figura 4.26 destaca de forma mais clara os valores. O gráfico em miniatura na Figura 4.26 destaca de forma mais clara os valores correspondentes à temperatura de transição magnética, T_N . Os picos observados nos dados de calor específico estão relacionados ao início da ordem antiferromagnética (AFM), que ocorre em $T_N = 4,02 \text{ K}$ e $4,06 \text{ K}$ para $CeNiIn_4$ e $NdNiIn_4$, respectivamente. Para $PrNiIn_4$, evidências de uma transição de fase magnética foram encontradas em $T = 2,37 \text{ K}$ em C/T . Os valores de T_N obtidos a partir dos dados de calor específico estão em bom acordo com os resultados da suscetibilidade magnética (ver Figuras 4.18, 4.19 e 4.20).

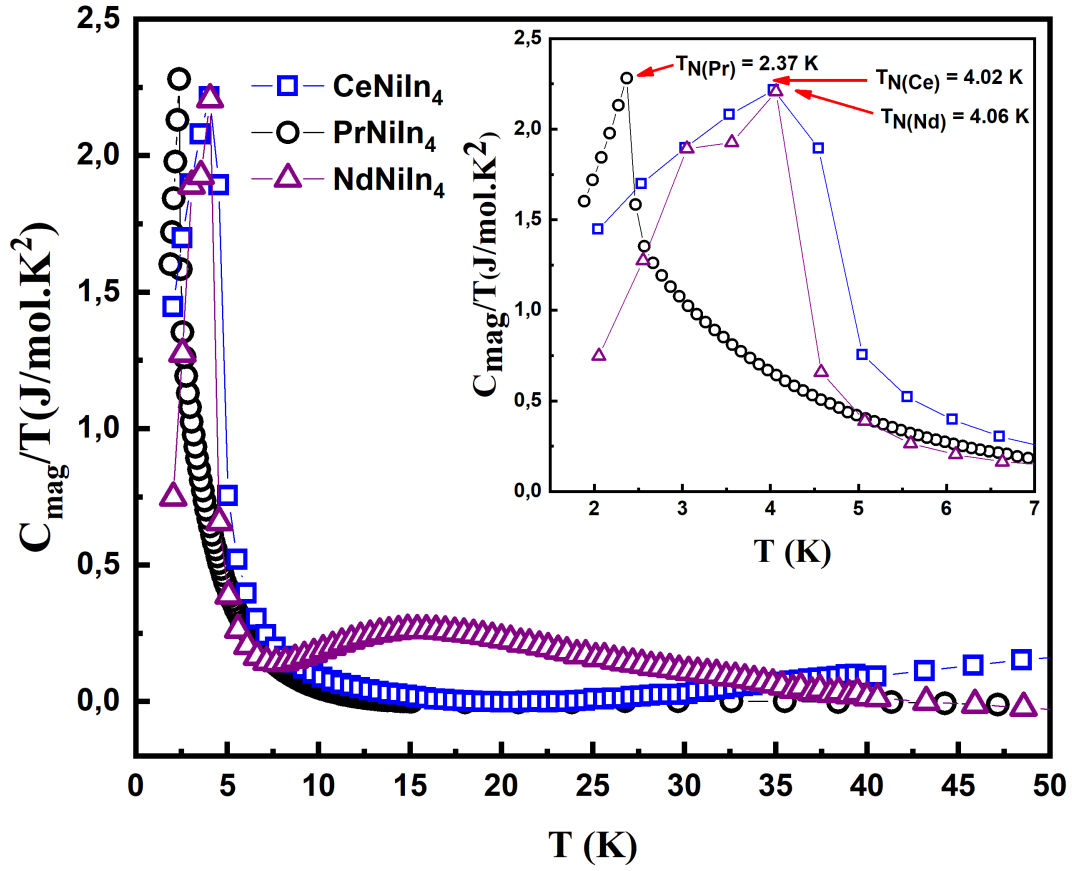


Figura 4.26: Calor específico das amostras CeNiIn₄, PrNiIn₄ e NdNiIn₄ após subtrair a contribuição magnética, $C_{mag}(T)/T$ em função de T .

De acordo com a literatura, o valor da razão entre a suscetibilidade magnética ao longo do eixo de fácil magnetização e o eixo de difícil magnetização (χ_{easy}/χ_{hard}) reflete a anisotropia da suscetibilidade magnética de compostos intermetálicos [91]. Vale ressaltar que, em casos onde essa razão é maior que 1, há uma indicação da presença de fortes efeitos do CEF (Campo Elétrico Cristalino) nos compostos estudados. Ao examinar os dados de χ_{easy}/χ_{hard} apresentados na Tabela 4.2, onde todos os compostos da família RNiIn₄ (R = Ce, Pr e Nd) mostraram valores superiores a 1, essa razão pode servir como mais uma evidência da influência do CEF nesses compostos. Investigações adicionais e a determinação direta dos parâmetros do CEF ao longo dessas séries serão realizadas para confirmar os efeitos do CEF nas propriedades magnéticas desses compostos.

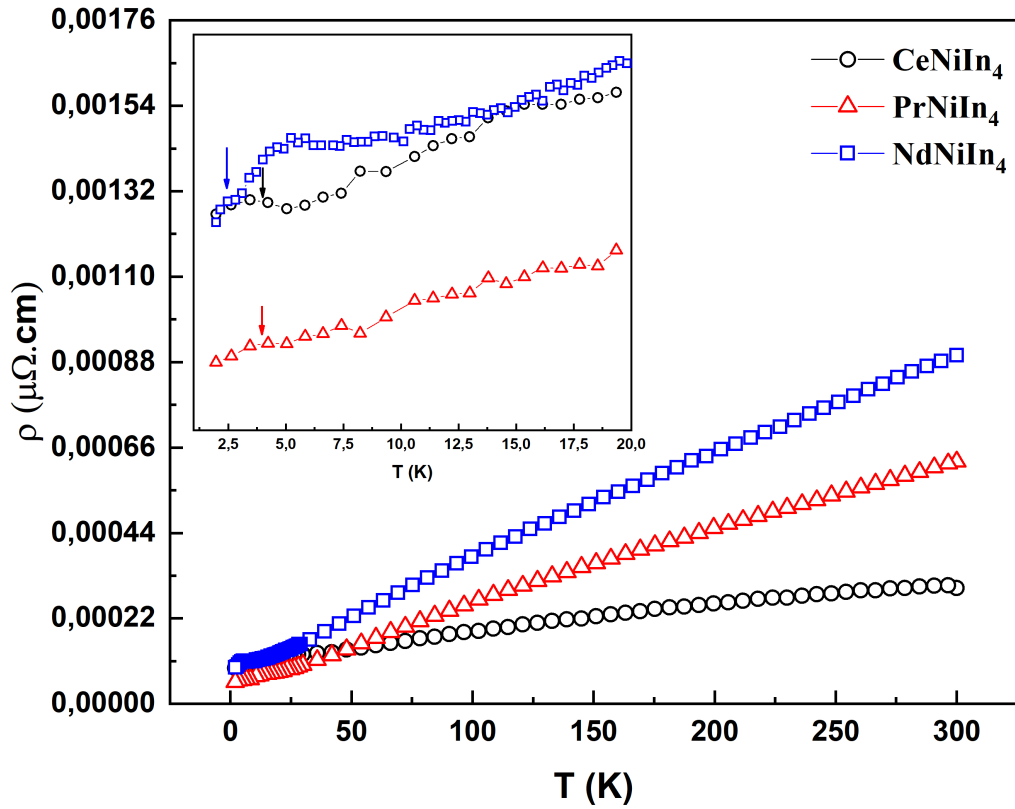


Figura 4.27: Curvas de resistência elétrica em função da temperatura para os compostos monocristalinos da família $R\text{NiIn}_4$ ($R = \text{Ce}, \text{Pr}$ e Nd). O *inset* no gráfico evidencia o comportamento da resistividade na faixa de baixas temperaturas (1,8 - 20 K), ressaltando detalhes associados a possíveis transições eletrônicas ou magnéticas.

A Figura 4.27 mostra a dependência da temperatura da resistência elétrica medida para os monocristais $R\text{NiIn}_4$ ($R = \text{Ce}, \text{Pr}$ e Nd). Os dados a alta temperatura mostraram um comportamento metálico para esses compostos. Em baixas temperaturas, esperávamos ver um *kink* sutil nas respectivas temperaturas de ordenamento, porém, não ficou muito claro.

Análise do Campo Elétrico Cristalino da família $R\text{NiIn}_4$ ($R = \text{Pr}, \text{Nd}$)

Os dados apresentados a seguir, referentes à análise do campo elétrico cristalino dos compostos $R\text{NiIn}_4$ ($R = \text{Pr}, \text{Nd}$), resultam de um procedimento de simulação numérica desenvolvido especificamente para este trabalho. As simulações foram realizadas por meio de um algoritmo implementado na linguagem *Julia*, utilizando o ambiente de desenvolvimento *Visual Studio Code* (VSCode) como plataforma de execução, Figura

4.28. No código, foi incorporada a Hamiltoniana do campo elétrico cristalino apropriada à simetria cristalográfica dos compostos estudados, permitindo a descrição quantitativa do desdobramento dos níveis de energia dos íons de terras-raras.

