



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE FÍSICA GLEB WATAGHIN

Henrique Bazanella Pizzi

**Síntese e caracterização dos compostos intermetálicos RCuBi_2
($\text{R} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$)**

CAMPINAS

2023



Henrique Bazanella Pizzi

**Síntese e caracterização dos compostos intermetálicos RCuBi_2
($\text{R} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$)**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Física Gleb Wataghin da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Física, na Área de Física

Orientador: Pascoal José Giglio Pagliuso

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado defendida pelo aluno Henrique Bazanella Pizzi, orientado pelo Prof. Dr. Pascoal José Giglio Pagliuso

CAMPINAS

2023

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca do Instituto de Física Gleb Wataghin
Lucimeire de Oliveira Silva da Rocha - CRB 8/9174

P689s Pizzi, Henrique Bazanella, 1999-
Síntese e caracterização dos compostos intermetálicos $RCuBi_2$ (R = Tb, Dy, Ho, Er) / Henrique Bazanella Pizzi. – Campinas, SP : [s.n.], 2023.

Orientador: Pascoal José Giglio Pagliuso.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física Gleb Wataghin.

1. Campo elétrico cristalino. 2. Antiferromagnetismo. 3. Compostos intermetálicos. 4. Terras raras. I. Pagliuso, Pascoal José Giglio, 1971-. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física Gleb Wataghin. III. Título.

Informações Complementares

Título em outro idioma: Synthesis and characterization of intermetallic compounds $RCuBi_2$ (R = Tb, Dy, Ho, Er)

Palavras-chave em inglês:

Crystalline electric field

Antiferromagnetism

Intermetallic compounds

Rare earths

Área de concentração: Física

Titulação: Mestre em Física

Banca examinadora:

Pascoal José Giglio Pagliuso [Orientador]

Kleber Roberto Pirola

Mucio Amado Continentino

Data de defesa: 29-09-2023

Programa de Pós-Graduação: Física

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0003-0771-5060>

- Currículo Lattes do autor: <https://lattes.cnpq.br/5770638861588343>



INSTITUTO DE FÍSICA
GLEB WATAGHIN

MEMBROS DA COMISSÃO EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DO ALUNO HENRIQUE BAZANELLA PIZZI - RA 198750, APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA GLEB WATAGHIN, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 29/09/2023.

COMISSÃO JULGADORA:

- Prof. Dr. Pascoal José Giglio Pagliuso – Presidente e orientador (IFGW/UNICAMP)
- Prof. Dr. Kleber Roberto Pirota (IFGW/UNICAMP)
- Prof. Dr. Mucio Amado Continentino (Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas)

OBS.: Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

CAMPINAS

2023

Dedico este trabalho a Jesus, que me permite sonhar.

Agradecimentos

Obrigado a todos que de algum modo colaboraram com todo o trabalho realizado, e me ajudaram durante o período de pós graduação. Agradeço especialmente:

Aos meus pais Ademar e Jusseia, e irmão Felipe. Somente com o apoio e suporte de vocês eu pude chegar aonde estou hoje. Por todo amor e carinho, sou imensamente grato.

Ao professor Dr. Pascoal J. G. Pagliuso, pela orientação ao longo dos últimos anos, pelo seu suporte e dedicação contínua. Sem as discussões de física, explicações e conselhos esse trabalho sequer existiria. Obrigado ainda pelas palavras de incentivo e amizade.

Ao Gabriel, pelo companheirismo, dedicação, sempre por estar disposto a ensinar, e a aprender junto. Além de claro, tornar o laboratório mais divertido.

A Helena pelo exemplo de pesquisadora, seus conselhos e ensinamentos. A sua ajuda e companheirismo em todo processo experimental foi fundamental.

Ao Rodolfo pela escuta e leitura atenta, seu auxílio nas correções da dissertação, e também por tornar os dias mais animados.

Ao Felipe pela imensa ajuda e cuidado para obter as melhores medidas possíveis. Obrigado por me mostrar que é possível ir mais longe.

Ao demais colegas e amigos do laboratório, que auxiliaram de maneira indireta, e que tornam os dias mais agradáveis e as discussões mais interessantes ou alegres: Ana, Davi, Natália, Isadora, Pablo, Adriele e Fernando. Professor Dr. Samuel, pelas discussões, conselhos e explicações.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001 e Processo nº 88887.642861/2021-00, com o apoio do Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações e apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq – Processo nº 130702/2022-6, instituições às quais agradeço.

A todos os professores, técnicos e demais funcionários(as) e servidores do IFGW, por tornarem este um ambiente excelente para o desenvolvimento de qualquer atividade.

Resumo

Neste trabalho de dissertação de mestrado buscamos sintetizar e caracterizar monocristais dos compostos inéditos $RCuBi_2$ ($R = Tb, Dy, Ho, Er$). Foram obtidos com sucesso, através do método de fluxo metálico, monocristais de $TbCu_{0.8}Bi_2$ e $DyCu_{0.8}Bi_2$ ($P4/n\ m\ m$). Caracterizamos as seguintes propriedades físicas: estrutura cristalina utilizando difração de raios-X, análise elementar através de espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (ESD), magnetização, suscetibilidade magnética, calor específico em função da temperatura sob diferentes campos magnéticos aplicados, e resistividade elétrica em função da temperatura. Foram observadas transições antiferromagnéticas para os monocristais de $TbCu_{0.8}Bi_2$ e de $DyCu_{0.8}Bi_2$, em $T_N = 15.0(2)\ K$ e $T_N = 7.5(2)\ K$, respectivamente. Na magnetização em função do campo magnético, em ambos materiais, foi identificada uma troca de eixo fácil do campo aplicado no plano-ab para o eixo-c. Além disso foi identificada uma transição *spin-flop* para o composto a base de térbio para o mesmo valor de H . Ajustes computacionais foram aplicados com o intuito de analisar a evolução das propriedades magnéticas nos materiais estudados. Utilizamos um modelo de campo médio, considerando efeitos de campo elétrico cristalino tetragonal, e interações de troca anisotrópicas. Os resultados encontrados indicam que os efeitos do campo cristalino podem diminuir a frustração magnética causada pela competição entre as interações presentes no sistema. Causando um aumento da temperatura de ordenamento em relação ao escalonamento de *de Gennes*.

Abstract

In this work, we seek to synthesize and characterize single crystals of the compounds $RCuBi_2$ ($R = \text{Tb, Dy, Ho, Er}$). Using the metal flux method successfully obtained single crystals of $\text{TbCu}_{0.8}\text{Bi}_2$ and $\text{DyCu}_{0.8}\text{Bi}_2$ ($P4/n\ m\ m$). We characterize the following physical properties: crystal structure using X-ray diffraction, elemental analysis using X-ray spectroscopy (EDS), magnetization, magnetic susceptibility, specific heat as a function of temperature under different applied magnetic fields, and electrical resistivity as a function of temperature. Antiferromagnetic transitions were observed for single crystals of $\text{TbCu}_{0.8}\text{Bi}_2$ in $T_N = 15.0(2)\text{ K}$, and for $\text{DyCu}_{0.8}\text{Bi}_2$ a $T_N = 7.5(2)\text{ K}$. Both materials have an easy axis exchange of the field applied in the ab -plane to the c -axis was identified. Furthermore, it was identified a transition *spin-flop* for the terbium-based compound at the same value of H . Computational adjustments using a mean-field model, considering tetragonal crystalline electric field effects, and exchange interactions, were applied with the aim of analyzing the evolution of magnetic properties in the materials studied. The results indicate that the effects of the crystalline electric field can reduce magnetic frustration caused by competition between the interactions present in the system. Causing an increase in the ordering temperature regarding the scaling of *de Gennes*.

Lista de Figuras

1.1	Relações de dimensionalidade para as estruturas 115 e 218	23
1.2	Célula cristalina da família $R\text{Bi}$ e $R\text{MBi}_2$, que pode ser visualizada como grupos de $R\text{Bi}$ separados por planos de M e Bi	24
1.3	Resultados obtidos para o composto de CeCuBi_2 (a) Magnetização em função do campo magnético aplicado; (b) Estrutura magnética proposta para. [12]	24
1.4	Temperatura do ordenamento em função da razão dos parâmetros de estrutura tetragonal c/a na família CeMX_2 . [13]	25
1.5	Valores de T_N normalizados pela transição do GdAuBi_2 (GdCuBi_2). A linha sólida é o fator de <i>de Gennes</i> para o estado fundamental do múltiplo J das terras raras também normalizado pelo seu valor de GdAuBi_2 e de GdCuBi_2 . [10]	26
2.1	Dependência da suscetibilidade considerando apenas o diamagnetismo . . .	35
2.2	Exemplo da curva de suscetibilidade magnética em função da temperatura para um campo magnético baixo.[17]	36
2.3	Magnetização de um paramagneto com spin $1/2$ seguindo uma função $\tanh(y)$, onde no regime de baixos campos e altas temperaturas aproximamos pela linha tracejada, isto é $\tanh(y) \approx y$ [18].	37
2.4	Grandezas termodinâmicas de um sal paramagnético, sendo: (a) Magnetização normalizada pelo valor de saturação(b) Energia E em função da razão da energia térmica e magnética (c) Calor específico (d) entropia. [18]	38

LISTA DE FIGURAS

- 2.5 (a) Variação em relação à temperatura da magnetização M de um material FM junto do inverso da suscetibilidade ($1/\chi$), em (b) ilustramos a dependência da magnetização com o campo magnético aplicado; e em (c) uma representação esquemática do ferromagnetismo com exemplos de materiais FM [19]. 40
- 2.6 (a) Representação esquemática da variação em relação à temperatura da magnetização das duas sub-redes em um material AFM, e também (b) do inverso da suscetibilidade ($1/\chi$) ao longo de T ; (c) representação esquemática do antiferromagnetismo, com exemplos de materiais AFM [19]. 40
- 2.7 Ilustração de uma estrutura ordenada antiferromagneticamente dada duas sub-redes A e B com seus spins dispostos antiparalelamente.[20] 41
- 2.8 (a) Suscetibilidade Curie-Weiss devido paramagnetismo dos momentos magnéticos evidenciando sua proporcionalidade à T^{-1} e que é ordens de grandeza maior que a suscetibilidade de Pauli ou que o paramagnetismo de Van Vleck. (b) O inverso da suscetibilidade de Curie-Weiss e os comportamentos esperados da curva extrapolando além de uma eventual transição FM ou AFM. [17] 42
- 2.9 Densidade de estados evidenciando o *splitting* das bandas de energia para um gás de elétrons. Escala aumentada para facilitar a visualização da separação entre os níveis. 43
- 2.10 Ilustração simplificada dos referenciais do elétron e do núcleo para a derivação da interação spin-órbita. Nele À esquerda, temos o referencial do núcleo, no qual o elétron se movendo em torno do núcleo sob o referencial deste. Enquanto a direita temos que no referencial do elétron, o núcleo que orbita a seu redor. 45
- 2.11 Exemplo do cálculo dos números quânticos do estado fundamental para o íon de Dy^{3+} 46
- 2.12 Tabela periódica, destacando a família dos lantanídeos e os elementos chaves da tese [22]. 48
- 2.13 Densidade radial de probabilidade para os elétrons das camadas 4d, 4f, 5s, 5d, e 6s dos íons de: (a) Ce^{3+} ($Z = 58$), e (b) Gd^{3+} [23] 48

LISTA DE FIGURAS

2.14	Função $F(x)$ cuja dependência da distância entre íons determina o sinal e amplitude da interação de troca RKKY	51
2.15	Níveis de energia do íon de Ce^{3+} . Na escala aumentada para facilitar a visualização, podemos visualizar as quebras de níveis de energia provocada por diferentes efeito influenciando o estado fundamenta do íon.[18]	53
2.16	Célula cristalina da estrutura de NaCl, formada por duas redes fcc de Na e Cl interprenetadas. Nesta seção consideramos consideramos como octaédrica cúbica o ambiente formado por uma das redes [26].	54
2.17	(a) Suscetibilidade magnética para uma rede AFM com um eixo fácil. (b) Ilustração do deslocamentos dos momento quando o campo magnético é aplicado perpendicularmente à direção dos momentos. (c) Situação em que o campo magnético é aplicado paralelamente aos momentos. Neste cenário nenhuma mudança abrupta ocorre para baixos campos, até que uma transição do tipo <i>spin-flop</i> acontece para um determinado campo crítico. Figura adaptada da referência [18].	60
2.18	Magnetização em função de um campo aplicado paralelamente à direção dos momentos magnéticos de um antiferromagneto. Inicialmente temos magnetização quase nula, até que em H_{c1} ocorre uma transição <i>spin-flop</i> . Os momentos rotacionam até saturação em H_{c2} . Caso exista um forte preferência dos spins permanecerem na direção paralela, o que ocorre é um <i>spin flip</i> . Esta figura ilustra o caso em $T = 0$ K. Para temperaturas finitas, as transições ficam menos definidas. Figura adaptada da referência [28] . .	61
2.19	Esquema de energias para as soluções propostas para $J = 10$, $K = 2$, e $M = 1$	62
3.1	Esquema de montagem do método de fluxo com tubo de quartzo e reagentes	64
3.2	Tubos de quartzo em diferentes estágios do processo de selagem à vácuo utilizado	65
3.3	Forno de altas temperaturas utilizado no processo de síntese	66

LISTA DE FIGURAS

3.4	(a) Difratômetro Bragg-Brentano utilizado no projeto (b) Ilustração de um difratômetro na configuração Bragg-Brentano [29].	66
3.5	Ilustração do mecanismo de absorção e emissão de radiação, conceito base da técnica de EDS [33]	68
3.6	SQUID VSM utilizado neste projeto para as medidas de magnetização . . .	69
3.7	Configuração experimental do <i>puck</i> usado na medição de C_p [34]	72
3.8	Esquema de montagem “4 pontas”	73
3.9	Representação Esquemática do método de van der Pauw[35]	73
3.10	Distribuição dos parâmetros de trocas J_s considerados. J_1 e J_4 são as trocas no plano <i>ab</i> e J_2 e J_3 são as trocas ao longo do eixo- <i>c</i> . [11]	75
3.11	(a)Exemplo de distribuições de cargas possíveis do o íon de Ce^{3+} tiradas da referência [39] em diferentes simetrias; e (b) os <i>plots</i> a reprodução de autoria própria para os estados perturbados Γ_7 e Γ_8	77
4.1	(a) Monocristais obtidos pela técnica de fluxo metálico através da rampa otimizada. (b) Última rampa utilizada na síntese de $TbCuBi_2$	79
4.2	Diagrama de fases dos binários de Tb-Bi [40].	80
4.3	Padrão de difração de raios-X e refinamento Rietveld do composto de $TbCuBi_2$ para a fase $P4/nmm$	81
4.4	Difração de raios-X realizada sob um monocristal orientado no eixo- <i>c</i> . <i>Inset</i> no pico de maior incidência associando à posição esperada através do refinamento.	81
4.5	Imagem de microscopia eletrônica de áreas analisadas através da técnica de EDS em um monocristal de $TbCuBi_2$ lixado.	82
4.6	(a) Suscetibilidade magnética em função da temperatura de $TbCuBi_2$ para duas orientações cristalinas. (b) Inverso da suscetibilidade magnética obtida para a média policristalina, e seu ajuste de Curie-Weiss extrapolado para baixas temperaturas (menores que 100 K)	83

LISTA DE FIGURAS

4.7	Magnetização do TbCuBi ₂ em função do campo magnético para diferentes orientações	84
4.8	(a) Calor específico em razão da temperatura (mJ/mol.K ²) de um monocristal de TbCu _{0,8} Bi ₂ (b) Calor específico (mJ/g.K) de TbCu _{0,8} Bi ₂ até $T = 50$ K	85
4.9	Resistividade elétrica em função da temperatura de TbCu _{0,8} Bi ₂ . <i>Inset</i> o comportamento do material abaixo de 30 K com $H = 0$ kOe (quadrados pretos) e $H = 80$ kOe (quadrados vermelhos)	86
4.10	(a) Magnetização em função do campo, para TbCu _{0,8} Bi ₂ quando $H // c$ e $T = 1,8, 2, 5, 7, 10, 12, 15, 20$ e 50 K. (b) Primeiro quadrante da Magnetização em função do campo de TbCu _{0,8} Bi ₂ ($H // c$), destacando algumas temperaturas e o formato da histeresse observada.	87
4.11	(a) Magnetização em função do campo, para TbCu _{0,8} Bi ₂ quando $H \perp c$ e $T = 1,8, 5, 10, \text{ e } 20$ K. (b) Diferença entre a magnetização de 70 kOe à 0 kOe e 0 kOe à 70 kOe	87
4.12	Diagrama de fase referente ao comportamento histerético ao longo do eixo c para o TbCu _{0,8} Bi ₂	88
4.13	(a) Última rampa utilizada na síntese de DyCuBi ₂ utilizando estequiometria 1:5:20 (b) Monocristais obtidos de DyCuBi ₂ pela técnica de fluxo metálico através da rampa otimizada.	88
4.14	Diagrama de fases dos binários de Dy-Bi [40].	89
4.15	Difrato-grama de raios-X e refinamento Rietveld do composto de DyCuBi ₂ para a fase $P4/nmm$	90
4.16	Imagem de microscopia eletrônica de áreas analisadas através da técnica de EDS em um monocristal de DyCu _{0,8} Bi ₂	90
4.17	Suscetibilidade magnética em função da temperatura de DyCu _{0,8} Bi ₂ para duas orientações cristalinas	91
4.18	Magnetização do DyCu _{0,8} Bi ₂ em função do campo para diferentes orientações	92

LISTA DE FIGURAS

- 4.19 Calor específico em razão da temperatura par um monocristal de $\text{DyCu}_{0.8}\text{Bi}_2$ 93
- 4.20 Resistividade elétrica em função da temperatura de um monocristal de $\text{DyCu}_{0.8}\text{Bi}_2$. O *inset* destaca o comportamento abaixo de 30 K com $H = 0$ kOe (quadrados pretos) e $H = 90$ kOe (quadrados vermelhos) 93
- 4.21 (a) Última rampa utilizada para a tentativa de síntese de HoCuBi_2 .(b) Última rampa utilizada para a tentativa de síntese de ErCuBi_2 94
- 4.22 Padrão de difração de raios-X e curva calculada para identificar as fases de (a) HoBi (F m -3 m) e (b) ErBi (F m -3 m). 94
- 4.23 (a) Magnetização (emu/g) em função da temperatura para a amostra identificada como HoBi , em duas orientações ortogonais do monocristal. (b) Magnetização do HoBi em função do campo para duas orientações ortogonais do monocristal testadas 94
- 4.24 (a) Suscetibilidade magnética em função da temperatura de ErBi para duas orientações ortogonais do monocristal testadas. (b)Magnetização de ErBi em função do campo para duas orientações ortogonais do monocristal testadas 95
- 4.25 (a) Resultado da síntese por fluxo do composto de HoCuBi_2 . Evidenciando a formação de monocristais de HoBi cujo formato remetem uma simetria cúbica.(b) Foto de cristais de ErBi cujo formato remete a simetria tetragonal. 95
- 4.26 (a) Diagrama de fases de binários de HoBi . (b)Diagrama de fases de binários de ErBi [40]. 95
- 4.27 Regiões analisadas em cada um dos monocristais candidatos da fase de ErCuBi_2 que apresentaram a fase de ErBi 96
- 4.28 Caracterização experimental do $\text{TbCu}_{0.8}\text{Bi}_2$ e com as curvas ajustadas (linha em vermelho) pelo modelo de campo médio para a magnetização em função da temperatura para (a) $H // c$, (b) $H \perp c$, (c) contribuição magnética no calor específico, (d) magnetização em função do campo magnético. 97
- 4.29 Esquema de níveis obtidos pelo ajustes de $\text{TbCu}_{0.8}\text{Bi}_2$ e respectivos estados ocupados. 98
- 4.30 Distribuição de cargas para o estado fundamental calculado do $\text{TbCu}_{0.8}\text{Bi}_2$ 98

LISTA DE FIGURAS

- 4.31 Caracterização experimental do $\text{DyCu}_{0.8}\text{Bi}_2$ e com as curvas ajustadas (linha em vermelho) pelo modelo campo médio para a magnetização em função da temperatura para (a) $H // c$ e $H \perp c$, (b) contribuição magnética no calor específico, (c) magnetização em função do campo. 99
- 4.32 Esquema de níveis obtidos pelo ajustes de $\text{DyCu}_{0.8}\text{Bi}_2$ e respectivos estados ocupados. 100
- 4.33 Distribuição de cargas para o estado fundamental calculado do $\text{DyCu}_{0.8}\text{Bi}_2$ 100
- 4.34 Distribuição eletrônica para os estados do íon livre de Tb^{3+} no estado fundamental com $J = 4$ 101
- 4.35 Distribuição eletrônica para os estados do íon livre de Dy^{3+} no estado fundamental com $J = 15/2$ 101
- 4.36 Evolução do parâmetros de rede c e a ao longo de estruturas 112 destacadas. Os pontos foram retirados da literatura e implementados com os compostos inéditos reportados nesta tese. Sendo (a) RCuPn_2 (b) RZnPn_2 e (c) RPn . . 102
- 4.37 Evolução do parâmetros c/a ao longo de estruturas 112 destacadas. Os pontos foram retiradas da base de dados de estruturas cristalinas (BDEC) [32], e implementados os compostos inéditos reportados nesta dissertação. . . . 103
- 4.38 (a) Estrutura dos $\text{RZn}_{1-x}\text{Bi}_2$ ($\text{RE} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$), sendo as esferas brancas os sítios do Bi e as pequenas esferas negras os átomos de Zn. Nela destaca-se a cadeia no plano de Bi-Zn-Bi. (b) Evolução dos ângulos em volta do tetraedro centrado no átomo de Zn para as famílias de $\text{RZn}_{1-x}\text{Bi}_2$ (símbolos preenchidos) e de $\text{RZn}_{1-x}\text{Sb}_2$ [47]. 105
- 4.39 (a) Suscetibilidade magnética em função da temperatura de DyBi para duas orientações cristalinas de um monocristal de formato planar. (b) Magnetização de DyBi em função do campo magnético para as duas orientações referidas. 105
- 4.40 Evolução das T_N experimentais para a família de compostos (a) RCuBi_2 e (b) RBi em função dos terras raras, e uma linha representado o escalonamento de *de Gennes* normalizado pela transição do composto com gadolínio. 107

LISTA DE FIGURAS

4.41	(a) Parâmetro de frustração ao longo dos $RCuBi_2$. (b) Razão da intensidade das suscetibilidades magnéticas em cada orientação dos $RCuBi_2$ no seu valor máximo (T_N)	108
4.42	Magnetização evidenciando a transição <i>spin-flop</i> e os ajustes de CEF para (a) $CeCuBi_2$ [10] (b) $TbCu_{0.8}Bi_2$	110
5.1	Valores de T_N experimentais da família $RCuBi_2$, no qual a linha sólida é o fator de <i>de Gennes</i> normalizado pelo valor de $GdCuBi_2$	113
1.1	Fluxograma da lógica empregada para a representação dos orbitais dos elétrons nos íons $4f$	122
2.1	(a) Monocristais obtidos pela técnica de fluxo metálico através da rampa otimizada. (b) Última rampa utilizada na síntese de $CeZnBi_2$. (c) Área analisada pela técnica de EDS no monocristal de $CeZnBi_2$	124
2.2	Padrão de difração de raios-X e refinamento Rietveld do composto de $CeZnBi_2$ para a fase $P4/nmm$	124
2.3	Inverso das suscetibilidades magnéticas em função da temperatura para $Ce(Cu,Ag,Zn)Bi_2$. <i>Inset</i> : suscetibilidade de $CeCuBi_2$ ($T \downarrow 20$ K) retirado da referencia [48].	125
2.4	(a) Suscetibilidade magnética em função da temperatura de $CeZn_{0.6}Bi_2$ para duas orientações cristalinas. (b) Magnetização de $CeZn_{0.6}Bi_2$ em função do campo magnético para diferentes orientações.	125
2.5	Rota de crescimento utilizada na última tentativa da síntese de $TbZnBi_2$	125

Lista de Tabelas

2.1	Equações de Maxwell nos sistemas de medidas SI e CGS [14].	28
2.2	Tabela de conversação entre unidades medidas no sistema CGS e no SI (Adaptada de [15])	29
2.3	Energias correspondentes em Kelvins, Joules elétron-volts. Sendo k_B a constante de Boltzmann.	47
2.4	Configurações eletrônicas comuns encontradas nos Lantanídeos. Sendo a configuração do Xe: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$	49
2.5	Estado fundamental magnético para íons $4f$. Respectivos cálculos dos momentos efetivos pela equação 2.54 e os valores experimentais [18].	50
2.6	Lista de operadores espaciais e os operadores de Stevens equivalentes dado J	53
2.7	Coefficientes C_4 e D_6 dos campos cristalinos para diferentes coordenações em sistemas cartesianos	56
2.8	Definições casos comuns das funções de Legendre	56
2.9	Definição e relações dos Tesserais harmônicos	57
2.10	Casos das funções espaciais dos Tesserais harmônicos em coordenadas cartesianas	57
2.11	Coefficientes C_4 e D_6 dos campos cristalinos para diferentes coordenações em sistemas esféricos.	58
4.1	Parâmetros de refinamento $TbCuBi_2$ na estrutura $P4/n m m$	80

LISTA DE TABELAS

4.2	Parâmetros de refinamento DyCuBi ₂ na estrutura $P4/n m m$	87
4.3	Parâmetros do modelo (expresso em Kelvins) de Campo médio e Campo elétrico cristalino obtido dos ajustes finais.	97
4.4	Parâmetros extraídos em Kelvin dos melhores ajustes para RCuBi ₂ (R = Ce, Pr, Nd, Tb, Dy). Extraídos de [11] agregando os compostos da dissertação.	110
4.5	Tabela dos momentos efetivos da família RCuBi ₂	111
5.1	Parâmetros experimentais dos compostos TbCu _{0,8} Bi ₂ e DyCu _{0,8} Bi ₂	112
A.1	Fatores de Stevens tabelados usados na elaboração e funcionamento do programa para cálculo das distribuições de cargas [39].	122
C.1	Propriedades estruturais e magnéticas de binários de Tb - Cu/Bi	126
C.2	Propriedades estruturais e magnéticas de binários de Dy - Cu/Bi	126
C.3	Propriedades estruturais e magnéticas de binários de Ho - Cu/Bi	127
C.4	Propriedades estruturais e magnéticas de binários de Er - Cu/Bi	127

Sumário

1	Introdução	21
2	Fundamentos teóricos	27
2.1	Fundamentos e notação	27
2.2	Interações entre momentos magnéticos	30
2.3	Magnetismo na matéria	35
2.3.1	Diamagnetismo	35
2.3.2	Paramagnetismo	36
2.3.3	Ferromagnetismo e Antiferromagnetismo	39
2.3.4	Modelo elétron livre e Paramagnetismo de Pauli	43
2.4	Estado fundamental de um íon magnético e Regra de Hund	44
2.5	Família dos Lantanídeos - terra-raras	47
2.6	Interação magnética de longo alcance: RKKY	50
2.7	Campo elétrico Cristalino	52
2.7.1	Descrição do CEF coordenadas cartesianas	54
2.7.2	Descrição dos harmônicos esféricos	56
2.7.3	Descrição dos operadores de Stevens	58
2.8	Magnetização sob campo magnético forte	59

3	Metodologia	63
3.1	Síntese de fluxo metálico	64
3.2	Difração de raios-X e refinamento Rietveld	66
3.3	Espetroscopia de dispersão eletrônica	67
3.4	Caracterização magnética	69
3.5	Calor específico	71
3.6	Resistividade elétrica D.C.	72
3.7	Modelo de Campo médio	74
4	Resultados e Discussões	78
4.1	Caracterização do TbCuBi ₂	79
4.2	Caracterização do DyCuBi ₂	86
4.3	Síntese dos compostos HoCuBi ₂ e ErCuBi ₂	91
4.4	Ajustes com o Modelo de Campo médio	97
4.5	Discussão das propriedades estruturais obtidas	102
4.6	Discussão das propriedades magnéticas dos compostos sintetizados	106
5	Considerações finais e Perspectivas futuras	112
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	120
A	Distribuição de carga para estados de campo cristalino	121
B	Caracterização $RZnBi_2$ ($R = Ce, Tb$)	123
C	Pesquisas sobre transições magnéticas de eventuais binários	126

Capítulo 1

Introdução

A ciência, a busca pela compreensão das leis que regem a natureza, não só nos permite explorá-las de maneira a trazer benefícios para sociedade, mas como também enriquece a percepção humana sobre o universo. Avanços tecnológicos cada dia mais integram vários campos do conhecimento, dentre eles, no que tange o campo física, o conceito de magnetismo permeia as tecnologias do mundo atual. Materiais magnéticos estão presentes desde motores utilizados para geração de energia, em equipamentos de ressonância em hospitais, e até em discos de memórias de dispositivos computacionais, dentre outros vários casos. Dessa forma, pesquisas visando a descoberta e elaboração de materiais inéditos ou que apresentam propriedades interessantes, proporcionam, e servem como base para o constante desenvolvimento da ciência, que pode vir a resultar em mais avanços tecnológicos. propriedades interessantes no sentido de que agreguem na discussão de conceitos e teorias atuais, ou ainda visando potenciais aplicações tecnológicas. Este projeto de dissertação de mestrado se insere no ramo de pesquisa de base. Buscamos desenvolver novos materiais com propriedades magnéticas interessantes e estudar as suas propriedades físicas. Além das técnicas experimentais, iremos analisar o sistema, buscando uma melhor compreensão das tendências nas propriedades físicas da família de compostos $RCuBi_2$.

