

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Propriedades estruturais e magnéticas de compostos
intermetálicos contendo terras raras**

SAMUEL GOMES DE MERCENA

**São Cristóvão-SE
2016**

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Propriedades estruturais e magnéticas de compostos
intermetálicos contendo terras raras**

SAMUEL GOMES DE MERCENA

Dissertação de Mestrado apresentada ao Núcleo de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Sergipe como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. José Gerivaldo dos Santos Duque

São Cristóvão-SE
2016

Dedico este trabalho a toda a minha família,
em especial aos meus pais Francisco Gomes
de Mercena e Maria José Tenório de Mercena.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por vivenciar esse momento. Agradeço a todos que de alguma forma contribuiu para o desenvolvimento desse trabalho. Agradeço especialmente:

Ao Professor Dr. José Gerivaldo dos Santos Duque pela orientação, pelo apoio durante todo o desenvolvimento desta dissertação, pela sua preocupação com a minha formação profissional, pela amizade e principalmente pela paciência, sem a qual não seria possível a realização deste trabalho. Meu muito obrigado!

A todos que fazem parte do grupo de pesquisa GPMAT, principalmente o Professor Dr. Cristiano, Jonathas, Pablo, Ana Carla, Cristiane, Marluce, Fernanda e particularmente, Erilaine e Edielma que sempre se dispuseram a me ajudar no desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores Dr. Nelson Orlando Moreno Salazar e Dr. Francisco Assis de Almeida do Núcleo de Pós – Graduação em Física da UFS (NPGFI) que colaboraram de forma direta e indiretamente para minha formação.

A minha família, principalmente, meu pai Francisco e minha mãe Maria José, minha irmã Silvane e minha sobrinha Alice, pelo carinho, acolhimento e incentivo que sempre me ofertaram. Sem vocês nada disso seria possível! Amo vocês!

A minha namorada Thais, pelo amor e carinho dedicados a mim durante essa caminhada, pela paciência, conselhos e pelo apoio. Obrigado por tudo!

Ao meu amigo Cristian Souza. Obrigado pela parceria e companheirismo!

A todos que compõem o ministério Ânima da paróquia São José (Malhador/SE).

Aos meus colegas de turma Rui Siriano, Wesley Soares, Osmar Machado, Jorge Filho, Péricles Alves, Adolfo Melo, Julianne Cunha e Ariana Pereira. Sem a ajuda de vocês, não teria vencido o obstáculo chamado “disciplinas” e chegado até aqui!

Ao meu amigo Leonardo Sousa que me ajudou no desenvolvimento deste trabalho desde a revisão bibliográfica à análise do último resultado.

A minha amiga Cláudia Silva pela ajuda com as correções e sugestões para o trabalho.

Ao pesquisador Eduardo Bittar (CBPF) pelas medidas de calor específico.

Ao Prof. Dr. Daniel Garcia (CNEA) pela colaboração com as simulações de campo cristalino.

A colega Maria Helena (UFSCar) pelas medidas magnéticas.

A CAPES pelo suporte financeiro.

*“Há uma força motriz mais poderosa que o vapor, a
eletricidade e a energia atômica: a vontade.”*

Albert Einstein

RESUMO

Nesse trabalho, as propriedades estruturais e magnéticas dos compostos intermetálicos $TRNi_3Al_9$ (com $TR = Er$ e Tb) e $Er(Ni_{1-x}Cu_x)_3Al_9$ (com $0 \leq x \leq 1$) foram investigadas. Todas as amostras foram crescidas na forma monocristalina pela técnica de fluxo metálico a qual se mostrou muito eficiente uma vez que os monocristais obtidos apresentaram boa qualidade para os sistemas $Er - Ni - Al$, $Tb - Ni - Al$ e $Er - Ni - Cu - Al$. A caracterização estrutural e magnética das amostras foi realizada por meio de medidas de difração de raios X e através de medidas de susceptibilidade magnética em função da temperatura e do campo magnético aplicado, respectivamente. A análise dos padrões de difração de raios X realizada através do método de Rietveld para os compostos $ErNi_3Al_9$ e $TbNi_3Al_9$ mostrou a formação da fase única com estrutura cristalina do tipo $ErNi_3Al_9$ que possui simetria trigonal pertencente ao grupo espacial $R32$. Para esse sistema, as medidas de magnetização em função da temperatura e do campo magnético mostram a presença de uma forte anisotropia magnética devido à presença do campo elétrico cristalino (CEF). As medidas de $\chi(T)$ e calor específico foram ajustadas usando um modelo de campo médio que considera uma interação magnética do tipo RKKY e os efeitos do CEF. Por outro lado, a análise das medidas de difração de raios X usando o refinamento Rietveld para o composto de $Er(Ni_{1-x}Cu_x)_3Al_9$ revelou uma mudança de simetria na estrutura cristalina (de trigonal para tetragonal) em função da concentração de cobre. As medidas de susceptibilidade magnética em função da temperatura mostraram que apesar da mudança de simetria, não há uma mudança significativa na temperatura de Néel (T_N).

ABSTRACT

In this work, structural and magnetic properties of $TRNi_3Al_9$ (with $TR = Er$ e Tb) and $Er(Ni_{1-x}Cu_x)_3Al_9$ intermetallic compounds are investigated. Single crystal samples were grown by the flux method which was efficient once we obtained single crystals with good quality for $Er - Ni - Al$, $Tb - Ni - Al$ e $Er - Ni - Cu - Al$ systems. The structural and magnetic characterizations of the samples were performed by the X-ray diffraction measurements and magnetic susceptibility measurements as a function of temperature and applied magnetic field, respectively. The analysis of X-ray diffraction results carried out via the Rietveld method for the $TRNi_3Al_9$ (with $TR = Er$ e Tb) system show the formation of a single phase with crystal structure of type $ErNi_3Al_9$ which has trigonal symmetry belonging to the space group $R\bar{3}2$. In this particular case, the magnetization measurements as a function of temperature and magnetic field reveal the presence of a strong magnetic anisotropy due likely to crystal electric field (CEF) effects. In order to study the influence of the CEF on the physical properties of samples we have fitted the experimental data through a mean-field model. Moreover, the analysis of X-ray diffraction measurements allied to Rietveld refinement for $Er(Ni_{1-x}Cu_x)_3Al_9$ compounds shows a change of crystal symmetry from trigonal to tetragonal, as a function of the Cu concentration. However, the magnetic susceptibility measurements as a function of temperature show no significant changes in Néel temperature (T_N) of compounds.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Representação da célula unitária da família $TRNi_3Al_9$. Essa é uma estrutura do tipo $ErNi_3Al_9$. Do lado esquerdo da figura temos em destaque as camadas monoatômicas que são empilhadas ao longo do eixo c . Adaptado da referência [19].

Figura 2.1: Representação do volume de um material paramagnético submetido a um campo magnético H . Figura extraída da referência [25]. 6

Figura 2.2: Gráfico representativo da Função de Langevin [24]. 8

Figura 2.3: Diagrama de fases para um material ferromagnético genérico. Onde $\sigma\sigma_0$ é a magnetização espontânea. Figura adaptada da referência [24] 11

Figura 2.4: Representação do comportamento da susceptibilidade de um material antiferromagnético (AF) bem como sua inversa. Nota-se que a extrapolação da curva do inverso da susceptibilidade intercepta o eixo das abcissas no lado negativo, isto é, em valores negativos de T . Esse comportamento é reflexo da interação de troca negativa que mantém os momentos magnéticos alinhados antiparalelamente. Figura extraída da referência [24]. 12

Figura 2.5: Representação de uma rede antiferromagnética, vista como a junção de duas sub-redes (A e B) magnetizadas em direções opostas. Figura retirada da referência [24]. 12

Figura 2.6: Comportamento da susceptibilidade com o campo magnético aplicado paralelo, $\chi \parallel$, e perpendicular $\chi \perp$ ao eixo de fácil magnetização. [22]. 13

Figura 2.7: Duas possíveis orientações em relação ao eixo antiferromagnético para se medir χ 13

Figura 2.8: Representação da ação de um pequeno campo magnético aplicado em uma rede antiferromagnética ideal. 14

Figura 2.7: Comportamento característico do parâmetro de acoplamento $JRKKY$ em função da distância r entre os íons magnéticos localizados. Figura adaptada da referência [26]. 16

Figura 2.8: Densidade radial de carga para os elétrons $4f$, $5s$, $5p$ e $6s$ para o Gd^+ . Figura extraída da referência [33]. 18

Figura 2.9: Íon metálico inserido em um ambiente (a) com simetria octaédrica e (b) com simetria tetraédrica. 20

Figura 2.10: Campo Elétrico Cristalino em uma simetria (a) octaédrica e (b) tetraédrica. 20

Figura 3.1: Equipamentos utilizados para sintetizar as amostras. (a) marquinha de corte utilizada para cortar os reagentes. (b) Kit soldador utilizado para selar os cadinhos nos tubos de quartzo. (c) Centrífuga convencional utilizada para a extração do fluxo.	24
Figura 3.2: (a) forno utilizado para o tratamento térmico das amostras sintetizadas. (b) Representação esquemática da rampa utilizada para o tratamento térmico.	24
Figura 3.3: Imagens dos monocristais após o processo de remoção do fluxo.	25
Figura 3.4: Representação geométrica da Lei de Bragg.	26
Figura 3.5: Visão interna e externa do difratômetro <i>Empyrean da Panalytical</i> utilizado para a realização de todas as medidas de difração de raios X apresentadas neste trabalho.	27
Figura 3.6: Imagem do magnetômetro MPMS – SQUID da <i>Quantum Design</i> utilizado na caracterização magnética das amostras reportadas nesta dissertação.	28
Figura 3. 7: Representação dos principais constituintes do magnetômetro MPMS utilizado na caracterização magnética das amostras reportadas nesta dissertação. 1) Suporte para a amostra; 2) Rotor de amostra; 3) Condutor de amostra; 4) Visor; 5) Sensor de nível de Hélio; 6) Solenoide supercondutor; 7) Fluxo de Impedância; 8) Cápsula do sensor SQUID; 9) Bobinas de pick-up supercondutora; 10) Gabinete isolante do Dewar; 11) Dewar. Figura extraída e adaptada da referência [44].	28
Figura 4.1: Padrões de difração de raios X medidos a $T = 300$ K para as amostras de ErNi_3Al_9 e TbNi_3Al_9 em forma de pó. As linhas sólidas em vermelho e azul significam os padrões calculados usando o método de Rietveld e a diferença entre os dados experimentais e os padrões calculados, respectivamente. O <i>inset</i> mostra uma célula unitária construída a partir dos dados extraídos do refinamento do TbNi_3Al_9	31
Figura 4. 2: Célula unitária construída com os parâmetros de rede extraídos do refinamento Rietveld para os compostos ErNi_3Al_9 e TbNi_3Al_9	32
Figura 4.3: Medidas de susceptibilidade magnética em função da temperatura para as amostras monocristalinas de (a) ErNi_3Al_3 e (b) TbNi_3Al_9 com um campo magnético externo aplicado de 1 kOe paralelo e perpendicular a eixo c . As linhas sólidas em vermelho representam um ajuste ao modelo de campo médio levando em conta efeitos do campo elétrico cristalino. Os <i>insets</i> mostram as medidas da susceptibilidade magnética nas amostras em forma de pó. As linhas sólidas em vermelho representam um ajuste a lei de Curie-Weiss.	33

Figura 4.4: Momento magnético em função do campo magnético aplicado paralelo e perpendicular ao eixo c para as amostras de (a) ErNi_3Al_9 e (b) TbNi_3Al_9 , medidas em $T = 2 \text{ K}$. As linhas pontilhadas na parte superior dos gráficos significam o valor do momento magnético calculado a partir de $p = \mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{B}} = g_J\sqrt{J(J+1)}$	35
Figura 4.5: Medidas do calor específico magnético em função da temperatura para as amostras monocristalinas (a) ErNi_3Al_9 e (b) TbNi_3Al_9 . Os <i>insets</i> apresentam as medidas do calor específico total (círculos) e a medida para o composto homologo não-magnético LuNi_3Al_9 (linha sólida em azul).....	36
Figura 4. 6: Escalonamento de De Gennes para os sistemas ErNi_3Al_9 e TbNi_3Al_9 normalizados pela T_{N} do composto GdNi_3Al_9 extraído da referência [20]......	37
Figura 4.7: Comparação entre os valores experimentais de B20 extraídos do modelo de campo médio e os valores teóricos de acordo Hutchings [35]......	39
Figura 4.8: Níveis de energia das amostras ErNi_3Al_9 e TbNi_3Al_9 extraídos da simulação.	43
Figura 4.9: Medidas de difração de raios-X para as amostras de $\text{Er}(\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x)_3\text{Al}_9$ ($0.00 \leq x \leq 1.00$). As linhas sólidas em vermelho representam o refinamento Rietveld calculado usando programa livre DBWSTools 2.4 – Beta e as linhas sólidas em azul representam a diferença entre os dados observados e o padrão calculado pelo programa.	44
Figura 4. 10: Evolução dos parâmetros de rede (em angstroms) em função da concentração de cobre para o sistema $\text{Er}(\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x)_3\text{Al}_9$	46
Figura 4.11: Medida da susceptibilidade magnética em função da temperatura para o sistema $\text{Er}(\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x)_3\text{Al}_9$. As medidas foram realizadas com um campo magnético de 1 kOe e aplicado paralelo ao eixo c	47
Figura 4.12: Medida do momento magnético em função do campo magnético para o sistema $\text{Er}(\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x)_3\text{Al}_9$. Todas as medidas foram realizadas a temperatura de $T = 2\text{K}$ com o campo magnético aplicado paralelo ao eixo c	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1: Tipo de magnetismo (Diamagnetismo – DIA; Antiferromagnetismo – AF; Ferrromagnetismo Fraco - FF) e temperatura de ordenamento magnético, T_M , para cada terra rara [20].	3
Tabela 2.1: Configuração eletrônica dos lantanídeos e seus estados de oxidação mais comuns. Adaptada da referência [32].	17
Tabela 2.2: Relação entre o valor de L e a respectiva letra correspondente ao termo.....	19
Tabela 4.1 – Valores do parâmetro de troca J entre os primeiros e segundos vizinhos para as amostras $ErNi_3Al_9$ e $TbNi_3Al_9$. $J > 0$ interação antiferromagnética e $J < 0$ interação ferromagnética.....	40
Tabela 4.2 – Parâmetros de campo cristalino em Kelvins (K).	40
Tabela 4.3: Coeficientes das funções de onda resultante do efeito do campo elétrico cristalino para a amostra de $ErNi_3Al_9$	41
Tabela 4.4: Coeficientes das funções de onda resultante do efeito do campo elétrico cristalino para a amostra de $TbNi_3Al_9$	42
Tabela 4.5: Fator de confiança do refinamento Rietveld em função da concentração de Cu...45	45

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1.....	1
INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2.....	4
FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	4
2.1 MAGNETISMO EM SÓLIDOS.....	4
2.2 PARAMAGNETISMO	5
2.3 FERROMAGNETISMO	9
2.4 ANTIFERROMAGNETISMO	11
2.5 INTERAÇÕES MAGNÉTICAS.....	14
2.5.1 <i>Interação magnética do tipo Ruderman, Kittel, Kasuya and Yosida (RKKY)</i>	15
2.6 ÍONS DE TERRAS RARAS	16
2.7 ACOPLAMENTO <i>SPIN-ÓRBITA</i>	18
2.8 CAMPO ELÉTRICO CRISTALINO (CEF).....	19
CAPÍTULO 3.....	22
DETALHES EXPERIMENTAIS	22
3.1 A TÉCNICA DE FLUXO METÁLICO	22
3.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	23
3.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X	25
3.4 CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA	27
3.5 CALOR ESPECÍFICO.....	29
CAPÍTULO 4.....	31
RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
4.1 COMPOSTOS $TRNi_3Al_9$ (TR = Er e Tb).....	31
4.2. COMPOSTOS $Er(Ni_{1-x}Cu_x)_3Al_9$ ($0.00 \leq x \leq 1.00$)	43
CAPÍTULO 5.....	49
CONCLUSÕES	49
PERSPECTIVAS.....	50
REFERÊNCIAS	51

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O estudo das propriedades físicas de compostos intermetálicos a base de íons de terras raras tem despertado o interesse da comunidade científica devido à variedade de fenômenos físicos observados tais como, supercondutividade, estados magneticamente ordenados em baixas temperaturas, efeitos de campo cristalino, comportamento do tipo férmions pesados (*heavy fermions*), dentre outros. [1–5].

Dentre os materiais intermetálicos contendo íons de terras raras, os compostos contendo íons de Cério (Ce) e Itérbio (Yb) têm ganhado grande destaque na literatura. Nesses compostos, são frequentemente encontrados fenômenos como supercondutividade não convencional, comportamento do tipo férmions pesados, valência intermediária, etc [2–4,6]. A origem de alguns desses fenômenos está relacionada com a competição entre o efeito Kondo, que favorece um estado fundamental não magnético, e a interação RKKY (Rudermann-Kittel-Kasuya-Yoshida) que favorece um estado fundamental magneticamente ordenado [3]. Para os demais compostos constituídos por íons da série dos lantanídeos com a camada $4f$ semipreenchida, a presença de anisotropias magnéticas e formação de estados magnéticos ordenados em baixas temperaturas é geralmente observada [7–9].

O magnetismo nos compostos intermetálicos está diretamente relacionado aos elétrons localizados na camada $4f$ semipreenchida. No regime de altas temperaturas os sistemas se comportam como um metal paramagnético, enquanto que em baixas temperaturas há possibilidade de se encontrar estados magneticamente ordenados. O ordenamento magnético de longo alcance nesses compostos é resultado da interação de troca indireta entre os íons $4f$ mediadas pelos elétrons de condução (interação do tipo RKKY). Nesse caso, a distância entre os íons localizados influencia diretamente no tipo de ordenamento magnético (ferromagnético ou antiferromagnético) apresentado pelo composto.

Por outro lado, quando o composto é formado, cada íon que constitui o material passa a sofrer a influência do campo elétrico cristalino (CEF) produzido pelos íons vizinhos. Esse campo elétrico é responsável pela quebra de degenerescência dos níveis de energia da maioria dos íons de elementos terras raras, bem como a presença de anisotropias magnéticas em materiais que contém esses elementos. Os efeitos do CEF em compostos intermetálicos contendo íons terras raras são bem conhecidos na literatura [10–17].

Uma família de compostos intermetálicos que possuem propriedades físicas interessantes, é a família $TRNi_3Al_9$. Gladyshevskii e colaboradores [19] foram os primeiros a investigar as propriedades estruturais dos compostos $TRNi_3Al_9$ (com $TR = Y, Gd, Dy$ e Er), a qual apresenta simetria cristalina trigonal e grupo espacial $R\bar{3}2$. Sua célula unitária é constituída de camadas distribuídas ao longo do eixo c , com a presença da formação de triângulos entre os átomos de Al como mostra a figura 1.1 [20]. Os átomos do elemento terra rara encontram-se distribuídos em uma rede bidimensional, por isso é esperado a presença de propriedades magnéticas não usuais nesse tipo de estrutura [21].

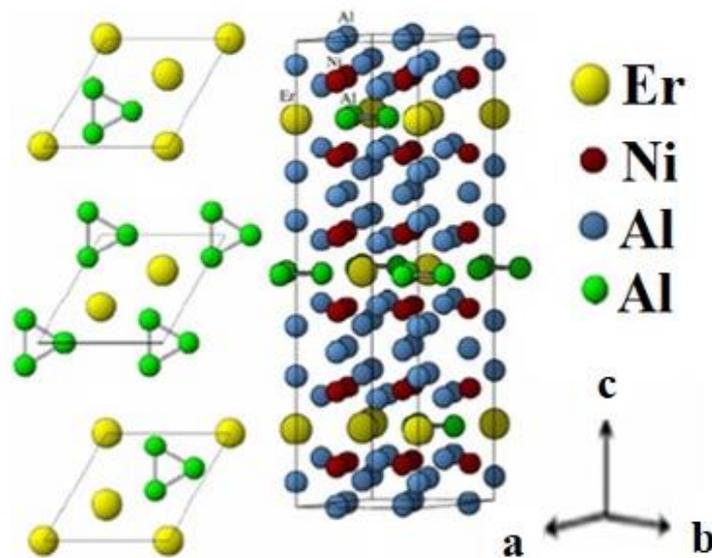


Figura 1.1: Representação da célula unitária da família $TRNi_3Al_9$. Essa é uma estrutura do tipo $ErNi_3Al_9$. Do lado esquerdo da figura temos em destaque as camadas monoatômicas que são empilhadas ao longo do eixo c . Adaptado da referência [20].