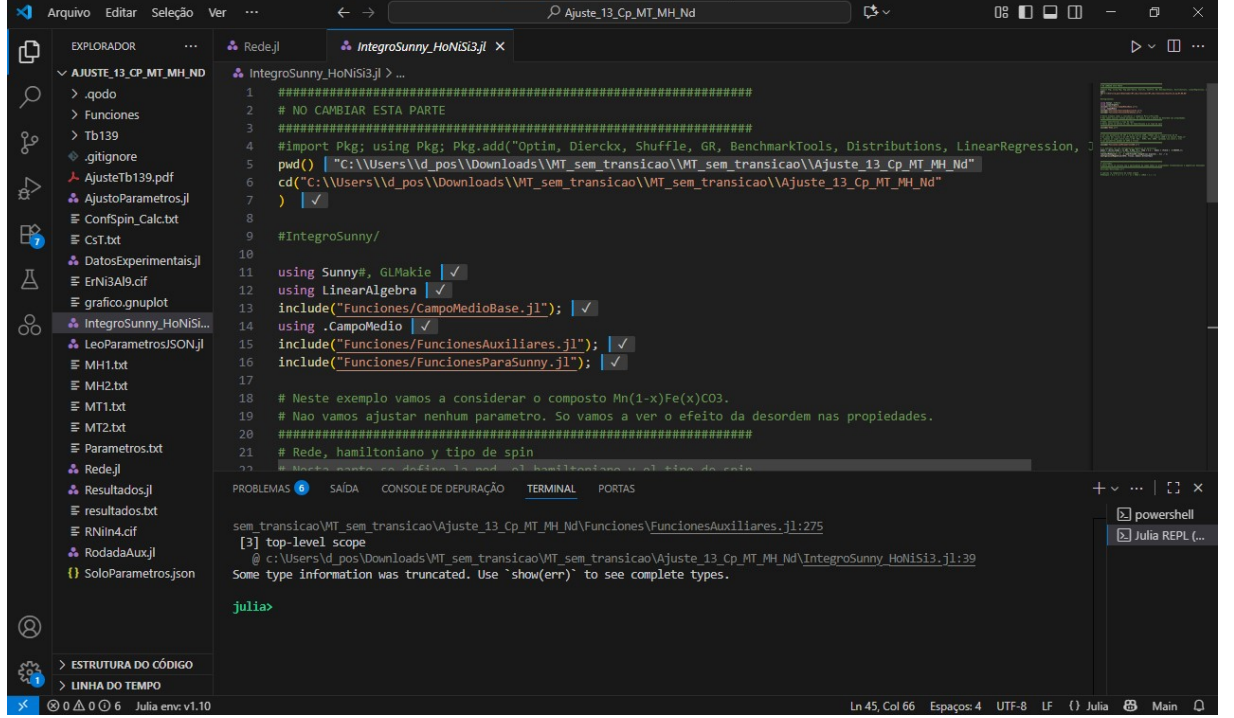


Figura 4.28: O ambiente de desenvolvimento *Visual Studio Code* (VS Code), em conjunto com a linguagem de programação *Julia*, foi utilizado para a simulação dos dados teóricos de Campo Elétrico Cristalino.

De forma geral, a Hamiltoniana do campo elétrico cristalino pode ser expressa em termos dos operadores equivalentes de Stevens (Eq. 2.36), sendo escrita como

$$\mathcal{H}_{\text{CEF}} = \sum_{l,m} B_m^l O_m^l,$$

onde B_m^l são os parâmetros do campo elétrico cristalino, os quais incorporam informações tanto sobre a intensidade quanto sobre a simetria do potencial cristalino local, enquanto O_m^l representam os operadores equivalentes de Stevens, definidos em termos das componentes do operador de momento angular total $\mathbf{J}$. Os índices l assumem apenas valores pares ($l = 2, 4, 6$), ao passo que m varia no intervalo $-l \leq m \leq l$, de acordo com as restrições impostas pela simetria do sistema.

Os parâmetros B_m^l dependem explicitamente da carga e da distribuição espacial dos íons vizinhos, bem como das propriedades radiais da função de onda do íon magnético. Dessa forma, tais parâmetros são fortemente dependentes do ambiente cristalino local,

sendo específicos para cada composto investigado.

Em materiais que cristalizam em simetria ortorrômbica, o potencial do campo elétrico cristalino apresenta uma simetria relativamente baixa quando comparado a sistemas cúbicos ou tetragonais. Como consequência, um número maior de termos é permitido na expansão da Hamiltoniana do CEF. Para esse caso, a Hamiltoniana pode ser escrita como

$$\mathcal{H}_{\text{CEF}}^{\text{ort}} = B_2^0 O_2^0 + B_2^2 O_2^2 + B_4^0 O_4^0 + B_4^2 O_4^2 + B_4^4 O_4^4 + B_6^0 O_6^0 + B_6^2 O_6^2 + B_6^4 O_6^4 + B_6^6 O_6^6, \quad (4.5)$$

onde os termos presentes refletem a ausência de simetria axial e a existência de três eixos cristalográficos mutuamente perpendiculares e não equivalentes.

Logo abaixo, na Figura 4.29, é apresentada a implementação da Hamiltoniana de CEF para estruturas cristalinas ortorrômbicas, destacada por uma moldura em cor amarela e identificada no código por meio de uma seta branca.

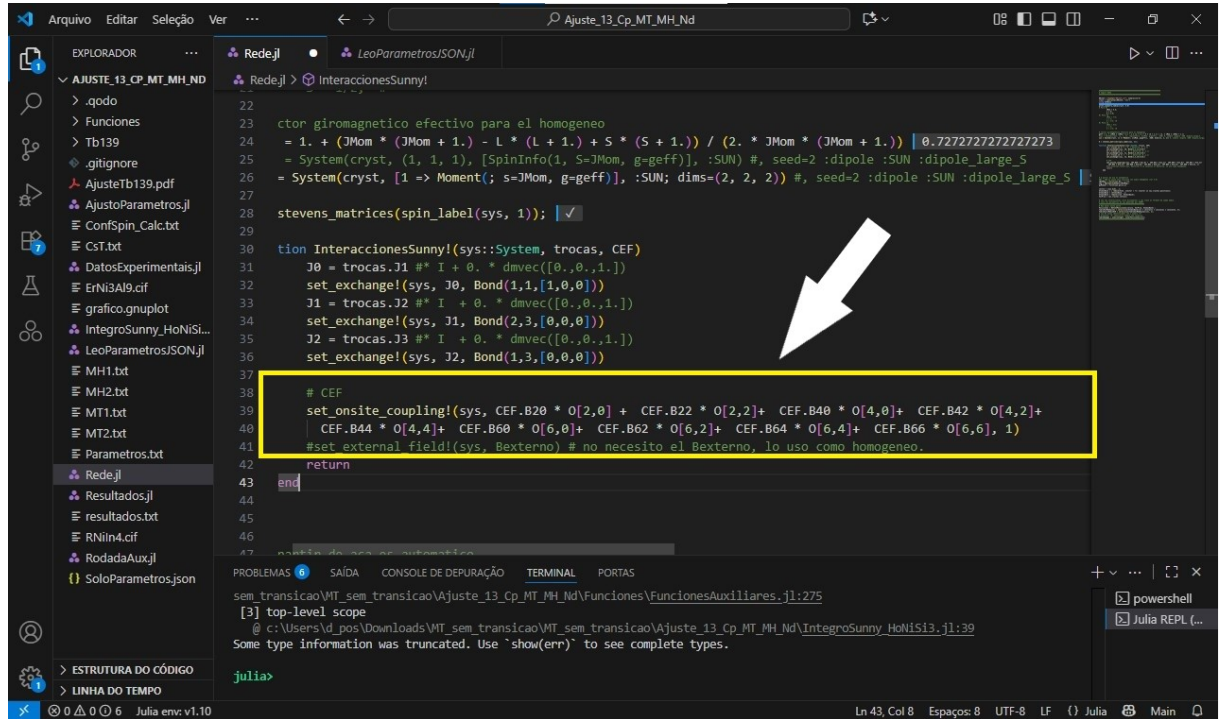


Figura 4.29: O ambiente de desenvolvimento *Visual Studio Code* (VS Code), em conjunto com a linguagem de programação *Julia*, foi utilizado para a simulação dos dados teóricos de Campo Elétrico Cristalino.

Entre os operadores de Stevens mais relevantes no caso ortorrômbico, destacam-

se, por exemplo,

$$O_2^0 = 3J_z^2 - J(J+1), \quad (4.6)$$

$$O_2^2 = J_x^2 - J_y^2, \quad (4.7)$$

sendo que os operadores de ordem superior ($l = 4$ e 6) são definidos de maneira análoga, envolvendo combinações simétricas apropriadas das componentes J_x , J_y e J_z do operador de momento angular total.