Escolhemos estudar os compostos de $RCuBi_2$, sendo R os terras-raras de térbio (Tb), diprócio (Dy), hólmio (Ho), e érbio (Er), dado o contexto que eles se inserem, em particular dentro das linhas de pesquisa do nosso grupo. Materiais que contém terra-raras, elementos químicos que compõem a família dos lantanídeos, costumam apresentar mag-

netismo originado por estes elementos na forma de íons, e que pode ser afetado pelas interações com os átomos vizinhos. Em sua maioria os elementos terras raras apresentam uma valência $3+$, onde os elétrons das camadas mais externas ($6s$ e $5d$) participam da ligação metálica, enquanto os elétrons $4f$, responsáveis pelo magnetismo, permanecem blindados pelas outras camadas eletrônicas preenchidas, e por isso são bem localizados. É interessante que nesses sistemas podemos encontrar diferentes propriedades físicas, descritas por interações e efeitos que permanecem em discussão na área. O estudo isolado destes efeitos auxilia no entendimento e aplicabilidade para casos não triviais em que várias interações coexistem. Das possíveis propriedades físicas de interesse destacam-se: uma forte resposta magnética, magnetismo anisotrópico, ou com forte dependência com o campo magnético aplicado, além de sistemas cujo magnetismo é frustrado pela competição entre diversas interações. Sistemas de materiais intermetálicos à base de terra-rara, quando estudados comumente apresentam efeitos como: as interações de longo alcance do tipo RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida), comportamento de férmions pesados e efeito Kondo (principalmente para $R = \text{Ce}$ e Yb), e efeitos de campo elétrico cristalino (CEF- *Crystalline Electric Field*), em que alguns casos podem cooperar e favorecer a emergência de um estado de supercondutividade não convencional [1]. Com relação a esse último fenômeno, foi o composto de CeCu_2Si_2 o primeiro material a ser descoberto da classe de férmions pesados supercondutores (“*Heavy Fermions Superconductors*” - HFS) [2]. Atualmente temos outros casos já conhecidos e estudados como as famílias de CeMIn_5 ($M = \text{Rh}, \text{Ir}$) [3, 4], e Ce_2MIn_8 ($M = \text{Rh}, \text{Ir}$) [5, 6]. Referente a esse último caso, foi identificada uma relação entre uma mudança na temperatura de ordenamento em função da direção dos momentos magnéticos da rede e dos parâmetros de CEF. Estudos sistemáticos ao longo de uma série de compostos intermetálicos, que envolvam a troca de um terra-rara por outro, são facilmente encontrados na literatura [7, 8].

Um ponto em comum nesses materiais é que todos possuem estruturas tetragonais. Especialmente, em alguns casos, sua estrutura nos permite visualizá-los como planos empilhados, cujas camadas alternam suas composições. Por vezes a comparação de uma estrutura nos permite identificar uma mudança na dimensionalidade do sistema, no sentido que as interações e vínculos passam a ser reduzidos em algumas das direções possíveis, como na situação que pode ser visualizada na Figura 1.1. Observamos que nas estruturas dos compostos de CeMIn_5 ($M = \text{Rh}, \text{Ir}$), ou abreviando: 115, temos este padrão

de planos empilhados. No caso dos 115, blocos de CeIn_3 são separados por planos de MIn_2 ao longo do eixo- c afetando a interação entre uma camada de CeIn_3 com as camadas superiores e inferiores de CeIn_3 (em relação ao eixo- c). No caso do Ce_2MIn_8 (estrutura 218), passamos a ter a presença de uma bi-camada de CeIn_3 separada pelas camadas de MIn_2 , repetidamente ao longo do eixo- c . Traçando um comparação da dimensionalidade disponível, dizemos que a estrutura cúbica de CeIn_3 corresponderia a um sistema tridimensional, enquanto para a estrutura 115 reduzimos a dimensão para um caso quase bidimensional (interações mais intensas no plano e mais fracas entre planos). Por sua vez, a estrutura 218 apresenta uma situação intermediária, de modo que passamos a ter um aumento das interações fora do plano, devido a presença de uma camada de CeIn_3 empilhada em cima da outra, antes dos planos intermetálicos.

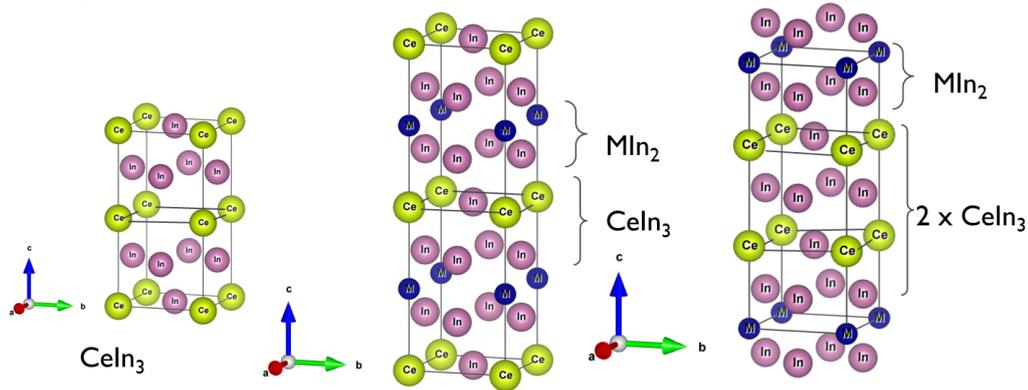


Figura 1.1: Relações de dimensionalidade para as estruturas 115 e 218

A estrutura para compostos do tipo RMPn_2 (R = terra-rara, M = metal de transição, e Pn = Sb, Bi) também é tetragonal e possui um paralelo entre planos empilhados de RBi (a estrutura também é observada para outros lantanídeos), como pode ser visto na Figura 1.2 . Todavia os planos intermetálicos possuem uma distribuição mais complexa. Neste sistema temos dois planos de RBi separados por um plano de bismuto, esse bloco de três planos é revestido por planos de metal de transição. E esta família ainda não foi completamente estudada para Pn = Bi, se comparada com a família de RMSb_2 .

Um estudo recente do nosso grupo explorou a síntese e caracterização dos compostos com RTBi_2 (R = Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, T = Cu, Au) [9]. Neste trabalho, um modelo de campo médio permitiu descrever bem as propriedades macroscópicas a partir de efeitos de campo cristalino e competição entre as interações magnéticas. Ao mesmo tempo que foi observado experimentalmente uma discrepância das T_N em relação ao escalonamento

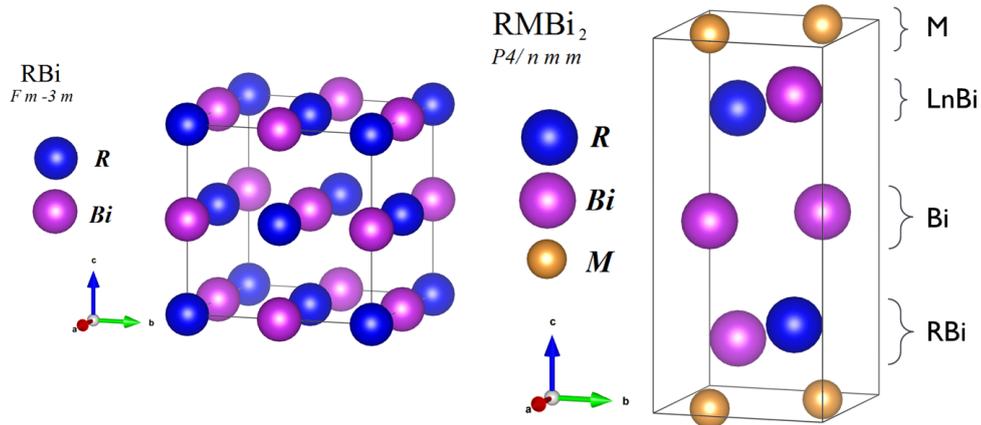


Figura 1.2: Célula cristalina da família RBi e $RMBi_2$, que pode ser visualizada como grupos de RBi separados por planos de M e Bi

de *de Gennes* para $R = Ce, Pr$, conforme apresentado na Figura 1.5. Além disso, uma transição *spin-flop* foi observado para o composto $CeCuBi_2$, a qual pode ser explicada levando-se em conta a estrutura magnética determinada para este composto e a evolução das propriedades da magnéticas ao longo da série de compostos obtidos da família [10, 11].

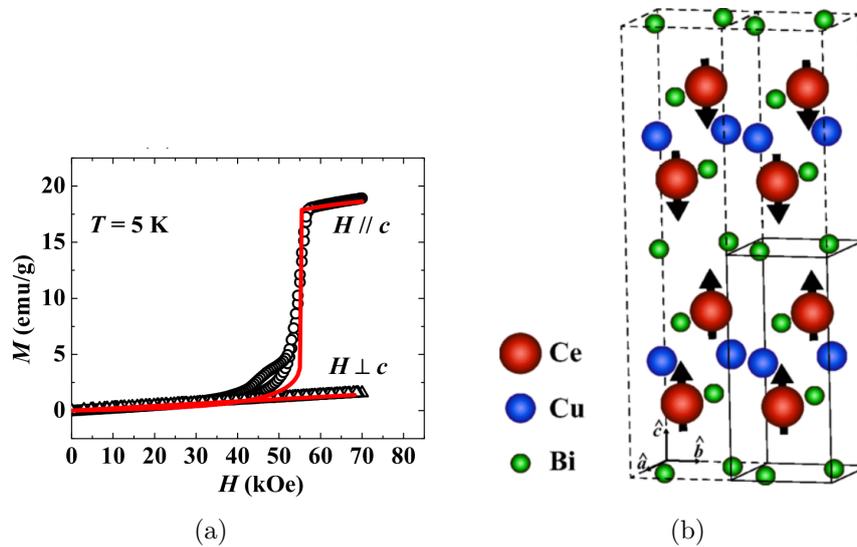


Figura 1.3: Resultados obtidos para o composto de $CeCuBi_2$ (a) Magnetização em função do campo magnético aplicado; (b) Estrutura magnética proposta para. [12]

Na família dos $RMPn_2$, abreviando por 112, efeitos de dimensionalidade foram observados novamente, uma vez que a razão dos parâmetros c/a da estrutura tetragonal, pode ser usada para acompanhar as mudanças de um ordenamento antiferromagnético (AFM) para ferromagnético (FM) ao longo dos compostos dessa série, conforme mostra a Figura 1.4. Variando-se o parâmetro c/a e consequentemente os efeitos de CEF de um

composto, e notamos duas regiões com diferentes estados fundamentais de CEF para o Ce^{3+} : um de simetria mais planar e outro de simetria mais axial. A saber, casos com menores c/a favorecem um estado mais planar e ordenamento AFM, enquanto c/a maiores levam a um estado fundamental mais axial e ocorre um ordenamento FM.

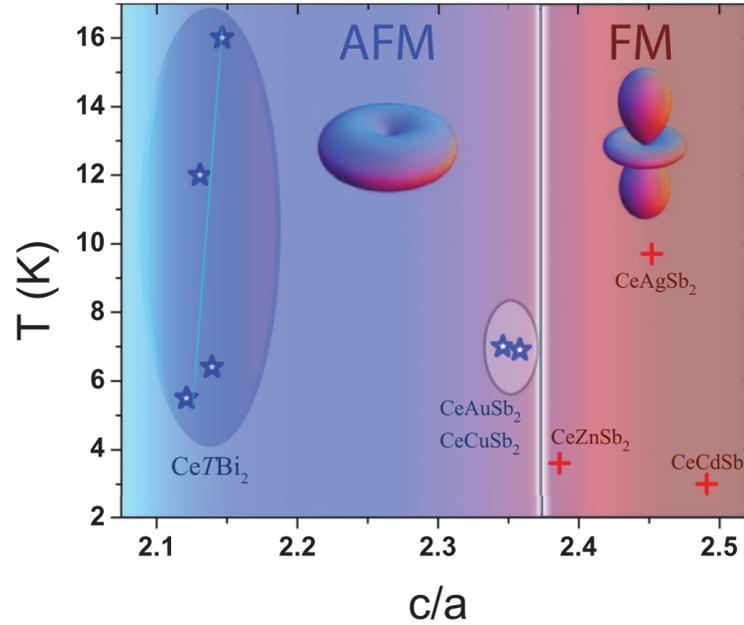


Figura 1.4: Temperatura do ordenamento em função da razão dos parâmetros de estrutura tetragonal c/a na família $CeMX_2$. [13]

Dado todo este contexto, temos como objetivo mapear o comportamento do restante da família $RCuBi_2$ buscando entender a generalidade dos fenômenos observados e ampliar o entendimento microscópico da competição entre os efeitos de CEF e as interações magnéticas anisotrópicas nesta série. Usaremos os trabalhos prévios citados como base do método de pesquisa. O método de fabricação das amostras utilizado será a síntese por fluxo metálico. Almejamos obter amostras monocristalinas dos compostos de $RCuBi_2$ com $R = Tb, Dy, Ho, e Er$. Nesta pesquisa iremos caracterizar sua estrutura por medidas de difração de raios-X e espectroscopia de dispersão, suas propriedades magnéticas como magnetização em função da temperatura e campo magnético aplicado, e propriedades de transporte, especificamente calor específico e resistividade elétrica. Do conjunto de dados experimentais, aplicaremos o modelo de campo médio considerando interações magnéticas anisotrópicas e CEF tetragonal empregado nos artigos citados [9, 5, 12, 11], buscando obter parâmetros físicos relevantes que correspondem a constantes do modelo. Ao caracterizar a propriedades da família para as terras raras pesadas, vamos averiguar a generalidade os efeitos relacionados com c/a , as anisotropias do CEF tetragonal e dos

parâmetros de troca.

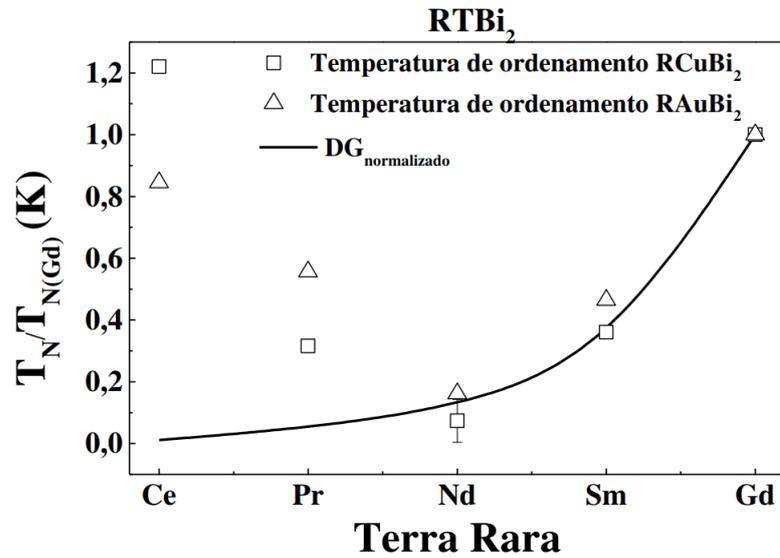


Figura 1.5: Valores de T_N normalizados pela transição do GdAuBi_2 (GdCuBi_2). A linha sólida é o fator de *de Gennes* para o estado fundamental do múltiplo J das terras raras também normalizado pelo seu valor de GdAuBi_2 e de GdCuBi_2 . [10]

Por fim, entre as perguntas que esperamos responder com este projeto estão: os valores de temperaturas em que encontramos eventuais transições AFM ou FM; se é possível associar a evolução das propriedades observadas com a razão dos parâmetros de estrutura (c/a); até que ponto podemos favorecer o magnetismo na estrutura em função dos parâmetros disponíveis. Além disso, ao estudar materiais inéditos, sempre temos a possibilidade de se deparar com propriedades exóticas ou comportamentos inesperados.

Capítulo 2

Fundamentos teóricos

Nesta seção buscarei introduzir os principais conceitos que se mostraram necessários para entendimento dos fenômenos observados.

2.1 Fundamentos e notação

Materiais magnéticos são conhecidos desde os primórdios da civilização, como as propriedades da magnetita e a utilização da bússola. Contudo, foi com a elaboração do que hoje conhecemos por teoria do eletromagnetismo clássico, a partir de 1800, que as propriedades de materiais magnéticos, regras de suas interações e o próprio conceito de campo magnético foram difundidas. Posteriormente, com o surgimento da mecânica quântica, conseguimos interpretar e dar explicações mais sólidas a cerca da origem dos fenômenos macroscópicos como a magnetização permanente de alguns metais.

O campo magnético é para nós um conceito fundamental: ele é um campo de força no espaço que interage com partículas em movimento que possuem carga, ou com um corpo magnetizado. Observamos a força de Lorentz agindo sob uma partícula de carga positiva, que quando sob a presença de um campo magnético tem o que seria uma trajetória retilínea alterada para uma trajetória com o formato de uma circunferência. Enquanto um corpo magnetizado, possuindo um polo norte e sul magnético, ou seja, um momento de dipolo, que gera um campo magnético e busca se alinhar com o campo magnético em que está inserido. A interação entre dipolos magnéticos é a força que descreve a atração dos ímãs, por exemplo. As equações que regem o eletromagnetismo são as equações de

Maxwell representadas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Equações de Maxwell nos sistemas de medidas SI e CGS [14].

S.I.	CGS
$\nabla \cdot \mathbf{D} = 4\pi \rho$	$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho$
$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$	$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$
$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}$	$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}$
$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \frac{4\pi \mathbf{J}}{c}$	$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{J}$

Em um objeto ou meio material, o campo magnético induzido (\mathbf{B}) pode ser descrito Equações 2.1 e 2.2 nos sistemas SI e CGS, respectivamente. Onde consideramos a contribuição da intensidade do campo magnético (\mathbf{H}) e um campo magnético gerado pela magnetização intrínseca do objeto ($\mu_0 \mathbf{M}$). Podemos entender a magnetização como o momento magnético total de um objeto, definindo-os como nas Equações 2.3 e 2.4.

$$B = (H + M)\mu_o \quad (SI) \quad (2.1)$$

$$B = H + 4\pi M \quad (CGS) \quad (2.2)$$

$$dm = IdS \quad (2.3)$$

$$M = nm \quad (2.4)$$

Onde partimos do conceito de um anel infinitesimal de área dS passando uma corrente I , gerando um momento magnético infinitesimal. Eventualmente quando lidando com elétrons, iremos simplesmente assumir um momento magnético inerente à partícula.

Quanto ao sistema de unidades utilizada neste trabalho, seguiremos a convenção CGS ou quantidades Gaussianas. Este sistema de unidades tem sido o mais utilizado há décadas na área do magnetismo. Equipamentos de medições, descobertas e artigos seguem esse padrão que aqui reproduzimos. A conversão de unidades de algumas grandezas físicas convenientes entre os dois sistemas estão organizadas na Tabela 2.2.

A medida da resposta de um meio ou objeto com o campo magnético pode ser feito

Tabela 2.2: Tabela de conversação entre unidades medidas no sistema CGS e no SI (Adaptada de [15])

Multiplique o número Quantidade Gaussiana	Unidade	por	Para obter Quantidade SI	Unidade
Densidade de fluxo B	G	10^{-4}	Densidade de fluxo B	T (def Wb/m ⁻²)
Intensidade de Campo magnético H	Oe	$10^3/4\pi$	Intensidade de Campo magnético H	A/m
Suscetibilidade volumétrica	emu/cm ³ (adimensional)	4π	Suscetibilidade volumétrica racionalizada	adimensional
Suscetibilidade molar χ_{mol}	emu/mol(def cm ³ /mol)	$4\pi \cdot 10^{-6}$	Suscetibilidade molar racionalizada	m ³ /mol
Magnetização M	G ou Oe	10^3	Magnetização	A/m
		$4\pi \cdot 10^{-4}$	<i>Magnetic polarization</i>	T
Momento dipolo magnético m	erg/G	10^{-3}		J/T(Am ²)

de maneira prática pelo conceito de suscetibilidade magnética. A forma da suscetibilidade magnética pode ser visualizada na Equação 2.5, onde M é o momento magnético por volume (magnetização) e χ a suscetibilidade (adimensional). Para campos magnéticos baixos podemos aproximar a forma diferencial pela razão de M/H . Dessa forma podemos reescrever a equação que relaciona o campo magnético e o fluxo magnético conforme indicado na Equação 2.6.

$$\chi = \frac{\delta M}{\delta H} = M/H \quad (2.5)$$

$$B = (1 + \chi)H = \mu_r H \quad (2.6)$$

Contudo, a suscetibilidade magnética será representada em termos do volume molar, ou seja, suscetibilidade magnética molar, tal qual demonstrado na Equação 2.7. Onde V_{mol} é o volume ocupado por 1 mol ($6.022 \cdot 10^{23}$ unidades), “ m ” a massa do material (ou amostra), e M_{mol} a massa molar do mesmo, como mostrado na Equação 2.7.

$$\chi_m = \chi V_{mol} = \chi \frac{m}{M_{mol}} \quad (2.7)$$

Existem diversos comportamentos macroscópicos que um determinado material pode apresentar sob a influência de um campo magnético. Podendo ser atraídos, repelidos de maneiras mais ou menos intensa, e caracterizados pela suscetibilidade magnética. Essas propriedades tem relação direta com o ambiente e estrutura em que os elétrons do material se encontram. Assumindo um momento de dipolo magnético intrínseco do elétron, o spin, podemos tirar várias conclusões e compreender a física dos nossos compostos sem entrar no mérito da origem ou de onde surge essa propriedade física. Por exemplo, é devido aos

elétrons de camadas semi-preenchidas que íons possam ter um momento magnético não nulo.