Apenas algumas propriedades físicas dos compostos $TRNi_3Al_9$ têm sido reportadas na literatura. Ohara e colaboradores [6] têm mostrado que $YbNi_3Al_9$ é uma rede do tipo Kondo antiferromagnética com temperatura de Néel de $T_N = 3.4 K$. A supressão da T_N no composto $YbNi_3Al_9$ por meio de aplicação de pressão hidrostática tem sido mostrada por Hirayama e colaboradores [1]. Yamashita e colaboradores [21] têm reportado as propriedades magnéticas do composto $TRNi_3Al_9$ ($TR = Gd - Lu$), por meio de medidas de magnetização, calor específico e resistividade elétrica. Nesse estudo o composto $TRNi_3Al_9$ apresentou as temperaturas de ordenamentos mostradas na tabela 1.1.

Tabela 1.1: Tipo de magnetismo (Diamagnetismo – DIA; Antiferromagnetismo – AF; Ferromagnetismo Fraco - FF) e temperatura de ordenamento magnético, T_M , para cada terra rara [21].

TR	Magnetismo	$T_M(K)$
<i>Gd</i>	AF	23.0
<i>Tb</i>	FF – AF	18.5
<i>Dy</i>	AF	8.4
<i>Ho</i>	AF	3.5
<i>Er</i>	AF	6.4
<i>Tm</i>	AF	2.9
<i>Yb</i>	AF	3.4
<i>Lu</i>	DIA	

O presente trabalho apresenta um estudo dos efeitos do CEF sobre as propriedades físicas dos compostos $TRNi_3Al_9$ ($TR = Er$ e Tb), bem como a análise das propriedades estruturais e magnéticas dos compostos $Er(Ni_{1-x}Cu_x)_3Al_9$ ($0 \leq x \leq 1$). Nos capítulos seguintes dessa dissertação serão abordados alguns aspectos teóricos importantes para a análise e interpretação dos nossos resultados. No capítulo 2, será feita uma breve revisão bibliográfica sobre magnetismo em sólidos, tipos de ordenamentos e interações magnéticas, acoplamento *spin-órbita* e os efeitos do campo elétrico cristalino em íons de terras raras. No capítulo 3 serão mostrados alguns detalhes experimentais relacionados ao processo de síntese e caracterização das amostras monocristalinas. No capítulo 4, serão apresentados os resultados e discussões e por fim, a conclusão do trabalho no capítulo 5.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Magnetismo em Sólidos

Um sólido magnético é composto por um grande número de átomos com momentos magnéticos permanentes [22] e que, deste modo, pode apresentar diferentes respostas magnéticas de acordo com a orientação e a interação entre eles. Macroscopicamente o estado magnético de um determinado material pode ser descrito pelo vetor magnetização \vec{M} que é definido como a soma dos momentos magnéticos \vec{m} por unidade de volume V :

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

onde o volume V é tomado como sendo suficientemente grande de modo que \vec{M} seja uma boa média macroscópica, contudo pequeno em relação ao volume total da amostra de forma que \vec{M} seja uma propriedade local do material [23].

A medida quantitativa da resposta magnética de um material é representada pela susceptibilidade magnética χ que descreve o comportamento da magnetização em relação a um campo magnético aplicado \vec{H} . Considerando o caso em que a magnetização é induzida na direção do campo magnético aplicado, a susceptibilidade magnética χ é definida como:

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

em que χ é uma grandeza adimensional no Sistema Internacional (S.I.) de unidades. De acordo com a susceptibilidade magnética, o material pode, por exemplo, ser classificado como: Diamagnético, Paramagnético, Ferromagnético, Antiferromagnético ou Ferrimagnético. Nas subseções seguintes são abordadas algumas dessas classificações enfatizando suas principais características que serão de grande importância para compreensão, análise e interpretação dos resultados reportados nesta dissertação.

2.2 Paramagnetismo

Vamos considerar inicialmente, um sistema com momentos magnéticos permanentes não interagentes. Na ausência de um campo magnético externo, esses momentos magnéticos estão orientados aleatoriamente. Porém, com a aplicação de um campo magnético externo, os momentos magnéticos são alinhados na mesma direção do campo aplicado induzindo uma pequena magnetização na direção do campo e, conseqüentemente, uma susceptibilidade magnética positiva.

Não é difícil perceber que a magnetização de um material paramagnético depende diretamente da intensidade do campo aplicado. No entanto, para um campo magnético fixo, o aumento da temperatura diminui o alinhamento dos momentos magnéticos provocando uma queda na magnetização do material e conseqüentemente uma diminuição da susceptibilidade magnética.

Pierre Curie foi o primeiro a realizar medidas de susceptibilidade magnética de forma sistemática para um grande número de substâncias em função da temperatura [24]. Curie encontrou que a susceptibilidade para os materiais paramagnéticos variava com o inverso da temperatura segundo a expressão:

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

Essa relação é conhecida como Lei de Curie. Onde C é a constante de Curie.

A Lei de Curie pode ser derivada classicamente pela teoria de Langevin que considera que os momentos magnéticos são não interagentes e estão orientados aleatoriamente devido à agitação térmica. Para isso, vamos considerar inicialmente um volume de um material paramagnético que representaremos por uma esfera como mostra a figura 2.1. Também vamos considerar que nesse volume existem n átomos e que cada átomo possui um momento magnético $\vec{\mu}$, representado por um vetor partindo do centro da esfera de raio unitário. Na ausência de um campo magnético aplicado esses momentos magnéticos estão orientados de forma aleatória resultando em uma magnetização nula.

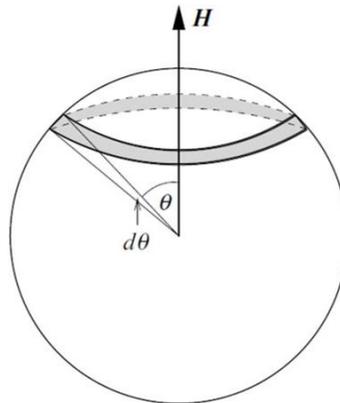


Figura 2.1: Representação do volume de um material paramagnético submetido a um campo magnético H . Figura extraída da referência [25].

Quando um campo magnético é aplicado, os momentos magnéticos se alinham na direção do campo e adquirem uma energia potencial dada por:

$$E = -\mu H \cos \theta \quad (2.4)$$

No equilíbrio térmico, a probabilidade de um átomo possuir uma energia E é proporcional ao fator de Boltzmann ao passo que a probabilidade de que os momentos magnéticos estejam entre θ e $\theta + d\theta$ é proporcional a $2\pi \sin \theta d\theta$. Dessa forma o número infinitesimal de momentos magnéticos dn compreendidos no intervalo θ e $\theta + d\theta$ é dado por:

$$dn = 2\pi\alpha e^{\frac{\mu H \cos \theta}{k_B T}} \sin \theta d\theta, \quad (2.5)$$

onde α é uma constante de proporcionalidade. Levando em conta que o número total de momentos n é igual a integral do número infinitesimal de momentos dn compreendidos no intervalo de 0 à π , ou seja:

$$\int_0^\pi dn = n \quad (2.6)$$

e também que:

$$\int_0^n \mu \cos \theta dn = M_0, \quad (2.7)$$

onde M_0 é a magnetização na região considerada. Após algumas manipulações pode-se chegar à seguinte expressão para a magnetização M do sistema:

$$M = \frac{n\mu \int_0^\pi e^{\frac{\mu H \cos \theta}{k_B T}} \sin \theta \cos \theta d\theta}{\int_0^\pi e^{\frac{\mu H \cos \theta}{k_B T}} \sin \theta d\theta} \quad (2.8)$$

Podemos ainda reescrever essa última expressão fazendo $x = \cos \theta$ e $a = \frac{\mu H}{k_B T}$ resultando em:

$$M = \frac{n\mu \int_1^{-1} x e^{ax} dx}{\int_1^{-1} x e^{ax} dx} \quad (2.9)$$

Resolvendo as integrais da equação 2.9, após algumas manipulações matemáticas chegamos à expressão:

$$M = n\mu \left[\coth a - \frac{1}{a} \right] \quad (2.10)$$

O termo $n\mu$ representa a magnetização de saturação M_S , resultante da orientação de todos os momentos magnéticos na mesma direção. O termo entre colchetes é conhecido como função de Langevin $L(a)$. Para pequenos valores de a ($a \ll 1$), a função de Langevin pode ser expandida em série:

$$L(a) = \left(\frac{a}{3} - \frac{a^3}{45} + \frac{a^5}{945} - \dots \right) \quad (2.11)$$

Duas conclusões muito importantes podem ser observadas desses resultados: *i*) a saturação ocorre para grandes valores de $a = \frac{\mu H}{k_B T}$. Isso é razoável, pois é necessário um alto valor de campo H ou um baixo valor de temperatura T ou ambos, para que o alinhamento dos momentos magnéticos supere a desordem provocada pela agitação térmica; *ii*) para pequenos valores de $a = \frac{\mu H}{k_B T}$ a magnetização M varia linearmente em relação ao campo magnético H como mostra a figura 2.2 [24].

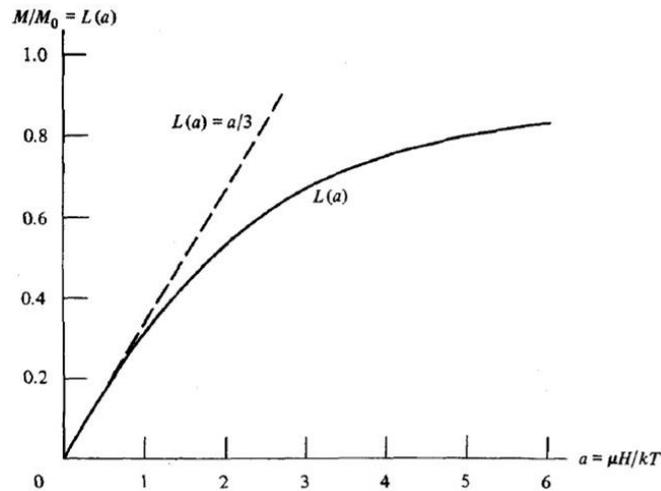


Figura 2.2: Gráfico representativo da Função de Langevin [24].

Para valores pequenos de a apenas o primeiro termo da função de Langevin é considerado, de modo que a magnetização torna-se:

$$M = \frac{n\mu a}{3} = \frac{n\mu^2 H}{3K_B T} \quad (2.12)$$

Combinando a relação da susceptibilidade dada pela equação 2.2 com a equação 2.12, chegamos ao seguinte resultado:

$$\chi = \frac{n\mu^2}{3K_B T} = \frac{C}{T} \quad (2.13)$$

O resultado expresso na equação 2.13 é conhecido como lei de Curie, onde $C = \frac{n\mu^2}{3K_B}$ é a constante de Curie.

Do ponto de vista da mecânica quântica o comportamento da susceptibilidade paramagnética pode ser descrito em termos da função de Brillouim. Nesse caso, para chegarmos a uma expressão semelhante à equação 2.13, devemos levar em consideração que o momento magnético atômico está associado ao momento angular total \vec{J} que é resultado da soma entre o momento angular orbital \vec{L} e o momento angular de spin \vec{S} , isto é:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (2.14)$$

Dessa forma, a magnetização de um material paramagnético pode ser escrita como:

$$M = M_S B_J(y), \quad (2.15)$$

onde a magnetização de saturação M_S e a função de Brillouin são dadas respectivamente pelas equações 2.16 e 2.17, com $y = \frac{g_j \mu_B J B}{k_B T}$.

$$M_S = n g_j \mu_B J \quad (2.16)$$

$$B_J(y) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J} y\right) - \frac{1}{2J} \coth\frac{y}{2J} \quad (2.17)$$

Para grandes valores de J , isto é $J \rightarrow \infty$, a função de Brillouin equivale à função de Langevin:

$$B_\infty(y) = L(y) \quad (2.18)$$

Por outro lado, para pequenos valores de y , podemos obter a expressão para a lei de Curie agora dada pela relação:

$$\chi = \frac{n \mu_0 \mu_{eff}^2}{3 k_B T} = \frac{C}{T} \quad (2.19)$$

onde $C = \frac{n \mu_0 \mu_{eff}^2}{3 k_B}$, $\mu_{eff} = g_j \mu_B \sqrt{J(J+1)}$ e g_j é conhecido como fator de Landé,

$$g_j = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (2.20)$$

No caso de materiais metálicos, além da resposta paramagnética dos elétrons localizados, existe uma pequena resposta paramagnética associada aos *spins* dos elétrons de condução conhecida como paramagnetismo de Pauli. Nesse caso, a susceptibilidade é dada por:

$$\chi_P = \frac{3n \mu_0 \mu_B^2}{2 E_F} \quad (2.21)$$

onde, n é o número de elétrons por unidade de volume ($n = \frac{N}{V}$) e E_F é a energia de Fermi. É importante notar que χ_P independe da temperatura [25,26].

2.3 Ferromagnetismo

Os materiais ferromagnéticos apresentam uma magnetização espontânea mesmo na ausência de um campo magnético e abaixo de uma determinada temperatura. Esse tipo de

comportamento tem origem microscópica na forte interação entre os momentos magnéticos que tende a mantê-los alinhados paralelamente. A primeira teoria moderna para explicar o ferromagnetismo foi proposta por Pierre Weiss [26]. Ele considerou que a interação entre os momentos magnéticos poderia ser expressa em termos de um campo interno adicional (Campo Molecular de Weiss H_m) capaz de orientar os momentos magnéticos na mesma direção. Além disso, Weiss também propôs que a intensidade de H_m era diretamente proporcional a magnetização do material, isto é:

$$H_m = \gamma M \quad (2.22)$$

onde γ é a constante de campo molecular. Dessa forma, o campo total atuante no material agora é dado pela relação:

$$H_T = H + H_m \quad (2.23)$$

Escrevendo a lei de Curie em termos da susceptibilidade de massa temos:

$$\chi = \frac{M}{\rho H} = \frac{C}{T}, \quad (2.24)$$

onde ρ é a densidade do material. Substituindo o valor do campo magnético total da equação 2.23 na expressão 2.24 obtemos:

$$\frac{M}{\rho(H+H_m)} = \frac{C}{T} \quad (2.25)$$

Resolvendo a equação 2.25 para M , encontramos a relação para a magnetização:

$$M = \frac{\rho H C}{T - \rho \gamma C} \quad (2.26)$$

Partindo da equação 2.24, de acordo com a equação 2.26, chegamos a seguinte expressão:

$$\chi = \frac{M}{\rho H} = \frac{C}{T - \rho \gamma C} = \frac{C}{T - \theta} \quad (2.27)$$

A equação 2.27 é conhecida como lei de Curie-Weiss, onde $\theta = \rho \gamma C$. O termo θ está relacionado à intensidade da interação entre os momentos magnéticos e vale zero para os materiais paramagnéticos, que pode ser considerada um caso particular da equação 2.27 [19]. Em $T = \theta$, temos uma divergência na susceptibilidade que corresponde a uma transição de

fase paramagnética/ordenada. Valores positivos de θ indicam uma interação ferromagnética entre os momentos magnéticos. Por outro lado, valores negativos de θ indica um ordenamento antiferromagnético.

A figura 2.3 mostra o diagrama de fases de um material ferromagnético. Com o aumento da temperatura, a energia térmica tende a superar a energia magnética provocando o desalinhamento dos momentos magnéticos, resultando em uma queda da magnetização como mostra o lado esquerdo da figura. Para valores ainda mais altos de temperatura ocorre uma maior diminuição na magnetização que torna-se nula em $\theta = T_c$. Nessa temperatura, a susceptibilidade diverge, indicando uma transição de fase entre os estados ferromagnético-paramagnético. A partir de T_c , o material passa a se comportar como um paramagnético como mostra o lado direito da figura.

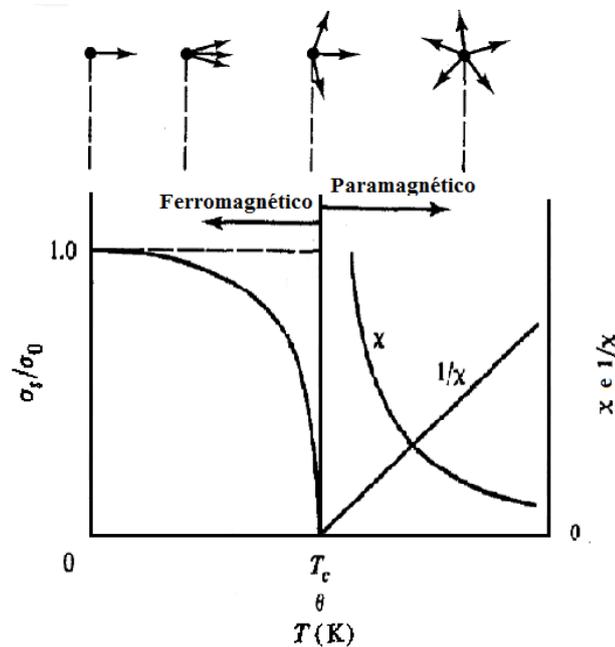


Figura 2.3: Diagrama de fases para um material ferromagnético genérico. Onde $\frac{\sigma_s}{\sigma_0}$ é a magnetização espontânea. Figura adaptada da referência [24]

2.4 Antiferromagnetismo

O ordenamento antiferromagnético é resultado da interação de troca negativa que tende a manter os momentos magnéticos alinhados antiparalelamente, fazendo com que a magnetização líquida seja nula abaixo de uma determinada temperatura. O comportamento da susceptibilidade magnética em função da temperatura, para um material antiferromagnético, possui um caráter peculiar. A figura 2.4 mostra a representação desse comportamento. A susceptibilidade cresce com o aumento da temperatura até um certo valor crítico de

temperatura onde atinge o seu valor máximo. Essa temperatura é conhecida como temperatura de Néel T_N [22,24].

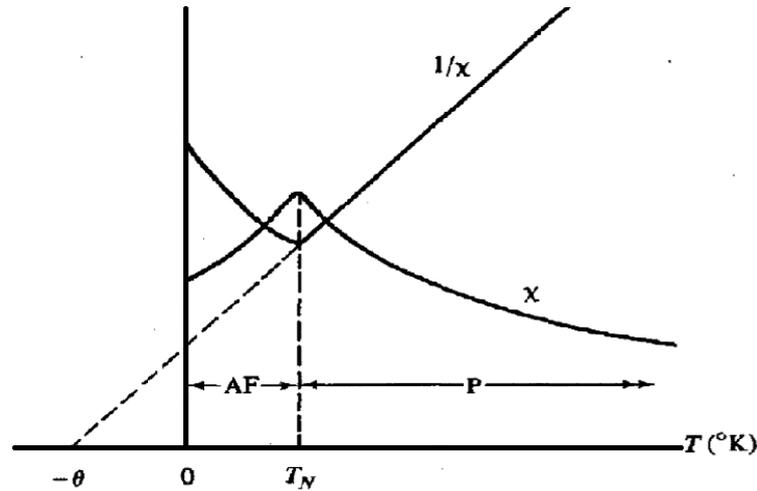


Figura 2.4: Representação do comportamento da susceptibilidade de um material antiferromagnético (AF) bem como sua inversa. Nota-se que a extrapolação da curva do inverso da susceptibilidade intercepta o eixo das abcissas no lado negativo, isto é, em valores negativos de T . Esse comportamento é reflexo da interação de troca negativa que mantém os momentos magnéticos alinhados antiparalelamente. Figura extraída da referência [24].