A presença de termos como O_2^2 , O_4^2 e O_4^4 evidencia a anisotropia intrínseca introduzida pela simetria ortorrômbica, resultando em diferentes energias associadas às direções cristalográficas principais. Como consequência direta, o desdobramento do múltiplo fundamental do íon de terra-rara torna-se mais complexo do que em sistemas de simetria mais elevada, conduzindo a uma estrutura rica e altamente anisotrópica dos níveis de energia do campo elétrico cristalino.

A Hamiltoniana ortorrômbica do campo elétrico cristalino desempenha um papel central na interpretação das propriedades magnéticas anisotrópicas observadas experimentalmente, tais como a dependência direcional da suscetibilidade magnética, a magnetização em função do campo aplicado e a natureza do estado fundamental magnético. A determinação precisa dos parâmetros B_m^l permite reproduzir quantitativamente os resultados experimentais, além de fornecer informações fundamentais sobre o ambiente cristalino local e as interações microscópicas que governam o comportamento magnético de materiais ortorrômbicos contendo íons de terras-raras.

A Figura 4.30 apresenta a suscetibilidade magnética $\chi(T)$ do composto PrNiIn_4 , medida sob campo aplicado $H = 1$ kOe ao longo de diferentes direções cristalográficas. Os dados revelam de forma inequívoca a presença de uma forte anisotropia magnetocristalina, característica típica de sistemas contendo íons de terras-raras com momento orbital não nulo. Esse comportamento decorre diretamente do desdobramento do multiplete fundamental $J = 4$ do íon Pr^{3+} sob a ação do potencial de campo elétrico cristalino (CEF) imposto pelo ambiente local.

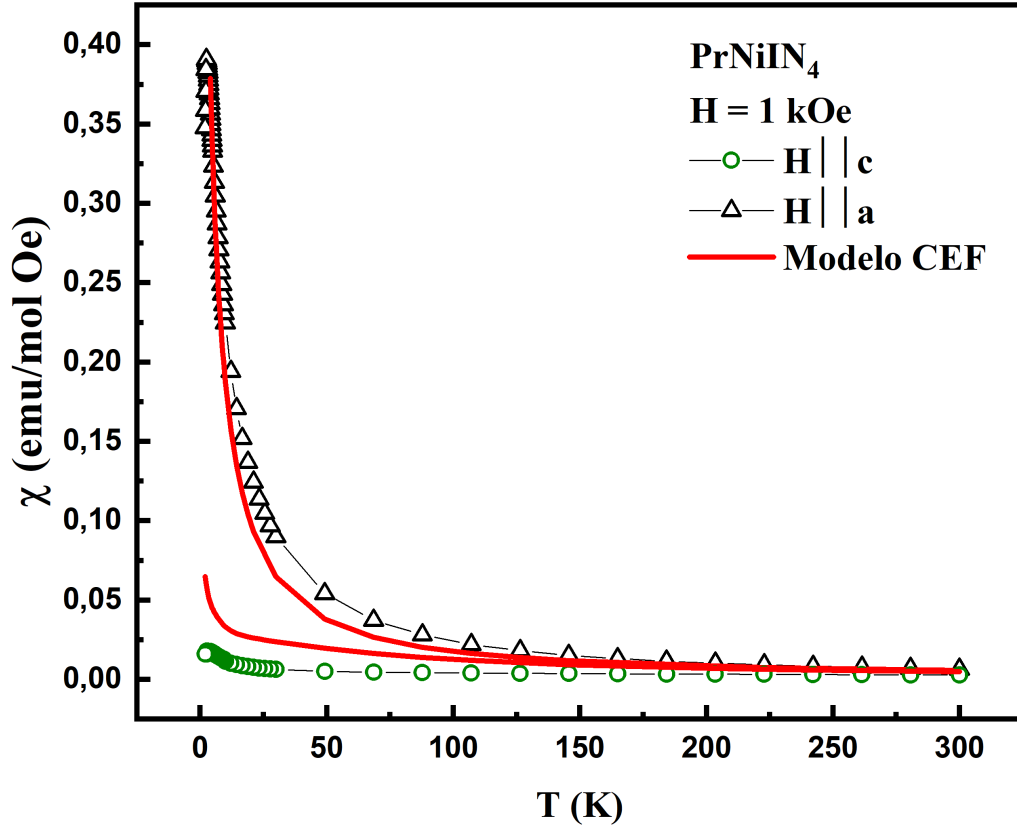


Figura 4.30: Ajuste do modelo de campo elétrico cristalino (CEF) aos dados de suscetibilidade magnética em função da temperatura para o composto PrNiIn_4 , considerando as direções de magnetização fácil e difícil.

Experimentalmente, observa-se que a suscetibilidade ao longo do eixo a ($H \parallel a$) apresenta valores significativamente superiores em toda a faixa de temperatura investigada, atingindo, em baixas temperaturas, valores da ordem de 0,35–0,40 emu/mol Oe. Em contraste, para o campo aplicado ao longo do eixo c ($H \parallel c$), a suscetibilidade permanece fortemente suprimida, identificando essa direção como o eixo de difícil magnetização. Tal comportamento evidencia que o eixo a constitui a direção fácil de magnetização, resultado direto da simetria e da intensidade do campo cristalino no sítio ocupado pelo íon Pr^{3+} .

No regime de baixas temperaturas ($T \lesssim 30$ K), a resposta magnética é dominada essencialmente pelo estado fundamental definido pelo CEF. A forte resposta observada para $H \parallel a$, concomitante à quase ausência de resposta para $H \parallel c$, indica que o estado fundamental possui caráter fortemente anisotrópico, com o momento magnético rigidamente confinado por efeitos cristalinos. Esse cenário é compatível com um estado fundamental do tipo singlete ou quase-dublete anisotrópico, separado por uma energia relativamente

pequena dos primeiros níveis excitados.

Com o aumento da temperatura, observa-se uma redução progressiva da anisotropia magnetocristalina. Para $T \gtrsim 100\text{--}150$ K, as curvas de $\chi(T)$ tendem a apresentar comportamento mais isotrópico, aproximando-se de uma resposta média do tipo Curie–Weiss anisotrópica. Esse efeito é atribuído à ocupação térmica dos níveis excitados do CEF, uma vez que a energia térmica $k_B T$ se torna comparável às separações energéticas entre os níveis do multiplete desdobrado.

A simulação teórica baseada no modelo de Campo Elétrico Cristalino reproduz de forma satisfatória tanto a magnitude absoluta da suscetibilidade quanto sua evolução térmica e anisotrópica. O bom acordo entre as curvas calculadas e os dados experimentais indica que os parâmetros B_n^m utilizados descrevem adequadamente o potencial cristalino atuante sobre o íon Pr^{3+} . Ademais, no intervalo de temperatura investigado, efeitos coletivos adicionais, como interações de troca indireta do tipo RKKY, desempenham papel secundário quando comparados ao efeito dominante do CEF.

A Figura 4.31 apresenta a dependência térmica da suscetibilidade magnética $\chi(T)$ do composto NdNiIn_4 , medida sob campo magnético aplicado de $H = 1$ kOe, para as direções cristalográficas $H \parallel a$ e $H \parallel c$. Os símbolos correspondem aos dados experimentais, enquanto as linhas contínuas representam os ajustes teóricos obtidos a partir do modelo de Campo Elétrico Cristalino.