Como abordagem inicial, podemos considerar a interação de um átomo isolado com um campo magnético externo. Nesse caso, considerando um campo magnético orientado no eixo “ z ”, teríamos uma energia igual a Equação 2.8. Sendo o fator giromagnético $g_s = 2$ e $m_s = \pm 1/2$. Além disso, considerando o momento angular de um elétron de índice “ i ”, teríamos a relação da Equação 2.9 para o momento angular total e o momento desse elétron. A hamiltoniana desse sistema simples sob um potencial V_i seria representada como na Equação 2.10, contudo se adicionamos a presença de um campo magnético no sistema, dado por $\vec{B} = \nabla \times \vec{A}$, e realizar uma substituição do momento da hamiltoniana [16], obtemos a hamiltoniana da Equação 2.11. Agora, a energia deste sistema, e consequentemente, suas propriedades macroscópicas passam a depender dos parâmetros na hamiltoniana: energia cinética das partículas, e o momento magnético do elétron e do campo magnético que está exposto.

$$E = g\mu_B B m_s \quad (2.8)$$

$$\hbar\vec{L} = \sum_i \vec{r}_i \times \vec{p}_i \quad (2.9)$$

$$H_o = \sum_{i=1}^Z \left(\frac{p_i^2}{2m} + V_i \right) \quad (2.10)$$

$$H = H_o + \mu_B(\vec{L} + g\vec{S}) \cdot \vec{B} + \frac{e^2}{8m_e} \sum_i (\vec{B} \cdot \vec{r}_i)^2 \quad (2.11)$$

2.2 Interações entre momentos magnéticos

Seguindo uma ordem pouco habitual, antes de apresentar possíveis comportamentos macroscópicos, vamos desenvolver como se dão as interações entre duas partículas com spin. De maneira que partindo de uma visão “micro”, interpretemos com mais profundidade o “macro”.

Considerando apenas interações entre dipolos, a energia associada a um objeto magnético, isto é com um momento de dipolo magnético associado e outro, seria dado pela Equação 2.12. Esta energia que tende a alinhar dois momentos na mesma direção e que varia conforme a distância entre eles, é contudo muito pequena se comparada com o esperado para um ordenamento de um material microscópico. Conforme será comentado mais adiante, o campo molecular se gerado apenas por este mecanismo de interação não seria o suficiente para manter quase nenhum material ordenado a temperatura ambiente.

$$E = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} [\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2 - \frac{3}{r^2} (\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r})] \quad (2.12)$$

Levando em conta desta vez o tratamento da mecânica quântica, definiremos um objeto chamado operador de troca. As chamadas interações de troca são considerações que compreendem a relação entre interações eletrostáticas com o princípio de exclusão de Pauli ou, com mais rigor, a estatística de férmions para partículas idênticas. De forma que a energia e os estados do sistema passam a depender da orientação relativa dos spins das partículas.

Vamos analisar a origem deste conceito para um sistema de dois elétrons, e eventualmente fazer aproximações para trabalhar com um sistema com várias partículas. Sejam então dois elétrons orbitando um mesmo núcleo, cujas posições são “ r_1 ” e “ r_2 ”, e tem seus spins dados por “ s_1 ” e “ s_2 ” ($s_1, s_2 = \pm 1/2$). A princípio consideramos a interação de cada elétron com o núcleo, que são dois fatores que não interagem entre si, e portanto $H_0 = H_{0'1} + H_{0'2}$. São essas soluções bem definidas. Contudo vamos considerar além disso, a repulsão Coulombiana entre os dois elétrons ($V_{1'2}$). A hamiltoniana é expressa como na Equação 2.14.

$$V_{1'2}(r\vec{1}, r\vec{2}) = \frac{e^2}{r_{1'2}} \quad (2.13)$$

$$H = H_0 + V_{1'2}(r\vec{1}, r\vec{2}) \quad (2.14)$$

Tomando $V_{1'2}$ como uma perturbação, podemos calcular os estados perturbados e quais são suas energias. O resultado disso é que a energia total passa a ser dada por $E = E_0 + E_{1,2}$. Resolvendo a equação matricial deste sistema de dois estados, temos que os

autovalores são dados por:

$$E_{\pm} = E_0 + K_{1'2} \pm J_{1'2} \quad (2.15)$$

sendo $K_{1'2}$ a energia eletrostática dos elétrons não perturbados, e J é a chamada integral de troca.

$$K_{1'2} \equiv \langle 1|V_{1'2}|1 \rangle = \langle 2|V_{1'2}|2 \rangle \quad (2.16)$$

$$J_{1'2} \equiv \langle 1|V_{1'2}|2 \rangle = \langle 2|V_{1'2}|1 \rangle = \int \phi_n^*(\vec{r}_1)\phi_m^*(\vec{r}_2)V_{1'2}\phi_m(\vec{r}_1)\phi_n(\vec{r}_2)d^3r \quad (2.17)$$

Os autovetores são:

$$\phi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 \pm \phi_2) \quad (2.18)$$

Empiricamente é observado que elétrons seguem a estatística de Fermi-Dirac, e suas funções de onda totais devem ser anti-simétricas. Logo, se a função de onda total do sistema é a dada na Equação 2.18, podemos obter uma função total anti-simétrica quando a função espacial, ϕ , é simétrica e a de spin, χ , anti-simétrica, ou no caso invertido.

$$\phi_{A,S}(r_1, r_2)\chi_{S,A}(\sigma_1, \sigma_2) \quad (2.19)$$

Essas combinações de funções totais correspondem os estados de spins paralelos: tripleto com $S = 1$, e spins anti-paralelos: singleto com $S = 0$. Dependendo do valor da integral de troca, ou seja, qual a forma do produto de estados ϕ e o ordenamento dos spins, temos um estado mais favorável que outro. Contudo, não deixa de ser um valor numérico, e se $J_{1'2}$ é positivo, o estado de menor energia é o tripleto. Enquanto se $J_{1'2}$ é negativo o estado fundamental é o singleto (um par $\uparrow\downarrow$).

A equação da energia pode ser simplificada para ser escrita em uma forma que a dependência do acoplamento entre os momentos de spin das partículas, \vec{s}_1 e \vec{s}_2 seja explícita. Este é o caso da Equação 2.20, em que temos $J_{1'2}$ multiplicado pelo valor esperado (média quântica do operador) do acoplamento de \vec{s}_1 com \vec{s}_2 , que assume os

valores de $1/4$ quando $S = 0$ e $-3/4$ quando $S = 1$.

$$E_{\pm} = E_0 + K_{1/2} - \frac{1}{2} J_{1/2} - 2J_{1/2} \langle \vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2 \rangle \quad (2.20)$$

É interessante notar que o simples fato de considerar o potencial coulombiano, levando em conta como se da a distribuição para férmions, fez surgir um novo termo na energia total do sistema. De maneira que assumindo uma energia passamos a favorecer uma orientação relativa dos spins do sistema. Essa situação, se estendida para um sistema com vários elétrons, nos sugere que pode haver estados que favoreçam um ordenamento relativo dos spins do sistema, seja todos no mesmo sentido ou em pares anti-paralelos (dependendo do valor da integral de troca).

Uma maneira mais geral do problema é a da hamiltoniana de Heisenberg, Equação 2.21. Nela supomos uma distribuição de partículas, por exemplo um sólido, e computamos as interações entre cada partícula com spin e com J sendo um parâmetro efetivo de troca.

$$H = -2J \sum_{i < j} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (2.21)$$

$$H = -2J \sum_{i < j} S_i^z \cdot S_j^z \quad (2.22)$$

$$H = -2J \sum_{i < j} \sigma_i^z \cdot \sigma_j^z \quad (2.23)$$

A princípio poderíamos ter diferentes termos de troca para cada partícula do objeto, considerando um termo da forma $J_{i,j}$. A situação neste caso complica bastante, e logo vemos que algumas aproximações se mostram necessárias para lidar com problemas de objetos macroscópicos. Argumentos sobre as simetrias das distribuições como periodicidades do material, e quais as suas propriedades químicas e orbitais típicos dos elétrons causadores do magnetismo, nos sugerem simplificações na hamiltoniana de interações de troca. Exemplos são os casos da hamiltoniana de Ising, Equação 2.22, e a hamiltoniana para momentos magnéticos J , pela Equação 2.23. Onde o número quântico J é conveniente para o magnetismo das terras-raras, e reescrevemos \vec{S} na direção de \vec{J} usando a relação de que $\vec{\sigma} = (g - 1)\vec{J}$, sendo g o fator de Landé (que abordaremos com mais detalhes nas próximas seções).

A situação em que ocorre a interação de troca entre dois átomos vizinhos é denominada como interação de troca direta (“*direct exchange*”). Ela se dá em quando temos uma sobreposição direta dos orbitais de dois elétrons vizinhos, e seu termo coulombiano de troca ocorre de maneira direta do mecanismo apresentado. Todavia, para determinados elementos e estruturas, a distância entre íons magnéticos é muito grande para orbitais se sobreponem diretamente e haver um termo de troca significativo. Dessa forma, outros mecanismos passam a ser necessários, para poder explicar e entender ordenamentos destes sistemas. De maneira que a interação de troca entre os elétrons considerados pode vir a ser indireta.

A hamiltoniana de Heisenberg descrita na Equação 2.21 tem um relação direta com o campo molecular ou campo de Weiss, que é usado para descrever corpos com magnetização espontânea. Logo, quando consideramos um campo médio, estamos assumindo uma interação de troca no nível macroscópico. Essa relação pode ser alcançada pela aproximação de um campo médio. Como ponto de partida, é importante que as variações do campo magnético que atua nos momentos atômicos não sejam grande a ponto de perturbar o sítio, e que as variações de um sítio a outro forem pequenas.

Se valendo do conceito de campo médio, dada a interação de um momento J com seus z vizinhos próximos, além de uma magnetização espontânea M , temos na Equação 2.24 a relação deste campo molecular.

$$B_m = \lambda_m M = \lambda_m n \langle \mu \rangle = -\lambda_m n g \mu_B \langle J \rangle_T \quad (2.24)$$

Na Equação 2.25 aproximamos a hamiltoniana de Heisenberg na direção do momento angular J , considerando que a soma é não nula nos z vizinhos. As duas equações devem resultar no mesmo efeito, logo, igualando os termo da interação de troca e do momento sob ação do campo molecular (e usando $\mu = -g\mu_B J$), associamos uma relação entre os parâmetros de campo molecular a interação de troca, que pode ser visto na Equação 2.26.

$$H = -2J(g - 1)^2 \left(\sum_j^z J_j \right) \cdot J_i \approx 2J(G - 1)^2 z \langle J \rangle_T \cdot J_i \quad (2.25)$$

$$J = \left(\frac{ng^2\mu_B^2}{2z(g-1)^2} \right) \quad (2.26)$$

2.3 Magnetismo na matéria

2.3.1 Diamagnetismo

O diamagnetismo está presente em todos os materiais, contudo muita das vezes é um efeito pequeno e que pode ser ignorado, ou ainda considerado como uma pequena correção de um efeito mais intenso. Este fenômeno é caracterizado por uma suscetibilidade magnética negativa e constante com a temperatura, Figura 2.1. Analogamente à Lei de Lenz, que nos diz que dado um circuito elétrico, um campo externo induz uma corrente contrária a original dele, nos átomos, a corrente induzida pelo campo externo diminui o momento magnético efetivo do material.

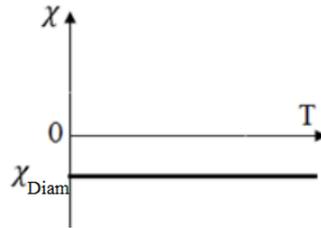


Figura 2.1: Dependência da suscetibilidade considerando apenas o diamagnetismo

A chamada suscetibilidade magnética de Larmor, dada na Equação 2.27, é obtida por meio de considerações semi-clássicas a cerca do movimento de precessão de um elétron no átomo sob a ação de um campo magnético externo. Contudo, chegamos na mesma expressão seguindo um tratamento quântico. Partindo da hamiltoniana de um elétron na presença de campo magnético externo, Equação 2.11, e considerando um \vec{B} paralelo à direção z , isolamos o último termo da equação e calculando a variação do momento, a suscetibilidade diferencial (dM/dH , aproximada para campos baixos), seguimos o raciocínio da Equação 2.29 que nos leva à 2.27.

$$\chi = -\frac{N e^2 \mu_0}{V 6m_e} \sum_{i=1}^Z \langle r_i^2 \rangle \quad (2.27)$$

$$\sum_{i=1}^Z \langle r_i^2 \rangle = Z_{eff} r^2 \quad (2.28)$$

$$\chi = \frac{M}{H} = \mu_0 \frac{M}{B} = -\frac{1}{VB} \frac{\partial F}{\partial B} = -\frac{N}{VB} \frac{\partial}{\partial B} \frac{e^2 B^2}{12m_e} \sum_i \langle 0|r_i^2|0 \rangle \quad (2.29)$$

Neste ultimo raciocínio assumimos perturbação de 1ª ordem. Ao considerar efeitos de 2ª ordem, soma-se ao diamagnetismo uma contribuição constante positiva. Adiciona-se assim a possibilidade de constantes diamagnéticas com módulos menores. O chamado paramagnetismo de Van Vleck.

2.3.2 Paramagnetismo

O paramagnetismo corresponde a uma suscetibilidade positiva em relação ao campo magnético aplicado e varia inversamente com a temperatura, Figura 2.2. Considerando momentos magnéticos localizados. Conceitualmente, consideramos um sistema com momentos magnéticos localizados, com uma distribuição de momentos orientados ao acaso devido as interações térmicas. Assim, quando na presença de um campo magnético tendem a alinhar seu momento de dipolo a minimizar a energia, porém as flutuações térmicas dificultam o alinhamento de todo o material.

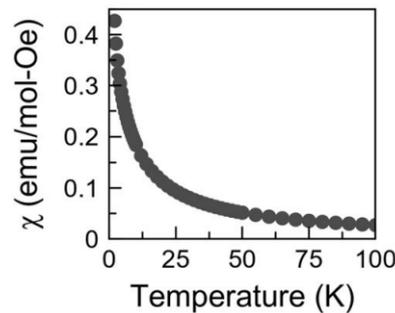


Figura 2.2: Exemplo da curva de suscetibilidade magnética em função da temperatura para um campo magnético baixo.[17]

De maneira mais detalhada, compreendemos essa situação como a resposta de uma distribuição aleatória de momentos magnéticos dos átomos, originadas pela presença de elétrons em camadas eletrônicas semi-preenchidas. Consideramos aqui que os momentos dos átomos possuem interações fracas entre seus vizinhos, assim podemos assumir nesse regime que cada momento magnético é independente.

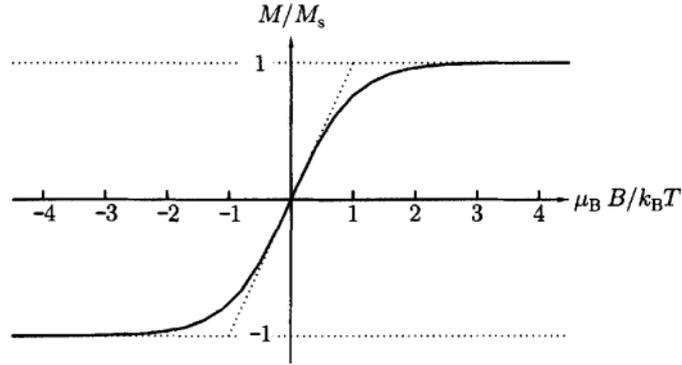


Figura 2.3: Magnetização de um paramagneto com spin 1/2 seguindo uma função $\tanh(y)$, onde no regime de baixos campos e altas temperaturas aproximamos pela linha tracejada, isto é $\tanh(y) \approx y$ [18].

Consideremos átomos com momentos magnéticos J cujo valor na componente \vec{z} (direção do campo magnético) é “ m_J ”. Calculemos inicialmente a magnetização média para o caso com $J = 1/2$, e conseqüentemente, $m_J = \pm 1/2$. Neste caso os momentos podem apontar na direção paralela ou anti-paralela ao campo magnético, cuja energia média é dada pela equação de partição (2.31) da forma:

$$\langle M \rangle = \langle g\mu_B m_J \rangle = \frac{-\mu_B e^{\mu_B B/k_B T} + \mu_B e^{-\mu_B B/k_B T}}{e^{\mu_B B/k_B T} + e^{-\mu_B B/k_B T}} = \mu_B \tanh \frac{\mu_B B}{k_B T} \quad (2.30)$$

$$Z = e^{\mu_B B/k_B T} + e^{-\mu_B B/k_B T} = 2 \cosh \frac{\mu_B B}{k_B T} \quad (2.31)$$

$$F \equiv nk_B T \ln \left(2 \cosh \left(\frac{\mu_B B}{k_B T} \right) \right) \quad (2.32)$$

$$M = - \left(\frac{\partial F}{\partial B} \right)_T = M_s \tanh \left(\frac{\mu_B B}{k_B T} \right) \quad (2.33)$$

Considerando ainda baixos campos magnéticos vale que $\tanh(\mu_B B / k_B T) \approx \mu_B B / k_B T$ e logo:

$$\chi = \frac{n\mu_0\mu_B^2}{k_B T} \quad (2.34)$$

Partindo da função da energia de Helmholtz das interações magnéticas, podemos expandir e derivar outras quantidades termodinâmicas. Exemplos dos comportamentos para este caso são calculados e mostrados na Figura 2.4. O calor específico $C = (\partial E/\partial T)_B$ apresenta um ponto de máximo perto de $k_B T \approx \mu_B B$, e é conhecido como anomalia de Schottky. Interpretamos essa anomalia como a região em que é possível através de excitações térmicas fazer o sistema de um estado para outro. No limite de temperaturas baixas, o sistema está ordenado e é difícil mudar seu estado e energia. Enquanto no limite de temperaturas altas é difícil mudar a energia do sistema pois nesta região os estados ocupados são igualmente distribuídos. A entropia $S = (\partial F/\partial T)_B$ reflete a desordem nas orientações dos spins, e aumenta conforme a temperatura.

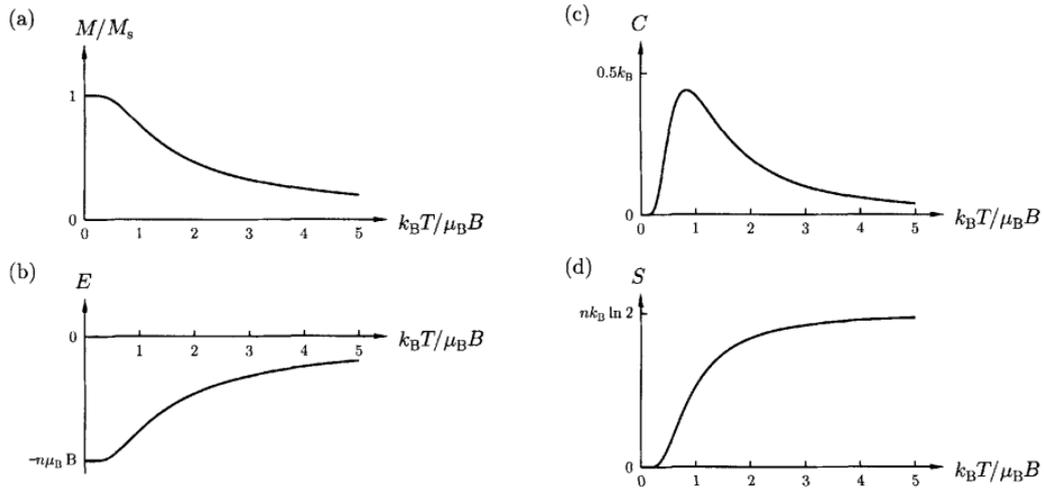


Figura 2.4: Grandezas termodinâmicas de um sal paramagnético, sendo: (a) Magnetização normalizada pelo valor de saturação (b) Energia E em função da razão da energia térmica e magnética (c) Calor específico (d) entropia. [18]

No caso mais geral, em que J pode ser qualquer número inteiro ou meio-inteiro, devemos computar todos os estados de energia entre J e $-J$. A expressão final exata da magnetização é dada em termos da função de Brillouin, Equação 2.35.

$$B_J(y) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}y\right) - \frac{1}{2J} \coth\frac{y}{2J} \quad (2.35)$$

A solução deste sistema, tomando campos baixos e conseqüentemente a função de Brillouin até a ordem apresentada na Equação 2.37, retoma a lei experimental de Curie. Temos como resultado que a suscetibilidade varia com o inverso da temperatura. E as constantes multiplicativas inferidas podem ser escritas das maneiras apresentadas abaixo.

$$M = M_S B_J = n g \mu_B J B_J \quad (2.36)$$

$$B_J(y) = \frac{(J+1)y}{3J} + O(y^3) \quad (2.37)$$

$$\chi = \frac{M}{H} \approx \frac{\mu_0 M}{B} = \frac{n \mu_0 \mu_{eff}^2}{3 k_B T} \quad (2.38)$$

$$\mu_{eff} = g J \mu_B \sqrt{J(J+1)} \quad (2.39)$$

2.3.3 Ferromagnetismo e Antiferromagnetismo

Um material ferromagnético tem como propriedade característica possuir uma magnetização associada mesmo sem a presença de um campo externo aplicado nele. Devido suas interações microscópicas, sua estrutura se organiza de maneira que temos um momento de dipolo magnético efetivo no material. Indo um nível mais fundo, dizemos que os spins da estrutura, associados a cada átomo ou molécula, estão orientados no mesmo sentido gerando um momento magnético macroscópico. Os materiais que são ferromagnetos mais conhecidos estão ordenados a temperatura ambiente, mas mesmo assim, se fornecido muito calor ao material ele pode sair do estado ordenado e passar a ser um paramagneto, por exemplo. A temperatura crítica do ferro é 770 °C, enquanto que a de um ímã de Nd₂Fe₁₄B é de 80 °C, apesar de ter um momento intenso. A resposta esperada de um ferromagneto com transição na temperatura T_C está ilustrada na Figura 2.5.

O comportamento antiferromagnético é associado também ao ordenamento dos spins da estrutura do material. Porém, ao invés de cada spin se alinhar no mesmo sentido de seu vizinho, aqui eles tendem a se orientar antiparalelamente. Dessa forma para cada par de spins, suas direções se anulam, resultando em um momento de dipolo magnético total zero daquela região. Justamente conforme o material passa a transitar para esse estado de ordenamento sua magnetização passa a diminuir cada vez mais a medida que os spins se alinham em sentidos opostos, Figura 2.6.

Existem diversos outros comportamentos que os spins da estrutura podem assu-

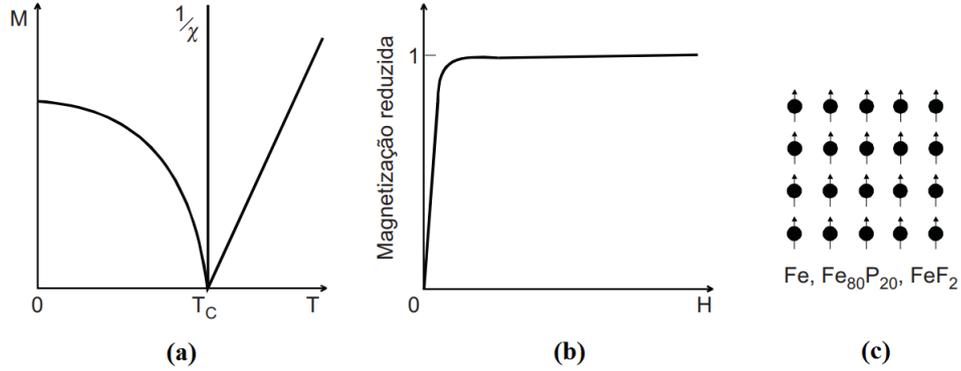


Figura 2.5: (a) Variação em relação à temperatura da magnetização M de um material FM junto do inverso da suscetibilidade ($1/\chi$), em (b) ilustramos a dependência da magnetização com o campo magnético aplicado; e em (c) uma representação esquemática do ferromagnetismo com exemplos de materiais FM [19].

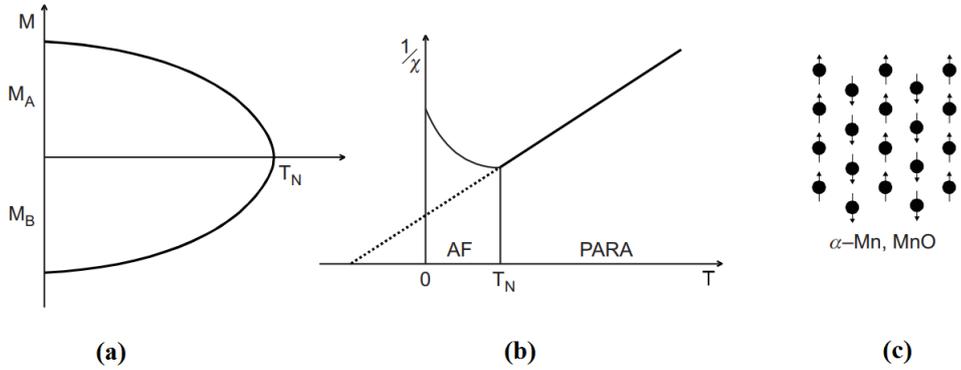


Figura 2.6: (a) Representação esquemática da variação em relação à temperatura da magnetização das duas sub-redes em um material AFM, e também (b) do inverso da suscetibilidade ($1/\chi$) ao longo de T ; (c) representação esquemática do antiferromagnetismo, com exemplos de materiais AFM [19].

mir, como organizações helicoidais, ferrimagneticamente, vidros de spin, dentre outros. O principal mecanismo que dita como o acoplamento magnético acontece são as interações de troca e como elas são mediadas.

Assumindo as interações de troca entre os spins da estrutura/rede e com o campo magnético, obtemos a seguinte expressão para a energia:

$$H = - \sum_{i,j} J_{ij} S_i \cdot S_j + g\mu_B \sum_j S_j \cdot B \quad (2.40)$$

Podemos aproximar essa situação tomando as interações de troca como um campo magnético molecular médio que afeta cada spin. Reescrevemos a hamiltoniana e definiremos este campo molecular como:

$$B_{mf} = -\frac{2}{g\mu_B} J_{ij} S_j = -\lambda M H = g\mu_B \sum_i S_i \cdot (B + B_{mf}) \quad (2.41)$$

Este modelo é conhecido como o modelo de ferromagnetismo de Weiss. A solução deste pode ser alcançada resolvendo graficamente a equação da magnetização:

$$\frac{M}{M_s} = B_J(g_J\mu_B J(B + \lambda M))/k_B T \quad (2.42)$$

O que nos permite calcular a temperatura T_C necessária para o material entrar neste estado ferromagnético ordenado, que é:

$$T_C = \frac{g\mu_B(J+1)\lambda M_S}{3k_B} = \frac{n\lambda\mu_{eff}^2}{3k_B} \quad (2.43)$$

Podemos realizar algumas aproximações para tornar a equação anterior da magnetização intensiva mais conveniente. Especificamente, considerando baixos campos e removendo alguns termos devido a isto, obtemos que a suscetibilidade magnética de um material FM deve seguir o comportamento descrito pela Equação 2.43 para $T > T_C$. Este comportamento é conhecido como a lei de Curie Weiss.

$$\chi = \lim_{B \rightarrow 0} \frac{\mu_0 M}{B} \propto \frac{1}{T - T_C} \quad (2.44)$$

Quanto ao antiferromagnetismo, podemos fazer uma abordagem semelhante, porém dessa vez supondo uma sobreposição entre duas redes de spins uma com direção contrária a da outra, conforme ilustrada na Figura 2.7.