O antiferromagnetismo pode ser entendido como a junção de duas sub-redes idênticas e interpenetrantes, de íons magnéticos como mostra a figura 2.5. Abaixo de T_N , a primeira sub-rede está magnetizada em uma dada direção enquanto que a segunda sub-rede encontra-se magnetizada na direção oposta. Isso produz um alinhamento antiparalelo dos momentos magnéticos e como resultado, um material antiferromagnético não possui magnetização espontânea [25].

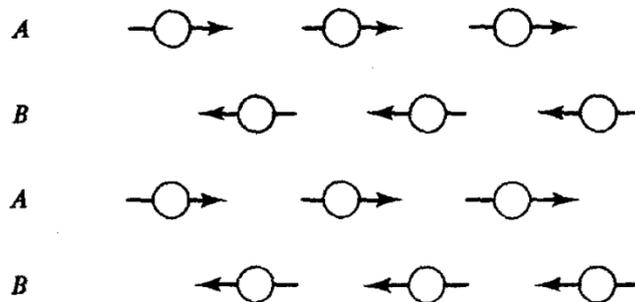


Figura 2.5: Representação de uma rede antiferromagnética, vista como a junção de duas sub-redes (A e B) magnetizadas em direções opostas. Figura retirada da referência [24].

Acima de T_N os materiais antiferromagnéticos se comportam como paramagnéticos. Em outras palavras, acima de T_N , os materiais antiferromagnéticos obedecem à lei de Curie-Weiss (ver seção anterior), porém, com valores negativos de θ , resultante da interação de troca

negativa entre os momentos magnéticos, que pode ser evidenciado por meio da extrapolação da curva do inverso da susceptibilidade como ilustrado na figura 2.4 [22].

A figura 2.6 mostra o comportamento da susceptibilidade magnética em função da temperatura para um material antiferromagnético. Abaixo de T_N , observa-se a dependência de χ com a direção de aplicação do campo magnético. Para uma amostra monocristalina, a susceptibilidade magnética pode ser medida com o campo magnético aplicado paralelo e perpendicularmente ao eixo de fácil magnetização como mostra a figura 2.7.

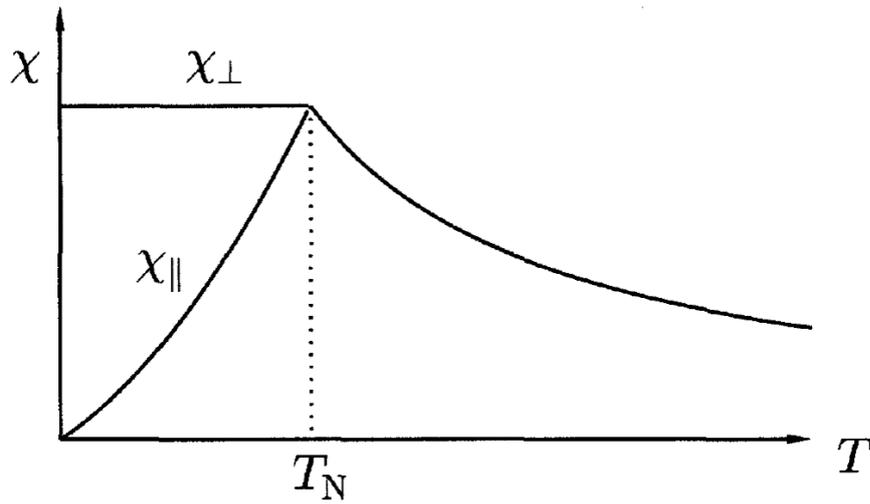


Figura 2.6: Comportamento da susceptibilidade com o campo magnético aplicado paralelo, χ_{\parallel} , e perpendicular χ_{\perp} ao eixo de fácil magnetização. [22].

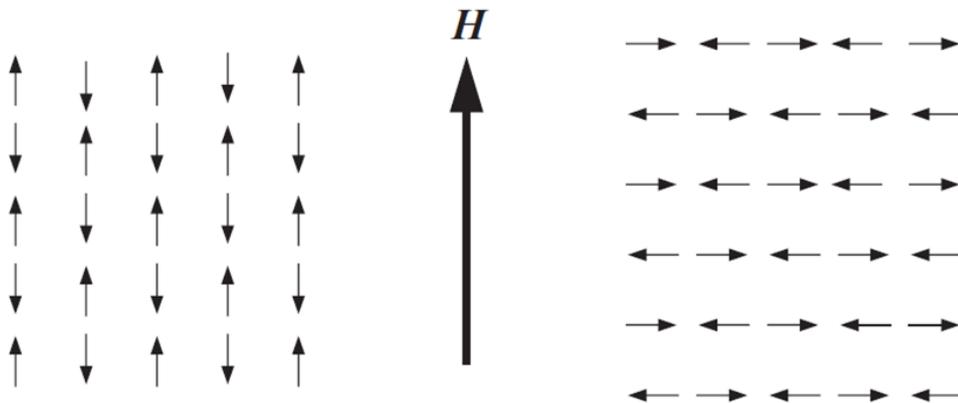


Figura 2.7: Duas possíveis orientações em relação ao eixo antiferromagnético para se medir χ .

Considerando o eixo antiferromagnético paralelo a uma das sub-redes e desprezando-se os efeitos térmicos (isto é, $T = 0K$), se um pequeno campo magnético é aplicado paralelamente ao eixo antiferromagnético a magnetização induzida será nula. Isso por que estando as sub-redes saturadas, não há vantagem energética para que todos os momentos magnéticos se orientem na direção do campo e assim $\chi_{\parallel} = 0$. Porém, se esse mesmo campo é

aplicado perpendicularmente ao eixo antiferromagnético, haverá uma inclinação dos momentos magnéticos segundo a direção do campo aplicado gerando uma magnetização induzida não nula, $\chi_{\perp} \neq 0$ como mostra a figura 2.8.

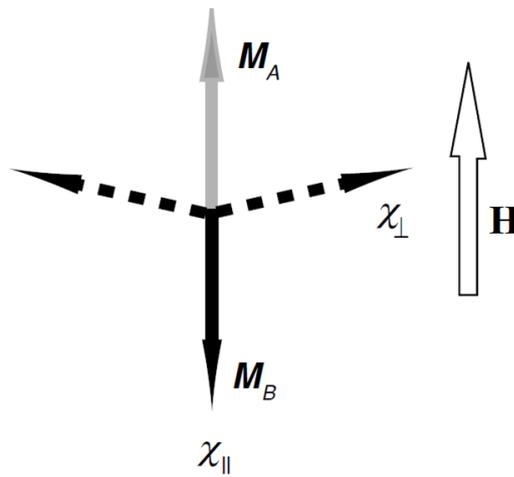


Figura 2.8: Representação da ação de um pequeno campo magnético aplicado em uma rede antiferromagnética ideal.

Contudo, com o aumento da temperatura a energia térmica supera a ação do campo molecular de cada sub-rede. Nessa situação, o campo aplicado paralelamente ao eixo antiferromagnético aumentará a magnetização de uma das sub-redes e reduzirá a magnetização da outra, o que justifica o aumento de χ_{\parallel} até T_N . Em contra partida, χ_{\perp} independe da temperatura abaixo de T_N . Isso porque o aumento da agitação térmica é a mesma nas duas sub-redes, que sentem a presença do campo magnético de forma simétrica.

Para amostras policristalina não há orientação cristalina preferencial de tal forma que não é possível medir χ_{\parallel} ou χ_{\perp} . Nesse caso, a susceptibilidade pode calculada pela expressão:

$$\chi_{p\acute{o}} = \frac{1}{3}\chi_{\parallel} + \frac{2}{3}\chi_{\perp} [22,25].$$

2.5 Interações Magnéticas

Em geral, o ordenamento magnético de longo alcance observado nos materiais magnéticos está ligado com algum tipo de interação de troca. Esse mecanismo de interação tem origem na diferença de energia entre os estados singleto e tripleto de spin e é caracterizada pela constante de troca (ou integral de troca) dada pela expressão:

$$J = \int \psi_1^*(\vec{r}') \psi_2^*(\vec{r}) H(\vec{r}, \vec{r}') \psi_1(\vec{r}) \psi_2(\vec{r}') dr^3 d^3 r' \quad (2.30)$$

A integral de troca possui dimensão de energia e é expressa em Kelvins (K) pela constante de Boltzman (k_B). Se $J > 0$, temos uma interação ferromagnética que tende a alinhar os spins paralelamente. Por outro lado, se $J < 0$ temos uma interação antiferromagnética que tende a alinhar os spins antiparalelos [26].

A interação de troca pode ser de dois tipos: direta ou indireta. No primeiro caso não há a presença de mediadores e a interação ocorre por meio da superposição direta de orbitais. No segundo caso, os quais podemos citar os materiais contendo elementos a base de íons de terras raras, os elétrons responsáveis pelas propriedades magnéticas pertencem a camada $4f$ e estão localizados de tal forma que a superposição direta entre os orbitais $4f$ seja pouco provável.

Esse mecanismo envolve um mediador na interação. Um exemplo de troca indireta é a interação conhecida como supertroca que ocorre em sólidos com ligações iônicas. Nesse caso, a interação de troca entre dois íons magnéticos é mediada por um íon não magnético. Outro exemplo de troca indireta ocorre em materiais metálicos onde a troca é mediada pelos elétrons de condução como mostrado a seguir.

2.5.1 Interação magnética do tipo Ruderman, Kittel, Kasuya and Yosida (RKKY)

Como mencionado anteriormente, devido à forte atração do núcleo, a função de onda de um íon $4f$ possui uma pequena extensão espacial fazendo com que a superposição direta da parte espacial das funções de onda entre os vizinhos seja pouco provável [26]. Por essa razão, em geral, nos compostos intermetálicos contendo terras raras o ordenamento magnético de longo alcance está associado à interação de troca indireta mediada pelos elétrons de condução. Esse tipo de mecanismo de troca indireta é conhecido como interação RKKY (Ruderman, Kittel, Kasuya and Yosida) [27–29].

A interação *RKKY* depende da densidade de elétrons de condução bem como da distância entre os íons magnéticos. Isso pode ser evidenciado no parâmetro de acoplamento J_{RKKY} que é dado por,

$$J_{RKKY} = -\frac{9\pi}{8} n_c^2 \frac{J^2}{\varepsilon_F r^3} \left[2k_F \cos(2k_F r) - \frac{\sin(2k_F r)}{r} \right], \quad (2.31)$$

onde n_c é a densidade de elétrons de condução, k_F é o número de onda de Fermi, J é a interação de troca entre os elétrons dos íons magnéticos localizados e os elétrons da banda de condução e ε_F é a energia de Fermi [30].

O parâmetro J_{RKKY} possui um comportamento oscilatório como ilustrado na figura 2.9. Nota-se que de acordo com a distância r entre os íons magnéticos, o material em questão pode apresentar um comportamento ferromagnético ($J > 0$) ou um comportamento antiferromagnético ($J < 0$).

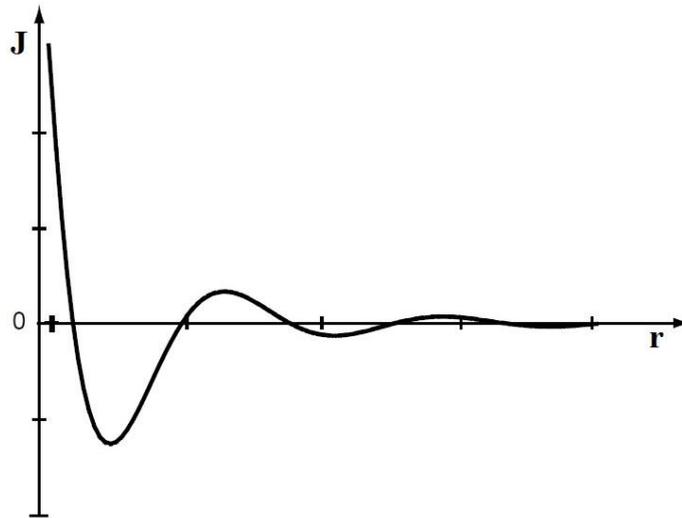


Figura 2.9: Comportamento característico do parâmetro de acoplamento J_{RKKY} em função da distância r entre os íons magnéticos localizados. Figura adaptada da referência [26].

2.6 Íons de terras raras

A classe dos elementos terras raras é constituída pelos elementos lantanídeos (Lantânio La, $Z = 58$ -Lutécio Lu, $Z = 71$) e os elementos Ítrio (Y, $Z = 27$) e o Escândio (Sc, $Z = 34$) da tabela periódica. Exceto para esses dois últimos, a configuração eletrônica dos terras raras deriva do Xenônio e em geral, apresentam os estados de oxidação $3+$, podendo contudo, apresentar também os estados $2+$ e $4+$ como mostra a tabela 2.2 [31].

Com exceção dos elementos Sc, Y, La, Yb e Lu, todos os outros elementos possuem a camada $4f$ semipreenchida. Essa camada é responsável pela presença de ordens magnéticas em baixas temperaturas bem como o comportamento paramagnético em altas temperaturas. Além disso, a camada $4f$ possui uma localização mais interna do que a camada $3d$. Nesse caso, o comportamento dos elétrons dessa camada, se assemelha ao comportamento dos elétrons em um íon livre, devido ao efeito de blindagem parcial das camadas $5s^2 5p^6$ como mostra a figura 2.10.

A equação 2.32 mostra a Hamiltoniana para um íon terra rara livre, com os termos de energia em ordem decrescente de magnitude. O primeiro termo está associado à energia cinética dos elétrons, o segundo termo está relacionado à energia potencial coulombiana entre

os elétrons e entre os elétrons e o núcleo, o terceiro termo está ligado à interação *spin*-órbita. Diferentemente dos íons *3d*, nos íons *4f* a interação spin órbita é maior que a interação de campo cristalino, que nesse caso pode ser considerado como uma perturbação na Hamiltoniana.

$$H = \sum_k \frac{p_k^2}{2m} + \left(\sum_{j < k} \frac{e^2}{r_{jk}} - \sum_k \frac{Ze^2}{r_k} \right) + \left(\frac{e^2}{2m_e c^2} \frac{1}{R^3} \vec{L} \cdot \vec{S} \right) + \dots \quad (2.32)$$

Tabela 2.1: Configuração eletrônica dos lantanídeos e seus estados de oxidação mais comuns. Adaptada da referência [31].

Elemento	Configuração Eletrônica	Ln^{3+}	Ln^{4+}	Ln^{2+}
La	$[\text{Xe}]5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}]$		
Ce	$[\text{Xe}]4f^1 5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^1$	$[\text{Xe}]$	
Pr	$[\text{Xe}]4f^3 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^2$	$[\text{Xe}]4f^1$	
Nd	$[\text{Xe}]4f^4 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^3$	$[\text{Xe}]4f^2$	$[\text{Xe}]4f^4$
Pm	$[\text{Xe}]4f^5 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^4$		
Sm	$[\text{Xe}]4f^6 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^5$		$[\text{Xe}]4f^6$
Eu	$[\text{Xe}]4f^7 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^6$		$[\text{Xe}]4f^7$
Gd	$[\text{Xe}]4f^7 5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^7$		
Tb	$[\text{Xe}]4f^9 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^8$	$[\text{Xe}]4f^7$	
Dy	$[\text{Xe}]4f^{10} 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^9$	$[\text{Xe}]4f^8$	$[\text{Xe}]4f^{10}$
Ho	$[\text{Xe}]4f^{11} 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{10}$		
Er	$[\text{Xe}]4f^{12} 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{11}$		
Tm	$[\text{Xe}]4f^{13} 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{12}$		$[\text{Xe}]4f^{13}$
Yb	$[\text{Xe}]4f^{14} 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{13}$		$[\text{Xe}]4f^{14}$
Lu	$[\text{Xe}]4f^{14} 5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{14}$		

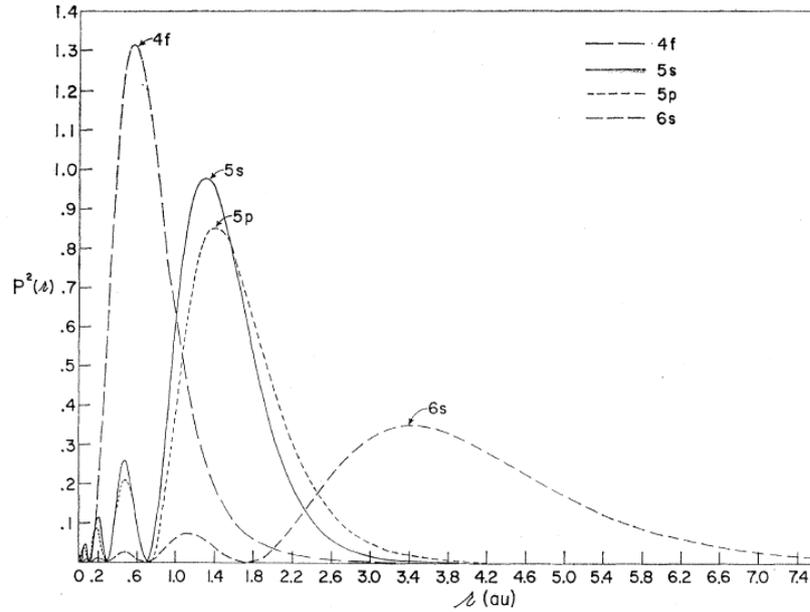


Figura 2.10: Densidade radial de carga para os elétrons $4f$, $5s$, $5p$ e $6s$ para o Gd^+ . Figura extraída da referência [32].

2.7 Acoplamento *Spin-Órbita*

O momento angular total de um átomo é uma propriedade muito importante, pois determina, dentre outras, as suas propriedades magnéticas [33]. O magnetismo tem origem em duas contribuições básicas: o momento angular intrínseco de *spin* S e o momento angular devido ao movimento orbital do elétron L . No entanto, há uma interação entre essas duas quantidades cuja energia é $E_{LS} = \alpha \vec{S} \cdot \vec{L}$ que produz desdobramentos dos níveis de energia de acordo com os valores de l [22,33].

Por outro lado, para um átomo multieletrônico isolado, o momento angular é caracterizado pelo conjunto de números quânticos L , S e J , em que o momento angular total J assume valores constantes. O número quântico J é definido como sendo $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ cujos valores possíveis são:

$$J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S| \quad (2.33)$$

Para uma dada configuração eletrônica podem existir diversos valores possíveis para \vec{L} , \vec{S} e conseqüentemente para \vec{J} . Cada contribuição dos valores de \vec{L} , \vec{S} e \vec{J} corresponde a uma energia diferente do átomo.

Os estados de uma configuração com os mesmos valores de L e S constituem um *termo*. Cada *termo* de uma configuração possui uma energia diferente. Os estados de um *termo* com

os mesmos valores de L e S , porém valores distintos de J , possuem energia com valores muito próximos constituem um multipletto [33].

O desdobramento de um *termo* de acordo com os valores de J é conhecido como interação *spin-órbita*. Além disso, o número total de valores distintos de J (multiplicidade) associados a um *termo* é $2S + 1$ [22,33]. Os *termos* de uma determinada configuração são designados pelo elemento $^{2S+1}X_J$, onde $X = S, P, D, F \dots$ de acordo com os possíveis valores de L como mostra a tabela 2.1 [22].

Tabela 2. 2: Relação entre o valor de L e a respectiva letra correspondente ao termo.

$L =$	0	1	2	3	...
$X =$	S	P	D	F	...

O estado fundamental dos íons de terras raras trivalente pode ser determinado de acordo com as regras de Hund [22]:

- 1- Maximizar o spin total S respeitando o princípio de exclusão de Pauli;
- 2- Maximizar o spin total L respeitando o princípio de exclusão de Pauli;
- 3- O momento angular total J assume os valores $J = |L - S|$ se a camada está preenchida menos da metade e $J = |L + S|$ se a camada está preenchida mais da metade;

Dessa forma, conhecidos os valores de L , S e J , podemos representar o estado fundamental como $^{2S+1}L_J$.

Outro aspecto relevante ocorre com a aplicação de um campo magnético externo que desdobra os níveis de energia de um estado em $2J + 1$ subníveis correspondentes a diferentes orientações possíveis do momento magnético do átomo em relação ao campo magnético. Esse fenômeno é conhecido como efeito Zeeman.