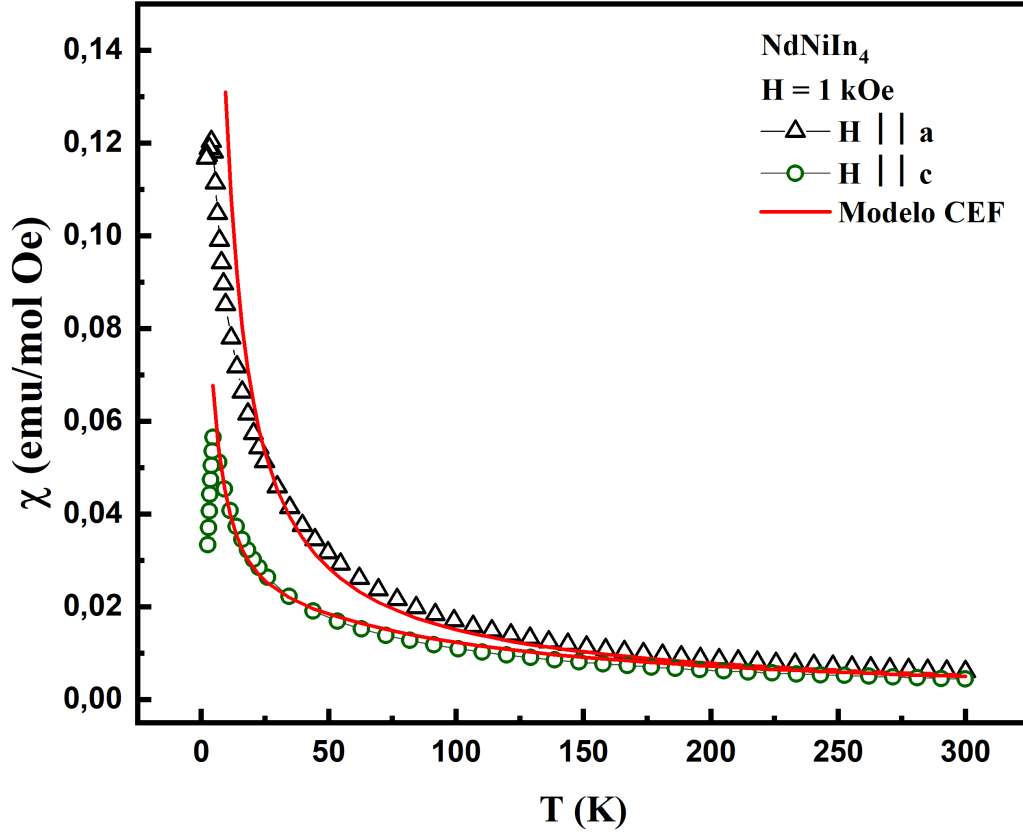


Figura 4.31: Ajuste do modelo de campo elétrico cristalino (CEF) aos dados de suscetibilidade magnética em função da temperatura para o composto NdNiIn_4 , considerando as direções de magnetização fácil e difícil.

Os resultados experimentais evidenciam um comportamento fortemente anisotrópico da suscetibilidade magnética em todo o intervalo de temperaturas analisado. A suscetibilidade medida com o campo aplicado ao longo do eixo a é sistematicamente superior àquela obtida para $H \parallel c$, especialmente em baixas temperaturas, identificando o eixo a como a direção de fácil magnetização do sistema.

Em altas temperaturas ($T \gtrsim 150$ K), as curvas de $\chi(T)$ para ambas as direções cristalográficas tendem a convergir, exibindo comportamento próximo ao regime de Curie-Weiss com anisotropia reduzida. Nesse regime, os efeitos do CEF tornam-se menos pronunciados devido à ocupação térmica de múltiplos níveis associados ao múltiplo fundamental do íon Nd^{3+} ($J = 9/2$).

À medida que a temperatura diminui, a influência do campo elétrico cristalino torna-se dominante. O potencial CEF, imposto pelo ambiente cristalino não cúbico, promove o desdobramento do múltiplo $^4I_{9/2}$ em um conjunto de dupletos de Kramers. Em baixas temperaturas, apenas o estado fundamental permanece significativamente popu-

lado, resultando em uma resposta magnética altamente anisotrópica, particularmente para $H \parallel a$.

O ajuste teórico baseado no modelo de CEF descreve adequadamente tanto a anisotropia magnetocristalina quanto a curvatura não linear observada em baixas temperaturas, indicando que os parâmetros B_n^m fornecem uma descrição consistente do esquema de níveis de energia do Nd^{3+} no NdNiIn_4 . Pequenas discrepâncias observadas em temperaturas muito baixas ($T \lesssim 20$ K) podem estar associadas a efeitos não incluídos explicitamente no modelo de íon único, como interações RKKY ou correlações magnéticas de curto alcance.

A Figura 4.32 apresenta as curvas de magnetização $M(H)$ do composto PrNiIn_4 , medidas a $T = 2$ K ao longo de dois eixos cristalográficos distintos, juntamente com as simulações baseadas no modelo de Campo Elétrico Cristalino. As curvas evidenciam uma forte anisotropia magnetocristalina, típica de sistemas contendo íons Pr^{3+} ($J = 4$), cujo momento orbital não é totalmente suprimido.

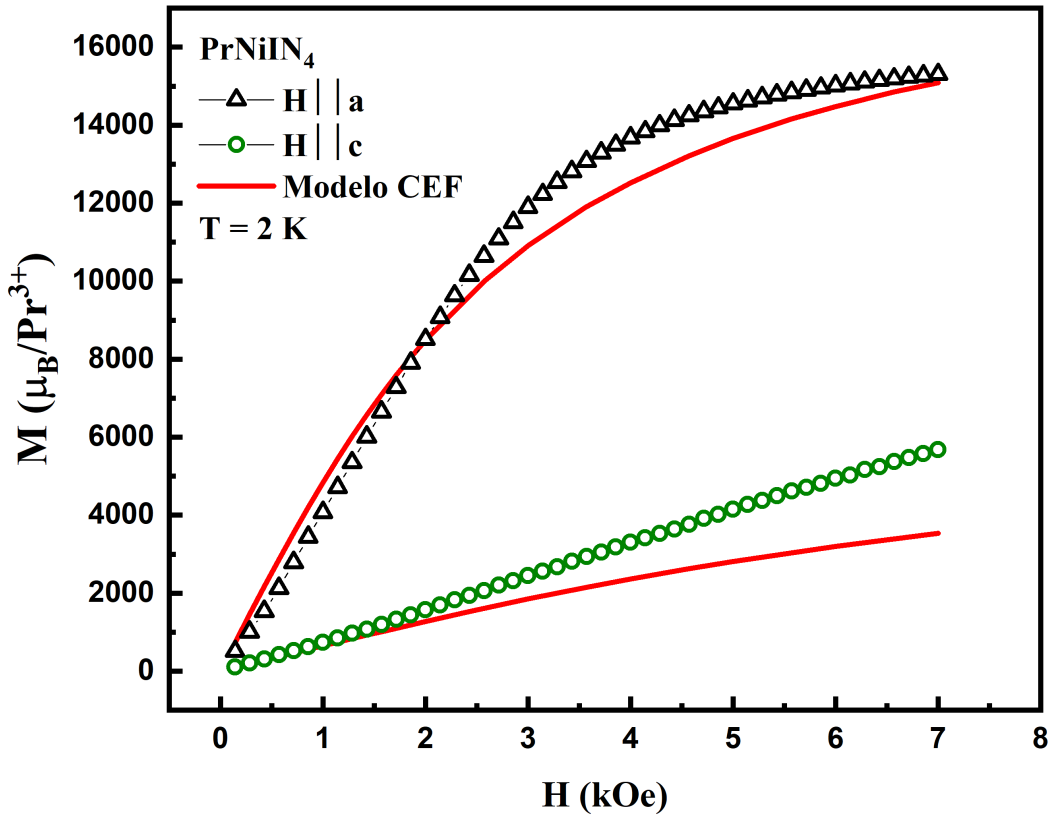


Figura 4.32: Curvas experimentais de magnetização em função do campo aplicado para o PrNiIn_4 , juntamente com os ajustes teóricos baseados no modelo de CEF.

Para $H \parallel a$, observa-se um crescimento rápido da magnetização em baixos cam-

pos, seguido por uma tendência à saturação em campos mais elevados, atingindo valores da ordem de $15 \mu_B/\text{Pr}^{3+}$. Esse comportamento caracteriza o eixo a como a direção fácil de magnetização e é bem reproduzido pela simulação de CEF.

Por outro lado, para $H \parallel c$, a magnetização apresenta valores significativamente menores em toda a faixa de campo investigada, alcançando aproximadamente $5\text{--}6 \mu_B/\text{Pr}^{3+}$ em $H \approx 7$ kOe. A simulação de CEF reproduz qualitativamente essa anisotropia, embora subestime levemente os valores experimentais em campos mais elevados, sugerindo possíveis contribuições adicionais, como efeitos de campo molecular fraco.

A Figura 4.33 apresenta a magnetização em função do campo aplicado do composto NdNiIn_4 , medida a $T = 2$ K. Observa-se um comportamento fortemente anisotrópico, com crescimento rápido da magnetização para $H \parallel a$ e resposta aproximadamente linear e reduzida para $H \parallel c$.