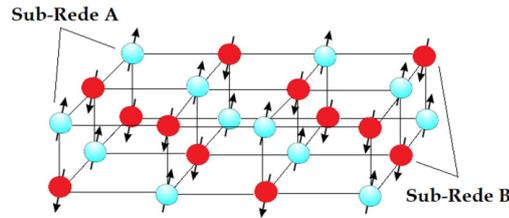


Figura 2.7: Ilustração de uma estrutura ordenada antiferromagneticamente dada duas sub-redes A e B com seus spins dispostos antiparalelamente.[20]

Apesar da mudança, temos expressões análogas as que vimos no ferromagnetismo,

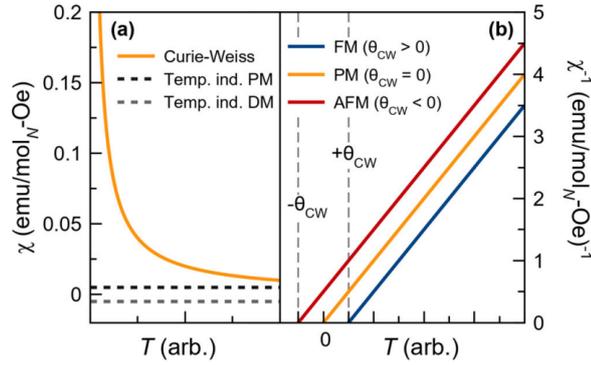


Figura 2.8: (a) Suscetibilidade Curie-Weiss devido paramagnetismo dos momentos magnéticos evidenciando sua proporcionalidade à T^{-1} e que é ordens de grandeza maior que a suscetibilidade de Pauli ou que o paramagnetismo de Van Vleck. (b) O inverso da suscetibilidade de Curie-Weiss e os comportamentos esperados da curva extrapolando além de uma eventual transição FM ou AFM. [17]

logo o desenvolvimento e resultado será praticamente o mesmo. Dessa vez o produto final é uma expressão semelhante a transição FM porém com um sinal trocado para a temperatura de Curie-Weiss. Denotando como a temperatura de Néel T_N o ponto que o sistema passa se ordenar antiferromagneticamente:

$$T_N = \frac{g\mu_B(J+1)\lambda M_S}{3k_B} = \frac{n\lambda\mu_{eff}^2}{3k_B} \quad (2.45)$$

Finalmente, obtemos uma expressão para a suscetibilidade magnética agregando as equações da magnetização com a aproximação de campos baixos. O resultado é a lei de Curie-Weiss. Tal expressão pode ser ajustada experimentalmente, Figura 2.8, e nos informar características relevantes, como o momento efetivo do material, seguindo a definição mais geral da Equação 2.46. Na equação se um $\theta_{CW} > 0$ indica uma transição FM e um $\theta_{CW} < 0$ indica uma transição AFM.

$$\chi = \frac{n\mu_0\mu_B^2}{k_B(T - \theta_{CW})} = \frac{C}{T - \theta_{CW}} \quad (2.46)$$

A dependência da temperatura crítica T_N ou T_C então depende do número de vizinhos z , do valor da interação de troca e é proporcional ao termo que depende apenas dos números quânticos J e do fator de Landé. O fator $(g_J - 1)^2 J(J + 1)$ é denominado como fator de *de Gennes*. Dessa forma, fixando um mesmo sistema, ou seja, com as interações de troca médias, z , deveríamos esperar que ao trocar o J desse sistema, as transições observadas sigam uma tendência definida pelo fator de *de Gennes*.

$$T_{trans} = \frac{g\mu_B(J+1)\lambda M_S}{3k_B} = \frac{n\lambda\mu_{eff}^2}{3k_B} \quad (2.47)$$

2.3.4 Modelo elétron livre e Paramagnetismo de Pauli

Em um metal cada estado “ k ” de energia pode ser duplamente ocupado para os dois estados de spin possíveis dos elétrons. Dessa forma temos para uma dada energia do sistema, diversos elétrons preenchendo os estados de menores de energia assumindo spins *up* ou *down*. Quando um campo magnético é aplicado, a degenerescência dos níveis de spin é quebrada. Onde cada banda passa a ser separada por “ $g\mu_B B$ ”. Por enquanto vamos assumir que essa energia é muito menor que a diferença dos níveis da banda de energia. Nesse caso, para a energia inicial E_F , estaríamos favorecendo uma ocupação que minimize energia dos spins orientados no mesmo sentido do campo magnético, e diminuindo a ocupação dos spins antiparalelos ao campo, que vamos denotar como spin *down*. Essa situação é ilustrada na Figura 2.9. Então teríamos as seguintes ocupações extras para os elétrons com spin *up*, e uma deficiência n_{down} para spin *down*:

$$n_{up} = \frac{1}{2}g(E_F)\mu_B B, \quad n_{down} = \frac{1}{2}g(E_F)\mu_B B \quad (2.48)$$

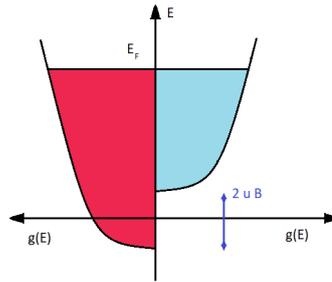


Figura 2.9: Densidade de estados evidenciando o *splitting* das bandas de energia para um gás de elétrons. Escala aumentada para facilitar a visualização da separação entre os níveis.

Logo, como a magnetização efetiva é dada pela diferença efetiva de momentos, teremos:

$$M = g\mu_B(n)(n_{up} - n_{down}) = g\mu_B(n)(|n_{up}| + |n_{down}|) = g(E_F)\mu_B^2 B \quad (2.49)$$

Denotando a suscetibilidade desse mecanismo como χ_P (para P de Pauli), $g = 2$, e considerando campos baixos, obtemos que:

$$\chi_P = \frac{M}{H} \frac{\mu_0 M}{B} = \mu_0 \mu_B g(E_F) = \frac{3n\mu_0\mu_B^2}{2E_F} \quad (2.50)$$

Temos como resultado desse mecanismo uma contribuição para a suscetibilidade independente da temperatura e positiva.

Note ainda que a independência com a temperatura se deve ao fato que não consideramos temperaturas finitas e eventuais alterações à superfície de Fermi. Contudo, mesmo considerando a temperatura, só obtemos uma pequena correção. O paramagnetismo de Pauli é um efeito pequeno se comparado com o paramagnetismo em isolantes, por exemplo que seguem a lei de Curie [18]. Essa diferença de magnitude pode ser compreendida dado que nos metais apenas os elétrons perto da superfície de Fermi contribuem para o momento magnético, enquanto que nos isolantes paramagnéticos ao menos um elétron do átomo (ou íon) magnético contribui no momento total.

Até agora conseguimos separar duas situações distintas de magnetismo em isolantes associados a momentos localizados, e o magnetismo em metais, associados com momentos delocalizados. Contudo existem casos que ambas situações estão presentes e coexistem, de fato muitos materiais reais estão nesse regime. Enfatizando que os compostos deste projeto são intermetálicos, podemos encontrar uma mescla dos efeitos apresentados.

2.4 Estado fundamental de um íon magnético e Regra de Hund

Sistemas com um par ou apenas um elétron são situações mais simplificadas mas que formam a base para nosso entendimento. Na prática, lidamos com sistemas que possuem vários elétrons e ambientes com condições restritivas. É interessante em relação a propriedades magnéticas, os casos em que os átomos que possuem elétrons em orbitais preenchidos parcialmente. Pois devido a isso é possível combinar os estados dos elétrons em casos que estejam em configurações com um momento magnético total diferente de zero.

Em um átomo existem casos em que é conveniente combinar todo o momento angular de spin, em seu total $\hbar\vec{S}$ e o momento angular orbital, em seu total $\hbar\vec{L}$. O resultado disso são $(2L+1)(2S+1)$ combinações possíveis. Dado as escolhas possíveis de componentes z para \vec{L} (que varia de $-L, -L+1, \dots, 0, \dots, L$), e das componentes z de \vec{S} que dá de maneira semelhante. Entretanto todas essas combinações não possuem, a mesma energia para serem alcançadas. Essa diferença de energia entre possíveis estados se dá pela escolha de ambos momentos angulares. Dado um valor de L , ou S , a distribuição espacial da função de onda do sistema se altera, o que influencia na energia devido as interações dos elétrons entre si. De maneira pictórica, o sistema que minimiza a energia vai ser aquele em que os elétrons considerados estão mais afastados entre si, ou que tenham suas densidades de probabilidades distribuídas de maneira mais isoladas dentro das condições permitidas.

Poderíamos tratar os momentos angulares de spin e orbitais de maneira isolada, contudo esses momentos podem se acoplar. Sua relação passa a afetar a energia quando consideramos a interação spin-órbita [18]. Este efeito pode ser visualizado como consequência do campo magnético gerado por um elétron em movimento com o núcleo, ou trocando o referencial, como o elétron sente o campo magnético gerado por um núcleo em movimento. O desenvolvimento dessas considerações origina um novo termo de energia, Equação 2.51, que depende da direção relativa entre os operadores \vec{L} e \vec{S} . Buscando diagonalizar este sistema, e dada a magnitude deste efeito para certos sistemas, passamos a trabalhar numa base do momento angular total $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$.

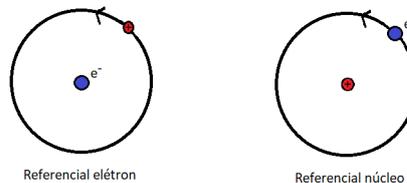


Figura 2.10: Ilustração simplificada dos referenciais do elétron e do núcleo para a derivação da interação spin-órbita. Nele À esquerda, temos o referencial do núcleo, no qual o elétron se movendo em torno do núcleo sob o referencial deste. Enquanto a direita temos que no referencial do elétron, o núcleo que orbita a seu redor.

$$H_{SO} = \frac{Z^4 e^2 \hbar^2 \langle \vec{S} \cdot \vec{L} \rangle}{4\pi\epsilon_0 a_0^3 n^3 l(l + \frac{1}{2})(l + 1)} \quad (2.51)$$

Uma vez acoplados \vec{L} e \vec{S} , é preciso definir um novo momento angular: $\vec{J} = \vec{L} +$

\vec{S} . Através dessa definição é conveniente trabalharmos com o fator-g de Landé. Este fator surge da seguinte equação do operador de momento magnético:

$$\mu = \mu_B(g_L L + g_S S) = g_J \mu_B J \quad (2.52)$$

onde g_J é o fator de Landé e é dado pela expressão 2.53, que surge após considerarmos $g_L = 1$ e $g_S = 2$, e projetarmos a $(L+2S)$ em J .

$$g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (2.53)$$

As regras de Hund nos dão uma estimativa de qual pode o ser a combinação de momentos angulares para a configuração de menor energia, ou seja, o estado fundamental, um exemplo é ilustrado na Figura 2.11. São regras empíricas e listadas conforme seu grau de importância, e a sequência que devem ser consideradas. São elas:

- 1ª: Agrupar a função de onda eletrônica de maneira a maximizar S .
- 2ª: Após maximizar S , buscar maximizar o momento angular total L .
- 3ª: Determinar o valor de J usando que $J = |L - S|$ quando menos de metade da camada está preenchida, ou usando que $J = |L + S|$ se metade da camada está preenchida.

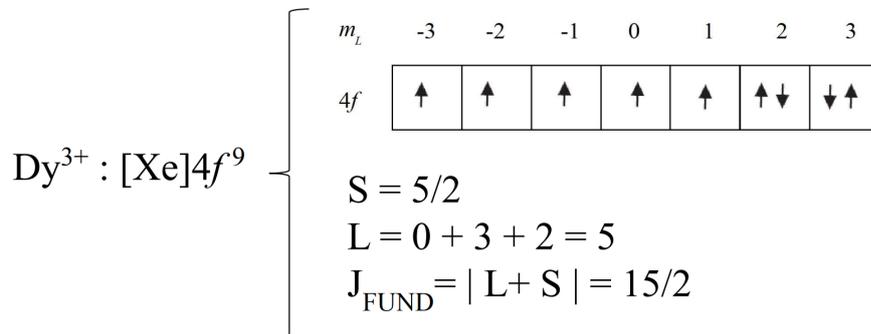


Figura 2.11: Exemplo do cálculo dos números quânticos do estado fundamental para o íon de Dy^{3+}

Apesar de serem regras empíricas, para cada uma delas podemos associar um argumento teórico de situações que minimizam a energia. Referente a 1ª lei, buscamos minimizar a energia de Coulomb dos elétrons em configurações que eles ficam mais afas-

tados. Evitando assim que dois elétrons tenham a mesma distribuição espacial, ou seja, o caso de dois elétrons com spins inversos e com o mesmo número quântico l .

Referente a segunda lei, estamos buscando a situação em que todos os elétrons rotacionem no mesmo sentido (mesmo sinal de l) e assim evitem mais efetivamente um ao outro. Quanto a 3ª lei, ela busca minimizar a energia associada ao acoplamento spin-órbita. Justamente por isso, essa regra tem sua aplicação reduzida a sistemas que efeitos de spin-órbita sejam relevantes. No cenário em que menos da metade da camada está preenchida, o termo de energia é proporcional ao produto de interação de L com S é minimizado com os momentos L e S antiparalelos entre si, logo $J = |L - S|$ [19].

As regras de Hund nos permitem a estimar o estado fundamental do sistema, mas não nos dizem qual a sua proximidade com os estados excitados, ou ao menos quais são os números quânticos deles. Apesar de limitada, esta informação é muito relevante para nós, visto que ao estudar sistemas sob temperaturas baixas (próximas da temperatura do hélio líquido), é possível se aproximar dos estados fundamentais desses sistemas, ou cujos possíveis estados excitados com outro J são muito distantes, da ordem de 2500 K [21] (para o Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+}). Podemos comparar essas energias sob diferentes escalas, cuja relação é apontada na Tabela 2.3, sendo k_B igual $1,380649 \times 10^{-23} \text{ m.kg.s}^{-2}.K^{-1}$.

Tabela 2.3: Energias correspondentes em Kelvins, Joules elétron-volts. Sendo k_B a constante de Boltzmann.

	K	eV	J
Energia correspondente	1	8.6173324(78)	1 k_B

2.5 Família dos Lantanídeos - terra-raras

Os principais agentes das propriedades magnéticas dos compostos propostos neste trabalho se devem pelos elementos químicos conhecidos por terras raras, os elementos utilizados nos compostos da dissertação estão destacados na Figura 2.12. Esta classificação engloba a família dos lantanídeos ($Z = 57$ a 71), o escândio ($Z=21$), e o ítrio ($Z=39$). Sendo que a origem do termo terra-rara se deve a dificuldade de extrair estes elementos de seus minérios quando foram identificados. A característica essencial para este trabalho, é a distribuição eletrônica destes elementos. Nos terra-raras começamos a ter configuração

eletrônica nas camadas $5s$, $5p$, $6s$ e $4f$, esta última de mais alta energia e mais interna. As formas iônicas mais comuns para estes elementos estão representadas na Tabela 2.4.

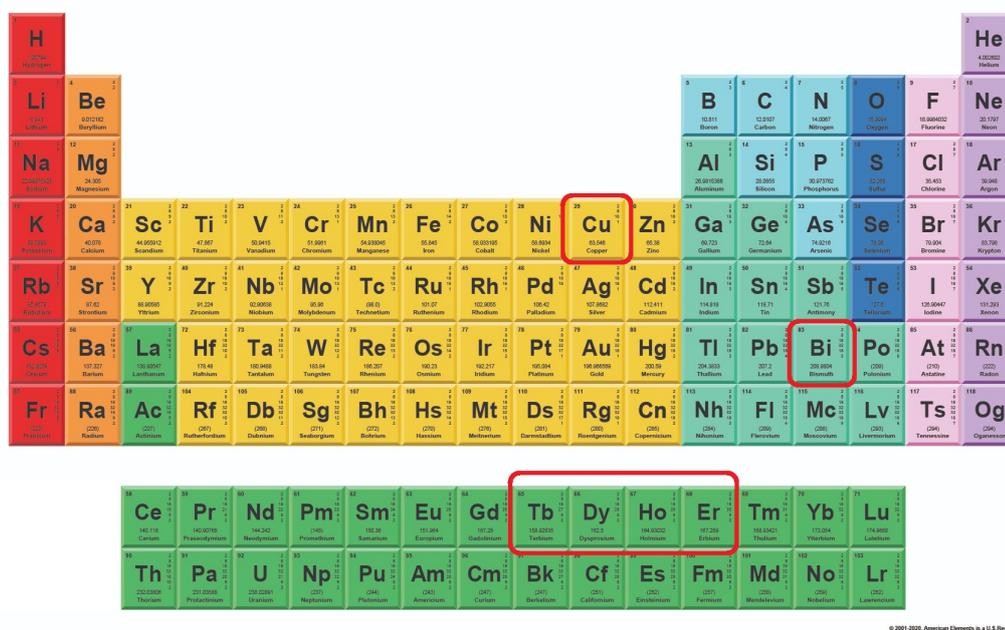


Figura 2.12: Tabela periódica, destacando a família dos lantanídeos e os elementos-chave da tese [22].

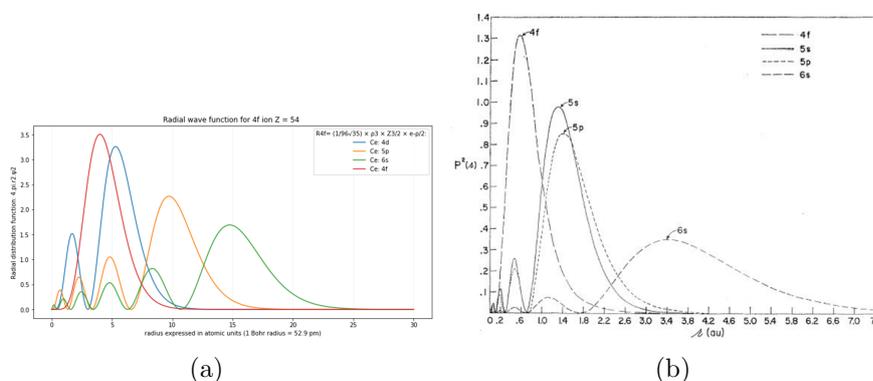


Figura 2.13: Densidade radial de probabilidade para os elétrons das camadas $4d$, $4f$, $5s$, $5d$, e $6s$ dos íons de: (a) Ce^{3+} ($Z = 58$), e (b) Gd^{3+} [23]

Nos estados “estáveis” os terras raras possuem elétrons na camada semi-preenchida $4f$. Neste nível eletrônico os elétrons estão bem mais localizados que em outras camadas, isto é, a densidade de probabilidade é elevada em uma pequena região e próxima do núcleo. Ainda mais se comparada com as camadas $5s$, $5p$ e $6s$, Figura 2.13. Com base nessa informação e se valendo dos resultados experimentais (como os sais de íon terra-rara), podemos traçar uma explicação qualitativa de que os elétrons nas camadas preenchidas (e mais externas) causam um efeito de blindagem nos elétrons $4f$. Então devido a essa

Tabela 2.4: Configurações eletrônicas comuns encontradas nos Lantanídeos. Sendo a configuração do Xe: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$

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

combinação de fatores, considera-se que os elétrons da camada semi-preenchida $4f$ possuem números quânticos L, S e J que podem ser bem definidos, apresentam efeito de acoplamento spin-órbita significativo, e que interações eletrostáticas com o ambiente cristalino podem ser tratadas como perturbações. Sendo válidas essas considerações, o estado fundamental dos íons desta família é bem descrito pelas regras de Hund. A visualização pode ser feita através da proximidade da previsão das regras de Hund para o momento efetivo destes íons, equação 2.54, e a observada experimentalmente, vide Tabela 2.5. Os dados da tabela foram obtidos a partir de medidas da suscetibilidade magnética para sais paramagnéticos a altas temperaturas (muito maiores que os efeitos de ordenamento que podem ser encontrados) [18].

$$p = \frac{\mu_{eff}}{\mu_B} = g_J [J(J+1)]^{1/2} \quad (2.54)$$

Tabela 2.5: Estado fundamental magnético para íons $4f$. Respectiveos cálculos dos momentos efetivos pela equação 2.54 e os valores experimentais [18].

Íon	Camada	S	L	J	p	p_{exp}
Ce ³⁺	$4f^1$	1/2	3	5/2	2.54	2.51
Pr ³⁺	$4f^2$	1	5	4	3.58	3.56
Nd ³⁺	$4f^3$	3/2	6	9/2	3.62	3.3 - 3.7
Pm ³⁺	$4f^4$	2	6	4	2.68	—
Sm ³⁺	$4f^5$	5/2	5	5/2	0.85	1.74
Eu ³⁺	$4f^6$	3	3	0	0	3.4
Gd ³⁺	$4f^7$	7/2	0	7/2	7.94	7.98
Tb ³⁺	$4f^8$	3	3	6	9.72	9.77
Dy ³⁺	$4f^9$	5/2	5	15/2	10.63	10.63
Ho ³⁺	$4f^{10}$	2	6	8	10.60	10.4
Er ³⁺	$4f^{11}$	3/2	6	15/2	9.59	9.5
Tm ³⁺	$4f^{12}$	1	5	6	7.57	7.61
Yb ³⁺	$4f^{13}$	1/2	3	7/2	4.53	4.5
Lu ³⁺	$4f^{14}$	0	0	0	0	0

2.6 Interação magnética de longo alcance: RKKY

Observa-se que os valores dos momentos magnéticos para os metais terras raras puros aproximam-se do o mesmo valor dos íons livres[18]. Como discutido anteriormente, o raio médio dos elétrons nessa camada do íon é muito menor que a distância entre os íons. Logo, não esperaríamos que o mecanismo que origina o ordenamento magnético de elétrons $4f$ seja a superposição direta dos elétrons. Deve haver um outro elemento que faça a comunicação entre um íon magnético e outro. Passamos a considerar um modelo em que os elétrons de condução realizam interações de troca em cadeia até culminar em uma troca com os elétrons magnéticos da camada $4f$.

O primeiro modelo a considerar um acoplamento entre elétrons de condução e spins de um átomo de Zener [24]. Nesse modelo, Zener considera três interações de trocas efetivas: uma do spin atômico com seus primeiros vizinhos, outra com todos os spins de condução, e por ultimo o acoplamento de todos os elétrons de condução entre si. A hamiltoniana para essas condições esta indicada na Equação 2.55, onde “ \vec{S} ” representa o spin magnético e “ \vec{s} ” os spins dos elétrons da banda de condução.

$$H = -2 \sum_i^N \sum_j^z J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - 2 \sum_{k \leq l} J_{kl}^{eff} \vec{S}_k \cdot \vec{s}_l \quad (2.55)$$

No modelo de Zener, consideramos uma distribuição uniforme de carga, porém essa nem sempre é a descrição mais adequada. Conforme estipulado pelo modelo de Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida, se consideramos que a polarização dos spins da banda de condução varia espacialmente (o que não afeta a densidade de carga), teremos a seguinte hamiltoniana:

$$H = -2 \sum_{i \leq j} J_a(\vec{R}_i - \vec{R}_j) \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (2.56)$$

onde a constante de interação indireta é dada por:

$$J_a(\vec{R}_i - \vec{R}_j) = \sum_{\vec{q}} \frac{\chi_P J(0)^2}{4n^2 g^2 \mu_B^2} F(2k_F \cdot |\vec{R}_i - \vec{R}_j|) \quad (2.57)$$

$$F(X) = \frac{1}{x^4} (x \cos(x) - \sin(x)) \quad (2.58)$$

A dependência da função $F(x)$ está ilustrada na Figura 2.14. Portanto temos um termo para a interação de troca que oscila com a distância e que seu valor decresce com $|\vec{R}_i - \vec{R}_j|^{-3}$.

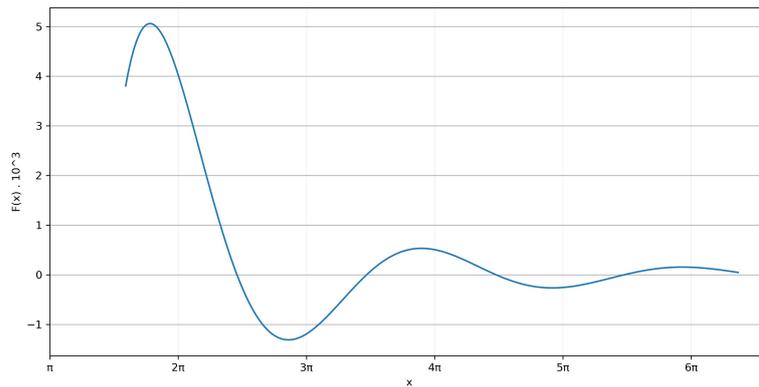


Figura 2.14: Função $F(x)$ cuja dependência da distância entre íons determina o sinal e amplitude da interação de troca RKKY

Neste trabalho não iremos calcular nossas interações de troca utilizando de todos os parâmetros da equação de troca RKKY. Contudo obteremos experimentalmente valores para os acoplamentos de “J” anisotrópicos e que podem ser tanto positivos (FM) quanto negativos (AFM), característica compreendida por este mecanismo.