2.8 Campo Elétrico Cristalino (CEF)

Quando um íon é inserido em um cristal ele passa a sentir os efeitos do campo elétrico criado pelas cargas dos íons vizinhos, também chamado de campo elétrico cristalino (CEF, do Inglês *Crystalline Electrical Field*) [25]. A intensidade desse campo, assim como sua natureza, está essencialmente relacionada com a simetria do ambiente cristalino local [22]. A figura 2.11 mostra o caso em que um íon metálico está localizado (a) no centro de um octaedro e (b) no centro de um tetraedro com íons de oxigênio localizados nos vértices de

ambas as figuras. Nessa situação, o CEF quebra a degenerescência dos orbitais d em um estado fundamental triplamente degenerado e um estado excitado duplamente degenerado, t_{2g} e e_g para o entorno tetraédrico. É importante dizer que esse esquema de níveis é invertido para o caso da simetria tetraédrica. De acordo com a simetria cristalina em que o íon do metal de transição esteja inserido, essa divisão pode mudar como mostra a figura 2.12. Conseqüentemente, dependendo da energia envolvida na separação, a distribuição eletrônica pode ser alterada implicando em mudanças nas propriedades magnéticas do material.

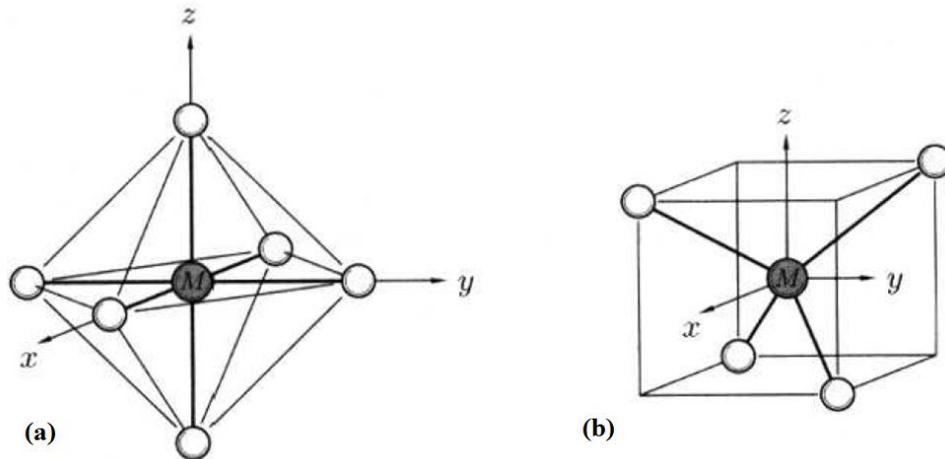


Figura 2.11: Íon metálico inserido em um ambiente (a) com simetria octaédrica e (b) com simetria tetraédrica.

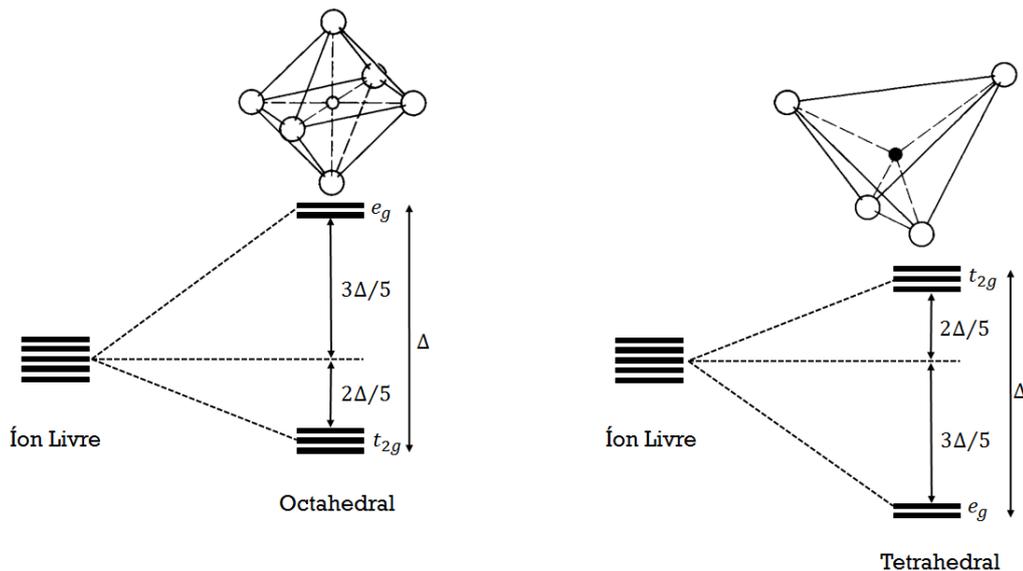


Figura 2.12: Campo Elétrico Cristalino em uma simetria (a) octaédrica e (b) tetraédrica.

A interação de campo cristalino é menor nos elementos terras raras do que nos metais de transição, devido a blindagem parcial da camada $4f$ pelas camadas $5s$ e $5p$. No entanto, é bem conhecido na literatura que o CEF pode afetar consideravelmente as propriedades físicas de compostos intermetálicos a base de íons de terras raras.

O CEF quebra a degenerescência do estado fundamental em $2J + 1$ subníveis de energia para a maioria dos terras raras. Além disso, ele também é responsável pela presença de anisotropias magnéticas que determinam a orientação dos momentos magnéticos em compostos magnéticos contendo íons terras raras.

A teoria do CEF considera que os elétrons do íon magnético, por exemplo, um íon $4f$, são localizados e que os efeitos do CEF são puramente eletrostáticos de tal forma que os íons vizinhos possam ser descritos pelo modelo de carga pontual [34].

Segundo o modelo de carga pontual podemos escrever o potencial eletrostático criado pelas cargas vizinhas ao íon magnético como sendo:

$$V(r, \theta, \varphi) = \sum_j \frac{q_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}|} \quad (2.34)$$

onde q_j é carga do j -ésimo íon vizinho, localizada a uma distância \vec{R}_j da origem onde se encontra o íon magnético.

Se o íon magnético, por exemplo, um íon $4f$, por sua vez possui uma carga q_i em $(r_i, \theta_i, \varphi_i)$, a Hamiltoniana perturbada do CEF pode ser escrita como:

$$H_{CEF} = \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}_i|} \quad (2.35)$$

onde o índice i indica o somatório sobre todos os elétrons $4f$ e j o somatório sobre todos os elétrons dos vizinhos mais próximos [35, 36].

Uma das vantagens do uso do modelo de cargas pontuais é que o potencial eletrostático satisfaz a equação de Laplace podendo ser expandido em função dos harmônicos esféricos. Dessa forma, a Hamiltoniana do CEF torna-se:

$$H_{CEF} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n A_n^m \sum_j r_j^n \gamma_n^m(\theta_j, \varphi_j) \quad (2.36)$$

em que os A_n^m são os coeficientes da expansão e dependem da estrutura cristalina envolvida. Além disso, esse parâmetro está relacionado à intensidade da interação do campo cristalino e pode ser encontrado por meio da relação:

$$A_n^m = -\frac{4\pi e^2}{2n+1} \sum_j \frac{q_j}{R_j^{n+1}} \gamma_n^m(\theta_j, \varphi_j) \quad (2.37)$$

A Hamiltoniana expressa pela equação 2.36 representa uma matriz cujos elementos podem ser calculados de duas maneiras. A primeira delas é por meio de integração direta que exige uma matemática muito densa. A segunda maneira consiste em utilizar os operadores equivalentes de Stevens, que pode ser visto em detalhes nos trabalhos de Stevens e Hutchings [9,34]. Nesse caso, a Hamiltoniana pode ser reescrita como:

$$H_{CEF} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n A_n^m \sum_j r_j^n \gamma_n^m(\theta_j, \varphi_j) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n B_n^m O_n^m(J) \quad (2.38)$$

onde B_n^m são os parâmetros do CEF, sendo que a quantidade de parâmetros depende da simetria do entorno que produz o CEF e O_n^m são os operadores equivalentes de Stevens [9,18,34].

CAPÍTULO 3

DETALHES EXPERIMENTAIS

Nesse capítulo será apresentado o processo de síntese por meio do qual as amostras dessa dissertação foram obtidas. Além disso, também serão mostradas as técnicas utilizadas para a caracterização estrutural e magnética e para a análise dos resultados.

3.1 A técnica de fluxo metálico

A física do estado sólido dispõe dos mais diversos métodos para sintetizar materiais. Cada um desses métodos possui suas vantagens e desvantagens. No caso dos compostos intermetálicos, esses processos geralmente envolve altas temperaturas como, por exemplo, a fusão em forno a arco. Isso porque os elementos utilizados nesse tipo de reação são sólidos que necessitam de altas energias para sua difusão e assim permitir que a reação aconteça. Como resultado, uma das vantagens é a produção de materiais com alta estabilidade termodinâmica.

Por outro lado, a temperatura na qual a reação é ativada pode ser reduzida pela simples adição de um solvente, isto é, um fluxo. Os próprios elementos sólidos podem ser utilizados como fluxo dependendo do seu ponto de fusão. Um bom exemplo de possíveis fluxos são os metais com baixo ponto de fusão tais como Ga, In, Sn, Al, etc. A utilização desses metais faz com que a reação ocorra em temperaturas intermediárias às temperaturas de fusão dos reagentes utilizados [36,37].

É possível que o metal utilizado não atue apenas como fluxo, mas como elemento importante para a formação da fase final desejada, nesse caso o processo é dito auto-fluxo [36,38]. É importante ressaltar que o fluxo é sempre colocado em excesso de modo a facilitar o processo de difusão dos elementos e a nucleação para a formação do cristal.

O crescimento de monocristais via fluxo metálico torna-se vantajoso, pois não utiliza equipamentos sofisticados e específicos. Por exemplo, o uso de fornos convencionais com um bom controle de temperatura permite o crescimento das amostras em temperaturas relativamente baixas ($< 1500^{\circ}\text{C}$) [37 – 40]. Além disso, o uso de um metal fundido como fluxo propicia um ambiente limpo para o crescimento dos cristais, uma vez que as impurezas são agregadas pelo próprio fluxo. Contudo, uma das desvantagens da técnica é que os cristais,

em geral, possuem tamanhos muito pequenos dependendo da taxa de resfriamento. Outra desvantagem é a possibilidade de que o fluxo pode entrar na estrutura como uma impureza [39].

Para crescer as amostras via fluxo metálico, os elementos de alta pureza são colocados em um cadinho, em geral inerte ao material fundido. Dessa forma, os materiais com menor ponto de fusão ao se fundirem englobam os demais formando assim uma única massa fundida [39].

O cadinho com os materiais de partida é colocado em um tubo de quartzo que é selado a vácuo e levado ao forno. Na base do tubo coloca-se lã de quartzo para evitar possíveis danos ao tubo e ao cadinho devido à diferença dos coeficientes de dilatação entre ambos. Na parte superior do cadinho coloca-se lã de quartzo para facilitar a o processo de remoção do fluxo.

Após realizar um tratamento térmico que promove o crescimento dos cristais, o tubo de quartzo é retirado do forno, invertido e centrifugado com o intuito de remover o fluxo em excesso. Todavia, há situações em que o processo de centrifugação não consegue expulsar totalmente o fluxo. Neste caso, a extração do fluxo remanescente pode ser feita através do uso de um ataque químico. Por exemplo, para as amostras trabalhadas nessa dissertação foi utilizado *Al* como fluxo cujo ataque é feito com uma solução de NaOH.

3.2 Preparação das amostras

Nesse trabalho, as amostras de $TRMT_3Al_9$ (com $TR = Er$ e Tb ; $MT = Ni$ e Cu) foram crescidas pelo método de fluxo metálico. Nós utilizamos o *Al* como fluxo caracterizando, portanto um processo de auto-fluxo. Para tanto, foram utilizados elementos de alta pureza (mais precisamente, *Er* 99.9%, *Tb* 99.9%, *Ni* 99.99%, *Cu* 99.999% e *Al* 99.999%) da *Sigma Aldrich*.

Inicialmente os reagentes foram cortados em uma máquina de corte com discos diamantados (Figura 3.1.a), e suas massas foram medida sem uma balança de precisão, em quantidades estequiométricas, respeitando sempre a proporção de $1TR - 3MT - 30Al$. Os reagentes foram colocados em um cadinho de alumina (Al_2O_3) seguindo uma ordem decrescente dos seus respectivos pontos de fusão. Esse conjunto foi colocado em um tubo de quartzo que juntamente com a lã de quartzo, colocada na base e a na parte superior do cadinho, foi selado a vácuo com o auxílio de uma bomba de vácuo e um maçarico mostrado na figura 3.1.b.

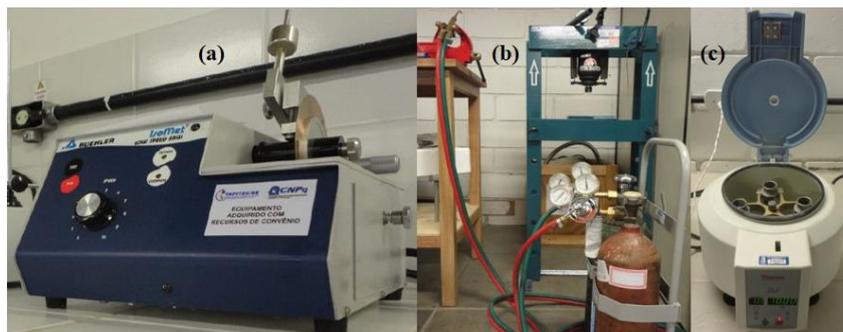


Figura 3.1: Equipamentos utilizados para sintetizar as amostras. (a) marquinha de corte utilizada para cortar os reagentes. (b) Kit soldador utilizado para selar os cadinhos nos tubos de quartzo. (c) Centrífuga convencional utilizada para a extração do fluxo.

Depois de selado, o tubo de quartzo foi colocado em um forno convencional modelo CWF-1300 da marca Carbolite (figura 3.2.a) e submetido ao tratamento térmico ilustrado na figura 3.2.b. Após o tratamento térmico, ainda acima da temperatura de fusão do fluxo, nesse caso 670°C , o tubo foi retirado, invertido e centrifugado a 9000 rpm (figura 3.1.c) para a remoção do fluxo. Contudo, apenas a centrifugação não foi suficiente para extrair o fluxo por completo. Por esse motivo, foi realizado um ataque químico com uma solução base de NaOH com concentração de 2g de NaOH para 1mL de água destilada, por 24 horas. Por fim os cristais limpos foram lavados em água destilada finalizando o processo de síntese. A figura 3.3 mostra a imagem de alguns monocristais após o processo de remoção do fluxo e a lavagem com água destilada.

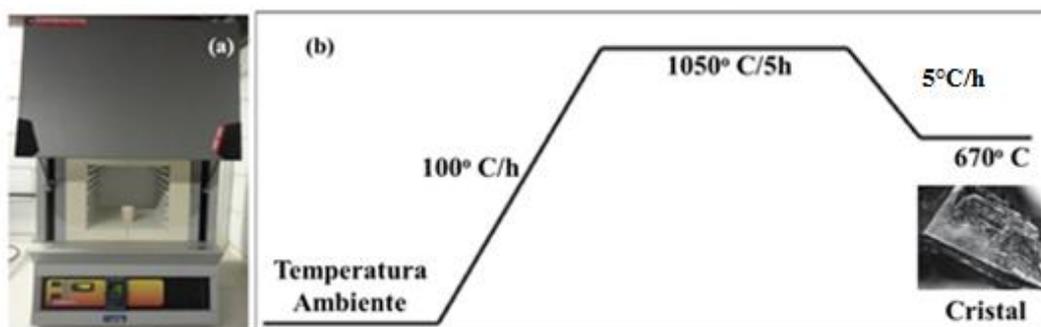


Figura 3.2: (a) forno utilizado para o tratamento térmico das amostras sintetizadas. (b) Representação esquemática da rampa utilizada para o tratamento térmico.

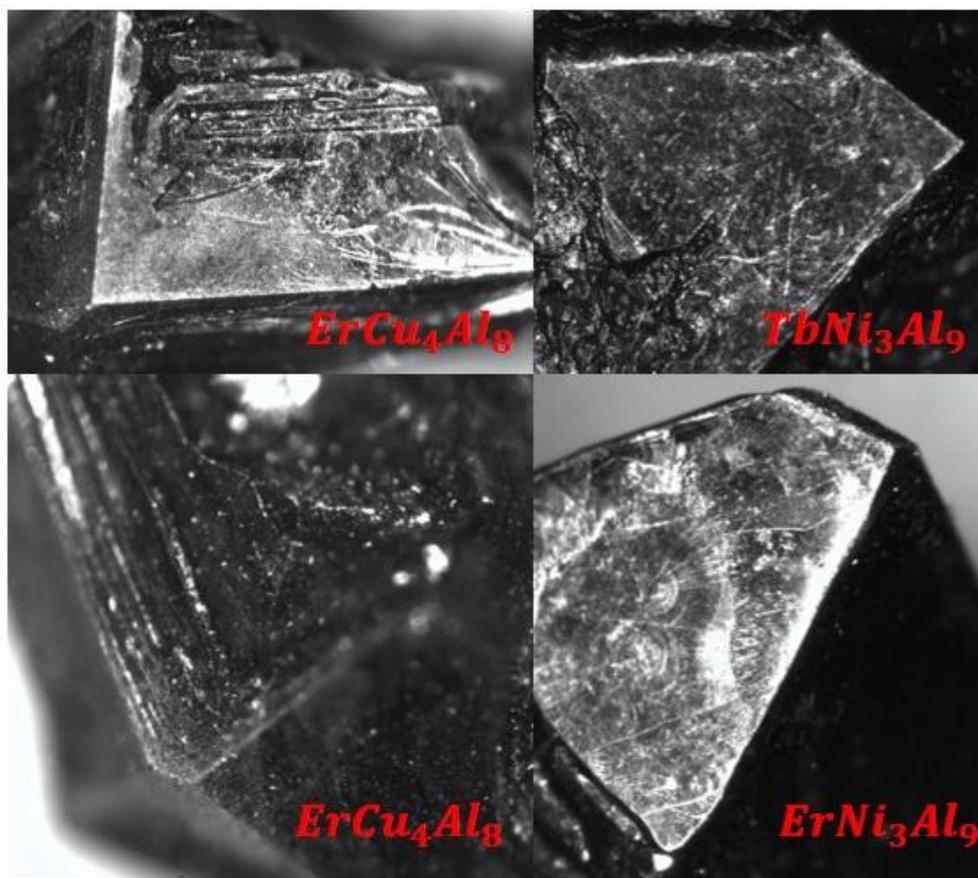


Figura 3.3: Imagens dos monocristais após o processo de remoção do fluxo.

3.3 Difração de Raios X

A técnica de difração de raios X é um importante recurso para a caracterização e o estudo das propriedades estruturais de materiais. Através de uma medida de difração de raios X pode-se obter informações tais como o grau de cristalinidade da amostra, parâmetros de rede, orientação preferencial, etc.

Quando um feixe de raios X incide sobre um átomo ocorre o espalhamento da radiação em todas as direções. Porém, a interferência construtiva dos raios X espalhados por um conjunto de átomos, caracteriza o padrão de difração para um determinado material. Se considerarmos feixes de raios X paralelos entre si, incidindo sobre planos atômicos também paralelos, separados por uma distância d , a diferença de caminho percorrido pelos feixes incidentes e difratados será dada por $2d \sin \theta$, como mostra a figura 3.3 [41, 42]. Dessa forma, a interferência construtiva ocorrerá apenas quando essa diferença de caminho for igual a um múltiplo inteiro do comprimento de onda da radiação:

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad (3.1)$$

onde n é um número inteiro e representa a ordem de difração (em geral utiliza-se $n = 1$) e θ é conhecido como ângulo de Bragg. A relação acima é conhecida como Lei de Bragg e descreve de forma simples o fenômeno da difração [41, 42].