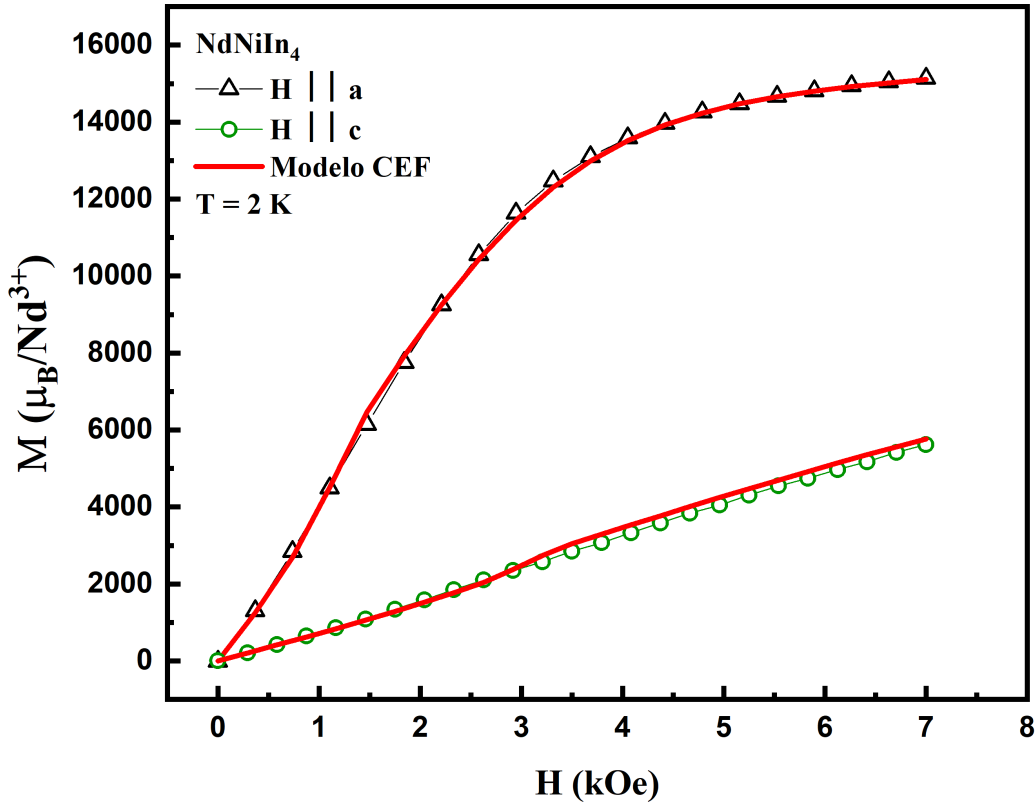


Figura 4.33: Curvas experimentais de magnetização em função do campo aplicado para o NdNiIn_4 , juntamente com os ajustes teóricos baseados no modelo de CEF.

As simulações baseadas no modelo de CEF reproduzem satisfatoriamente os dados experimentais para ambas as orientações, indicando que o desdobramento do múltiplo fundamental $J = 9/2$ do íon Nd^{3+} governa a resposta magnética do sistema. A magne-

tização não atinge o valor esperado para o íon livre, mesmo nos maiores campos aplicados, evidenciando a redução do momento efetivo imposta pelo campo cristalino.

Os parâmetros de Campo Elétrico Cristalino (B_m^l), obtidos a partir do ajuste dos dados experimentais dos compostos PrNiIn_4 e NdNiIn_4 e apresentados na Tabela 4.5, fornecem informações fundamentais acerca da simetria local do sítio ocupado pelos íons de terras-raras, bem como da anisotropia magnetocristalina observada experimentalmente nesses sistemas.

Tabela 4.5: Parâmetros B_m^l ($l = 0, 2, 6$ e $m = 2, 4, 6$) para os compostos PrNiIn_4 e NdNiIn_4 .

Comp.	B_2^0	B_2^2	B_4^0	B_4^2	B_4^4	B_6^0	B_6^2	B_6^4	B_6^6
PrNiIn_4	1.554	0.119	-0.001	-0.005	0.001	-0.0002	0.0001	-0.0016	0.00001
NdNiIn_4	0.980	1.552	-0.006	-0.006	-0.125	-0.0003	0.00003	-0.004	-0.013

De modo geral, a presença de termos não nulos com $m \neq 0$ evidencia que o ambiente cristalino experimentado pelos íons Pr^{3+} e Nd^{3+} é fortemente anisotrópico, afastando-se de uma simetria cúbica ideal. Esse resultado é compatível com a estrutura cristalina ortorrômbica reportada para a família RNiIn_4 , na qual o campo elétrico cristalino promove uma quebra significativa da degenerescência dos múltiplos associados ao momento angular total J .

Para o composto PrNiIn_4 , observa-se que os parâmetros dominantes são B_0^2 e B_2^2 , ambos positivos, indicando que os termos de segunda ordem desempenham papel central na determinação do estado fundamental magnético do íon Pr^{3+} ($J = 4$). A predominância desses termos sugere que a anisotropia magnetocristalina de baixa ordem é o principal mecanismo responsável pela orientação preferencial dos momentos magnéticos. Os termos de quarta e sexta ordens apresentam magnitudes consideravelmente menores, atuando como correções finas na estrutura de níveis de energia induzida pelo CEF.

No caso do NdNiIn_4 , o parâmetro B_2^2 assume um valor significativamente maior quando comparado ao B_0^2 , evidenciando uma anisotropia ainda mais pronunciada associada ao termo $m = 2$. Essa diferença em relação ao composto contendo Pr reflete a maior sensibilidade do íon Nd^{3+} ($J = 9/2$) às componentes anisotrópicas do campo cristalino, decorrente da configuração eletrônica $4f^3$, que responde de maneira distinta ao potencial cristalino local.

Adicionalmente, os termos de quarta ordem, em particular B_4^4 , apresentam va-

lores negativos e relativamente expressivos no NdNiIn_4 , indicando uma contribuição relevante para a modulação da anisotropia magnetocristalina, especialmente em campos magnéticos mais elevados. Esse efeito está diretamente relacionado às diferenças observadas nas curvas de magnetização em função do campo aplicado, bem como às variações da suscetibilidade magnética ao longo das direções cristalográficas principais.

Os termos de sexta ordem ($l = 6$), embora apresentem magnitudes reduzidas para ambos os compostos, não podem ser negligenciados. Esses parâmetros são essenciais para a reprodução quantitativa das curvas experimentais, sobretudo em regimes de baixa temperatura, nos quais os níveis excitados induzidos pelo campo elétrico cristalino passam a influenciar as propriedades magnéticas macroscópicas.

De forma comparativa, os resultados indicam que, embora PrNiIn_4 e NdNiIn_4 pertençam à mesma família estrutural, as diferenças na ocupação eletrônica dos orbitais $4f$ conduzem a respostas distintas ao campo elétrico cristalino. Isso se reflete diretamente na anisotropia magnética, na estrutura de níveis de energia e, conseqüentemente, no comportamento magnético observado experimentalmente.

Assim, o conjunto de parâmetros B_m^l obtidos confirma que o modelo de Campo Elétrico Cristalino fornece uma descrição adequada das propriedades magnéticas desses compostos, constituindo uma base consistente para a interpretação das medidas de suscetibilidade magnética, magnetização e possíveis transições de ordem magnética em baixas temperaturas.

Tabela 4.6: Parâmetros de troca J_1 , J_2 e J_3 para os compostos PrNiIn_4 e NdNiIn_4 .

Comp.	J_1	J_2	J_3
PrNiIn_4	0.000013	-0.001303	0.060492
NdNiIn_4	0.076057	-0.004237	-0.036031

A análise dos parâmetros de troca magnética efetiva J_1 , J_2 e J_3 , obtidos a partir do ajuste do modelo teórico aos dados experimentais de magnetização e suscetibilidade magnética, fornece informações relevantes sobre a natureza das interações magnéticas presentes nos compostos PrNiIn_4 e NdNiIn_4 . Esses parâmetros refletem a competição entre interações ferromagnéticas e antiferromagnéticas mediadas predominantemente pelo mecanismo indireto de troca do tipo RKKY, fortemente influenciado pela anisotropia imposta pelo campo elétrico cristalino.

Na tabela 4.6, observa-se que o parâmetro J_1 evidencia uma interação antifer-

romagnética predominante no plano xz para ambos os compostos. Por outro lado, o parâmetro J_2 caracteriza uma interação ferromagnética no plano yz . Já o parâmetro J_3 apresenta comportamentos distintos para os dois compostos: no PrNiIn_4 está associado a uma interação antiferromagnética, enquanto no NdNiIn_4 corresponde a uma interação ferromagnética. Essa diferença no tipo de acoplamento magnético ao longo da diagonal associada a J_3 sugere uma possível frustração magnética ao longo dessa diagonal. A dinâmica dessas interações é ilustrada na Figura 4.34, que apresenta um esquema dos parâmetros de troca J_1 , J_2 e J_3 para os compostos PrNiIn_4 e NdNiIn_4 .