2.7 Campo elétrico Cristalino

O campo elétrico cristalino (CEF) é um fenômeno que tem se mostrado essencial para o entendimento da família dos 112 em trabalhos anteriores. Como os diferentes íons e cargas presentes na estrutura cristalina podem afetar as propriedades do material? É buscando esse entendimento que consideramos os efeitos de CEF.

O efeito de campo elétrico cristalino pode ser entendido como o resultado da interação do íon magnético com o potencial elétrico gerado pelos outros íons presentes na estrutura. Passamos a considerar então como a presença do campo elétrico gerado pela estrutura, altera a energia de estados dos elétrons contidos no íon magnético. A relevância e magnitude desse efeito varia conforme o quão sensível ao ambiente é o íon magnético considerado. No caso dos íons terras raras, pelos motivos discutidos nas seções anteriores, este é um efeito perturbativo em relação a outras interações. Obtemos expressões para este potencial principalmente utilizando as propriedades de simetria de um sistema cristalino.

Uma boa ilustração desse efeito é a maneira que ocorre a quebra de degenerescência para um elétron no íon de Ce^{3+} . Níveis de energia cuja diferença pode ser observada por técnicas como espectroscopia de ressonância eletrônica. Suponhamos o caso do Ce^{3+} com $L = 3$ e $S = 1/2$. Ao considerar o acoplamento spin-órbita para esse mesmo estado podemos ter dois possíveis valores de J : $5/2$ e $7/2$, com diferentes energias. Por sua vez, ao considerar o campo cristalino esses dois estados podem ter diferentes valores de energia em função de sua órbita, isto é, de seu momento angular orbital. Finalmente, e este último estado dependendo do módulo de m_J pode ser dividido mais um vez aplicando um campo magnético, que quebra a degenerescência do spin do elétron, situação ilustrada na Figura 2.15.

Uma consequência que se destaca da interação com campo cristalino é o surgimento de anisotropias nas propriedades magnéticas do material. Observamos que até mesmo em uma estrutura cúbica, para diferentes direções cristalográficas, como $[111]$ e $[100]$, encontramos distâncias diferentes entre os átomos/sítios da rede. Consequentemente, para determinadas orientações teremos diferentes campos elétricos, alterando a energia dos possíveis estados do íon magnético.

O formalismo que adotamos para a representação e cálculos dos parâmetros de

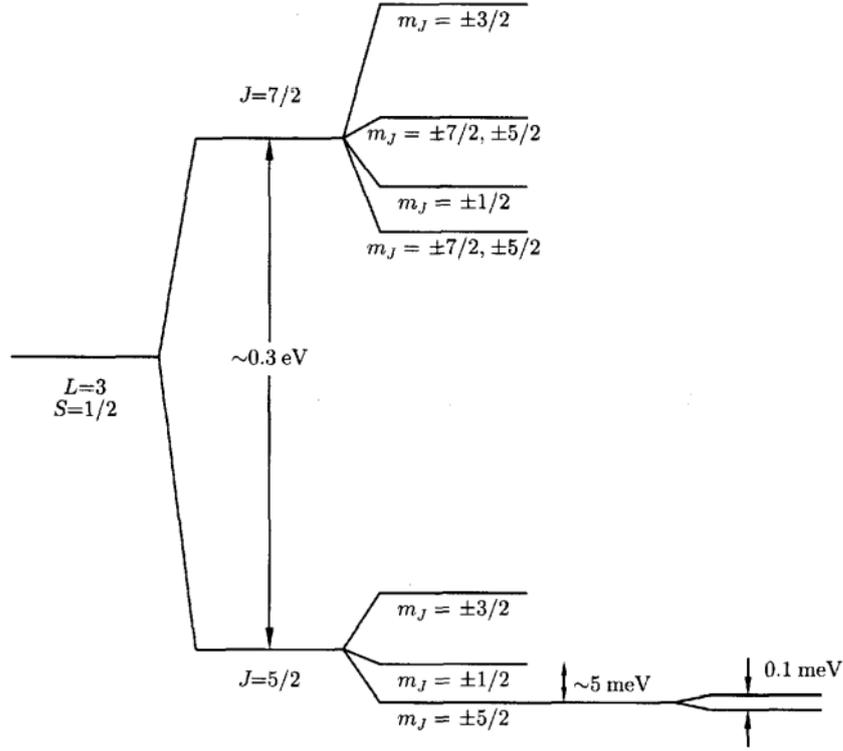


Figura 2.15: Níveis de energia do íon de Ce^{3+} . Na escala aumentada para facilitar a visualização, podemos visualizar as quebras de níveis de energia provocada por diferentes efeito influenciando o estado fundamenta do íon.[18]

campo cristalino é dos operadores de Stevens. Os termos de campo cristalino na hamiltoniana tem como forma geral:

$$H = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n B_n^m O_n^m \quad (2.59)$$

Onde B_n^m são conhecidos como os parâmetros de campo cristalino e O_n^m como os operadores de Stevens. Os parâmetros de campo cristalino são parâmetros experimentais, enquanto os operadores de Stevens são um base para funções espaciais, vide Tabela 2.6. A quantidade de termos e quais são não nulos depende diretamente da simetria da estrutura.

Tabela 2.6: Lista de operadores espaciais e os operadores de Stevens equivalentes dado J

$\sum f_{n\alpha}$	Equivalente de Stevens	Notação adotada
$\sum (3z^2 - r^2)$	$\alpha_J \langle r^2 \rangle [3J_z^2 - J(J+1)]$	$\alpha_J O_2^0$
$\sum (35z^4 - 30r^2z^2 + 3r^4)$	$\beta_J \langle r^4 \rangle [35J_z^4 - 30J(J+1)J_z^2 + 25J_z^2 - 6J(J+1) + 3J^2(J+1)]$	$\alpha_J O_4^0$
$\sum (x^4 - 6x^2y^2 + y^4)$	$\beta_J \langle r^4 \rangle > \frac{1}{2} [J_+^4 + J_-^4]$	$\alpha_J O_4^4$
$\sum (231z^6 - 315z^4r^2 + 105z^2r^4 - 5r^6)$	$\gamma_J \langle r^6 \rangle [231J_z^6 - 315J(J+1)J_z^4 + 735J_z^4 + 105J^2(J+1)^2J_z^2 - 525J(J+1)J_z^2 + 294J_z^2 - 5J^3(J+1)^3 + 40J^2(J+1)^2 - 60J(J+1)]$	$\alpha_J O_6^0$
$\sum (11z^4 - r^2)(x^4 - 6x^2y^2 + y^4)$	$\gamma_J \langle r^6 \rangle > \frac{1}{4} [(11J_z^2 - J(J+1) - 38)(J_+^4 + J_-^4) + (J_+^4 + J_-^4)(11J_z^2 - J(J+1) - 38)]$	$\alpha_J O_6^4$

As seguintes subseções se baseiam no artigo de cálculos de campo cristalino de

Hutchings [25]. Partimos de uma representação em coordenadas cartesianas, para uma mais elaborada em coordenadas esféricas, e valendo dos conceitos apresentados chegamos no formalismo de Stevens.

2.7.1 Descrição do CEF coordenadas cartesianas

A princípio podemos descrever o potencial do campo cristalino diretamente utilizando uma base cartesiana, porém essa notação logo fica extensa e pouco prática para estruturas menos simples. Começamos considerando, conforme dito, o potencial eletrostático do sistema, de maneira genérica como na Equação 2.60.

$$W_c = \sum_i q_i V_i = \sum_i \sum_j \frac{q_i q_j}{(R_j - r_i)} \quad (2.60)$$

Sendo W_c o potencial elétrico do sistema. Tomando apenas os “ i ” elétrons desemparelhados das camadas semi-preenchidas, e um grau de primeira ordem/visto que o campo cristalino afetaria os elétrons das camadas completas sob um grau maior de perturbação. Iremos calcular, a fim demonstrativos, o potencial para uma estrutura análoga ao NaCl, cúbica com coordenação octaédrica (*eighthfold cubic*), tal qual representado na Figura 2.16.

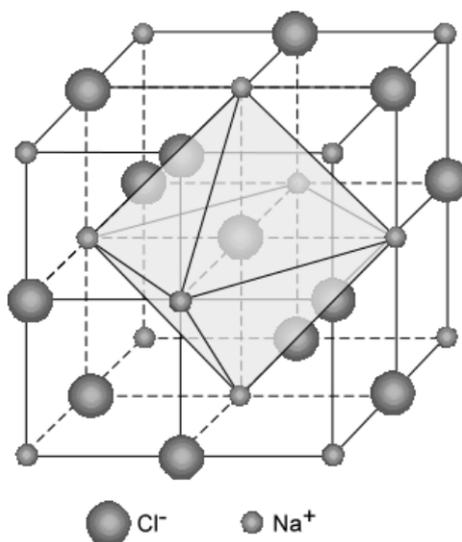


Figura 2.16: Célula cristalina da estrutura de NaCl, formada por duas redes fcc de Na e Cl interpenetradas. Nesta seção consideramos consideramos como octaédrica cúbica o ambiente formado por uma das redes [26].

Dada a Figura 2.16, vamos calcular o potencial gerada pelos íons de carga “ q ” nos

seus vértices e centro da face em um ponto P . Seja por sua vez: $V(x,y,z) = V_x + V_y + V_z$, onde para cada termo $x_i = x, y, z$, temos as expressões:

$$V_{x_i} = q \left[\frac{1}{(r^2 + a^2 - 2ax_i)^{1/2}} + \frac{1}{(r^2 + a^2 + 2ax_i)^{1/2}} \right] \quad (2.61)$$

Afim de obter um expressão compacta (e prática), vamos considerar o caso em que $R = a > r$. Tomamos então o campo dentro da célula. Dessa forma teremos os termos da Equação 2.63, sendo $A = (r^2 + a^2)$ e $X_i = X, Y, Z$, que se expandidos até a sexta ordem que podem ser agrupados como na expressão 2.64.

$$X_i = \frac{2ax_i}{A} \quad (2.62)$$

$$V(x, y, z) = \left(\frac{q}{A^{1/2}} \right) \left[(1 + X)^{-1/2} + (1 - X)^{-1/2} + (1 + Y)^{-1/2}(1 - Y)^{-1/2} + (1 + Z)^{-1/2} + (1 - Z)^{-1/2} \right] \quad (2.63)$$

$$V(x, y, z) = \frac{6q}{a} + \left(\frac{35q}{4a^5} \right) \left[(x^4 + y^4 + z^4) - \frac{3}{5}r^4 \right] + \left(\frac{-21q}{2a^7} \right) \left[(x^6 + y^6 + z^6) + \frac{15}{4}(x^2y^4 + x^2z^4 + y^2x^4 + y^2z^4 + z^2x^4 + z^2y^4) - \frac{15}{14}r^6 \right] \quad (2.64)$$

Após diversos passos de simplificação algébrica, chegamos em uma expressão como a da Equação 2.65. De fato essa expressão se repete para os casos de outras simetrias cúbicas, como as chamadas “*Eightfold*” e “*Fourfold*”, diferenciando-se apenas pelas constantes C_4 e D_6 , cujos valores estão indicados na Tabela 2.7.

$$W_c = C_4 \left[(x^4 + y^4 + z^4) - \frac{3}{5}r^4 \right] + D_6 \left[(x^6 + y^6 + z^6) + \frac{15}{4}(x^2y^4 + x^2z^4 + y^2x^4 + y^2z^4 + z^2x^4 + z^2y^4) - \frac{15}{14}r^6 \right] \quad (2.65)$$

Tabela 2.7: Coeficientes C_4 e D_6 dos campos cristalinos para diferentes coordenações em sistemas cartesianos

Geometria coordenação	C_4	D_6
Octaedral	$-\frac{70qq'}{9d^5}$	$-\frac{224qq'}{9d^7}$
Cúbica	$+\frac{35qq'}{4d^5}$	$-\frac{21qq'}{2d^7}$
Quadrupla	$-\frac{35qq'}{9d^5}$	$-\frac{112qq'}{9d^7}$

2.7.2 Descrição dos harmônicos esféricos

Em simetrias mais complexas, pode ser mais prático expressar o potencial em coordenadas esféricas. Isso facilita na obtenção de formas finais, e nos cálculos do potencial realizados. Tendo como base o Teorema de adição de harmônicos esféricos, utilizamos funções de Legendre para reescrever a forma do potencial conforme na Equação 2.66, sendo w o ângulo entre r e R .

$$\frac{1}{|R - r|} = \sum_{n=0}^m \frac{r^n}{R^{(n+1)}} P_n^0(\cos(w)) \quad R \gg r \quad (2.66)$$

As funções de Legendre são descritas pela Equação 2.67, com casos indicados na Tabela 2.8. Os termos negativos dos harmônicos esféricos Y_n^m pode ser obtida através da Equação 2.68.

$$P_n^0(\cos(w)) = \frac{4\pi}{2n+1} \sum_{m=-n}^n (-1)^m Y_n^{-m}(\theta_j, \theta_i) Y_n^m(\theta_i, \theta_j) \quad (2.67)$$

$$Y_n^m(\theta, \phi) = (-1)^{(m+|m|)/2} \left[\frac{(2n+1)(n-|m|)!}{2(n+|m|)!} \right]^{1/2} \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} P_n^{|m|}(\cos\theta) \exp(im\phi) \quad (2.68)$$

Tabela 2.8: Definições casos comuns das funções de Legendre

$P_2^0(\cos\theta) = \frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1)$
$P_2^2(\cos\theta) = 3(1 - \cos^2\theta)$
$P_4^0(\cos\theta) = \frac{1}{8}(35\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 3)$
$P_4^3(\cos\theta) = 105(1 - \cos^2\theta)^{1/2}\cos\theta$
$P_4^4(\cos\theta) = 105(1 - \cos^2\theta)^2$
$P_6^0(\cos\theta) = \frac{1}{16}(231\cos^6\theta - 315\cos^4\theta - 105\cos^2\theta - 5)$
$P_6^4(\cos\theta) = \frac{945}{2}(1 - \cos^2\theta)^2(11\cos^2\theta - 1)$

Nosso potencial todavia é real. Então, para evitar quantidades complexas, são definidos os harmônicos tesserais Z'_{nm} , valendo a Equação 2.69. Note que definimos essa soma para todo o alfa, ou seja, produtos de Z_{n0} , Z_{nm}^c , e Z_{nm}^s para todo índice de “ m ” possível dado um um “ n ”. Os harmônicos tesserais por sua vez se relacionam com as funções de Legendre como mostrada na Equação 2.69, são definidos pelas relações da Tabela 2.9, e sua respectiva forma em coordenadas cartesianas pode ser observada na Tabela 2.10.

$$P_n^0(\cos(w)) = \frac{4\pi}{2n+1} \sum_{\alpha} Z_{n\alpha}(r) Z_{n\alpha}(R) \quad (2.69)$$

Tabela 2.9: Definição e relações dos Tesserais harmônicos

$Z_{n0} = Y_n^0$
$m > 0:$
$Z_{nm}^c = (1/\sqrt{2}) \left[(2n+1)^{1/2} \frac{(n-m)!}{(n+m)!} \right]^{1/2} P_n^m(\cos\theta) \frac{\cos(m\phi)}{\sqrt{\pi}}$
$Z_{nm}^s = (i/\sqrt{2}) \left[(2n+1)^{1/2} \frac{(n-m)!}{(n+m)!} \right]^{1/2} P_n^m(\cos\theta) \frac{\sin(m\phi)}{\sqrt{\pi}}$

Tabela 2.10: Casos das funções espaciais dos Tesserais harmônicos em coordenadas cartesianas

$$\begin{aligned}
 Z_{20} &= \frac{1}{4} \left(\frac{5}{\pi}\right)^{1/2} [(3z^2 - r^2)/r^2] \\
 Z_{44}^c &= \frac{3}{16} \left(\frac{35}{\pi}\right)^{1/2} [(x^4 - 6x^2y^2 + y^4)/r^4] \\
 Z_{44}^s &= \frac{3}{16} \left(\frac{35}{\pi}\right)^{1/2} [4(x^3 - y^3x)/r^4] \\
 Z_{60} &= \frac{1}{32} \left(\frac{13}{\pi}\right)^{1/2} [(231x^6 - 315z^4r^2 + 105z^2r^4 - 5r^6)/r^6]
 \end{aligned}$$

Assim nossas expressões do potencial, para “ k ” cargas na estrutura, são reescritas como na Equação 2.70.

$$V(r, \theta, \phi) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{\alpha} r^n \gamma_{n\alpha} Z_{n\alpha}(\theta, \phi) \quad (2.70)$$

$$\gamma_{n\alpha} = \sum_{j=1}^k \frac{4\pi}{2n+1} q_j \frac{Z_{z\alpha}(\theta_j, \phi_j)}{R_j^{n+1}} \quad (2.71)$$

Considerando esta base, veríamos que para o mesmo sistema exemplificado anteriormente, a estrutura octaédrica de NaCl, teríamos diversos fatores γ_{nm}^c nulos. Os únicos

não nulos além de γ_{00} seriam : γ_{40} , γ_{60} , γ_{44}^c , e γ_{64}^c . Calculando a contribuição destes termos, e desconsiderando o termo de Y_0^0 que não apresenta dependência angular (uma constante), obtemos a Equação 2.72. Esta expressão, que assim como a anterior, pode ser generalizada para outras reestruturas trocando os valores das constantes multiplicativas C_4 e D_6 , indicadas na Tabela 2.11.

$$W_c = D'_4 \left[Y_4^0(\theta, \phi) - \left(\frac{5}{14} \right)^{1/2} [Y_4^4 + Y_4^{-4}] \right] + D'_6 \left[Y_6^0 - \left(\frac{7}{2} \right)^{1/2} Y_6^4 + Y_6^{-4} \right] \quad (2.72)$$

Tabela 2.11: Coeficientes C_4 e D_6 dos campos cristalinos para diferentes coordenações em sistemas esféricos.

Geometria coordenação	C_4	D_6
Octaedral	$-\frac{56}{27} \pi^{1/2} \frac{qq'r^4}{d^5}$	$\frac{32}{9} (\pi/13)^{1/2} \frac{qq'r^6}{d^7}$
Cúbica	$+\frac{7}{3} \pi^{1/2} \frac{qq'r^4}{d^5}$	$+\frac{3}{2} (\pi/13)^{1/2} \frac{qq'r^6}{d^7}$
Quadrupla	$-\frac{28}{27} \pi^{1/2} \frac{qq'r^4}{d^5}$	$+\frac{16}{9} (\pi/13)^{1/2} \frac{qq'r^6}{d^7}$

2.7.3 Descrição dos operadores de Stevens

A principal vantagem da descrição pelos operadores de Stevens, é que podemos operar na base L, S, J, J_z . A descrição detalhada do método se encontra na referência [27], basicamente, partindo da representação em coordenadas esféricas, aplicamos o teorema de Wigner-Eckart. Justamente utilizando esse teorema reescrevemos os operadores de posição em função dos operadores de momento angular J e J_z , como na Equação 2.73, onde definimos os termos proporcionais aos operadores de momento como os operadores de Stevens denotados por O_n^m . Note que apenas eles operam sob os estados da base $|L, S, J, J_z\rangle$, enquanto α_J e $\langle r^2 \rangle$ são constantes.

$$\sum_i (3z_i^2 - r_i^2) \equiv \alpha_J \langle r^2 \rangle [3J_z - J(J+1)] = \alpha_J \langle r^2 \rangle O_2^0 \quad (2.73)$$

O fator multiplicativo α_J é uma constante que depende de l, n , e J , ou seja, do orbital dos elétrons envolvidos, quantos são e qual o número quântico da base. Essa constante é denotada com β_J para operadores de quarta ordem, e de γ_J para operadores de sexta ordem. Especialmente nesta seção os chamaremos de multiplicativos de Stevens.

O cálculo destes valores para os íons terras raras foi realizado no trabalho de Stevens (os valores podem ser consultados no Apêndice A).

Reescrevemos nossa hamiltoniana para o campo cristalino como:

$$H_c = -|e| \sum_i V(x_i, y_i, z_i) = -|e| \sum_{n\alpha} r^n \gamma_{n\alpha} Z_{n\alpha}(x, y, z) \quad (2.74)$$

Denotamos funções cartesianas f que se relacionam com os operadores de Stevens sob sua definição, tal qual a Equação 2.75. Nela, θ_n são os fatores que denotamos como multiplicativos de Stevens para $n = 2, 4, 6$ e dependem do J do terra-rara em questão.

$$\sum_i f_{nn}^c(x_i, y_i, z_i) \equiv \theta_n \langle r^n \rangle O_n^m \quad (2.75)$$

Consideramos agora a seguinte expressão:

$$H_c = \sum_i \sum_{n,m} A_n^m f(x, y, z) = \sum_{nm} [A_n^m \langle r^n \rangle \theta_n] O_n^m \equiv \sum_{nm} B_n^m O_n^m \quad (2.76)$$

É importante notar que nos parâmetros de campo cristalino ($A_n^m \langle r^n \rangle$), estão contidos (além de todas suas dependências com J, J_z, n, l, m, n) os valores da distribuição de cargas que atuam no átomo ou íon magnético considerado, e a sua distância relativa. São estes os valores usualmente encontrados através de ajustes sobre os dados experimentais.

2.8 Magnetização sob campo magnético forte

Campos magnéticos fortes o suficiente podem gerar efeitos que resultam em propriedades inesperadas em determinados materiais. Sabemos que campos magnético altos o suficiente tendem a ordenar todos os momentos a seu favor, porém, apesar do desfecho ser conhecido, o processo que ele ocorre varia.

Suponhamos uma rede cujo ordenamento é AFM. Neste caso, um campo magnético suficientemente alto na direção perpendicular de onde se encontram os momentos da rede, resultaria em uma leve inclinação neste momento, até o caso limite em que temos

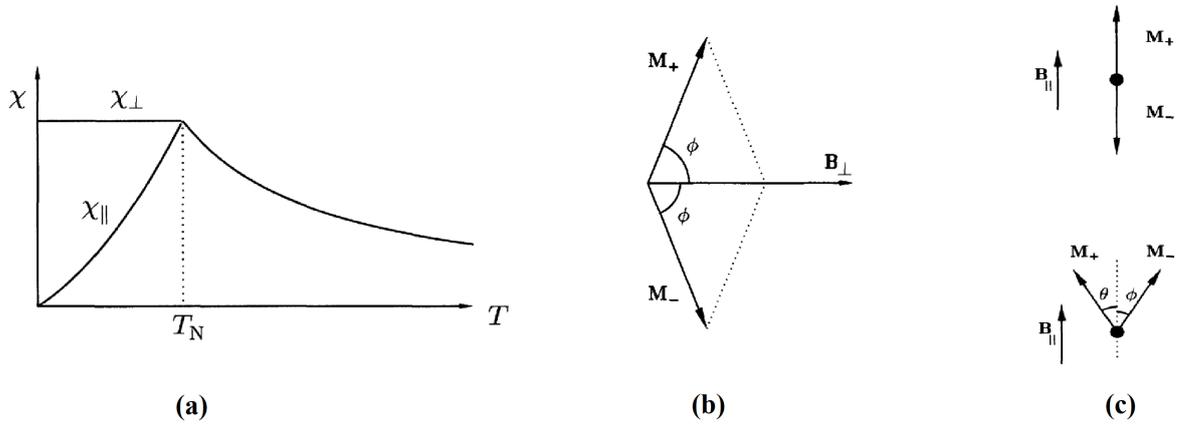


Figura 2.17: (a) Suscetibilidade magnética para uma rede AFM com um eixo fácil. (b) Ilustração do deslocamentos dos momento quando o campo magnético é aplicado perpendicularmente à direção dos momentos. (c) Situação em que o campo magnético é aplicado paralelamente aos momentos. Neste cenário nenhuma mudança abrupta ocorre para baixos campos, até que uma transição do tipo *spin-flop* acontece para um determinado campo crítico. Figura adaptada da referência [18].

o alinhamento dos momentos da rede com o campo. Agora, caso o campo magnético seja aplicado na mesma orientação destes momentos, já temos os spins na mesma direção do campo, porém parte deles no sentido inverso. Novamente, campos altos o suficiente irão virar este momento para se alinhar com o campo, mas o meio do caminho pode variar. Uma possibilidade é que atingindo um campo alto o suficiente, um desses momentos se desloque na direção do campo, até que progressivamente com a intensidade de H , ele se alinhe. Isso também geraria um deslocamento no momento que já estaria alinhado inicialmente, esse efeito é conhecido como uma transição *spin-flop*. Outro cenário seria esse momento virar imediatamente na direção do campo. Este efeito é denominado de transição *spin-flip*, e está diretamente relacionado com uma anisotropia alta, que dificultaria a projeção do momento no plano ortogonal ao campo aplicado. Essas casos são categorizados como transições metamagnéticas.

A análise quantitativa do *spin-flop* pode ser feita considerando um material AFM ($|M_1| = |M_2|$) com anisotropia magneto-cristalina de eixo fácil na orientação z , Equação 2.77. Por ser AFM, podemos encontrar os ângulos entre M_1 e M_2 com o eixo z : θ_i , tomando um ângulo entre H e o eixo z : α igual a zero. Minimizando com respeito aos ângulos obtemos as equações 2.78 e 2.79.