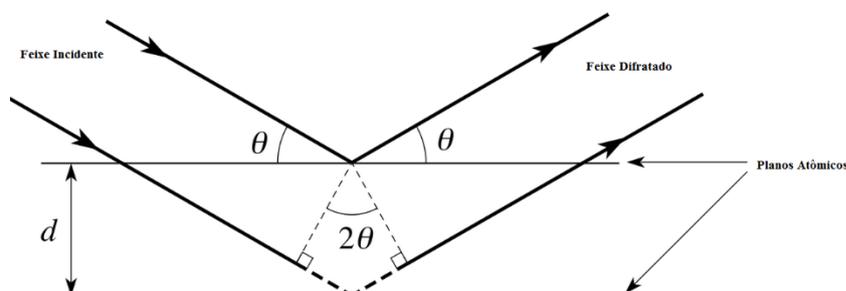


Figura 3.4: Representação geométrica da Lei de Bragg.

Após a síntese das amostras obtidas nessa dissertação, foi realizada a caracterização estrutural por meio de medidas de difração de raios X de modo a identificar a fase desejada. Para a realização das medidas, alguns monocristais foram selecionados e triturados em um almofariz de ágata até apresentarem o caráter mais homogêneo possível na forma de pó. Esse pó, por sua vez, foi colocado em um porta amostra de Si (100) e fixado com graxa de silicone e por fim, encaixado no difratômetro.

Todas as medidas de raios X foram realizadas em um intervalo angular (2θ) entre 10 e 70° com um passo de 0.013° com um intervalo de tempo por passo de 200 segundos. Todas as medidas foram realizadas, a temperatura ambiente, em um difratômetro *Empyrean da Panalytical* com radiação K_{α} do Cu ($\lambda = 1,5418$) configurado na geometria Bragg-Bretano como mostrado na figura 3.4, localizado na Universidade Federal de Sergipe - Campus Professor Alberto Carvalho, no laboratório de preparação de materiais magnéticos e magnetismo.



Figura 3.5: Visão interna e externa do difratômetro *Empyrean da Panalytical* utilizado para a realização de todas as medidas de difração de raios X apresentadas neste trabalho.

A identificação das fases foram feitas por meio do programa *X'Pert High Score Plus* e também por comparação com os padrões já estabelecidos na literatura, mais especificamente, no banco de dados da CAPES disponível em www.bdec.dotlib.com.br. A análise das estruturas cristalinas foi realizada através do refinamento Rietveld com o auxílio do programa DBWS tool 2.4-Beta utilizando a função Pseudo-Voigt para ajustar os perfis dos picos de difração das medidas [42].

3.4 Caracterização magnética

A caracterização magnética das amostras foi realizada por meio de medidas de magnetização DC em função do campo magnético aplicado ($M \times H$) e da temperatura ($M \times T$). As medidas foram efetuadas em um magnetômetro comercial MPMS (*Magnetic Property Measurement System*) da *Quantum Design* localizado no departamento de física da Universidade Federal de Sergipe, Campus Professor José Aluísio de Campos (Figura 3.5) e também no magnetômetro da UFScar. Esses equipamentos utiliza um sensor SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*) para detectar o sinal magnético da amostra.



Figura 3.6: Imagem do magnetômetro MPMS – SQUID da *Quantum Design* utilizado na caracterização magnética das amostras reportadas nesta dissertação.

A figura 3.7 mostra a representação esquemática do equipamento utilizado para a caracterização magnética deste trabalho. É importante ressaltar que todas as medidas de magnetização foram feitas com o campo paralelo e perpendicular ao eixo de fácil magnetização para as amostras monocristalinas, além das amostras medidas na forma de pó.

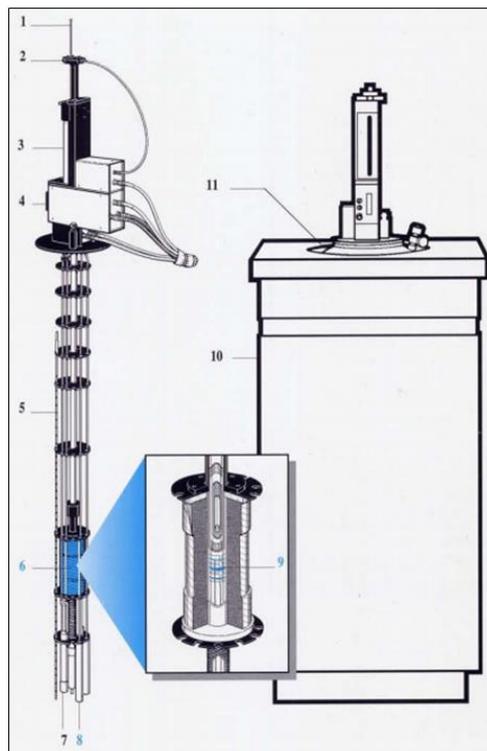


Figura 3.7: Representação dos principais constituintes do magnetômetro MPMS utilizado na caracterização magnética das amostras reportadas nesta dissertação. 1) Suporte para a amostra; 2) Rotor de amostra; 3) Condutor de amostra; 4) Visor; 5) Sensor de nível de Hélio; 6) Solenoide supercondutor; 7) Fluxo de Impedância; 8) Cápsula do sensor SQUID; 9) Bobinas de pick-up supercondutora; 10) Gabinete isolante do Dewar; 11) Dewar. Figura extraída e adaptada da referência [43].

Para a realização das medidas das amostras monocristalinas, os cristais foram colocados em um porta amostra diamagnético de forma orientada em relação ao seu plano ab . As medidas foram realizadas com o campo aplicado paralelo e perpendicularmente ao plano ab . Por outro lado, para a realização das medidas magnéticas nas amostras em forma de pó, as amostras foram colocadas dentro de cápsulas e em seguida inseridas em canudos plásticos diamagnéticos. Depois de colocadas no porta amostra, este conjunto (amostra/porta amostra) foi conectado a um haste suporte e inseridas no interior da câmara do magnetômetro (como ilustrado na figura 3.7) e após a centragem da amostra no interior da bobina supercondutora as medidas foram iniciadas.

3.5 Calor específico

O calor específico de uma determinada substância está associado à quantidade de calor necessária para se elevar uma unidade de temperatura dessa substância. Normalmente o calor específico pode ser escrito em termos da massa ou do número de moles da substância, nesse caso também chamado de calor específico molar. Em geral, as medidas de calor específico em materiais sólidos são realizadas mantendo-se a pressão atmosférica constante e designado por C_p . Define-se o calor específico à pressão constante como:

$$C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p \quad (3.2)$$

onde Q é a quantidade de calor fornecido ao sistema e T é a temperatura do sistema.

As medidas de calor específico das amostras apresentadas nesta dissertação foram realizadas em um equipamento comercial PPMS (*Physical Property Measurement System*) da *Quantum Design* localizado no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF). Para a realização das medidas de C_p a amostra foi fixada em uma plataforma com o auxílio de uma fina camada de graxa cujo objetivo é garantir o contato térmico entre a amostra e a plataforma. Essa plataforma por sua vez, está acoplada elétrica e termicamente a um porta amostra por meio de quatro contatos que permitem o controle de aquecimento e sondagem da temperatura.

A medida de C_p é obtida pelo método de relaxação térmica no qual controla-se a quantidade de calor fornecido ou retirado da amostra enquanto que a variação de temperatura é monitorada. Durante o processo de medida, um pulso de calor à amostra por um período de tempo fixo a uma potência constante. Esse processo é seguido por um período de relaxação

com a mesma duração do intervalo de tempo de aplicação do pulso. Nesse caso, o calor específico pode ser extraído da equação:

$$C_{total} \left(\frac{dT}{dt} \right) = -K(T - T_b) + P(t) \quad (3.3)$$

Cuja solução é do tipo exponencial $e^{t/\tau}$ com $\tau = C_{total}/K$. Onde K é a condutividade térmica do porta amostra (*puck*), T_b é a temperatura do banho térmico e $P(t)$ é a potência do pulso de calor. Antes de medir o C_p da amostra é necessário medir o C_p do porta amostra com a graxa fixadora para uma posterior subtração.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Compostos $TRNi_3Al_9$ ($TR = Er$ e Tb)

A figura 4.1 mostra os dados de difração de raios X para as amostras $ErNi_3Al_9$ e $TbNi_3Al_9$ medidos a temperatura ambiente. Como já mencionado acima, para realizar essas medidas os monocristais foram triturados em almofariz de ágata visando obter um pó. O intervalo angular da medida variou de 10° a 70° , em passos de 0.013° com um tempo por passo de $t = 200$ s. As linhas sólidas em vermelho e em azul representam um ajuste usando o método desenvolvido por Rietveld o qual foi obtido usando o *software* livre DBWSTools 2.4 – Beta com uma função perfil do tipo Pseudo-Voigt e a diferença entre os dados observados e o padrão calculado (ICSD-105031), respectivamente.

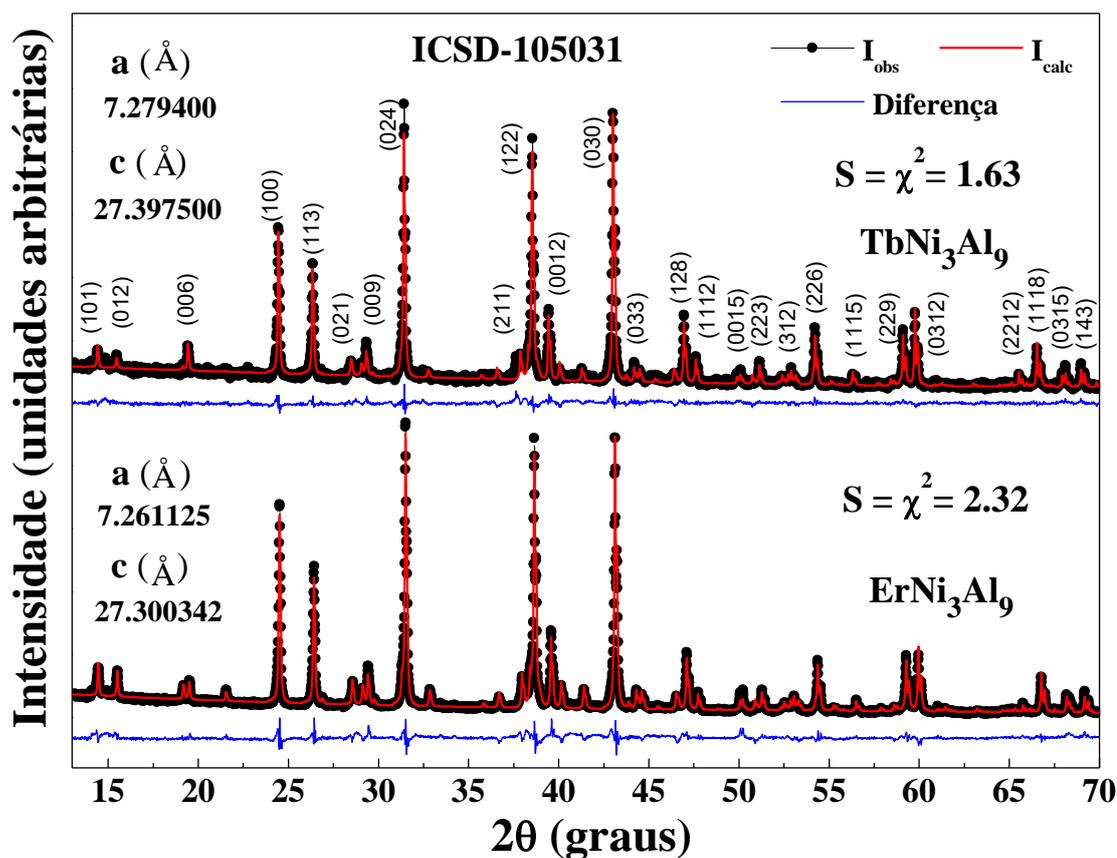


Figura 4.1: Padrões de difração de raios X medidos a $T = 300$ K para as amostras de $ErNi_3Al_9$ e $TbNi_3Al_9$ em forma de pó. As linhas sólidas em vermelho e azul significam os padrões calculados usando o método de Rietveld e a diferença entre os dados experimentais e os padrões calculados, respectivamente.

A análise dos padrões de difração indica a formação da fase única com estrutura cristalina do tipo $ErNi_3Al_9$ que possui simetria trigonal pertencente ao grupo espacial $R\bar{3}2$. Nessa estrutura existem 78 átomos na célula unitária distribuídos da seguinte forma: seis átomos de Al ocupam as posições cristalográficas $6c$ (0, 0, 0.3871); seis átomos de Al ocupam as posições cristalográficas $6c$ (0, 0, 0.2818); seis átomos de Al ocupam as posições cristalográficas $6c$ (0, 0, 0.0521); nove átomos de Al ocupam as posições cristalográficas $9d$ (0.3333, 0, 0); nove átomos de Al ocupam as posições cristalográficas $9e$ (0.2097, 0, 0.5); dezoito átomos de Al ocupam as posições cristalográficas $18c$ (0.3338, 0.3356, 0.09967); seis átomos de Er ocupam as posições cristalográficas $6c$ (0, 0, 0.16687); dezoito átomos de Ni ocupam as posições cristalográficas $18f$ (0.3331, 0.0061, 0.8522). Através do refinamento Rietveld foi possível extrair os parâmetros da célula unitária os quais também são mostrados na figura 4.1. A partir dos parâmetros de rede extraídos do refinamento foi possível construir célula unitária para os compostos $ErNi_3Al_9$ e $TbNi_3Al_9$ como mostra a figura 4.2. Como comentado anteriormente os íons terra rara estão dispostos em uma rede bidimensional, juntamente com triângulos de átomos de Al , empilhadas ao longo do eixo c .

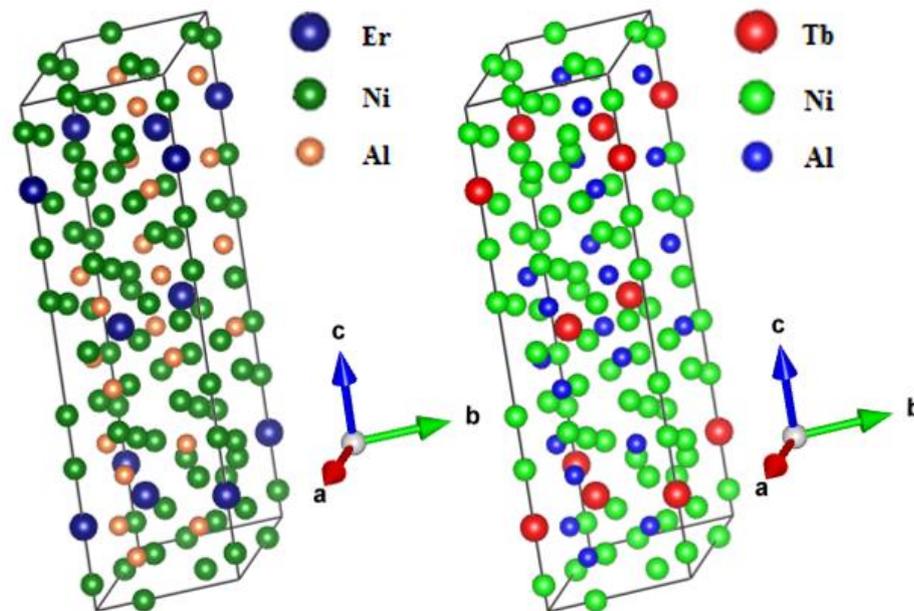


Figura 4.2: Célula unitária construída com os parâmetros de rede extraídos do refinamento Rietveld para os compostos $ErNi_3Al_9$ e $TbNi_3Al_9$.

A figura 4.3 mostra as medidas da susceptibilidade magnética em função da temperatura para as amostras monocristalinas (a) $ErNi_3Al_9$ e (b) $TbNi_3Al_9$ com o campo magnético externo de $1kOe$ aplicado paralelo e perpendicularmente ao eixo c . As linhas sólidas em

vermelho representam o ajuste utilizando um modelo de campo médio que será discutido mais adiante. Os *insets* da figura 4.3 mostram as medidas da susceptibilidade magnética em função da temperatura para as amostras na forma de pó com um campo magnético de 1 kOe. Nesse caso, a linha sólida em vermelho, na região de altas temperaturas representa um ajuste à lei de Curie-Weiss (eq. 2.27). As curvas de susceptibilidade magnética mostradas na figura 4.3 apresentam temperaturas de transição em torno de 6.6 e 18 K para as amostras $ErNi_3Al_9$ e $TbNi_3Al_9$, respectivamente, independente da direção do campo magnético aplicado. Além disso, mesmo para temperaturas acima desses máximos, as curvas de susceptibilidade magnética paralelo e perpendicular ao eixo c não coincidem, revelando o seu caráter anisotrópico. O cálculo dos valores de Θ_{CW} e do momento efetivo, μ_{eff} , foi realizado a partir da análise das curvas de susceptibilidade magnética das amostras na forma de pó e forneceu os valores de 0.57 K e $9.28 \mu_B$ para $ErNi_3Al_9$ e -5.43 K e $9.88 \mu_B$ para $TbNi_3Al_9$. Vale a pena ressaltar que os valores do momento magnético efetivo estão próximo daqueles calculados usando as equações 2.17 e 2.18.

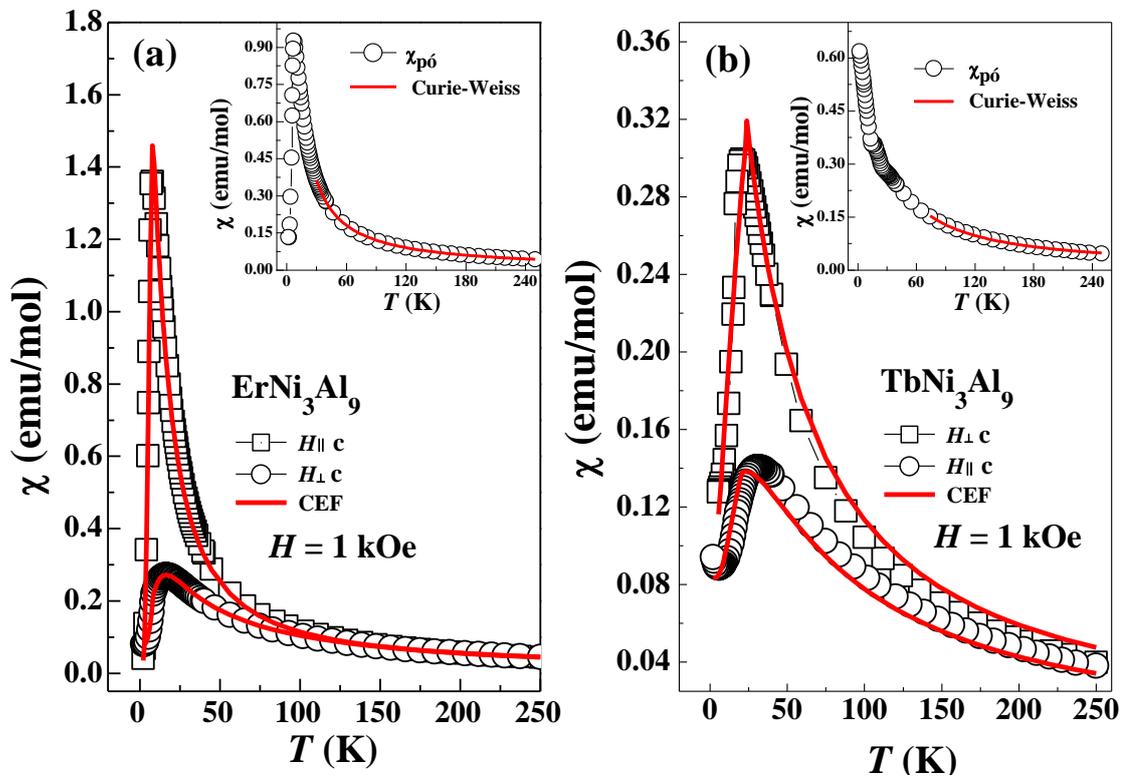


Figura 4.3: Medidas de susceptibilidade magnética em função da temperatura para as amostras monocristalinas de (a) $ErNi_3Al_9$ e (b) $TbNi_3Al_9$ com um campo magnético externo aplicado de 1 kOe paralelo e perpendicular a eixo c . As linhas sólidas em vermelho representam um ajuste ao modelo de campo médio levando em conta efeitos do campo elétrico cristalino. Os *insets* mostram as medidas da susceptibilidade magnética nas amostras em forma de pó. As linhas sólidas em vermelho representam um ajuste à lei de Curie-Weiss.