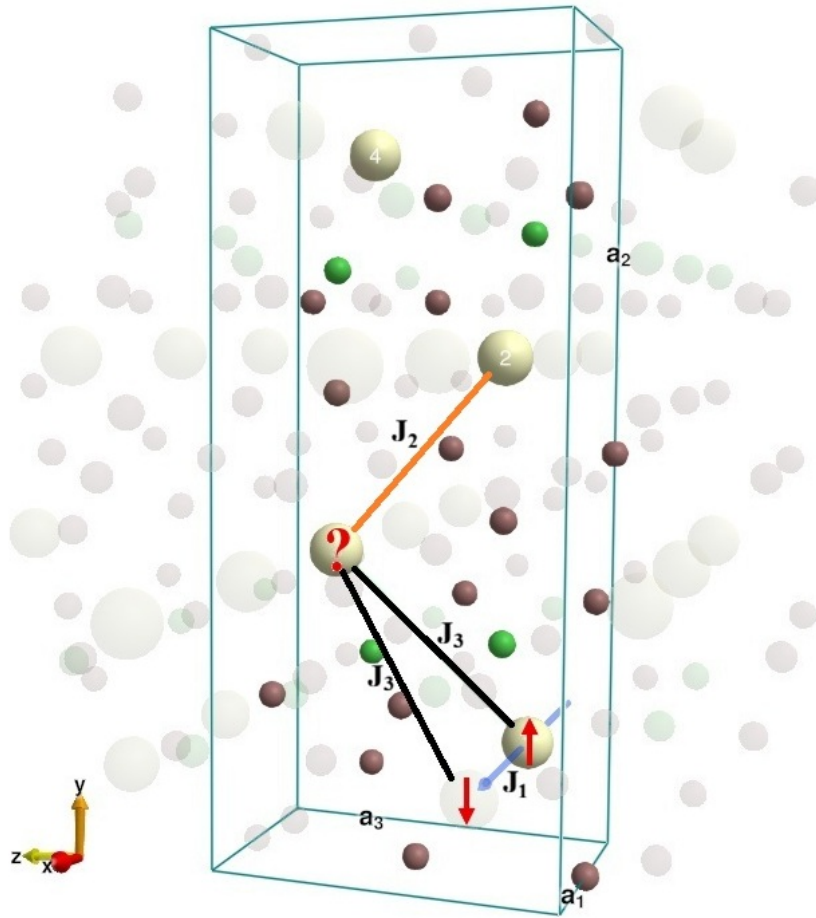


Figura 4.34: Esquema dos parâmetros de troca J_1 , J_2 e J_3 para os compostos PrNiIn_4 e NdNiIn_4 .

A comparação direta entre PrNiIn_4 e NdNiIn_4 evidencia que a evolução dos parâmetros de troca está intimamente relacionada à natureza do estado fundamental magnético de cada íon terra-rara e à influência do campo elétrico cristalino sobre o desdobramento dos níveis de energia $4f$. Enquanto no PrNiIn_4 um possível estado fundamental

não magnético ou quase degenerado contribui para a supressão das interações de primeiros vizinhos, no NdNiIn_4 a presença de um estado fundamental magnético bem definido favorece interações antiferromagnéticas de curto alcance.

A comparação direta entre PrNiIn_4 e NdNiIn_4 evidencia que a evolução dos parâmetros de troca está intimamente relacionada à natureza do estado fundamental magnético de cada íon terra-rara e à influência do campo elétrico cristalino sobre o desdobramento dos níveis de energia $4f$. Enquanto no PrNiIn_4 um possível estado fundamental não magnético ou quase degenerado contribui para a supressão das interações de primeiros vizinhos, no NdNiIn_4 a presença de um estado fundamental magnético bem definido favorece interações ferromagnéticas de curto alcance.

Esses resultados são consistentes com o comportamento anisotrópico observado nas curvas de magnetização em função do campo aplicado, bem como com os desvios da lei de Curie-Weiss em baixas temperaturas. A coexistência de interações competitivas e anisotropia cristalina reforça que o ordenamento magnético nesses compostos não pode ser descrito por um modelo isotrópico simples, sendo necessária a inclusão explícita dos termos de Campo Elétrico Cristalino no Hamiltoniano efetivo.

A Figura 4.35 apresenta o diagrama esquemático dos níveis de energia associados ao campo elétrico cristalino (CEF) para os compostos PrNiIn_4 e NdNiIn_4 , obtidos a partir do ajuste dos dados experimentais de magnetização e suscetibilidade magnética. As energias estão expressas em Kelvin, permitindo uma comparação direta com a escala térmica relevante para os fenômenos magnéticos observados experimentalmente.

Para o composto PrNiIn_4 , observa-se um conjunto de níveis de baixa energia localizados abaixo de aproximadamente 10 K, indicando um fraco desdobramento inicial do múltiplo fundamental do íon Pr^{3+} ($J = 4$). A presença de níveis quase degenerados próximos ao estado fundamental sugere que excitações térmicas podem ocorrer já em temperaturas relativamente baixas, contribuindo de forma significativa para a resposta magnética do sistema.

Estados excitados adicionais são observados em torno de 30-40 K e 140-150 K, seguidos por um nível mais elevado situado próximo de 240-250 K. Essa distribuição energética evidencia um espectro de CEF relativamente amplo, característico de uma interação significativa entre o momento magnético do íon Pr^{3+} e o potencial cristalino. Como consequência, espera-se uma forte influência desses estados excitados nas proprie-

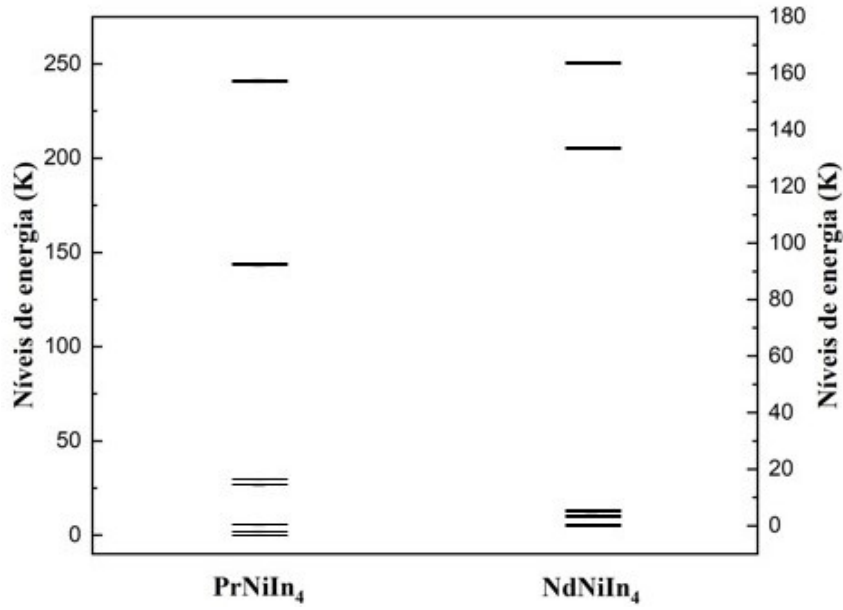


Figura 4.35: Diagrama dos níveis de energia do campo elétrico cristalino para os compostos PrNiIn_4 e NdNiIn_4 .

dades termodinâmicas, em particular na suscetibilidade magnética e no calor específico, especialmente em temperaturas intermediárias.

No caso do NdNiIn_4 , o diagrama revela um estado fundamental bem definido, seguido por níveis excitados de baixa energia concentrados abaixo de aproximadamente 15 K. Considerando que o íon Nd^{3+} possui momento angular total $J = 9/2$, o desdobramento do múltiplo fundamental ocorre em dubletos de Kramers, garantindo degenerescência dupla em todos os níveis de energia.

Estados excitados adicionais são identificados em torno de 130-140 K e um nível mais alto próximo de 160-170 K. Em comparação com o PrNiIn_4 , o espectro energético do NdNiIn_4 encontra-se mais comprimido, indicando uma separação energética total menor entre os níveis do CEF. Essa característica sugere que a resposta magnética do NdNiIn_4 é dominada pelos níveis de baixa energia em uma ampla faixa de temperatura, refletindo-se em uma dependência térmica mais suave da suscetibilidade magnética.

A comparação entre os diagramas de níveis de energia dos dois compostos evidencia diferenças importantes na intensidade e no efeito do campo elétrico cristalino. O PrNiIn_4 apresenta um espectro de níveis mais espalhado, com excitações alcançando energias mais elevadas, enquanto o NdNiIn_4 exibe níveis mais concentrados em uma faixa energética menor. Essas diferenças estão diretamente relacionadas às propriedades intrínsecas dos íons de terras-raras envolvidos, bem como à forma como cada íon

interage com o ambiente cristalino.

Tais distinções no espectro do CEF fornecem uma explicação consistente para as diferenças observadas experimentalmente na anisotropia magnetocristalina, na magnetização em função do campo aplicado e na dependência térmica da suscetibilidade magnética. Dessa forma, o diagrama de níveis de energia constitui um elemento central para a compreensão do comportamento magnético dos compostos PrNiIn_4 e NdNiIn_4 , reforçando a importância do campo elétrico cristalino na determinação de suas propriedades físicas fundamentais.

Capítulo 5

Conclusão

Nesta tese foram apresentados, discutidos e analisados detalhadamente os resultados experimentais das propriedades físicas das famílias de compostos intermetálicos RCuGa_3 ($\text{R} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) e RNiIn_4 ($\text{R} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$). Todas as amostras foram sintetizadas na forma monocristalina por meio do método de fluxo metálico, e suas propriedades foram investigadas por medidas de difração de raios X, susceptibilidade magnética, calor específico, resistividade elétrica, além de microscopia eletrônica de varredura (MEV) no caso da família RNiIn_4 , permitindo visualizar claramente a natureza tridimensional característica das estruturas ortorrômbicas.