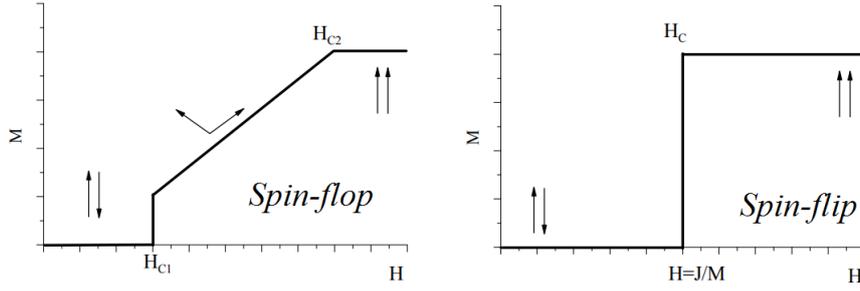


Figura 2.18: Magnetização em função de um campo aplicado paralelamente à direção dos momentos magnéticos de um antiferromagneto. Inicialmente temos magnetização quase nula, até que em H_{c1} ocorre uma transição *spin-flop*. Os momentos rotacionam até saturação em H_{c2} . Caso exista um forte preferência dos spins permanecerem na direção paralela, o que ocorre é um *spin flip*. Esta figura ilustra o caso em $T = 0$ K. Para temperaturas finitas, as transições ficam menos definidas. Figura adaptada da referência [28]

$$E = -(M1 - M2) \cdot H + K(\sin^2(\theta_1)) + \sin^2(\theta_2) + \frac{|J|M1 \cdot M2}{|M1||M2|} \quad (2.77)$$

$$\frac{\partial E}{\partial \theta_1} = 0 = HM \sin(\theta_1) + 2K \sin(\theta_1) \cos(\theta_1) - J \sin(\theta_1 - \theta_2) \quad (2.78)$$

$$\frac{\partial E}{\partial \theta_2} = 0 = HM \sin(\theta_2) + 2K \sin(\theta_2) \cos(\theta_2) + J \sin(\theta_1 - \theta_2) \quad (2.79)$$

Somando as equações vemos que as possíveis soluções são: $\theta_1 = 0, \pi$ e $\theta_2 = 0, \pi$; e o caso $\theta_1 = -\theta_2$. Gerando os estados de energia:

$$E(0, 0) = -2MH + J \quad (2.80)$$

$$E(0, \pi) = -J \quad (2.81)$$

$$E(\theta_1, -\theta_1) = -\frac{(HM)^2}{2(J - K)} + 2K - J, \quad 0 \leq H \leq \frac{2(J - K)}{M} \quad (2.82)$$

A disposição dos três estágios varia conforme as constantes. O caso em que $J = 10$, $K = 2$, e $M = 1$, está representada na Figura 2.19. Sabemos que a solução de equilíbrio deve consistir em um mínimo absoluto de energia. Dessa forma, para campo zero estamos

em $E(0,\pi)$, ou seja, magnetização antiparalela (AFM). Até que para um campo H_{sf2} igual a $\frac{2}{M}\sqrt{K(J-M)}$, estamos no estado com $E(\theta_1,-\theta_1)$. Este cenário corresponde a transição *spin-flop*, com os spins inclinados por ângulos θ e $-\theta$. O estágio intermediário com os spins se deslocando ocorre até $H_{sf2} = 2(J-K)/M$ e passamos para o estágio em que os *spins* estão alinhados com o campo $E(0,0)$. Este cenário corresponde a transição *spin-flip*.

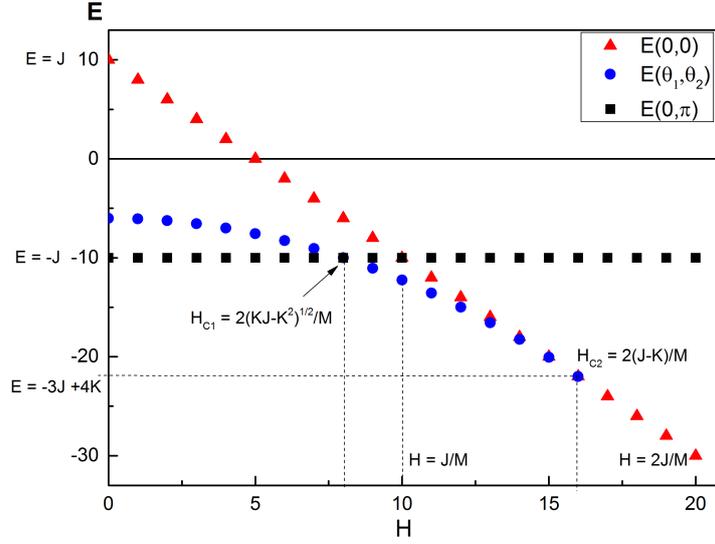


Figura 2.19: Esquema de energias para as soluções propostas para $J = 10$, $K = 2$, e $M = 1$

Quando $K = 0$, ou dada a relação entre os parâmetros J , K , e M , pode ocorrer no sistema há um salto na magnetização, tal que situação que corresponderia a uma transição direta do estágio $E(0, \pi)$ para $E(0, 0)$, o cenário da transição *spin-flip*.

Capítulo 3

Metodologia

A metodologia empregada para os estudos de cada um dos compostos propostos segue o mesmo padrão. Embora, seus estudos progredissem paralelamente, a mesma sequência de técnicas foram utilizadas.

Partindo do processo de síntese, verificamos se a síntese dos monocristais foi bem sucedida, e realizamos uma análise da estrutura das amostras em questão. Se identificada através de medidas de difração de raios-X, a presença da fase almejada, seguíamos para a caracterização do composto. Do contrário, identificávamos a fase espúria e alterávamos o processo de síntese (a rampa de temperatura) a fim de evitar sua formação, até que obter o composto desejado.

Seguimos para a caracterização primeiro com as medidas das propriedades magnéticas das amostras. Através das medidas do magnetômetro podemos verificar novamente se temos a presença de um material inédito e caracteriza-lo. Seguindo es etapas com respostas afirmativas, são feitas medidas de transporte: calor específico, resistividade elétrica, e efeito Hall. Dessa forma, caracterizamos diversas propriedades físicas dos compostos inéditos com todo parque de equipamentos disponíveis no grupo. Reunindo as propriedades físicas observadas, verificamos se podem ser interpretados por modelo de campo médio que considera as interações de campo elétrico cristalino nesses materiais. Reunimos todas essas informações para traçar uma interpretação de toda a evolução do sistema físico estudado e como se relaciona com a sua estrutura cristalina, as interações magnéticas presentes, as diferentes fases no material e suas propriedades de transporte térmico e

eletrônico. Nas subseções seguintes abordamos cada técnica e procedimentos utilizados no projeto em detalhe.

3.1 Síntese de fluxo metálico

Buscamos conhecer bem as propriedades físicas e químicas dos nossos materiais, e a melhor maneira de fazer isso em uma fase cristalina é investigá-la na forma de monocristais. Dessa forma, consideramos que temos homogeneidade do composto na amostra, e que a estrutura é bem estabelecida no cristal. Além de podermos caracterizar as propriedades anisotrópicas dos compostos.

O método empregado para a síntese dos compostos da tese é a técnica de fluxo metálico. Esse método já tem sido amplamente usado no histórico do grupo e possui vantagens importantes. Dentre elas: a instrumentalização necessária é simples, a escala de tempo requerida para síntese é baixa se comparado com outros métodos, levando em média 4 a 7 dias, são necessárias poucas quantidades de materiais para o processo na escala de décimos de grama (com exceção do fluxo), dissolver metais com pontos de fusão altos e síntese de fases congruentes ou incongruentes.

O método de fluxo consiste em proporcionar um ambiente que favoreça a organização e nucleação dos metais constituintes da fase almejada. Usamos um meio líquido estável, chamado de fluxo, para favorecer a formação do cristal. Dessa forma, buscamos alcançar temperaturas em que uma fase sólida coexista com uma fase metálica líquida, e esfriando lentamente, temos a formação do cristal com metais constituintes.

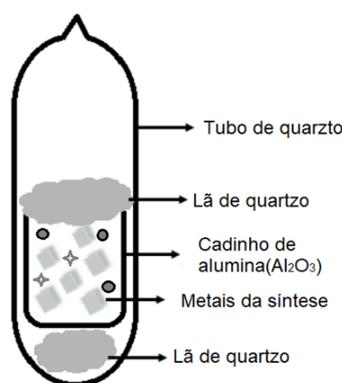


Figura 3.1: Esquema de montagem do método de fluxo com tubo de quartzo e reagentes

As amostras são levadas ao forno de altas temperaturas, como o da Figura 3.3,

em ampolas de quartzo. O esquema de montagem na técnica está apresentado na Figura 3.1. Nela identificamos um cadinho de alumina, que é não interagente com elementos em questão, onde eles estão dispostos. Além disso, temos a presença de dois pedaços de lã de quartzo, que servem tanto para evitar o contato direto das bordas do cadinho com o tubo, como para o pedaço de cima filtrar o fluxo metálico líquido dos cristais obtidos. As ampolas de quartzo são seladas a vácuo previamente com o cadinho e a lã de quartzo inserida. Para realizar essa preparação utilizamos um maçarico para modelar o tubo de quartzo até que atinja um diâmetro pequeno que permita passagem de gás e possa posteriormente ser selado afinando esse a parede do tubo até o colapso, na Figura 3.2 podemos ver diferentes estágios deste processo. Com nossos equipamentos conseguimos alcançar dentro dos tubos até 800 mbar (60 cm de Hg) de pressão.



Figura 3.2: Tubos de quartzo em diferentes estágios do processo de selagem à vácuo utilizado

Preparadas a montagem dos tubos sob vácuo, as amostras são levadas a um forno de altas temperaturas. Neste forno o cadinho é exposto a rampa de crescimento sem interrupções até o último passo. Alcançando a última etapa da rampa, ou rota de crescimento, inserimos o tubo invertido em uma centrífuga. A centrífuga age como um separador entre a fase do fluxo líquida e os monocristais obtidos.

A transposição do tubo do forno para a centrífuga não deve levar mais do que 3 a 8 segundos para obtermos amostras utilizáveis, visto que o fluxo líquido pode se solidificar permeando os monocristais obtidos, sendo assim impossível de separá-los sem destruí-los. Finalmente com o tubo frio, e o fluxo metálico separado dos cristais, quebramos o tubo e identificamos os monocristais obtidos manualmente.



Figura 3.3: Forno de altas temperaturas utilizado no processo de síntese

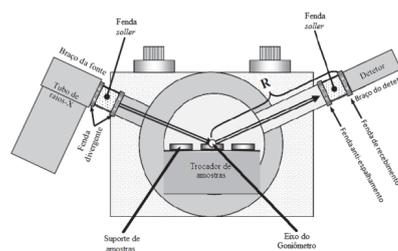
Utilizamos metais de alta pureza nas sínteses deste projeto para o bismuto 99.999% ou 99.99%, para o cobre 99.9999%, para o térbio 99.99%, disprósio 99.9% , hólmio 99.9% e érbio 99.9%.

3.2 Difração de raios-X e refinamento Rietveld

Uma informação essencial para este trabalho é reconhecer se o processo de síntese resultou em cristais da fase almejada. Com esse intuito, usaremos a técnica de difração de raios-X para encontrar quais são as estruturas presentes nos nossos cristais, e seus respectivos parâmetros de rede. Utilizamos neste trabalho um difratômetro de raios-X Bruker modelo *D2 phaser*, na configuração Bragg-Brentano, como pode ser visto na Figura 3.4(b).



(a)



(b)

Figura 3.4: (a) Difratômetro Bragg-Brentano utilizado no projeto (b) Ilustração de um difratômetro na configuração Bragg-Brentano [29].

Esta medida consiste em incidir radiação na frequência de raios-X sobre a amostra, em diferentes ângulos e medir a intensidade de radiação refletida em função do ângulo. O que fisicamente ocorre é uma interferência construtiva (ou destrutiva) para determinados ângulos devido a diferença de percurso entre, por exemplo, uma radiação refletida na superfície e outra refletida no plano atômico seguinte da estrutura cristalina. O resultado disso são picos nos dados de difração, cuja intensidade também depende dos elementos químicos presentes na célula dos cristais.

Caracterizamos a estrutura preparando a amostra sob formato de pó, assim conseguimos obter um gráfico com todas as reflexões seguindo uma distribuição estatística. A análise para esses dados é feita pela técnica de refinamento Rietveld [30], implementada no programa computacional GSAS II[31]. A identificação inicial do padrão de difração também foi feita utilizando o aplicativo base de dados do equipamento: “DIFRAC EVA V4.2”. As eventuais fases espúrias costumam ser combinações binárias dos elementos do composto analisado, além da fase do fluxo utilizado.

Reconhecendo possíveis candidatos, e partindo dos parâmetros da fase desejada, buscamos ajustar essa fase de maneira a ser condizente com a medida, e como ajuste fino possíveis concentrações das fases presentes. Tal procedimento nos permite determinar se as fases ocorrem, as alterações da fase $P4/n m m$ proposta para os compostos abordados, e quais os parâmetros de rede desses compostos. Escolhemos como base para o refinamento a fase de $\text{CeCu}_{0.74}\text{Bi}_2$, catalogada na Base de Estruturas Cristalinas (BdEC) [32].

3.3 Espectroscopia de dispersão eletrônica

Uma técnica valiosa para determinar a composição do material estudado são as medidas de dispersão eletrônica, conhecidas também como EDS (*Electron Dispersion Spectroscopy*). Essa técnica nos permite determinar qual a concentração de cada elemento presente em uma área da amostra analisada. Dessa forma, utilizamos os dados de EDS para identificar se a distribuição da fase almejada é homogênea, e principalmente, a estequiometria dos monocristais obtidos. Identificamos quantitativamente para cada amostra qual a vacância de algum elemento se ocorrida.

As medidas de dispersão eletrônica consiste em detectar e registrar qual a inten-

sidade de radiação emitida para um intervalo de valores de energia incidente. O conceito físico deste experimento, ilustrado na Figura 3.5, parte do princípio que cada elemento químico possui níveis eletrônicos com energias diferentes, e quando a radiação incidente tem a mesma energia da diferença entre os níveis, um elétron muda de nível e eventualmente emite um fóton quando volta pro nível com menos energia. Logo, como cada elemento químico apresenta um assinatura própria de picos e intensidades, o programa do equipamento (“AZtec 2.1” da Oxford Instruments) calcula com base no banco de dados, quais são os elementos presentes na região analisada e a proporção em relação aos diferentes elementos detectados.

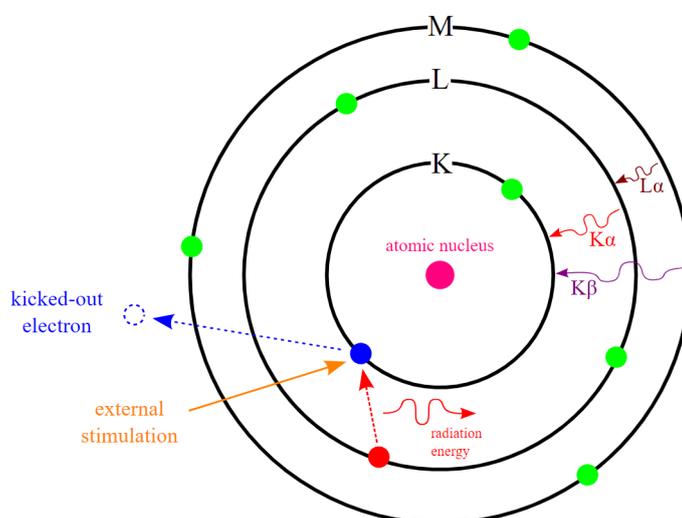


Figura 3.5: Ilustração do mecanismo de absorção e emissão de radiação, conceito base da técnica de EDS [33]

O EDS, contudo, não é uma técnica para análise volumétrica da concentração química. Em geral, a radiação incidente não penetra sob toda a espessura da amostra, logo a medição se limita principalmente a superfície do material.

Desprezaremos esta limitação técnica considerando que nossas amostras são monocristalinas. Visto que monocristais formados pelo método de fluxo apresentam alta homogeneidade em cada pedaço formado. Dessa forma podemos argumentar que a região superficial é semelhante a região mais interna da amostra. Aproximação que leva em conta que tomamos o cuidado de lixar ou polir os monocristais medidos, removendo camadas de oxidação ou de fluxo aderidas na superfície.

Utilizamos neste trabalho medidas realizadas no Microscópio eletrônico de varredura (STEM - *Scanning transmission electron microscopy*) do Instituto de Química da

UNICAMP. Simultaneamente às medidas de EDS, podemos obter imagens da superfície das amostras e regiões analisadas pelo EDS devido o equipamento ser acoplado ao microscópio eletrônico.

3.4 Caracterização magnética

As propriedades magnéticas são fundamentais para a discussão proposta neste trabalho. O sistema de medida utilizado foi o magnetômetro de amostra vibratória SQUID VSM Evercool (*Vibrating-sample magnetometer* - VSM), como o representado na Figura 3.6. Com este equipamento é possível obter o valor da magnetização do material de estudo variando a temperatura e o campo magnético aplicado. A partir daqui denotaremos por magnetização em função da temperatura por $M(T)$ e magnetização em função do campo por $M(H)$.

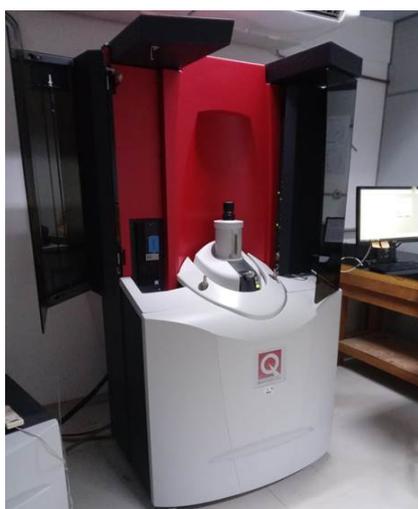


Figura 3.6: SQUID VSM utilizado neste projeto para as medidas de magnetização

Um magnetômetro do tipo de amostra vibrante faz suas medições basicamente oscilando a amostra através de uma bobina. Dessa forma, o equipamento capta a variação de potencial gerada pelo movimento da amostra através de uma bobina, um sinal é registrado e enviado para o computador. No caso do SQUID (Superconducting Quantum Interference Device), contamos com uma bobina feita de um material supercondutor que nos auxilia obter campos magnéticos intensos. No equipamento utilizado podíamos variar o campo de -7T a 7T . Por se tratar de uma bobina supercondutora, a detecção do sinal se faz através de uma junção Josephson, permitindo detectar valores muito precisos de magnetização (sinais da ordem de até 10^{-6}emu). Além disso, no MPMS SQUID VSM

temos um criostato que nos permite controlar a temperatura na amostra de 1.8 K até 400 K.

Com os dados da $M(T)$ é possível identificar comportamentos e possíveis transições de fase magnéticas. Se valendo da massa da amostra e sua estequiometria, obtemos a suscetibilidade magnética e através de um ajuste Curie-Weiss podemos calcular o momento magnético efetivo do composto em altas temperaturas. Para realizar esse ajuste utilizamos a inversa da curva obtida, e observamos a região de 150 - 300 K. Região em que as interações que resultam no magnetismo aparentam não serem mais significativas.

Devido a simetria tetragonal dos compostos estudados é preciso caracterizar os monocristais em duas orientações: com campo magnético aplicado perpendicular e paralelo ao eixo normal do plano da estrutura. Adotaremos a convenção de chamar essa direção de eixo- c . Como temos amostras monocristalinas, elas reproduzem a simetria da célula, de forma que os eixos relativos esperados para a célula cristalina são os mesmos para a amostra macroscópica.

Medidas da $M(H)$ são outro dado importante para a caracterização magnética de um material. Essa dado nos permite obter diversos parâmetros importantes, como a magnetização de saturação, coercitividade, verificar a validade de modelos e interações magnéticas presentes.

As medidas de magnetização dos monocristais em função da temperatura, foram feitas sob campo aplicado de 1kOe no intervalo de temperaturas entre 1.8 a 400 K. Enquanto para amostras em pó de 2 a 300 K. Realizamos ambos processos de ZFC (Zero Field Cooling) e FCC (Field Cooling Colecting). Nestes dois modos são coletados dados de magnetização a partir de 1.8K até 300K onde a amostra foi esfriada sem campo aplicado (ZFC), e coletados pontos com um campo aplicado conforme a temperatura da amostra diminuía. As medidas de magnetização em função do campo foram feitas nos quatro quadrantes de -7 a 7 T. Um detalhe importante é caso as medidas sejam feitas (e geralmente o são) uma em seguida da outra, colocar um passo na sequência do equipamento para limpar a memória magnética do material caso tenha. O passo adotado consiste em elevar a temperatura da amostra acima de sua temperatura de ordenamento, e diminuir o campo magnético oscilando entre duas orientações até zero.

Através das curvas de suscetibilidade magnética, realizamos um ajuste dos da-

dos com a Equação 3.1, do tipo Curie-Weiss mais uma constante que não depende da temperatura. Dessa forma com o parâmetro “ C ” calculamos o momento efetivo do íon magnético, a temperatura de Curie-Weiss, e com χ_0 retiramos contribuições da montagem da amostra e relacionadas a outros efeitos (paramagnetismo de Pauli, diamagnetismo do material, etc.).

$$\chi(T) = \frac{C}{T - \theta_{CW}} + \chi_0 \quad (3.1)$$

$$\mu_{eff} = \sqrt{\frac{3k_B C^2}{N\mu_B}} = \sqrt{8C} \quad (3.2)$$

Nos ajustes de Curie-Weiss foram consideradas, para a determinação do momento efetivo, a média policristalina da suscetibilidade obtida através a Equação 3.3. Onde os subíndices de χ se referem aos dados para as orientações medidas em relação ao eixo-*c* do plano cristalino.

$$\chi = \frac{\chi_{//} + 2\chi_{\perp}}{3} \quad (3.3)$$

3.5 Calor específico

Foram feitas medidas de calor específico para os compostos estudados, com e sem campo magnético aplicado, em função da temperatura. Todas as medidas foram realizadas em um PPMS (*Physical Property Measurement System*) da Quantum Design. Através deste tipo de medida extraímos a temperatura de ordenamento da estrutura (T_N), além de podermos calcular a entropia magnética através do contribuição magnética no calor específico total.

Quanto a configuração experimental utilizada, fixamos o monocristal a ser medido com pasta térmica em um *puck* próprio do PPMS. Esta fina camada de pasta no *puck* garante que haja um contato térmico homogêneo na amostra, além de também fixá-la no *puck*.

Através do sistema do criostato, o mesmo gera um vácuo na câmara de medida para que a condutância térmica entre eles seja dominado exclusivamente pela condutância

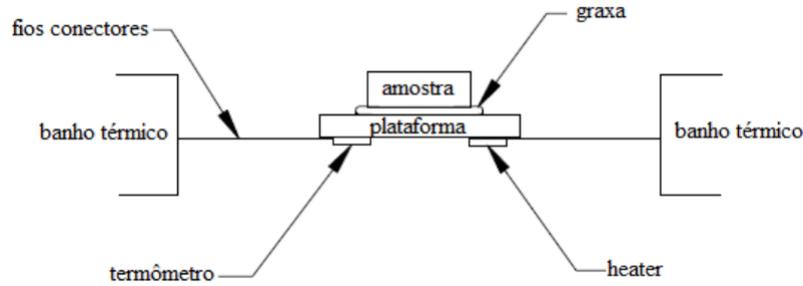


Figura 3.7: Configuração experimental do *puck* usado na medição de C_p [34]

dos fios. O esquema da configuração experimental está ilustrado na Figura 3.7. Enquanto medimos, uma quantidade conhecida de calor é imposta no sistema por uma potência constante em um intervalo de tempo pré-determinado. Em seguida, a amostra esfria através de um banho térmico do equipamento. Temos como resultado um processo que pode ser descrito pela capacidade térmica e pela variação da temperatura [34] como equacionado abaixo:

$$C_{Total} \frac{dT}{dt} = -K_w(T - T_b) + P(t) \quad (3.4)$$

onde definimos como C_{Total} a capacidade térmica total da amostra e plataforma, K_w a condutância térmica do *puck*, T_b a temperatura do banho térmico e $P(t)$ a potência aplicada.

3.6 Resistividade elétrica D.C.

A resistividade elétrica é uma grandeza de alto interesse tecnológico e nos permite vislumbrar como as todas as características do material afetam o transporte eletrônico. E na presença de outras variáveis.

Utilizamos um PPMS da Quantum Design para obter a resistência das nossas amostras e com suas dimensões calcular a resistividade. Utilizamos no trabalho duas maneiras para obter essa grandeza: o método de 4 pontas e o método de Van der Pauw. Essa escolha foi feita para otimizar os dados obtidos.

O método de 4 pontas é amplamente utilizado para medir valores de resistência quando a resistência do objeto observado é muito baixa. Utilizamos a montagem esque-

matizada na Figura 3.8. Aplicamos uma corrente elétrica através dos fios mais externos e medimos diretamente a tensão por meio dos fios mais internos. Dessa forma evitamos a interferência da resistência dos fios na medida. Conhecendo as dimensões do material, e as distâncias entre as pontas é possível estimar a resistividade dada a resistência medida.

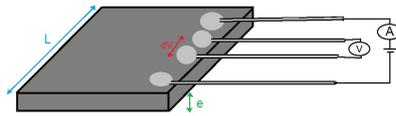


Figura 3.8: Esquema de montagem “4 pontas”

Os cálculos feitos para nossos monocristais seguem a aproximação da Equação 3.5 com a mesma notação da Figura 3.8. Os contatos foram feitos misturando epoxys de prata, e fios de platina fazem a conexão da amostra com o puck de resistividade.

$$\rho = \frac{\epsilon L}{dV} R \quad (3.5)$$

O método de Van der Pauw permite eliminar a contribuição da geometria da amostra de resistividade, resultando numa escala de resistividade mais precisa. Contudo, a coleta de dados com o método de 4 pontos resulta em uma quantidade muito maior de pontos em função da temperatura. Dessa forma buscamos combinar ambos os métodos, através da técnica e Van der Pauw ajustamos a escala da curva de resistividade em função temperatura obtida pelo método de 4 pontas. Assim obtemos uma medida precisa da dependência e da escala da resistividade elétrica nas amostras em função da temperatura. Ambos os métodos devem obter dados coerentes entre si.