Como dito acima, para o caso de amostras monocristalinas, o comportamento anisotrópico pode ser revelado através da medida da sua susceptibilidade magnética em função da orientação do monocristal. Para a amostra $ErNi_3Al_9$ as curvas se sobrepõem acima de 180 K ($T_{max} = 6.6\text{ K}$) e para a amostra $TbNi_3Al_9$ a superposição ocorre para temperaturas acima de 250 K ($T_{max} = 18\text{ K}$). Esse comportamento pode ser interpretado como a influência do campo elétrico gerado pelos íons vizinhos nos níveis de energia do íon magnético. É bem conhecido que esse efeito é mais forte nos íons magnéticos com $L \neq 0$ (não- S) e quase inexistente para íons magnéticos conhecidos como S -puro, como por exemplo, o íon de Gd^{3+} . Nesse caso, é esperado que as curvas se sobreponham em $T = T_N$. De um ponto de vista experimental a razão entre as susceptibilidades $\chi_{\parallel}/\chi_{\perp}$ em T_{max} fornece uma medida qualitativa da anisotropia magnética. Assim, $\chi_{\parallel}/\chi_{\perp} = 7.6$ e $\chi_{\perp}/\chi_{\parallel} = 2.6$ para $ErNi_3Al_9$ e $TbNi_3Al_9$, respectivamente, está principalmente relacionado com a separação dos níveis de energia determinado pelo campo elétrico cristalino.

A anisotropia magnética também pode ser evidenciada nas medidas da magnetização em função do campo magnético aplicado. A figura 4.4 apresenta as medidas de M vs H para as amostras monocristalinas de (a) $ErNi_3Al_9$ e (b) $TbNi_3Al_9$ com o campo magnético externo aplicado paralelo e perpendicular ao eixo c a $T = 2\text{ K}$. As linhas tracejadas na parte de cima do gráfico significam os valores dos momentos magnéticos efetivos ($p = \frac{\mu_{eff}}{\mu_B} = g_J \sqrt{J(J+1)}$).

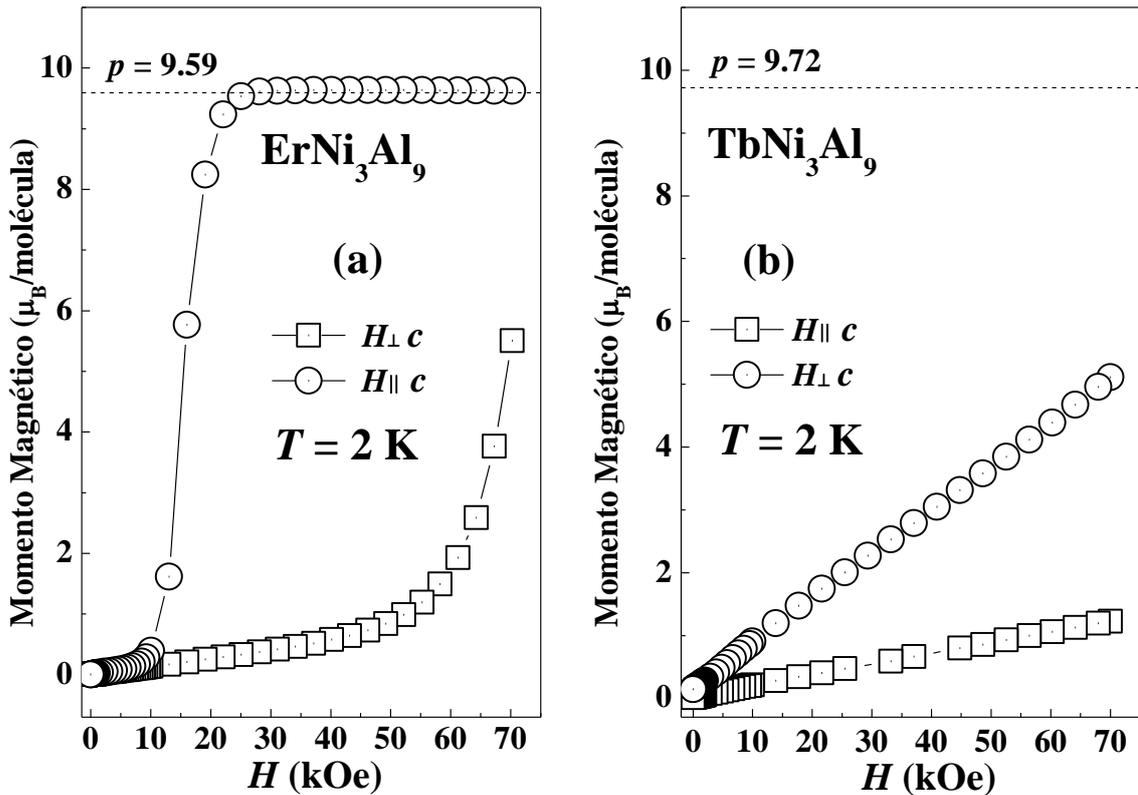


Figura 4.4: Momento magnético em função do campo magnético aplicado paralelo e perpendicular ao eixo c para as amostras de (a) $ErNi_3Al_9$ e (b) $TbNi_3Al_9$, medidas em $T = 2$ K. As linhas pontilhadas na parte superior dos gráficos significam o valor do momento magnético calculado a partir de $p = \frac{\mu_{eff}}{\mu_B} = g_J \sqrt{J(J+1)}$.

Como pode ser observado para ambas as amostras, há uma dependência do momento magnético com a orientação do cristal. Além disso, podemos observar que a amostra de $ErNi_3Al_9$ sofre uma transição induzida pelo campo magnético para valores de H diferentes dependendo da orientação do cristal. Por outro lado, apesar do momento magnético ser maior para H perpendicular ao eixo c do que para paralelo, a amostra de $TbNi_3Al_9$ não apresentou transições até $H = 70$ kOe. Podemos também observar que a amostra de $ErNi_3Al_9$ atinge o valor de saturação previsto ($p = g_J \sqrt{J(J+1)}$) para $H > 25$ kOe enquanto que a amostra de $TbNi_3Al_9$ atinge somente 50% do valor de saturação esperado para o máximo valor de campo aplicado ($H = 70$ kOe).

A figura 4.5 mostra as curvas de calor específico para as amostras monocristalinas de (a) $ErNi_3Al_9$ e (b) $TbNi_3Al_9$. Em baixas temperaturas, o calor específico pode ser descrito pela expressão $C = C_{rede} + C_{mag}$, onde C_{rede} é a contribuição da rede dada por $C_{rede} = \lambda T + \beta T^3$, com λT associado à contribuição eletrônica, βT^3 associado à vibração da rede (fônons) e C_{mag} é a contribuição magnética [44]. A figura 4.5 mostra a contribuição magnética do calor específico para as amostras com Er e Tb . Os *insets* da figura apresentam o calor

específico total e a medida para o composto homólogo não-magnético LuNi_3Al_9 do qual foi subtraída a contribuição dos rede levando-se em conta a correção de massa entre os terras raras através do método de Debye [20, 45, 46]. As linhas sólidas em vermelho representam um ajuste ao modelo de campo médio o qual leva em conta efeitos do campo elétrico cristalino. Podemos observar que as transições antiferromagnéticas (AFM), $T_N = 6.59\text{K}$ e $T_N = 17.93\text{K}$ para as amostras com Er e Tb respectivamente, foram bem simuladas pelo modelo.

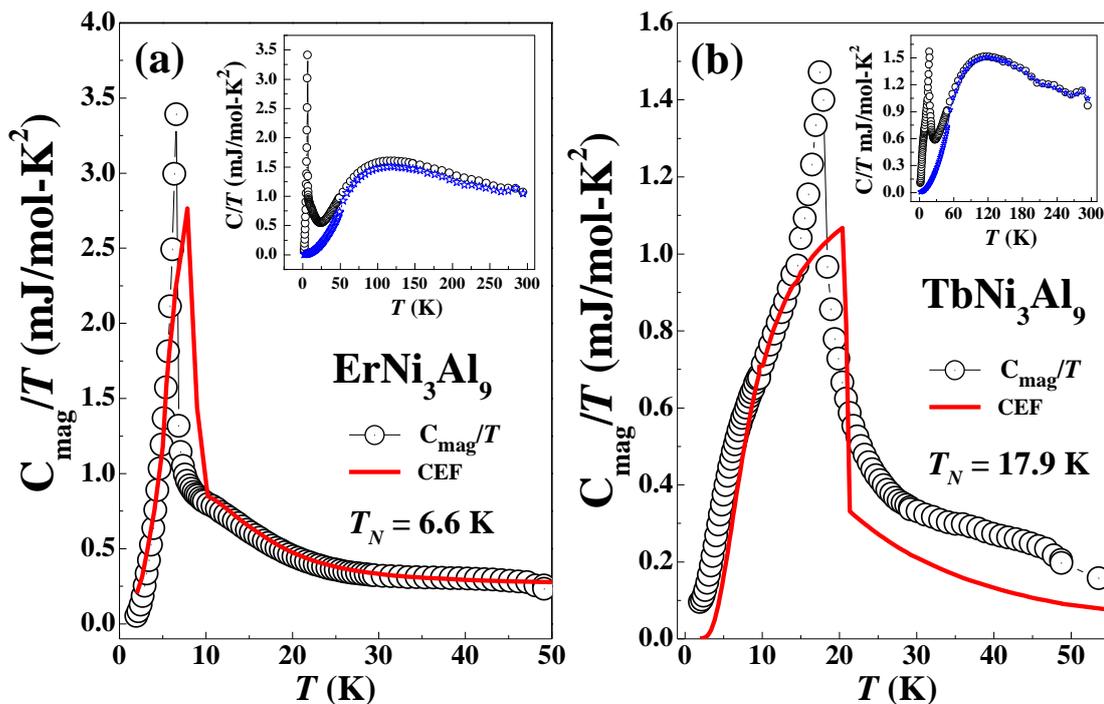


Figura 4.5: Medidas do calor específico magnético em função da temperatura para as amostras monocristalinas (a) ErNi_3Al_9 e (b) TbNi_3Al_9 . Os insets apresentam as medidas do calor específico total (círculos) e a medida para o composto homólogo não-magnético LuNi_3Al_9 (linha sólida em azul).

É importante dizer que as temperaturas de transição de fase magnética observadas nas medidas do calor específico para as duas amostras são consistentes com aquelas observadas nas curvas de susceptibilidade magnética.

A figura 4.6 mostra as temperaturas de ordenamento para os sistemas ErNi_3Al_9 e TbNi_3Al_9 normalizadas T_N do Gd para o sistema GdNi_3Al_9 extraída da referência [21] e o escalonamento De genes (linha sólida). Como esperado, apenas o Gd obedece a escala De Genns [22]. Esse fato reforça o indicativo da presença dos efeitos do CEF sobre as propriedades físicas das amostras.

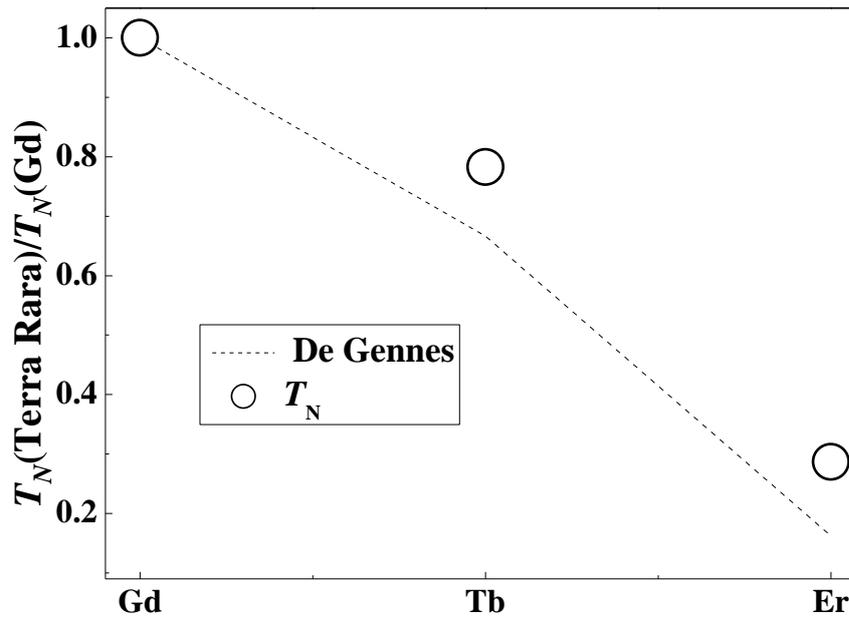


Figura 4.6: Escalonamento de De Gennes para os sistemas $ErNi_3Al_9$ e $TbNi_3Al_9$ normalizados pela T_N do composto $GdNi_3Al_9$ extraído da referência [21].

É bem conhecido na literatura que o esquema de níveis de energia de íons terra raras é fortemente influenciado pelos efeitos do CEF [3, 20, 21, 45, 46]. Deste modo, as propriedades físicas de compostos intermetálicos a base de terras raras são influenciadas pelos íons do entorno. Neste trabalho, nós estudamos os efeitos do CEF sobre as propriedades físicas das amostras monocristalinas de $ErNi_3Al_9$ e $TbNi_3Al_9$ ajustando medidas de susceptibilidade DC e calor específico. Para isso, um modelo de campo médio descrito na referência [48] foi utilizado. Esses ajustes foram feitos em colaboração com o Prof. Dr. Daniel Garcia do Centro Atômico Bariloche (CNEA)/Instituto Balseiro, Bariloche, Rio Negro, Argentina. Em uma aproximação simples tentamos descrever o magnetismo nesta série de compostos intermetálicos considerando a hamiltoniana:

$$H = Z \sum_{\langle i,l \rangle} J_i J_l + \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n B_n^m O_n^m(J) \quad (4.1)$$

O parâmetro Z no primeiro termo da equação representa a interação de troca entre os íons terras raras com valores J_i e J_l dos seus momentos angulares totais e que de forma simples tenta simular a interação magnética do tipo *RKKY*. Para, $Z > 0$ o ordenamento é do tipo antiferromagnético. No modelo de campo médio efetivo o efeito das interações magnéticas pode ser calculado considerando a média dos efeitos dos primeiros vizinhos. Portanto, o primeiro termo da equação 4.1 pode ser escrito da forma: $J_i J_l \approx J \cdot \langle J \rangle$. Os B_n^m são os

chamados parâmetros de campo cristalino e O_n^m são os operadores equivalentes de *Stevens*. É importante ressaltar que o sinal de B_2^0 , termo dominante no segundo termo da equação 4.1, é de extrema importância. Por exemplo, $B_2^0 > 0$ indica que os momentos magnéticos estão orientados no plano (*ab*) enquanto que $B_2^0 < 0$ significa que os momentos magnéticos estão orientados ao longo da direção *c*.

O programa usado para os ajustes utiliza como dados de entrada as medidas da susceptibilidade em função da temperatura e em função do campo magnético, calor específico, etc. Dos ajustes, extraímos informações sobre o novo esquema de níveis de energia apresentado pela amostra, sobre as funções de onda relativas a cada estado de energia, parâmetro de troca *J* e os B_n^m relativos ao CEF, etc.

As figuras 4.3 e 4.5 mostram os melhores ajustes ao modelo de campo médio para as amostras monocristalinas de $ErNi_3Al_9$ e $TbNi_3Al_9$ para o calor específico e para as duas orientações do campo magnético aplicado para o caso das medidas de magnetização em função da temperatura. Podemos observar uma boa concordância entre o modelo e os dados experimentais. Os parâmetros extraídos dos ajustes são o parâmetro da interação *RKKY*, os parâmetros de campo cristalino, o esquema de níveis de energia e as funções de onda dos estados.

Como já mencionado anteriormente, o sistema $TRNi_3Al_9$ possui simetria global trigonal e grupo espacial *R32* e simetria pontual para os átomos terras raras *C3v*. De acordo com Walter e colaboradores [49] para esta simetria pontual os parâmetros relevantes na hamiltoniana de campo cristalino são: B_2^0 , B_4^0 , B_4^3 , B_6^0 , B_6^3 e B_6^6 . No modelo utilizado, o parâmetro de troca *J* considerado levando-se em conta a interação entre os primeiros e segundos vizinhos. De acordo com os dados reportados na literatura [21] os compostos devem apresentar um magnetismo do tipo *2D*, uma vez que a interação responsável pelo ordenamento tem maior magnitude no plano *ab*. É importante notar que a distância entre os íons magnéticos no plano é muito menor que a distância entre as camadas ao longo do eixo *c* [19]. Isto está de acordo com a intensidade da interação *RKKY* com $1/r^3$ como mostrado na equação 2.31.

As tabelas 4.1 e 4.2 mostram os valores para o parâmetro *J* e os parâmetros de campo cristalino B_n^m . Um dos resultados mais importante extraído dos ajustes é o valor do parâmetro B_2^0 que é o parâmetro dominante na hamiltoniana do CEF para a simetria desse sistema. O sinal de B_2^0 indica a orientação dos momentos magnéticos. Valores positivos para B_2^0 indicam que os momentos magnéticos estão orientados no plano *ab*, valores negativos indicam uma

orientação ao longo do eixo c . No nosso caso, B_2^0 foi positivo para $TbNi_3Al_9$ e negativo para $ErNi_3Al_9$. Isso está em acordo com os resultados de magnetização uma vez que há uma mudança de eixo fácil de uma amostra para a outra. Na amostra $ErNi_3Al_9$ o eixo fácil está ao longo do eixo c enquanto que na amostra $TbNi_3Al_9$ o eixo fácil está ao longo do plano ab .

Outro aspecto relevante é que, como esperado, os valores do parâmetro B_2^0 obtidos da simulação foram condizentes com a relação de Hutchings $B_n^m = A_n^m \langle r^n \rangle \theta_n$ [34] como mostra a figura 4.7. Onde A_n^m são os coeficientes de CEF, θ_n são os fatores de Stevens de ordem n e que são equivalentes a α_j , β_j e γ_j para $n = 2, 4$ e 6 respectivamente e podem ser encontrados nas referências [35, 49 – 51], e por fim $\langle r^n \rangle$ é o raio médio dos íons $4f$.

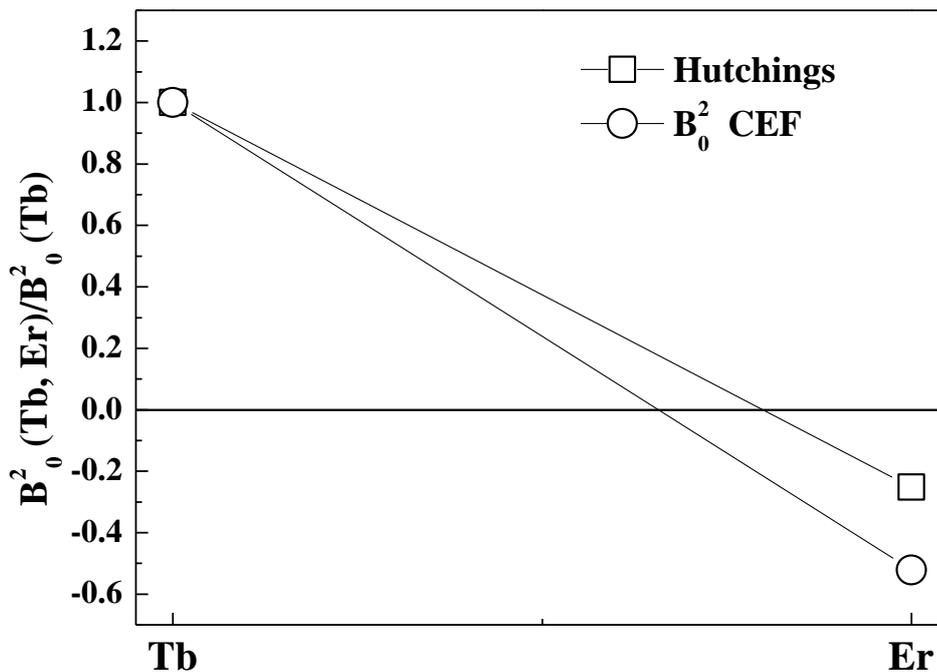


Figura 4.7: Comparação entre os valores experimentais de B_2^0 extraídos do modelo de campo médio e os valores teóricos de acordo Hutchings [34].