Para a família RCuGa_3 , as transições magnéticas dos compostos de cério, praseodímio e neodímio não puderam ser identificadas de forma clara apenas pelas medidas de susceptibilidade magnética, sendo necessário recorrer à análise de calor específico para confirmar T_N . Apenas o composto GdCuGa_3 apresentou transição magnética evidente na susceptibilidade magnética em função da temperatura. Entretanto, devido à presença de impurezas magnéticas, não foi possível obter uma análise quantitativa precisa do calor específico para este composto.

A análise estrutural por difração de raios X da família RNiIn_4 mostrou que, com o aumento do raio atômico dos íons de terras raras, ocorre um deslocamento sistemático dos picos de difração para menores ângulos, indicando uma expansão da rede cristalina. Além disso, observou-se que compostos com íons de menor raio atômico apresentaram, em geral, maior temperatura de ordenamento magnético e valores de susceptibilidade magnética mais elevados, refletindo o aumento da interação de troca indireta mediada

pelos elétrons de condução (interação RKKY). Assim como em CeCuGa_3 , o composto CeNiIn_4 não apresentou uma transição magnética bem definida apenas pelos dados de susceptibilidade magnética, sendo necessário confirmar T_N através dos dados de calor específico.

Foi utilizado um modelo de campo médio para ajustar os dados experimentais e extrair os parâmetros e esquemas de campo cristalino dos compostos estudados. Entretanto, essa análise encontra-se em andamento, uma vez que o modelo computacional empregado ainda necessita de aperfeiçoamento para permitir a extração mais precisa e robusta dos parâmetros de campo cristalino, essenciais para a compreensão detalhada do comportamento magnético fundamental destes sistemas. Assim, este trabalho contribui significativamente para o entendimento das relações entre estrutura, magnetismo e interações de campo cristalino em compostos intermetálicos de terras raras, ao mesmo tempo em que aponta direções promissoras para investigações futuras, sobretudo no refinamento teórico-experimental de modelos que descrevem a contribuição do campo cristalino e as interações magnéticas nestes materiais.

Referências Bibliográficas

- [1] GRAF, M. J. et al. Evolution of magnetism in LnCuGa_3 ($\text{Ln} = \text{La-Nd}, \text{Sm-Gd}$) studied via μSR and specific heat. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 444, p. 236-242, 2017.
- [2] AOYAMA, Satoru et al. NMR studies on heavy fermion materials CeCuAl_3 and CeCuGa_3 . *Czechoslovak Journal of Physics*, v. 46, n. Suppl 4, p. 2069-2070, 1996.
- [3] GRIN, Yu N. et al. Magnetic behaviour and structural chemistry of ternary gallides $\text{RECu}_x\text{Ga}_{4-x}$ ($\text{RE} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$). *Journal of the Less Common Metals*, v. 162, n. 2, p. 371-377, 1990.
- [4] HULLIGER, F. et al. *On rare earth gold aluminides LnAuAl_3 and related compounds*. **Journal of alloys and compounds**, v. 218, n. 2, p. 255-258, 1995.
- [5] MARTIN, P. et al. Propriedades magnéticas, térmicas e de transporte de CeCuGa_3 . 1996.
- [6] MENTINK, S. et al. Contribuições de CEF em CeCuAl_3 e CeCuGa_3 . 1993.
- [7] MULDER, J. et al. Mössbauer do ^{155}Gd em compostos BaNiSn_3 . 1994.
- [8] NAGALAKSHMI, R. et al. *Magnetic properties of the tetragonal RCuGa_3 ($R = \text{Pr}, \text{Nd}$ and Gd) single crystals*. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 386, p. 37-43, 2015.
- [9] SUBBARAO, V. A. et al. Monocristais de YbCuGa_3 : estrutura monocíclica e valência mista. 2013.

- [10] SUBBARAO, Udumula et al. *Swinging symmetry, multiple structural phase transitions, and versatile physical properties in re CuGa₃ (RE= La-Nd, Sm-Gd)*. **Inorganic chemistry**, v. 55, n. 2, p. 666-675, 2016.
- [11] Ikeda, S., et al. Multi-Step Magnetic Transitions in EuNiIn₄. *Journal of the Physical Society of Japan*, 89(1), 014707, (2020).
- [12] Koterlin, M. D., et al. Transport and magnetic properties of the compounds YbNi₄In and YbNiIn₄ with valence-unstable Yb. *Physics of the Solid State*, 41(11), 1759-1762, (1999).
- [13] Poduska, K. M., et al. Thermoelectric Properties of CeNi_{1-x}Co_xAl₄ Compounds. *Journal of Applied Physics*, 88(4), 2260-2265, (2000).
- [14] Schnelle, W., et al. Crystal Structure and Magnetic Ordering Transitions in CeNiIn₄, EuNiIn₄ and EuCuIn₄. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 69(9-10), 1003-1009, (2015).
- [15] MENTINK, S. A. M. et al. *Antiferromagnetism and Crystal-field effects in CeCuX₃ (X= Al, Ga) compounds*. **Journal of applied physics**, v. 73, n. 10, p. 6625-6627, 1993.
- [16] MARTIN, J. M. et al. *Long-range magnetic ordering in the Kondo lattice CeCuGa₃*. **Journal of magnetism and magnetic materials**, v. 159, n. 1-2, p. 223-226, 1996.
- [17] MARTIN, J. M. et al. *Neutron-diffraction study of CeCuGa₃*. **Physical Review B**, v. 57, n. 13, p. 7419, 1998.
- [18] ADROJA, D. T.; ANAND, V. K. *Inelastic neutron scattering study on the noncentrosymmetric compounds PrCuAl₃ and NdCuAl₃*. **Physical Review B-Condensed Matter and Materials Physics**, v. 86, n. 10, p. 104404, 2012.
- [19] GUO, Dan et al. *Structural, magnetic and magnetocaloric properties in RE₂Ni₁₋₅Ga_{2.5} (RE= Dy, Ho, Er and Tm) compounds*. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 830, p. 154666, 2020.
- [20] RAI, Binod K. et al. *Structure and properties of NdCuGa₃ single crystals*. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 589, p. 171515, 2024.

- [21] ANAND, V. K. et al. *Crystal Electric Field and Possible Coupling with Phonon in Kondo lattice CeCuGa₃*. arXiv preprint arXiv:2112.05336, 2021.
- [22] SHISHIDO, Hiroaki et al. Electrical, thermal and magnetic properties of CeNiIn₄. journal of the physical society of japan, v. 73, n. 3, p. 664-668, 2004.
- [23] Poduska, K. M. and DiSalvo, F. J. and Petricek, V., *Structural and thermopower studies of CeNiAl₄- and CeNiIn₄-related compounds*, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 308, p. 64-70, 2000.
- [24] Abragam, A.; Bleaney, B. (1970). Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions. Oxford University Press.
- [25] WEISS, Pierre. L'hypothèse du champ moléculaire et la propriété ferromagnétique. J. Phys. Theor. Appl., v. 6, n. 1, p. 661-690, 1907.
- [26] HEISENBERG, Werner. Zur theorie des ferromagnetismus. Zeitschrift für Physik, v. 49, n. 9, p. 619-636, 1928.
- [27] CALLEN, Herbert B.; SCOTT, H. L. Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics. 1998.
- [28] STANLEY, H. E. Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena Oxford Univ. Press. 1971.
- [29] Blundell, S. J. (2001). Magnetism in Condensed Matter. Oxford University Press.
- [30] O. Gutfleisch and M. A. Willard and E. Brück and C. H. Chen and S. G. Sankar and J. P. Liu; Magnetic materials and devices for the 21st century: Stronger, lighter, and more energy efficient, Advanced Materials, vol. 23, pag.(821–842), 2011.
- [31] S. Chikazumi. Physics of Ferromagnetism, ed. 2nd, Oxford University Press, 1997.
- [32] TINKHAM, Michael. Introduction to superconductivity. Courier Corporation, 2004.
- [33] ASHCROFT, Neil W.; MERMIN, N. David. Física do estado sólido. Cengage Learning, 2011.
- [34] Griffiths, D. J. (2018). Introduction to Quantum Mechanics (3rd ed.). Cambridge University Press.

- [35] Hutchings, M. T. (1964). Point-Charge Calculations of Energy Levels of Magnetic Ions in Crystalline Electric Fields. *Solid State Physics*, 16, 227-273.
- [36] CROW, Jack E. (Ed.). Crystalline electric field and structural effects in f-electron systems. Springer Science and Business Media, 2012.
- [37] LUONG, Nguyen Hoang. Crystalline-electric-field effect in some rare-earth intermetallic compounds. *Physica B: Condensed Matter*, v. 319, n. 1-4, p. 90-104, 2002.
- [38] FREEMAN, Arthur J.; WATSON, R. E. Theoretical investigation of some magnetic and spectroscopic properties of rare-earth ions. *Physical Review*, v. 127, n. 6, p. 2058, 1962.
- [39] MERCENA, Samuel Gomes de. Magnetismo e efeitos de campo elétrico cristalino em materiais intermetálicos contendo elementos terras raras. Tese (Pós-Graduação em Física) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE, 2020.
- [40] Jensen, J.; Mackintosh, A. R. (1991). *Rare Earth Magnetism: Structures and Excitations*. Oxford University Press.
- [41] Kittel, C. (2005). *Introduction to Solid State Physics* (8th ed.). Wiley.
- [42] Sobottka, G. J.; Beiser, A. (2006). *Física Moderna* (3^a ed.). Pearson Prentice Hall.
- [43] SPALDIN, Nicola A. *Magnetic materials: fundamentals and applications*. Cambridge university press, 2010.
- [44] ?<https://ptable.com/?lang=pt?>, 2025.
- [45] Gschneidner, K. A., Jr., and Eyring, L. (1978). *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. North-Holland.
- [46] Cotton, F. A., Wilkinson, G., Murillo, C. A., and Bochmann, M. (1999). *Advanced Inorganic Chemistry*. 6th ed., Wiley-Interscience.
- [47] Freeman, A. J., and Desclaux, J. P. (1979). Dirac-Fock Studies of Some Electronic Properties of Actinide and Lanthanide Ions. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 12(1-3), 11-15.