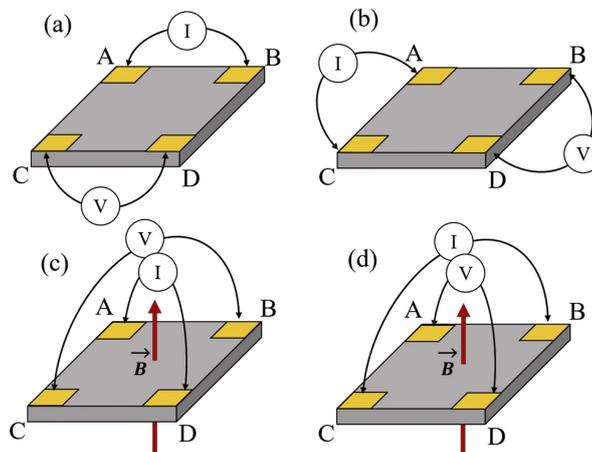


Figura 3.9: Representação Esquemática do método de van der Pauw[35]

A montagem do método de Van der Pauw, que será denotada como VdP, está esquematizada na Figura 3.9. Uma vantagem é que esta montagem já nos permite realizar medidas de efeito Hall com nosso monocristal. O cálculo para se obter a resistividade segue a Equação 3.6, sendo “ t ” a espessura da amostra, e os comprimentos equivalentes são obtidos através da Equação 3.7. Os valores R_{xx} e R_{xy} são as medidas realizadas da corrente passando em diferentes direções. É importante, para realizar essa aproximação com confiança, que os comprimentos da amostra sejam próximos. O desenvolvimento dessas equações pode ser encontrado nas referências [36, 35, 37].

$$\rho \approx \frac{\pi}{8} t \frac{R_{xx} + R_{xy}}{\operatorname{csch}(\pi L_2/L_1) + \operatorname{csch}(\pi L_1/L_2)} \quad (3.6)$$

$$\frac{L_2}{L_1} \approx \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\pi} \ln \left(\frac{R_{xy}}{R_{xx}} \right) + \sqrt{\left(\frac{1}{\pi} \ln \left(\frac{R_{xy}}{R_{xx}} \right) \right)^2 + 4} \right) \quad (3.7)$$

3.7 Modelo de Campo médio

Conforme apresentado nos aspectos teóricos, os efeitos de campo cristalino podem ser descritos por certos operadores de Stevens (dada a simetria do sistema) e parâmetros determinados experimentalmente. Foi desenvolvido um programa teórico de ajuste computacional que, com base nos dados, calcula os parâmetros de campo cristalino levando em conta propriedades macroscópicas medidas: calor específico, $M(T)$ e $M(H)$ para cada orientação considerada. Além do campo cristalino, esta incluído no programa um termo de interação isotrópica entre os primeiros vizinhos dos momentos magnéticos propostos. A equação da hamiltoniana considerada para os materiais deste trabalho é a seguinte:

$$H = K \sum_{\langle i,j \rangle} J_i \cdot J_j + B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 B_4^4 O_4^4 + B_6^0 O_6^0 + B_6^4 O_6^4 \quad (3.8)$$

Nesta hamiltoniana escrevemos primeiro um termo que simula de maneira simples interações do tipo RKKY entre íons terra-rara de momento J. Em seguida temos uma somatória que nos dá a energia do campo cristalino presente.

A equação é resolvida utilizando uma aproximação de campo médio. No caso,

consideramos a interação do íon J_i com uma média de momentos $\langle J \rangle$, ao invés de calcular seu acoplamento com cada J próximo. Dizemos que o resultado disso é a interação do íon com um campo médio, e passa a ser escrito como $zK \sum_i J_i \cdot \langle J \rangle$, sendo “ z ” o número de primeiros vizinhos considerados. Enquanto a constante K dita se o acoplamento é AFM ($K > 0$) ou FM ($K < 0$).

Nos ajustes realizados consideramos um modelo de 4 interações isotrópicas: os primeiros e segundos vizinhos no plano e fora do plano. Conforme ilustrado na Figura 3.10, calculamos 4 parâmetros de troca que podem assumir valores positivos ou negativos. Referentes aos 4 primeiros e 4 segundos vizinhos no plano (J_1 e J_4), além dos 8 primeiros e 8 segundos vizinhos no eixo (J_2 e J_3). Sendo denotado no programa (e nos resultados apresentados posteriormente) de tal maneira que $J_1 \cdot Z_1 > 0$ indica uma interação AFM e conseqüentemente um $J_1 \cdot Z_1 < 0$ uma interação do tipo FM.

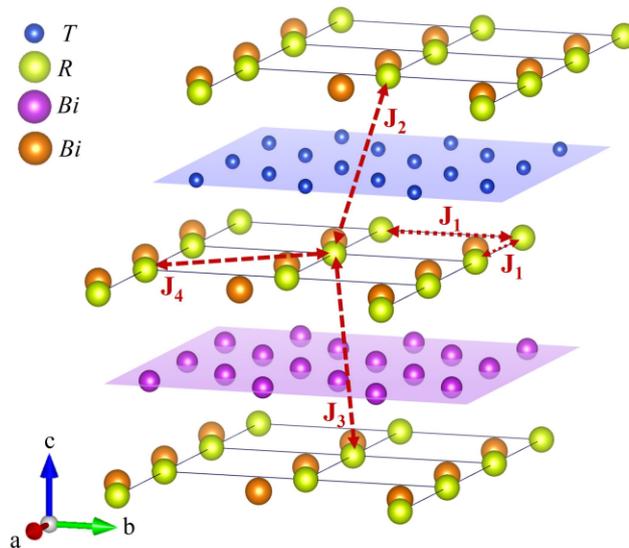


Figura 3.10: Distribuição dos parâmetros de trocas J_s considerados. J_1 e J_4 são as trocas no plano ab e J_2 e J_3 são as trocas ao longo do eixo- c . [11]

Definida a hamiltoniana do problema, podemos calcular a função de partição somando i para todas as energias possíveis $Z = \sum_i \exp(-\beta H_i)$, onde $\beta = (k_B T)^{-1}$, e obter a dependência das grandezas medidas. Por exemplo, partindo da energia livre de Gibbs e obter expressões para as equações 3.9 à 3.11 [38]. O ajuste computacional consiste então em: partindo de valores inseridos para os parâmetros experimentais (J , K , e B_i^j), propor e calcular novos parâmetros que minimizem a distância dos dados experimentais com a curva calculada.

$$g = -\frac{1}{\beta} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln Z \quad (3.9)$$

$$Cp = -T \frac{\partial^2 g}{\partial T^2} \quad (3.10)$$

$$\chi(T, H) = \left(\frac{\partial m}{\partial H} \right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial H} \right)_T \left(-\frac{\partial g}{\partial H} \right)_T \quad (3.11)$$

A saída deste programa, logicamente, são novos parâmetros que descrevam melhor as propriedades medidas que os inicialmente propostos. Além disso, dada a hamiltoniana, conseguimos identificar e obter as energias dos estados excitados, e os estados ocupados na base $|J, M\rangle$ do terra-rara em questão. Obtendo assim além das grandezas calculadas, o diagrama de níveis e o formato dos orbitais perturbados pelo CEF.

Durante a tese desenvolvemos outro programa, de autoria própria (Apêndice A), para visualizar a distribuição espacial de carga do estado fundamental calculado, conforme ilustrado na Figura 3.11. Nesta figura comparamos as distribuições de carga de referência com as nossas próprias. Sendo Γ_8 os estados: $0.9129 |\pm 5/2\rangle + 0.4083 |\mp 3/2\rangle$, ou $|\pm 1/2\rangle$, e Γ_7 corresponde à $0.4083 |\pm 5/2\rangle - 0.9129 |\mp 3/2\rangle$. Dessa forma podemos visualizar como o campo cristalino calculado afeta e distorce a distribuição de carga, favorecendo ou dificultando interações em certas direções, por exemplo, no plano perpendicular ao eixo cristalino c ou paralelo a ele. Apesar de parecer um problema simples em outros terras raras, no caso do cério (um elétron na camada magnética), nos terras raras aqui estudados temos uma situação muito mais complexa (8 a 11 elétrons). Problema contornável através de desenvolvimentos considerando teoria de grupos e a notação de Bethe [39].

Quanto a metodologia em si, os ajustes computacionais realizados passaram por um processo iterativo, que sem o devido cuidado gera um tempo de processamento demasiado longo. O tempo de processamento depende principalmente pelo número de variáveis ajustadas, quantidade de propriedades, e número de interações. Como contamos com potencial computacional limitado, precisamos otimizar o processo e identificar rapidamente soluções que não apresentem sentido físico.

A estratégia adotada para obter os ajustes foi começar considerando apenas a influência de campo cristalino em altas temperaturas, obtendo assim B_2^0 , B_4^0 , e B_4^4 com certa

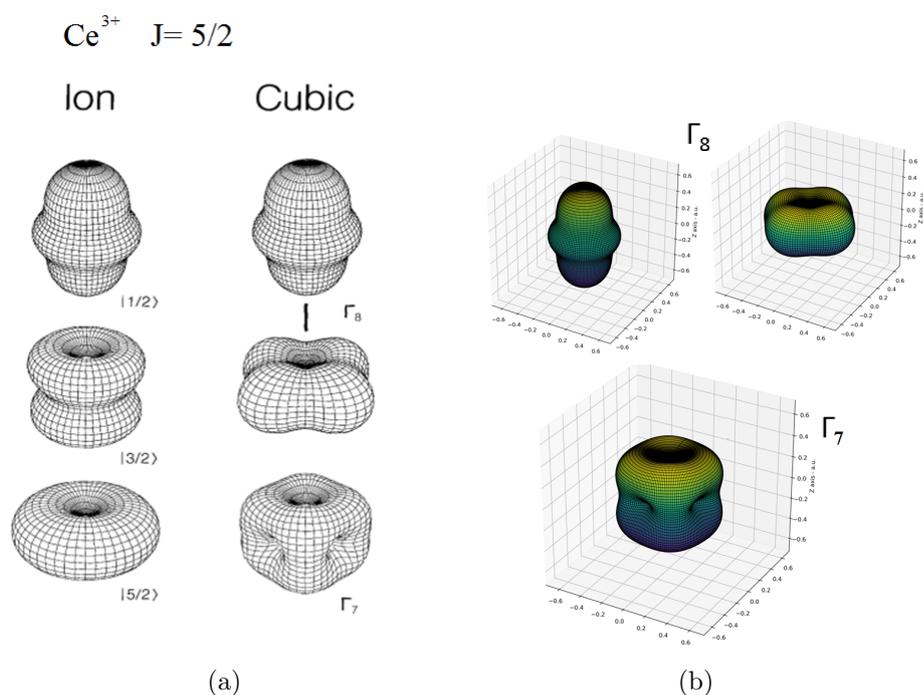


Figura 3.11: (a) Exemplo de distribuições de cargas possíveis do o íon de Ce^{3+} tiradas da referência [39] em diferentes simetrias; e (b) os *plots* a reprodução de autoria própria para os estados perturbados Γ_7 e Γ_8 .

confiança. Em seguida, aumentando gradativamente o intervalo de temperaturas analisado (incluindo temperaturas cada vez menores) liberávamos os parâmetros de campo médio até obter um esquema que descrevesse as transições e os dados das $M(T)$. Concluído as $M(T)$, inseríamos nos ajustes os dados de calor específico, e buscávamos ajustar os parâmetros já obtidos até obter concordância das curvas calculadas. Por último passamos a considerar as $M(H)$ nos ajustes e repetíamos os cálculos de otimização até obter certa concordância e sentido físico. Durante a busca pela melhor descrição, diversas vezes nos encontrávamos em situações de ajustar e propor valores manualmente devido o alto tempo de processamento durante certas etapas além de almejar melhor precisão através de pequenas alterações.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

Obtivemos e caracterizamos, conforme proposto, monocristais de $\text{TbCu}_{0.8}\text{Bi}_2$ e $\text{DyCu}_{0.8}\text{Bi}_2$. Porém, as tentativas de síntese dos compostos de HoCuBi_2 e ErCuBi_2 não foram bem sucedidas. O processo de análise e da caracterização em cada um dos compostos é apresentada nas subseções seguintes. Ao longo do período deste trabalho de mestrado foram realizadas em torno de 20 crescimentos por fluxo, para os compostos almejados e materiais cuja discussão complementaria nossos resultados. De maneira prática, iremos apresentar apenas os resultados de monocristais cuja fase desejada foi alcançada e identificada, e as rampas de crescimentos otimizadas.

Ao longo da realização do trabalho foram feitas várias tentativas até se encontrar uma rota de crescimento que proporcionasse a formação de cristais da fase desejada. Ao longo das tentativas obtivemos diversas amostras de binários $R\text{Bi}$. Iniciamos nosso estudo partindo das rotas apresentadas para os terras-raras leves da família [10] e realizamos alterações a fim de evitar fases espúrias que surgiram até o resultado final.

4.1 Caracterização do $TbCuBi_2$

Alguns dos monocristais obtidos de $TbCuBi_2$ podem ser observados na Figura 4.1(a). Diversas tentativas foram feitas até se encontrar uma rampa de temperatura que otimizasse a formação de monocristais de $TbCuBi_2$ sem a presença da fase espúria de $TbBi$. A rampa com melhores resultados é a representada na Figura 4.1(b), para a qual utilizamos a proporção de 1 Tb: 8 Cu : 20 Bi. Também buscamos suprir a vacância de cobre posteriormente encontrada, porém não foi observado nenhuma mudança significativa nas sínteses realizadas.

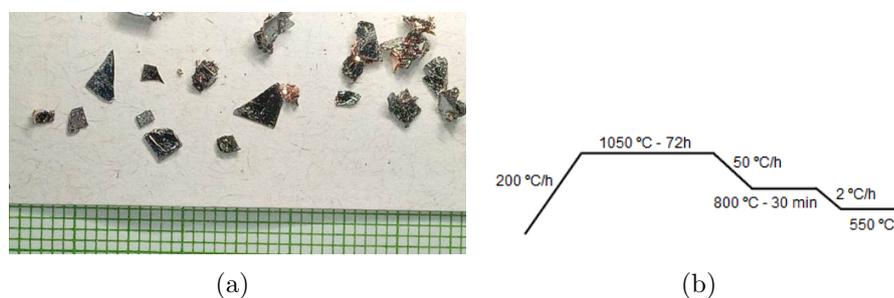
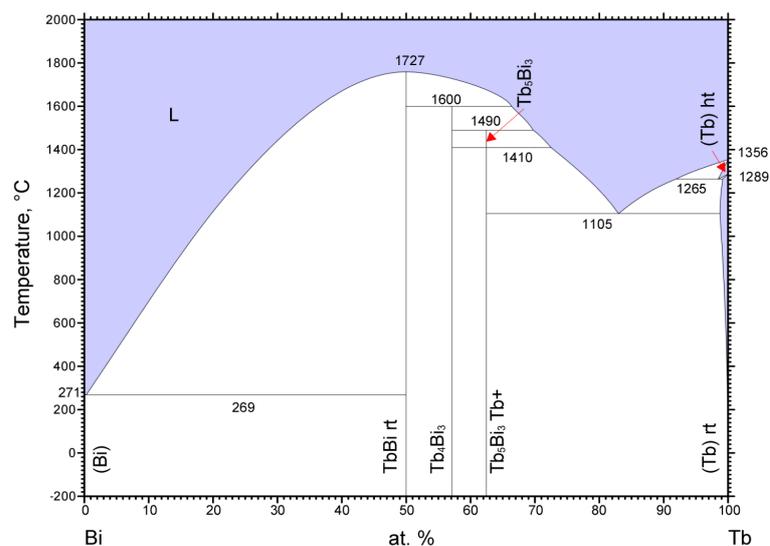


Figura 4.1: (a) Monocristais obtidos pela técnica de fluxo metálico através da rampa otimizada. (b) Última rampa utilizada na síntese de $TbCuBi_2$.

Nas primeiras sínteses utilizamos a proporção nominal 1 Tb: 1 Cu: 20 Bi, mas após identificar vacância no sítio de cobre, aumentamos a concentração de cobre de maneira a forçar a entrada dele no sistema. O resultado disso foi a formação de mais cristais da fase, porém com a mesma proporção de elementos. As diferentes taxas de descida de temperatura, Figura 4.1(b), foram adicionadas nas rotas de crescimento da referência [10] afim de evitar o surgimento da fase espúria de $TbBi$. Passando menos tempo em temperaturas que favorecem a formação dessa liga. Na Figura 4.2 em que temos o diagrama de fase do Tb-Bi, nos entornos do traço em 50%. Neste tipo de diagrama associamos uma maior incidência de formação quanto mais perto do traço identificado, e dentro da região vizinha, os parâmetros da solução se encontram (temperatura e concentração). Neste caso, podemos observar que abaixo de 800 °C não estamos mais nessa região para a proporção 1 Tb: 20 Bi, assim abaixo dessa temperatura passamos a esfriar lentamente a amostra.

Na Figura 4.3 temos o padrão de difração de raios-X em monocristais preparados na forma de pó e o refinamento Rietveld feito sob a fase tetragonal proposta: $P4/n m m$. Na figura destacada, apresentamos os dados e o ajuste em conjunto com o *background* traçado



© ASM International 2006. Diagram No. 1202148

Figura 4.2: Diagrama de fases dos binários de Tb-Bi [40].

e a diferença entre a fase calculada e medida. Os parâmetros obtidos do refinamento estão indicados na Tabela 4.1. Usamos como base a fase de $CeCuBi_2$ (ICSD code 170080) como base para o refinamento do padrão de difração.

Tabela 4.1: Parâmetros de refinamento $TbCuBi_2$ na estrutura $P4/nmm$

Parâmetros de refinamento	a(Å)	c(Å)	Cu	W _r (%)	RF(%)	RF ² (%)	GOF(<i>Goodness of Fit</i>)
$TbCu_{0,8}Bi_2$	4.47(1)	9.53(1)	0.86	11.909	32.649	67.295	5.94

Destaco que a difração em pó é um processo destrutivo dos monocristais, de forma que o conjunto de amostra medida não é o mesmo cujo restante da caracterização é feita. Contudo, o método de fluxo metálico, na maioria dos casos, resulta para um arranjo de monocristais idênticos entre si. Essa característica foi de certa forma confirmada após repetidas medições e selecionando monocristais com aparência semelhante dos analisados. Com isso podemos concluir que é de fato a estrutura dos cristais analisados. A fins comparativos, é perceptível que no padrão de difração apresentado anteriormente não temos a presença dos picos característicos da fase de $TbBi$, e portanto descartamos a presença desta fase nos monocristais selecionados.

Adicionalmente, confirmamos a direção do eixo-*c* cristalino realizando uma difração de raios-X sob um dos monocristais da fase 112 obtida. O resultado está representado na Figura 4.4. Os picos de intensidade observados condizem com os calculados pelo refinamento cujos ângulos são muito próximos dos encontrados para as reflexões (003) à (008).

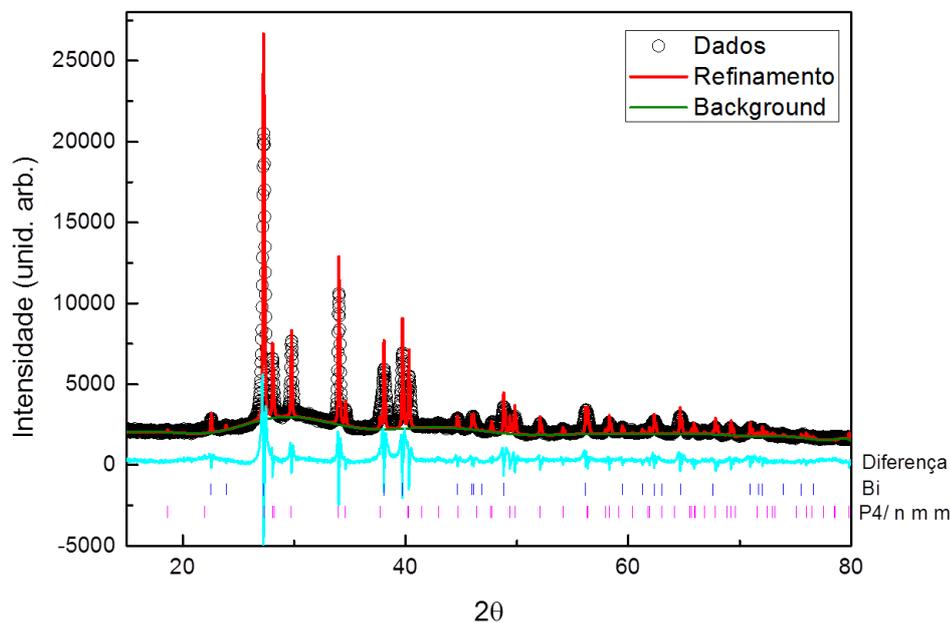


Figura 4.3: Padrão de difração de raios-X e refinamento Rietveld do composto de $TbCuBi_2$ para a fase $P4/nmm$

A reincidência de um pico maior seguido por um da metade de sua intensidade é uma característica associada apenas ao detector do tipo $Cu-\alpha$.

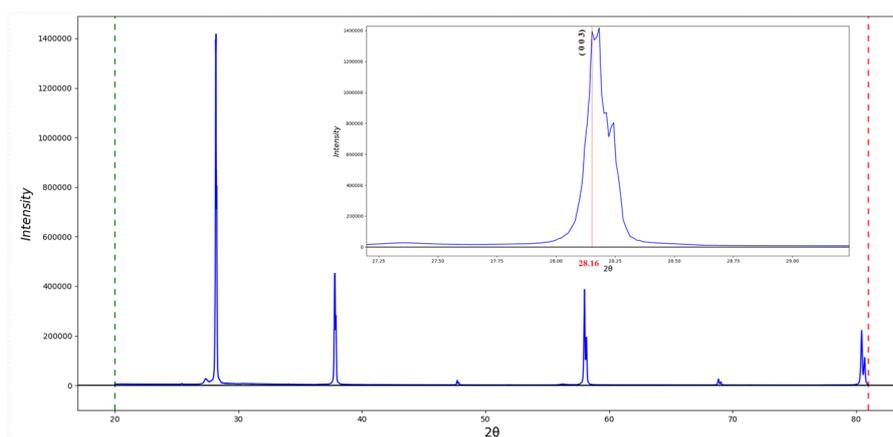


Figura 4.4: Difração de raios-X realizada sob um monocristal orientado no eixo- c . *Inset* no pico de maior incidência associando à posição esperada através do refinamento.

A concentração de cada elemento nas amostradas foi verificada através de medidas de EDS em diferentes regiões de um mesmo cristal, e para monocristais diferentes. A imagem de microscopia eletrônica na Figura 4.5 é um exemplo de uma das medidas feitas. A proporção dos elementos observada foi, em média, $TbCu_{0.85(3)}Bi_{2.1(1)}$ para os monocristais obtidos pela rampa da Figura 4.1(b). Essa estequiometria foi calcu-



Figura 4.5: Imagem de microscopia eletrônica de áreas analisadas através da técnica de EDS em um monocristal de $TbCuBi_2$ lixado.

lada normalizando os outros elementos presentes pelo terra-rara em questão, o térbio, e desconsiderando o oxigênio captado pelo sensor. De maneira efetiva consideramos no restante do trabalho, para as grandezas escritas em função da massa molar, a concentração de $TbCu_{0.8}Bi_2$.

Uma característica destes monocristais é sua alta taxa de oxidação quando expostas à atmosfera. Se passando algumas horas o monocristal se parte devido a oxidação, e em questão de minutos uma nova camada de óxido era gerada na superfície da amostra. Um breve estudo foi feito através de medidas de EDS para descobrir qual elemento do composto reagia com o oxigênio. Observamos a seguinte proporção na superfície analisada 1 Tb: 1 Bi : 2 O (removendo contribuições de oxigênio comparando uma superfície estava oxidada com um pedaço do mesmo monocristal polido). A identificação de qual elemento está oxidando não é portanto direta. Ademais, esse resultado preliminar é inconclusivo pois, dada a falta de precisão, nos permite considerar a formação tanto de binários de Tb-O como TbO_2 , Tb_2O_3 , entre outros; quanto a de binários de Bi-O como Bi_2O_3 .

As Figuras 4.6(a)(a) e 4.6(a)(b) apresentam os resultados obtidos para $\chi(T)$ e $M(H)$ em duas orientações dos monocristais. Observamos que o valor máximo da suscetibilidade acontece aproximadamente em 18.6 K para a magnetização com $H//c$ e em 17.3 K quando $H \perp c$. Tomando a média policristalina ($\chi_{poli} = \frac{\chi_{ab} + 2\chi_c}{3}$) dos dados temos como valor uma $T_{N:M(T)}$ igual à 17.7 K. A partir destes dados realizamos um ajuste de Curie-Weiss na média policristalina, de 200 K a 300 K, e obtivemos os parâmetros: $\theta_{CW} = -17.8(6)$ K, $\chi_0 = -0.0078(4)$ emu/mol.Oe, $C = 12.64(2)$ emu.K/mol.Oe e, portanto, $\mu_{eff} = 10.05 \mu_B$

($\mu_{Tb^{3+}} = 9.77 \mu_B$). Na Figura 4.6(b) temos a função dada por esses parâmetros extrapolada para todos os dados relativos a “ $1/\chi$ ”(T).

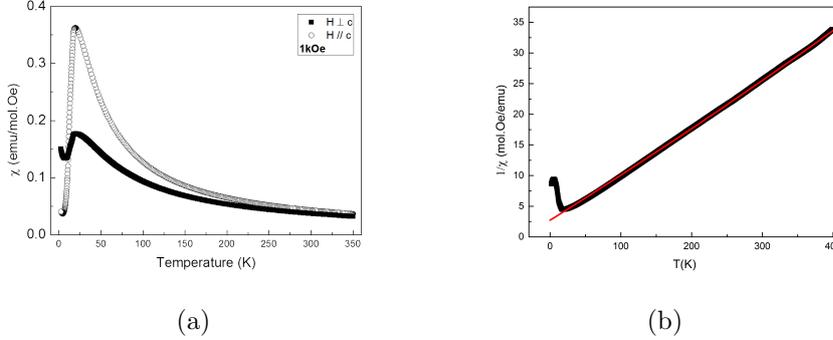


Figura 4.6: (a) Suscetibilidade magnética em função da temperatura de $TbCuBi_2$ para duas orientações cristalinas. (b) Inverso da suscetibilidade magnética obtida para a média policristalina, e seu ajuste de Curie-Weiss extrapolado para baixas temperaturas (menores que 100 K)

Observamos que a transição magnética ocorre em um temperatura próxima da transição da fase AFM de $TbBi$ em 18 K [41], o que poderia levantar suspeitas da presença desse binário espúrio na medição. Todavia, essa suspeita pode ser descartada dado os critérios de seleção dos monocristais em conjunto com os resultados de difração, vide que não identificamos nenhuma intensidade nas reflexões características da fase de $TbBi$ (Figura 4.3).