Nas tabelas 4.3 e 4.4 são mostradas as funções de onda e os níveis de energia para os compostos $ErNi_3Al_9$ e $TbNi_3Al_9$ respectivamente. O esquema de níveis obtidos da divisão do multipletto $J = 15/2$ (Er) e $J = 6$ (Tb), dados pelos parâmetros das tabelas 4.1 e 4.2, são para o caso do Er^{3+} de oito dubletos com uma divisão de energia total de 285 K. Para o caso do Tb^{3+} a divisão do estado fundamental é constituídos de quatro dubletos e 5 singletos com uma divisão total de 188 K.

Tabela 4.1 – Valores do parâmetro de troca J entre os primeiros e segundos vizinhos para as amostras $ErNi_3Al_9$ e $TbNi_3Al_9$. $J > 0$ interação antiferromagnética e $J < 0$ interação ferromagnética.

Amostra	J_1 (K)	J_2 (K)
TbNi₃Al₉	0.624	-0.533 x10 ⁻¹
ErNi₃Al₉	0.907x10 ⁻¹	0.380x10 ⁻²

Tabela 4.2 – Parâmetros de campo cristalino em Kelvins (K).

Parâmetro	TbNi₃Al₉	ErNi₃Al₉
B_2^0	0.521	-0.272
B_4^0	-0.207x10 ⁻³	-0.507x10 ⁻²
B_4^3	-0.647x10 ⁻¹	0.934x10 ⁻¹
B_6^0	0.707x10 ⁻⁴	-0.680x10 ⁻⁴
B_6^3	0.226x10 ⁻²	-0.183x10 ⁻³
B_6^6	-0.921x10 ⁻³	-0.260x10 ⁻⁴

Tabela 4. 3: Coeficientes das funções de onda resultante do efeito do campo elétrico cristalino para a amostra de $ErNi_3Al_9$.

E (K)	$ -15/2\rangle$	$ -13/2\rangle$	$ -11/2\rangle$	$ -9/2\rangle$	$ -7/2\rangle$	$ -5/2\rangle$	$ -3/2\rangle$	$ -1/2\rangle$	$ +1/2\rangle$	$ +3/2\rangle$	$ +5/2\rangle$	$ +7/2\rangle$	$ +9/2\rangle$	$ +11/2\rangle$	$ +13/2\rangle$	$ +15/2\rangle$
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.18	0.00	0.00	-0.25	0.00	0.00	0.95
0.00	0.33	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
16.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.12	-0.19	0.00	0.00	-0.18	0.00	0.00	0.24	0.00	0.00	0.00	0.00
16.00	0.00	0.00	-0.10	0.00	0.23	-0.35	0.00	0.18	-0.35	0.00	-0.18	0.45	0.00	0.00	0.00	0.00
42.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.20	-0.15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.27	-0.11	0.00	0.00	0.00	0.00
42.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.39	-0.29	0.00	0.00	0.00	0.00	0.53	-0.22	0.00	-0.17	0.00	0.00
46.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.11	0.00	0.00	-0.76	0.00	0.00	0.53	0.00	0.00	0.29
46.00	-0.13	0.00	0.00	0.25	0.00	0.00	0.35	0.00	0.00	0.19	0.00	0.00	-0.12	0.00	0.00	0.00
153.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.11	0.00	0.00	-0.44	0.00	0.00	-0.23	0.00	0.00	0.00	0.00
153.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.41	0.00	0.00	-0.21	0.00	0.00	0.00	0.00
176.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.59	0.00	0.00	0.80	0.00	0.00	0.00
176.00	0.00	0.00	0.00	-0.14	0.00	0.00	0.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
251.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.19	0.00	0.00	-0.58	0.00	0.00
251.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.11	0.00	0.00	-0.35	0.00	0.00
285.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.12	0.00	0.00	-0.58	0.00
285.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.38	0.00

Tabela 4. 4: : Coeficientes das funções de onda resultante do efeito do campo elétrico cristalino para a amostra de $TbNi_3Al_9$.

E (K)	$ -6\rangle$	$ -5\rangle$	$ -4\rangle$	$ -3\rangle$	$ -2\rangle$	$ -1\rangle$	$ 0\rangle$	$ +1\rangle$	$ +2\rangle$	$ +3\rangle$	$ +4\rangle$	$ +5\rangle$	$ +6\rangle$
0.00	0.00	0.00	0.00	-0.34	0.00	0.00	0.87	0.00	0.00	0.34	0.00	0.00	0.00
18.00	0.00	0.17	0.20	0.00	0.00	-0.38	0.00	0.45	0.00	0.00	0.24	-0.14	0.00
18.00	0.00	-0.14	0.24	0.00	0.00	-0.45	0.00	-0.38	0.00	0.00	-0.20	-0.17	0.00
50.00	0.32	0.00	0.00	0.63	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.63	0.00	0.00	-0.32
58.00	0.00	0.14	0.27	0.00	-0.39	0.00	0.00	0.00	0.40	0.00	-0.26	0.15	0.00
58.00	0.00	0.15	-0.26	0.00	-0.41	0.00	0.00	0.00	-0.38	0.00	-0.28	-0.14	0.00
75.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.17	0.00	0.00	-0.25	0.00	0.00	0.63	0.00
75.50	0.00	-0.63	0.00	0.00	-0.25	0.00	0.00	0.17	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
100.00	-0.59	0.00	0.00	-0.32	0.00	0.00	-0.30	0.00	0.00	0.32	0.00	0.00	-0.59
135.00	0.00	0.00	-0.11	0.00	-0.33	0.00	0.00	-0.34	0.00	0.00	0.49	0.00	0.00
135.00	0.00	0.00	0.49	0.00	0.00	0.34	0.00	0.00	-0.33	0.00	0.11	0.00	0.00
144.00	-0.63	0.00	0.00	0.32	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.32	0.00	0.00	0.63
188.00	0.38	0.00	0.00	-0.53	0.00	0.00	-0.39	0.00	0.00	0.53	0.00	0.00	0.38

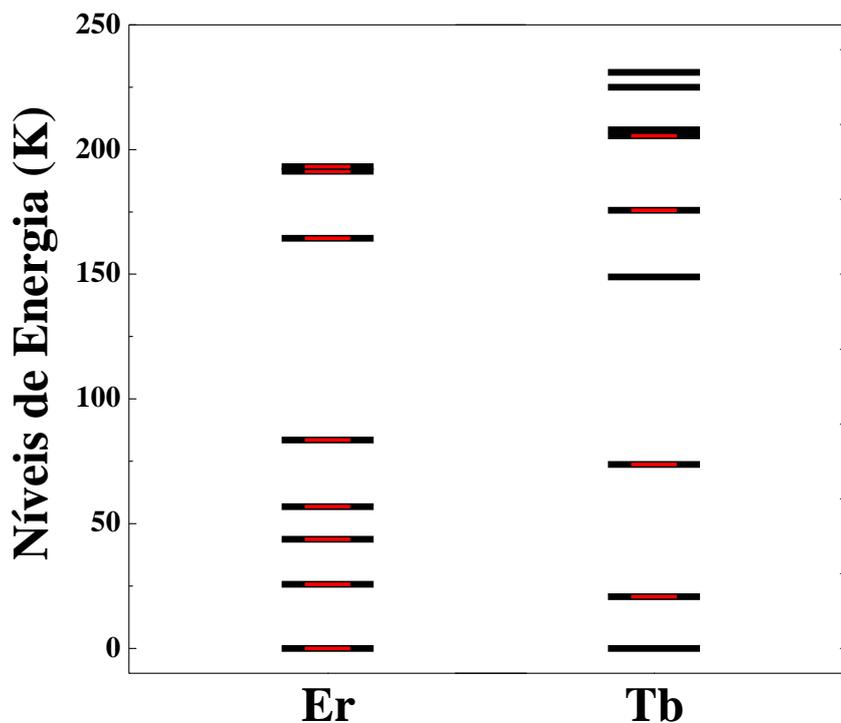


Figura 4.8: Níveis de energia das amostras $ErNi_3Al_9$ e $TbNi_3Al_9$ extraídos da simulação.

4.2. Compostos $Er(Ni_{1-x}Cu_x)_3Al_9$ ($0.00 \leq x \leq 1.00$)

A figura 4.9 mostra os padrões de difração de raios X obtidos para o sistema $Er(Ni_{1-x}Cu_x)_3Al_9$. As linhas sólidas em vermelho representam o refinamento Rietveld calculado usando programa livre DBWSTools 2.4 – Beta e as linhas sólidas em azul representam a diferença entre os dados observados e o padrão calculado pelo programa utilizando os padrões ICSD-105031 e ICSD-606913 para as fases $ErNi_3Al_9$ e $ErCu_4Al_8$ respectivamente, encontrados na literatura. Todas as medidas foram realizadas nas amostras em forma de pó, à temperatura ambiente, em um intervalo angular de $10^\circ - 70^\circ$, em passos de 0.013° com um tempo por passo de $t = 200s$.

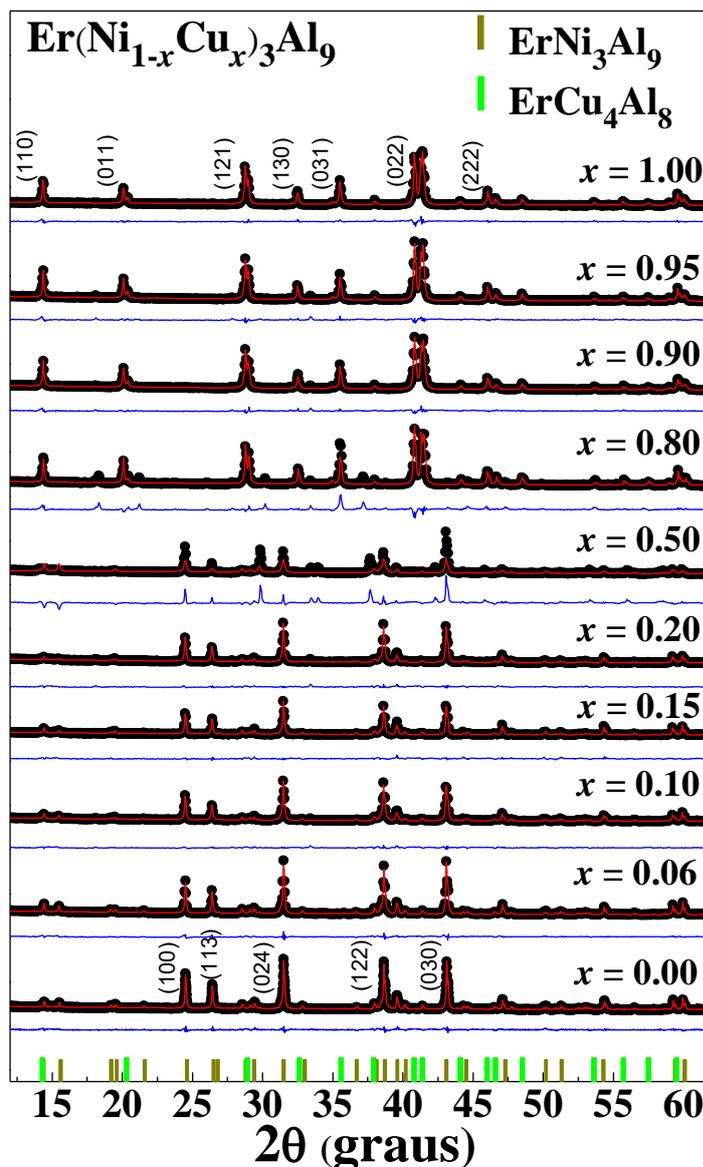


Figura 4.9: Medidas de difração de raios-X para as amostras de $Er(Ni_{1-x}Cu_x)_3Al_9$ ($0.00 \leq x \leq 1.00$). As linhas sólidas em vermelho representam o refinamento Rietveld calculado usando programa livre DBWSTools 2.4 – Beta e as linhas sólidas em azul representam a diferença entre os dados observados e o padrão calculado pelo programa.

De acordo com a análise dos padrões, as amostras crescidas com baixas concentrações (inferior à 50%) de cobre, foi observada formação da fase única com estrutura cristalina trigonal do tipo $ErNi_3Al_9$ pertencente ao grupo espacial $R32$, com 78 átomos na sua célula unitária onde seis átomos de Al ocupam as posições cristalográficas $6c$ (0, 0, 0.3871), seis átomos de Al ocupam as posições cristalográficas $6c$ (0, 0, 0.2818), seis átomos de Al ocupam as posições cristalográficas $6c$ (0, 0, 0.0521), nove átomos de Al ocupam as posições cristalográficas $9d$ (0.3333, 0, 0), nove átomos de Al ocupam as posições cristalográficas $9e$ (0.2097, 0, 0.5), dezoito átomos de Al ocupam as posições cristalográficas

18c (0.3338,0.3356,0.09967), seis átomos de *Er* ocupam as posições cristalográficas 6c (0,0,0.16687), dezoito átomos de *Ni* ocupam as posições cristalográficas 18f (0.3331,0.0061,0.8522). Por outro lado, as amostras crescidas com mais altas concentrações (superiores a 80%) de cobre, foi observado a formação da fase $ErCu_4Al_8$ que possui estrutura cristalina tetragonal pertencente ao grupo espacial $I4/mmm$ com 26 átomos na sua célula unitária onde oito átomos de *Cu* ocupam as posições cristalográficas 8f (0.25,0.25,0.25), oito átomos de *Al* ocupam as posições 8i (0.35,0,0), oito átomos de *Al* ocupam as posições 8j (0.275,0.5,0) e dois átomos de *Er* ocupam as posições 2a (0,0,0). Na amostra com concentração de 50% de cobre não foi observada a formação de fase única, embora tenha apresentado a fase $ErNi_3Al_9$ como majoritária.

A figura 4.10 apresenta o diagrama de fases construído a partir dos resultados de raios-X. Neste diagrama podemos observar que há uma compressão do parâmetro de rede *c* em função da concentração de cobre. Na mesma figura, nós mostramos uma célula unitária para cada estrutura construída usando os dados obtidos do refinamento Rietveld. A tabela 4.5 mostra o fator de confiança do refinamento em função da concentração de cobre para o composto $Er(Ni_{1-x}Cu_x)_3Al_9$.

Tabela 4. 5: Fator de confiança do refinamento Rietveld em função da concentração de *Cu*.

Amostra: $Er(Ni_{1-x}Cu_x)_3Al_9$	<i>x</i> = 0.00	<i>x</i> = 0.06	<i>x</i> = 0.10	<i>x</i> = 0.15	<i>x</i> = 0.20	<i>x</i> = 0.50	<i>x</i> = 0.80	<i>x</i> = 0.90	<i>x</i> = 0.95	<i>x</i> = 1.00
Fator de Confiança: $S = \chi^2$	2.32	2.41	2.11	2.54	2.40	14.40	4.22	1.98	2.20	1.82

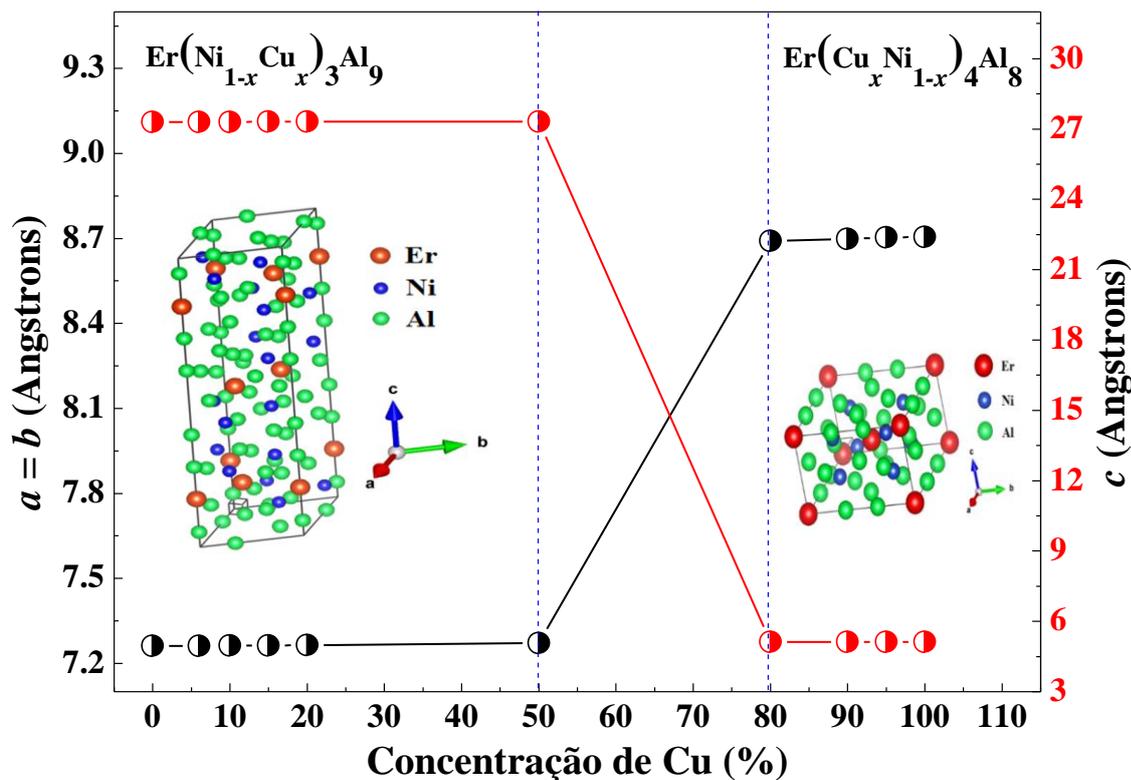


Figura 4.10: Evolução dos parâmetros de rede (em angstroms) em função da concentração de cobre para o sistema $Er(Ni_{1-x}Cu_x)_3Al_9$.

A figura 4.11 mostra as medidas da susceptibilidade magnética em função da temperatura para o sistema $Er(Ni_{1-x}Cu_x)_3Al_9$. As medidas foram realizadas com um campo magnético de 1 kOe aplicado paralelo ao eixo c . Observa-se um pequeno deslocamento da temperatura de transição T_N ($\approx 2K$) em função da concentração de cobre. Contudo, vale ressaltar que o aumento da concentração de cobre provoca uma transição de fase estrutural da simetria trigonal para tetragonal. Apesar dessa mudança de simetria observada à temperatura de transição T_N permaneceu aproximadamente a mesma. Esse fato pode estar relacionado a uma possível compensação das distâncias interatômicas entre os átomos de Er na estrutura que induz uma pequena modificação no parâmetro de troca J_{RKKY} que depende diretamente das distâncias entre os primeiros vizinhos. Foi calculado as distâncias entre os primeiros vizinhos nas duas estruturas observadas (trigonal e tetragonal) com o auxílio do programa VESTA e observamos uma mudança nas distâncias entre os átomos de érbio central das estruturas e os seus primeiros vizinhos. Para a amostra $ErNi_3Al_9$, nós observamos as distâncias medidas em angstroms de 4.1922(17), 4.1922(17), 4.1922(4) e 8.3844(4) para os quatro vizinhos mais próximos no plano ab . Por outro lado, para a amostra $ErCu_4Al_8$, nós observamos que a distância entre os átomos de érbio central e os quatro primeiros vizinhos mais próximos

pertencentes ao plano ab é a mesma e tem valor 6.6571(1). É importante dizer que todas as curvas foram ajustadas usando a lei de Curie-Weiss na região de alta temperatura. O momento efetivo foi então calculado dando um valor de aproximadamente $9.60\mu_B$.