- [48] Hund, F. (1925). Zur Deutung der Molekelspektren. I, Zeitschrift für Physik, 33(1), 345-371.
- [49] Van Vleck, J. H. (1932). The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities. Oxford University Press.
- [50] Ramirez, A. P. (1994). Strongly geometrically frustrated magnets. Annual Review of Materials Science, 24(1), 453-480.
- [51] Bramwell, S. T., and Gingras, M. J. P. (2001). Spin ice state in frustrated magnetic pyrochlore materials. Science, 294(5546), 1495-1501.
- [52] Balents, L. (2010). Spin liquids in frustrated magnets. Nature, 464(7286), 199-208.
- [53] Greedan, J. E. (2001). Geometrically frustrated magnetic materials. Journal of Materials Chemistry, 11(1), 37-53.
- [54] SILVA JUNIOR, José Luiz Ferreira da. Efeito Kondo e magnetismo em uma rede Kagome. 2012.
- [55] Ruderman, M. A., and Kittel, C. (1954). Indirect exchange coupling of nuclear magnetic moments by conduction electrons. Physical Review, 96, 99-102.
- [56] Kasuya, T. (1956). A theory of metallic ferro- and antiferromagnetism on Zener's model. Progress of Theoretical Physics, 16, 45-57.
- [57] Doniach, S. The Kondo lattice and weak antiferromagnetism. Physica B+C, 91, 231-234, (1977).
- [58] von Löhneysen, H., Rosch, A., Vojta, M., and Wölfle, P. Fermi-liquid instabilities at magnetic quantum phase transitions. Reviews of Modern Physics, 79, 1015. (2007).
- [59] Kondo, J. Resistance Minimum in Dilute Magnetic Alloys. Progress of Theoretical Physics, 32(1), 37-49, (1964).
- [60] Wilson, K. G. The renormalization group: Critical phenomena and the Kondo problem. Reviews of Modern Physics, 47(4), 773-840, (1975).
- [61] Andrei, N., Furuya, K., and Lowenstein, J. H. Solution of the Kondo problem. Reviews of Modern Physics, 55(2), 331-402, (1983).

- [62] W. J. De Hass, J. De Boer and G.J. Van Den Berg, *Physica*, 1, 1115 , 1934.
- [63] W. W. Yu, J. C. Falkner, C. T. Yavuz, V. L. Colvin, *Chem. Commun.* 2306, 2004.
- [64] COEY, John M. D. *Magnetism and magnetic materials*. Cambridge university press, 2010.
- [65] EISBERG, R; RESNICK, R. *Física quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas*. 23^a edição, 1979.
- [66] Morris, K. A. What is Hysteresis? *Applied Mechanics Reviews*, 64(5), 050801, 2012..
- [67] Fabian, K.; Shcherbakov, V. P.; e McEnroe, S. A. Measuring the Curie temperature. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 14(4) 947-961, 2013.
- [68] BARBOSA, C. C. S. (Dissertação: Cristiane Cupertino Santos). *Síntese e Caracterização de Nanopartículas de CeO₂ Dopadas com Metais de Transição: Estudo das Propriedades Estruturais e Magnéticas*. UFS, São Cristóvão-SE, 2018.
- [69] LIMA, R. J. S. Efeito de Agentes Quelantes no Processo de Crescimento de Nanopartículas de α -Fe₂O₃. 2013 Tese (Doutorado em Física) Universidade Federal de Sergipe, 2013.
- [70] PIZZI, Henrique Bazanella. *Síntese e caracterização dos compostos intermetálicos RCuBi₂ (R= Tb, Dy, Ho, Er)*. 2023.
- [71] CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. *Introduction to Magnetic Materials*. 2 ed. New York: John Wiley & Sons, 2009.
- [72] Cullity, B. D., and Stock, S. R. *Elements of X-ray diffraction* (3rd ed.). Prentice Hall, 2001.
- [73] Hammond, C. (2009). *The basics of crystallography and diffraction* (5th ed.). Oxford University Press.
- [74] Thompson, P., Cox, D. E., and Hastings, J. B. Rietveld refinement of X-ray and neutron diffraction data: The method of least squares. *Journal of Applied Crystallography*, 20(1), 21-27, 1987.

- [75] KINAST, Eder Julio. Refinamento estrutural com o método rietveld: implementação e ensaios com o programa fullprof. 2000.
- [76] CAMILO, Ruth Luqueze. Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto recobertas por 3-aminopropiltriethoxissilano para uso como material híbrido em nanotecnologia. 2006. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- [77] ZAREMBAA, Vasyl. et al. Synthesis, structure, and magnetic properties of CeNiIn_2 . Zeitschrift für Naturforschung B, v. 57, n. 7, p. 791-797, 2002.
- [78] ROJAS, D. P. et al. Thermodynamic and electronic transport properties of CeNiIn_2 . Physica B: Condensed Matter, v. 352, n. 1-4, p. 372-377, 2004.
- [79] ROJAS, D. P. et al. Transport and magnetic properties of Ce_2NiIn_3 . Journal of alloys and compounds, v. 432, n. 1-2, p. 34-38, 2007.
- [80] MENDONÇA, E. C. et al. Y-Substitution effects in the crystal field of the trigonal $\text{Y}_x\text{RE}_{1-x}\text{Ni}_3\text{Ga}_9$ ($\text{RE} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{and Ho}$). Journal of Alloys and Compounds, v. 947, p. 169459, 2023.
- [81] FREITAS, Gabriel Silva et al. Tuning the crystalline electric field and magnetic anisotropy along the $\text{CeCuBi}_{2-x}\text{Sb}_x$ series. Physical Review B, v. 102, n. 15, p. 155129, 2020.
- [82] JESUS, Camilo Bruno Ramos de et al. Evolution of the magnetic properties along the RcuBi_2 ($\text{R} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Sm}$) series of intermetallic compounds. Journal of Applied Physics, v. 115, n. 17, 2014.
- [83] JESUS, C. B. R. et al. Magnetic properties of the RauBi_2 ($\text{R} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Sm}$) series of intermetallic compounds. Physics Procedia, v. 75, p. 618-624, 2015.
- [84] P. G. de Gennes, J. Physique Rad., 23, 510 (1962).
- [85] N. Barisic; I. Smiljanic; P. Popcevic; A. Bilusic; E. Tutis; A. Smontara; H. Berger; J. Jacimovic; O. Yuli. High-pressure study of transport properties in $\text{Co}_{0.33}\text{NbS}_2$. Phys. Ver. B 84, 075157, Published 15 August, 2011.

- [86] CANFIELD, Paul C. et al. Use of frit-disc crucibles for routine and exploratory solution growth of single crystalline samples. *Philosophical magazine*, v. 96, n. 1, p. 84-92, 2016.
- [87] Adriano, C., Rosa, P. F. S., Jesus, C. B. R. D., Grant, T., Fisk, Z., Garcia, D. J., and Pagliuso, P. G. Magnetic properties of nearly stoichiometric CeAuBi₂ heavy fermion compound. *Journal of Applied Physics*, 117(17), 2015.
- [88] Rosa, P. F. S., Jesus, C. B. R., Adriano, C., Fisk, Z., and Pagliuso, P. G. (2015, March). The role of Ni vacancies on the physical properties of CeNi_xBi_{2-y} single crystals. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 592, No. 1, p. 012063). IOP Publishing.
- [89] Jung, M. H., Lacerda, A. H., and Takabatake, T. (2002). Magnetic and transport properties of the antiferromagnetic Kondo-lattice compound CeNiBi₂. *Physical Review B*, 65(13), 132405.
- [90] MUGIRANEZA, Sam; HALLAS, Alannah M. Tutorial: a beginners guide to interpreting magnetic susceptibility data with the Curie-Weiss law. *Communications Physics*, v. 5, n. 1, p. 95, 2022.
- [91] SILVA, L. S. et al. Crystal field effects in the intermetallic RNi₃Ga₉ (R = Tb, Dy, Ho, and Er) compounds. *Physical Review B*, v. 95, n. 13, p. 134434, 2017.