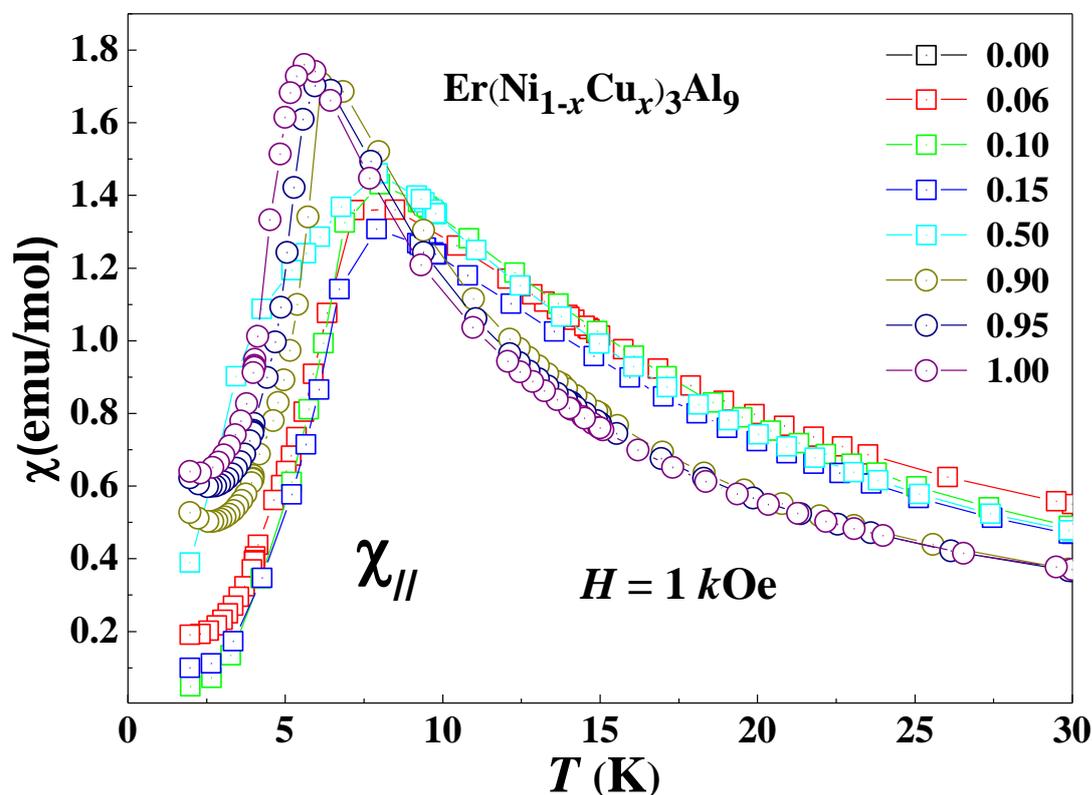


Figura 4.11: Medida da susceptibilidade magnética em função da temperatura para o sistema $Er(Ni_{1-x}Cu_x)_3Al_9$. As medidas foram realizadas com um campo magnético de 1 kOe e aplicado paralelo ao eixo c .

Na figura 4.12 temos as medidas da susceptibilidade magnética em função do campo aplicado para o sistema $Er(Ni_{1-x}Cu_x)_3Al_9$. As medidas foram realizadas a temperatura de 2 K com o campo magnético aplicado paralelamente ao eixo c . Observe que, independentemente da simetria da amostra a qual varia em função da quantidade de cobre, há uma transição induzida pelo campo para $5 < H < 15$ kOe. Além disso, o valor de saturação do momento magnético foi de $\approx 10 \mu_B$ em concordância com o valor esperado $p = g_J\sqrt{J(J+1)}$.

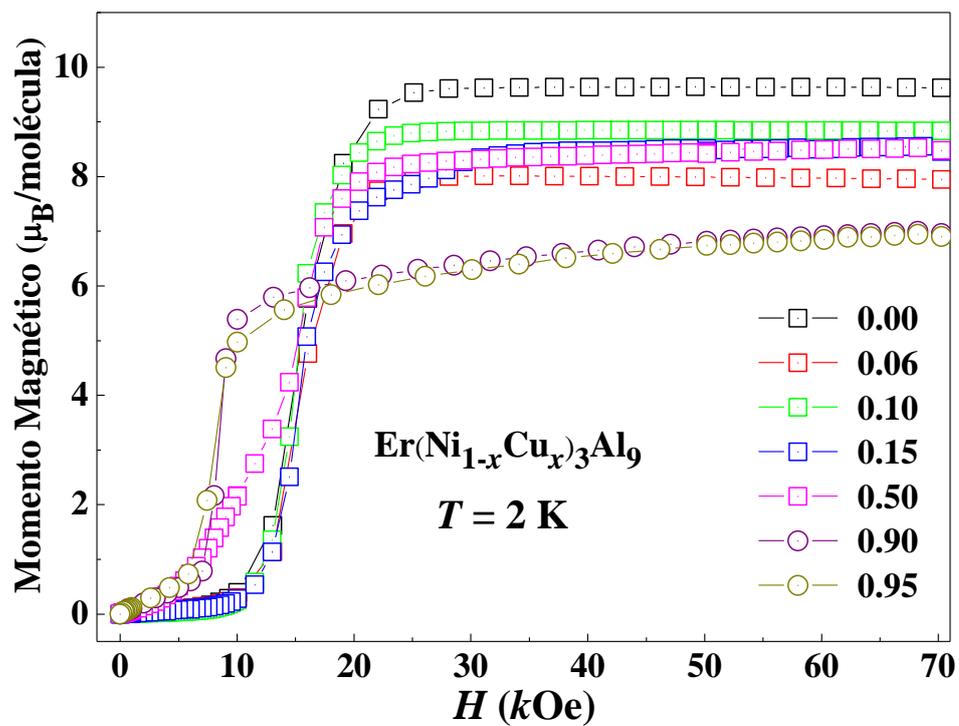


Figura 4.12: Medida do momento magnético em função do campo magnético para o sistema $Er(Ni_{1-x}Cu_x)_3Al_9$. Todas as medidas foram realizadas a temperatura de $T = 2\text{ K}$ com o campo magnético aplicado paralelo ao eixo c .

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Nesse trabalho as propriedades estruturais e magnéticas dos sistemas $TRNi_3Al_9$ (com $TR = Er$ e Tb) e $Er(Ni_{1-x}Cu_x)_3Al_9$ foram investigadas. As amostras monocristalinas foram crescidas pela técnica de fluxo metálico que se mostrou eficiente, uma vez que obtivemos monocristais de boa qualidade.

A caracterização estrutural das amostras foi realizada por meio de medidas de difração de raios X, já a caracterização magnética foi feita através de medidas de susceptibilidade magnética em função da temperatura, e do campo magnético aplicado.

A análise dos padrões de difração de raios X e o refinamento Rietveld para os compostos $TRNi_3Al_9$ (com $TR = Er$ e Tb) mostraram a formação da fase única com estrutura cristalina do tipo $ErNi_3Al_9$ que possui simetria trigonal pertencente ao grupo espacial $R32$. Para esse sistema, as medidas de susceptibilidade magnética em função da temperatura e do campo mostraram a presença de uma forte anisotropia que atribuímos aos efeitos de campo cristalino (CEF). Os efeitos do CEF sobre as propriedades físicas das amostras foram estudados através dos ajustes dos dados experimentais a um modelo de campo médio. A partir dos ajustes, foi possível extrair informações sobre as funções de onda e o esquema de níveis de energia apresentado pelo sistema. Também obtivemos informações sobre os parâmetros do CEF B_n^m , especialmente o parâmetro B_2^0 que é o termo dominante para a simetria desse sistema. Vale ressaltar que todos os resultados extraídos do modelo de campo médio foram condizentes com aqueles reportados na literatura.

Por outro lado, a análise dos padrões de difração de raios X e o refinamento Rietveld para o composto $Er(Ni_{1-x}Cu_x)_3Al_9$ revela uma mudança de simetria na estrutura cristalina em função da concentração de Cu . Para pequenas concentrações de Cu ($< 50\%$) foi observado a existência da fase única com estrutura cristalina do tipo do tipo $ErNi_3Al_9$ que possui simetria trigonal pertencente ao grupo espacial $R32$. Porém, para maiores concentrações de Cu ($> 70\%$) observamos da fase cristalina $ErCu_4Al_8$ que possui simetria tetragonal pertencente ao grupo espacial $I4/mmm$. As medidas de susceptibilidade magnética em função da temperatura mostraram que apesar da mudança de simetria, não há uma mudança significativa na temperatura de transição T_N . Atribuímos esse fato a uma possível compensação nas distâncias entre os íons magnéticos da rede.

PERSPECTIVAS

- ✓ Obter novas amostras do sistema $TRNi_3Al_9$, porém para outros elementos terras raras;
- ✓ Investigar o efeito da diluição de íons não magnéticos na matriz magnética sobre as propriedades físicas do sistema;
- ✓ Estudar por meio de técnicas experimentais a estrutura magnética da família $TRNi_3Al_9$;
- ✓ Explorar os potenciais efeitos advindos da característica bidimensional da distribuição dos elementos terras raras na estrutura cristalina desses compostos;
- ✓ Realizar novas simulações utilizando o modelo de campo médio para extrair informações sobre o novo esquema de níveis após a atuação do CEF para outros diferentes terras raras.

REFERÊNCIAS

- [1] HIRAYAMA, T. et al. Pressure-induced Suppression of the Antiferromagnetic Transition in YbNi₃Al₉ Single Crystal. (Sebastian, SE and Sutherland, ML and Pugh, E and Grosche, FM and Keeling, J and Panagopoulos, C and Rowley, S and Saxena, SS, Ed.) In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON STRONGLY CORRELATED ELECTRON SYSTEMS (SCES 2011). *Anais...* DIRAC HOUSE, TEMPLE BACK, BRISTOL BS1 6BE, ENGLAND: IOP PUBLISHING LTD, 2012.
- [2] RYOICHI MIYAZAKI et al. Heavy quasiparticles formed in the ferromagnetic Yb layers in the Kondo helical magnet YbNi₃Al₉ as revealed by specific-heat measurements. *PHYSICAL REVIEW B*, v. 86, 2012.
- [3] YAMASHITA, T. et al. Transport, Thermal, and Magnetic Properties of YbNi₃X₉ (X 1/4 Al, Ga): A Newly Synthesized Yb-Based Kondo Lattice System. *Journal of the Physical Society of Japan*, v. 81, 2012.
- [4] UTSUMI, Y. et al. Electronic structure of Kondo lattice compounds YbNi₃X₉ (X = Al, Ga) studied by hard x-ray spectroscopy. *PHYSICAL REVIEW B*, v. 86, 2012.
- [5] MATSUBAYASHI, K. et al. Pressure-Induced Valence Crossover and Novel Metamagnetic Behavior near the Antiferromagnetic Quantum Phase Transition of YbNi₃Ga₉. *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, v. 114, n. 8, doi:10.1103/PhysRevLett.114.086401, 2015.
- [6] OHARA, S. et al. Transport and magnetic properties of new heavy-fermion antiferromagnet YbNi₃Al₉. *IOP science*, v. 273, 2011.
- [7] PARKS, R. D. *Valence Instabilities and Related Narrow-Band Phenomena*. 1. ed. New York: [s.n.], 19977.
- [8] STEWART, G. R. Heavy-fermion systems. *Materials Science and Technology Division*, 1979.
- [9] GUERTIN, R. P.; E.CROW, J. e MIHALISIN, T. W. *Crystalline Electric Field and Structural Effects in f-Electron Systems*. New York: [s.n.], 1979.
- [10] ADRIANO, C. et al. Magnetic properties of nearly stoichiometric CeAuBi₂ heavy fermion compound. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, v. 117, 2015.
- [11] ROSA, P. F. S. et al. Role of dimensionality in the Kondo CeTX₂ family: The case of CeCd_{0.7}Sb₂. *PHYSICAL REVIEW B*, v. 92, 2015.
- [12] DUNLAP, B. D. et al. Crystal-field effects and the magnetic properties of rare-earth rhodium borides. *PHYSICAL REVIEW B*, v. 29, 1984.
- [13] MORENO, N. O. et al. Crystal-field effects in the mixed-valence compounds Yb₂M₃Ga₉ „M=Rh,Ir.... *PHYSICAL REVIEW B*, v. 71, 2005.

- [14] SOK, J. e CHO, B. K. Crystalline Electric Field Effect on Magnetic Transition Temperatures of Borocarbides. *Journal of the Korean Physical Society*, v. 47, 2005.
- [15] HIEU, N. Van et al. Magnetic Properties and Crystalline Electric Field Scheme in RRhIn5 (R: Rare Earth). *Journal of the Physical Society of Japan*, v. 76, 2007.
- [16] LORA-SERRANO, R. et al. Magnetic structure and enhanced TN of the rare-earth intermetallic compound TbRhIn5: Experiments and mean-field model. *PHYSICAL REVIEW B*, v. 74, 2006.
- [17] ROSA, P. F. S. et al. Ferromagnetic Kondo behavior in UAuBi2 single crystals. *PHYSICAL REVIEW B*, v. 92, 2015.
- [18] LUONG, N. H. Crystalline - electric - field effect in some rare - earth intermetallic compounds. *Physica B*, v. 319, p. 90 – 104, 2002.
- [19] GLADYSHEVSKII, R. E. et al. STRUCTURE OF RNi3Al9 (R = Y, Gd, Dy, Er) WITH EITHER ORDERED OR PARTLY DISORDERED ARRANGEMENT OF AL-ATOM TRIANGLES AND RARE-EARTH-METAL ATOMS. *ACTA CRYSTALLOGRAPHICA SECTION B-STRUCTURAL SCIENCE*, v. 49, n. 3, p. 468–474, doi:10.1107/S010876819201173X, 1993.
- [20] LUTSYSHYN, Y. et al. Tb0.67PdAl3 and Gd1.33Pt3Al8 with layers of rare-earth-metal atoms and Al-atom triangles. *Chemistry METALS AND ALLOYS*, v. 1, 2008.
- [21] YAMASHITA, T.; OHARA, S. e SAKAMOTO, I. Magnetic properties of two-dimensional honeycomb lattice magnet RNi3Al9 (R = Gd to Lu). *The Physical Society of Japan*, v. 80, 2010.
- [22] BLUNDELL, S. *Magnetism in Condensed Matter*. 1 rd ed. Oxford New York: Oxford University Press, 2001.
- [23] REZENDE, S. M. *A FÍSICA DE MATERIAIS E DISPOSITIVOS ELETRÔNICOS*. 1 rd ed. Recife: [s.n.], 1996. p. 367–426
- [24] CULLITY, B. D. *INTRODUCTION TO MAGNETIC MATERIALS*. 1. ed. [S.l: s.n.], 1972.
- [25] SPALDIN, N. A. *MAGNETIC MATERIALS Fundamentals and Applications*. 2 rd ed. New York: Cambridge University Press, 2003.
- [26] COEY, J. M. D. *Magnetic and Magnetic Materials*. Cambridge ed. Cambridge: 1 rd, 2009.
- [27] KASUYA, T. A Theory of Metallic Ferro- and Antiferromagnetism on Zener's Model. *Progress of Theoretical Physics*, v. 16, 1956.
- [28] RUDERMAN, M. A. e KITTEL, C. Indirect Exchange Coupling of Nuclear Magnetic Moments by Conduction Electrons. *Physical Review*, v. 96, 1954.
- [29] YOSIDA, K. Magnetic Properties of Cu-Mn Alloys. *Physical Review*, v. 106, 1957.

- [30] TSUNETSUGU, H.; SIGRIST, M. e UEDA, K. The ground- state phase diagram of the one-dimensional Kondo Lattice. *Reviews fo Modern Physycs*, v. 69, 1997.
- [31] COTTON, S. *Lanthanide and Actinide Chemistry*. 1. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons Ltd, 2006.
- [32] FREEMAN, A. J. e WATSON, R. E. Theoretical Investigation of Some Magnetic and Spectroscopic Properties of Rare-Earth Ions. *Physical Review*, v. 127, 1962.
- [33] ALONSO, M. e FINN, E. J. *Fisica V.III Fundamentos de Cuantica e Estatísca*. [S.l.: s.n.], [S.d.].
- [34] HUTCHINGS, M. . Point-Charge Calculations of Energy Levels of Magnetic Ions in Crystalline Electric Fields. In: SEITZ, F.; TURNBULL, D. (Eds.). *SOLID STATE PHYSICS Advances in Research and Applications*. New York: [s.n.], 1964. p. 227–272.
- [35] OLIVEIRA, N. A. DE e RANKE, P. J. VON. Theoretical aspects of the magnetocaloric effect. *PHYSICS REPORTS-REVIEW SECTION OF PHYSICS LETTERS*, v. 489, n. 4-5, p. 89–159, doi:10.1016/j.physrep.2009.12.006, 2010.
- [36] KANATZIDIS, M. G.; POTTGEN, R. e JEITSCHKO, W. The metal flux: A preparative tool for the exploration of intermetallic compounds. *ANGEWANDTE CHEMIE-INTERNATIONAL EDITION*, v. 44, n. 43, p. 6996–7023, doi:10.1002/anie.200462170, 2005.
- [37] SIEVE, B. J. *EXPLORATORY SYNTHESIS OF QUATERNARY RARE EARTH TRANSITION METAL ALUMINUM TETRELIDES: UTILIZING MOLTEN ALAS A SOLVENT*. Michigan State University - [S.l.]. 2002.
- [38] KARL A. GSCHNEIDNER, J. e EYRING, L. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, volume 12. *Elsevier Science Publishers B*, 1989.
- [39] CANFIELD, P. C. e FISK, Z. Growth of single crystals from metallic fluxes. *Phylosofical Magazine B*, 1992.
- [40] PECHARSKY, V. K. e ZAVALIJ, P. Y. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. 1. ed. [S.l.: s.n.], 2009.
- [41] CULLITY, B. D. STOCK, S. R. *Elements of X-Ray Diffraction*. 3 rd ed. New Jersey: Prentice Hall, 2001.
- [42] BLEICHER, L.; SASAKIA, J. M. e SANTOS, C. P. Development of a graphical interface for the Rietveld refinement program DBWS. *Applied Crystallography*, 2000.
- [43] MCELFFRESH, M. *Fundamentalss of Magnetism and Magnetic Measurements*. . [S.l.]: Quantmn Design, 1994.
- [44] GOPAL, E. S. R. *SPECIFIC HEATS AT LOW TEMPERATURES*. New York: PLENUM PRESS, 1966.

- [45] BOUVIER, M.; LETHUILLIER, P. e SCHMITT, D. Specific heat in some gadolinium compounds. I. Experimental. *PHYSICAL REVIEW B*, v. 43, n. 16, 1991.
- [46] TROVARELLI, O. et al. Magnetic, transport, and thermal properties of Yb₂T₃X₉ compounds „T₅Rh, Ir; X₅Al, Ga... *PHYSICAL REVIEW B*, v. 60, 1999.
- [47] PAGLIUSO, P. G. et al. Evolution of the magnetic properties and magnetic structures along the R_mMIn_{3m+2} (R = Ce, Nd, Gd, Tb; M = Rh, Ir; and m = 1,2) series of intermetallic compounds. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, v. 99, 2006.
- [48] PAGLIUSO, P. G. et al. Evolution of the magnetic properties and magnetic structures along the R_mMIn_{3m+2} „R=Ce, Nd, Gd, Tb; M=Rh, Ir; and m=1,2... series of intermetallic compounds. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, v. 99, 2006.
- [49] WALTER, U. TREATING CRYSTAL FIELD PARAMETERS IN LOWER THAN CUBIC SYMMETRIES. *J. Phys. Chem. Solids*, v. 45, n. 4, 1984.
- [50] STEINBECK, L. et al. Calculated crystal-field parameters for rare-earth impurities in noble metals. *PHYSICAL REVIEW B*, v. 49, n. 23, 1994.
- [51] GARCIA, D. J. et al. Direct determination of the crystal field parameters of Dy, Er, and Yb impurities in the skutterudite compound CeFe₄P₁₂ by electron spin resonance. *PHYSICAL REVIEW B*, v. 78, 2008.
- [52] FREEMAN, A. J. e DESCLAUX, J. P. DIRAC-FOCK STUDIES OF SOME ELECTRONIC PROPERTIES OF RARE-EARTH IONS. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 12, 1979.