Observa-se uma peculiaridade nas $M(H)$ para nosso composto com térbio, a presença de uma histerese a partir de aproximadamente 30.3 kOe. Um sistema ordenado antiferromagneticamente simples, em princípio não deveria sofrer influências de domínios magnéticos e, logo, apresentar histerese. Interpretamos a histerese sendo resultante de uma transição do tipo *spin-flop*, a qual poderia indicar uma rotação de spin para uma fase de caráter ferromagnético, com caráter de uma transição de primeira ordem e formação de domínios.

Observando o comportamento do calor específico do material, identificamos uma transição em $T_N = 15.6$ K, como pode ser visto na Figura 4.8(a). Escolhemos representar, a partir deste ponto, o calor específico em razão da temperatura com o intuito de destacar as discontinuidades geradas pelas transições de fase presentes em baixas. De maneira a explorar propriedades magnéticas realizamos medidas de calor específico para diferentes campos magnéticos aplicados, apresentados na Figura 4.8(a). É possível identificar que a transição de fase encontrada decai de maneira aproximadamente linear conforme o campo

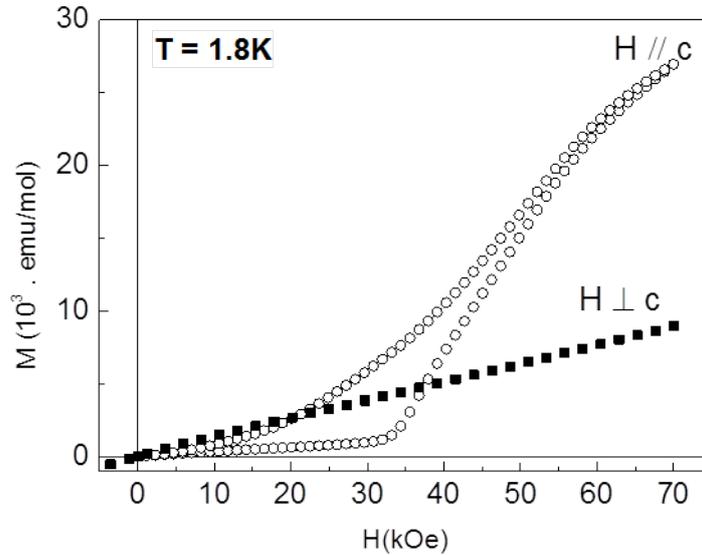


Figura 4.7: Magnetização do $TbCuBi_2$ em função do campo magnético para diferentes orientações

aplicado, dada a taxa observada, estimamos que a transição se desloca para 0 K quando $H = 17.7$ kOe. Além disso, para $H = 5$ kOe observamos o que parece ser um indício de uma nova fase magnética dentro do estado ordenado. observamos ainda o seguinte padrão: em baixas temperaturas o calor específico é maior conforme mais intenso o campo magnético aplicado. Interpretamos esta tendência como uma consequência do surgimento de ondas de spin. Neste regime de temperaturas baixas, as excitações elementares passam a ser mais relevantes, assim como quanto mais próximo da transição *spin-flop* maior é o efeito gerado pelas ondas de spin. A tendência destacada é coerente com as fases antiferromagnéticas identificadas. O caso de um sistema FM seria o inverso, em que ocorre um *quench* das ondas de spin. Visto que aplicando um campo externo H , o sistema fica mais estável na mesma configuração, reduzindo a presença das ondas de spin.

Demos sequência na caracterização de nosso material observando outra propriedade física disponível: a resistividade elétrica DC. O resultado para os monocristais de $TbCu_{0.8}Bi_2$ pode ser observado na Figura 4.9. No *inset* da resistividade observamos diferentes comportamentos quando um campo magnético de 8 kOe é aplicado paralelo ao eixo normal do cristal. Identificamos duas mudanças de comportamento em $H = 0$ kOe, uma em 17 K, perto da transição magnética observada pelas medidas de $C_p/T(T)$ e $M(T)$; e outra em 10 K.

Afim de explorar as transições dependentes com campo observadas na $M(H)$ e ou-

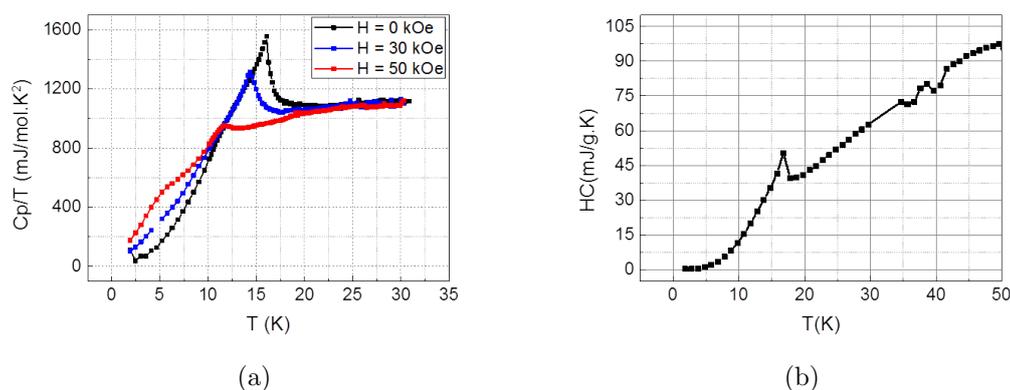


Figura 4.8: (a) Calor específico em razão da temperatura (mJ/mol.K^2) de um monocristal de $TbCu_{0.8}Bi_2$ (b) Calor específico (mJ/g.K) de $TbCu_{0.8}Bi_2$ até $T = 50$ K

tras medidas, decidimos fazer um estudo mais detalhado das transições e fases do material para diferentes valores de campo aplicado. Traçando $M(T)$ para diferentes campos e $M(H)$ para diferentes temperaturas, encontramos os pontos de mudança de comportamento. As medidas de magnetização em função do campo podem ser observadas na Figura 4.10 para $H // c$ e na Figura 4.11(a) com H ortogonal ao eixo normal ao plano tetragonal.

Através destes dados e magnetizações de 1.8 à 50 K para $H = 1, 5, 10, 20, 30, 50, 60, 70$ kOe, foi possível construir o diagrama de fase apresentado na Figura 4.12. O procedimento utilizado para definir o início e final da histerese foi calculado a partir da diferença entre o ramo de $M(H)$ de 0 à 70 kOe com o ramo de 7 kOe à 0 kOe, de maneira que o início e final correspondesse a uma diferença de 100 emu/mol. No caso de 15 K extrapolamos o intervalo de histerese tomando os pontos correspondentes à 80% do valor máximo da diferença. Um gráfico utilizado no processo pode ser observado na Figura 4.11(b).

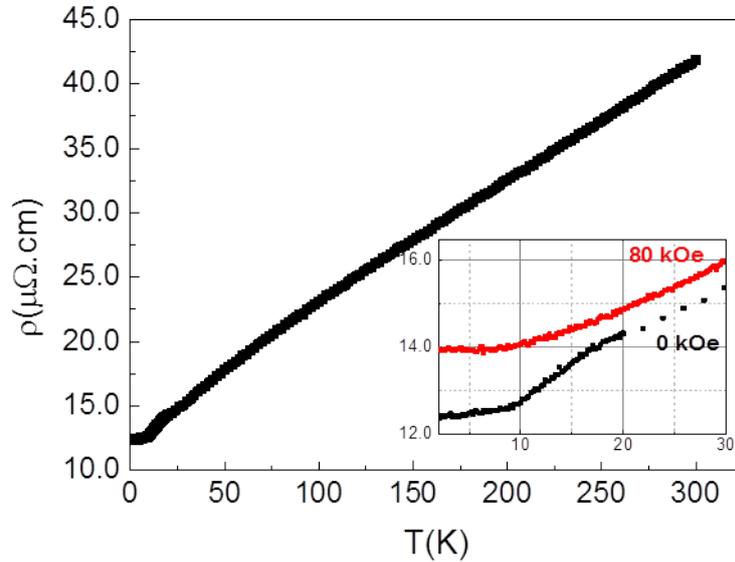


Figura 4.9: Resistividade elétrica em função da temperatura de TbCu_{0.8}Bi₂. *Inset* o comportamento do material abaixo de 30 K com $H = 0$ kOe (quadrados pretos) e $H = 80$ kOe (quadrados vermelhos)

4.2 Caracterização do DyCuBi₂

O processo de síntese para de DyCuBi₂ foi muito parecido com o do composto de térbio. As rampas iniciais apresentavam uma baixa formação de monocristais da fase 112, mas após implementos na rota de crescimento e na concentração dos reagentes metálicos, conseguimos sintetizar monocristais maiores que os iniciais e diminuir a formação do binário de DyBi (cuja distinção e separação era possível de ser feita). Dessa forma, monocristais obtidos, Figura 4.13(b), pela rampa da Figura 4.13(a) foram selecionados para realizar a difração de raios-X cujo refinamento está apresentado na Figura 4.15, e os parâmetros do refinamento estão indicados na Tabela 4.2.

A escolha dos parâmetros da rota de crescimento partiu do resultado do composto a base de térbio. Na primeira síntese para o composto a base de disprósio, utilizando a rota de crescimento anterior e a proporção 1 Dy: 1.5 Cu: 20 Bi, identificamos a fase poucos cristais da fase desejada e em dimensões muito reduzidas (na escala de 0.4 mm). Com intuito de obter maiores cristais diminuimos a taxa de resfriamento, aumentamos a quantidade dos metais reagentes. No caso, a massa de terra rara foi de 0.49250 g para 0.82882 g, e do fluxo metálico de 12.66392 g para 21.31784 g. Ainda que utilizando uma taxa rápida na região de formação de DyBi, Figura 4.14, ainda ocorria o surgimento

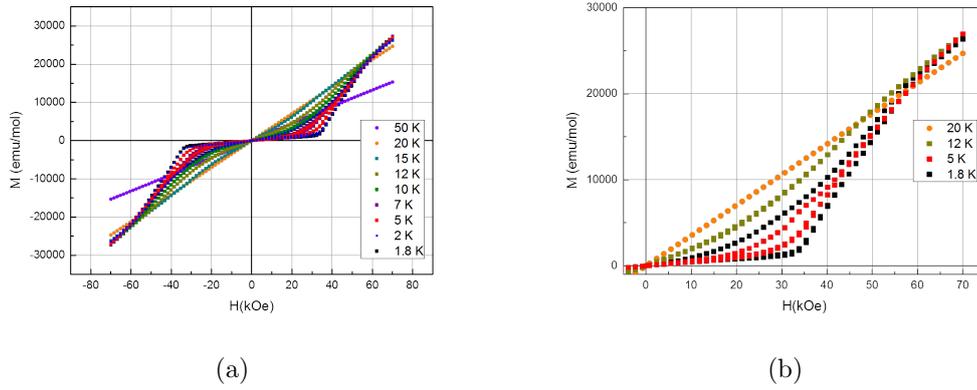


Figura 4.10: (a) Magnetização em função do campo, para TbCu_{0.8}Bi₂ quando $H // c$ e $T = 1.8, 2, 5, 7, 10, 12, 15, 20$ e 50 K. (b) Primeiro quadrante da Magnetização em função do campo de TbCu_{0.8}Bi₂ ($H // c$), destacando algumas temperaturas e o formato da histeresse observada.

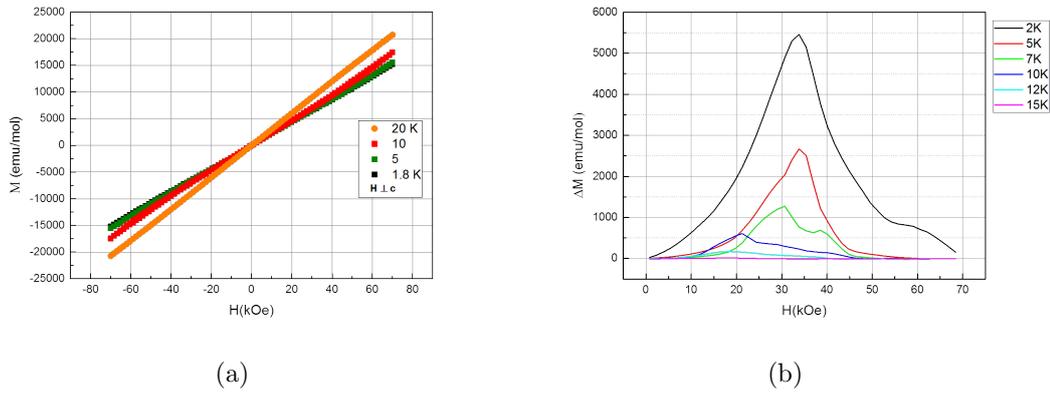


Figura 4.11: (a) Magnetização em função do campo, para TbCu_{0.8}Bi₂ quando $H \perp c$ e $T = 1.8, 5, 10,$ e 20 K. (b) Diferença entre a magnetização de 70 kOe à 0 kOe e 0 kOe à 70 kOe

da fase de DyBi. Portanto, identificamos de fato os monocristais averiguando a resposta magnética para prosseguir com o restante da caracterização.

Na Figura 4.15 temos a difração de raios-X em monocristais preparados sob pó e o refinamento Rietveld feitos também sob a fase tetragonal proposta: $P4/nmm$. Nesta figura apresentamos o refinamento acrescentando-se uma fase do fluxo, o *background*, a diferença entre a fase calculada e medida.

Tabela 4.2: Parâmetros de refinamento DyCuBi₂ na estrutura $P4/nmm$

Parâmetros de refinamento	a(Å)	c(Å)	Cu	Wr(%)	RF(%)	RF ² (%)	GOF
DyCu _{0.8} Bi ₂	4.45(4)	9.54(6)	0.8	11.92	32.58	64.13	6.18

A composição foi verificada pela técnica de EDS no monocristal lixado, Figura 4.16.

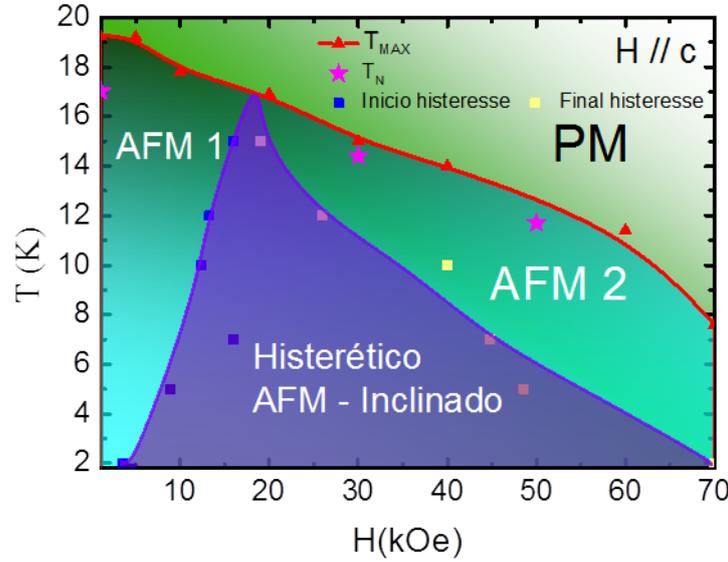


Figura 4.12: Diagrama de fase referente ao comportamento histerético ao longo do eixo c para o $\text{TbCu}_{0.8}\text{Bi}_2$.

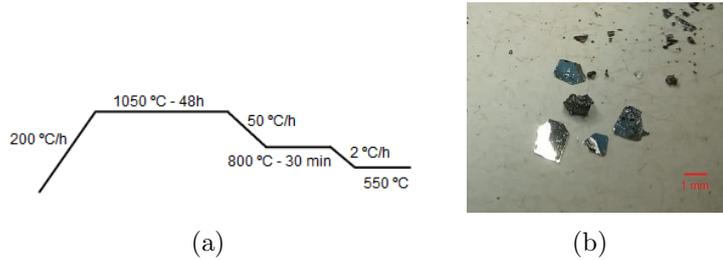


Figura 4.13: (a) Última rampa utilizada na síntese de DyCuBi_2 utilizando estequiometria 1:5:20 (b) Monocristais obtidos de DyCuBi_2 pela técnica de fluxo metálico através da rampa otimizada.

Repetimos o procedimento utilizado no composto anterior. Mesmo com as otimizações, o resultado foi uma estequiometria de $\text{DyCu}_{0.82(2)}\text{Bi}_{2.2(2)}$, portanto, consideramos por motivos semelhantes, nos cálculos que envolvem massa molar, a proporção efetiva dos monocristais como $\text{DyCu}_{0.8}\text{Bi}_2$.

A caracterização magnética revela uma transição antiferromagnética em 8.6(3) K para $H // c$ e 7.3(2) K para H ortogonal ao eixo normal do plano cristalino. Tomando a média policristalina temos como valor uma $T_{N:M(T)}$ igual a 7.7(3) K. Note que as temperaturas diferem da transição AFM observada nos binários de DyBi: 13 K. [41]. Os resultados obtidos para $\chi(T)$ e $M(H)$ em duas orientações dos monocristais estão representados na figura 4.17. Observa-se uma anisotropia bem menor neste composto do que em seus análogos.

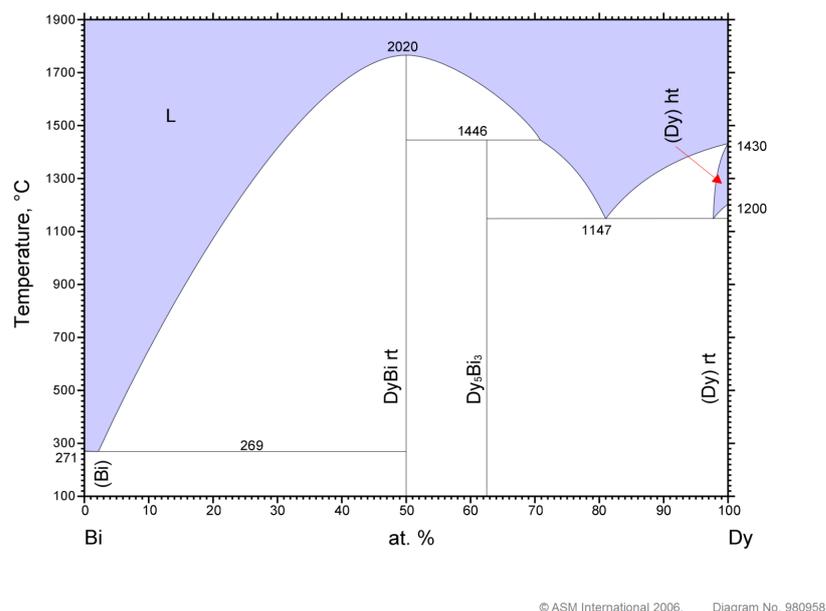


Figura 4.14: Diagrama de fases dos binários de Dy-Bi [40].

A partir da média policristalina o ajuste de Curie-Weiss, de 200 K a 300 K, resultou nos seguintes parâmetros: $\theta_{CW} = -2.3(3)$ K, $\chi_0 = -0.004(1)$ emu/mol.Oe, $C = 11.47(3)$ emu.k/mol.Oe, e portanto $\mu_{eff} = 9.57 \mu_B$ ($\mu_{Dy^{3+}} = 10.63 \mu_B$).

A magnetização em função do campo, vide Figura 4.18 para $H \perp c$ reproduz um comportamento AFM e dá indícios de saturar em torno de 2500 emu/mol para campos maiores que 7 kOe. Uma análise mais minuciosa na $M(H)$ quando $H // c$, nos permite identificar que, na região entre 0 a 20 kOe, temos um comportamento que remete à histerese associada à transição *spin-flop* do composto de $\text{TbCu}_{0.8}\text{Bi}_2$, porém mais reduzida que o caso anterior, e com uma mudança (aumento) da inclinação da $M(H)$. Para campos mais altos, vemos assim como na outra orientação, indícios de saturação na curva da magnetização. Além de tudo, repete-se o cruzamento, a curva magnetização de $H // c$ sobre a curva para $H \perp c$ em torno de 20 kOe, enquanto no caso do térbio isso ocorre torno de 40 kOe.

O calor específico valida a afirmação de que temos uma transição de fase AFM para as temperaturas observadas na suscetibilidade magnética, sendo definida em $T_N = 7.5$ K, Figura 4.19.

Quanto a resistividade elétrica, realizamos o método de 4 pontas para acoleta destes dados, para se obter o comportamento característico do composto de $\text{DyCu}_{0.8}\text{Bi}_2$.

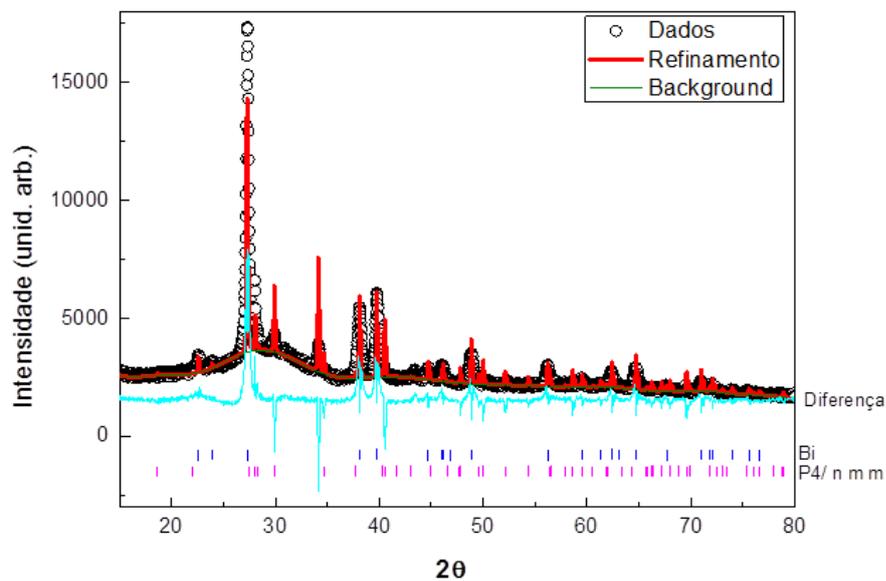


Figura 4.15: Difrato-grama de raios-X e refinamento Rietveld do composto de DyCuBi_2 para a fase $P4/nmm$

O resultado pode ser observado na Figura 4.20. Notamos que este composto apresenta um comportamento metálico sem uma anomalia marcante em T_N . Observamos que em temperaturas abaixo da transição, mesmo com um campo de 90 kOe ($H // c$) ocorre apenas uma pequena magneto-resistência positiva, mas, novamente, sem qualquer indício de uma anomalia associada à T_N .

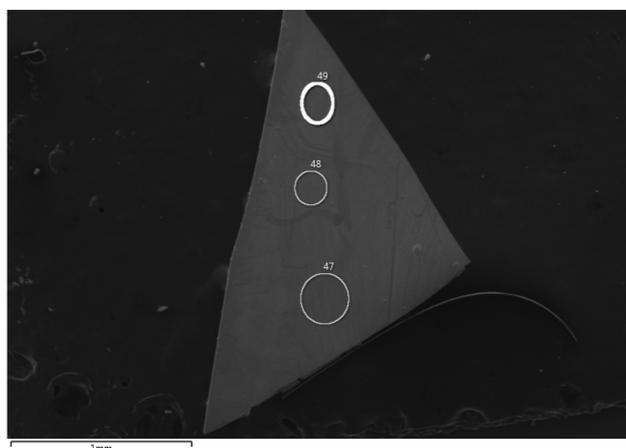


Figura 4.16: Imagem de microscopia eletrônica de áreas analisadas através da técnica de EDS em um monocristal de $\text{DyCu}_{0.8}\text{Bi}_2$.

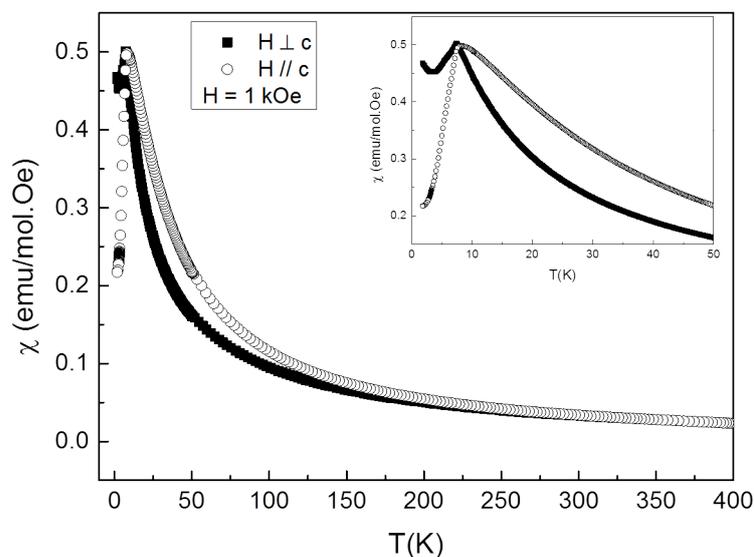


Figura 4.17: Suscetibilidade magnética em função da temperatura de $\text{DyCu}_{0.8}\text{Bi}_2$ para duas orientações cristalinas

4.3 Síntese dos compostos HoCuBi_2 e ErCuBi_2

Apesar dos esforços, não obtivemos monocristais de Ho e Er na estrutura 112. Os monocristais obtidos através dos processos de síntese foram apenas os binários HoBi e ErBi. Nas figuras 4.21(a) e 4.21(b) temos as rampas de crescimento utilizadas no processo, e nas figuras 4.25(a) e 4.25(b) reportamos os resultados da síntese. Essas fases foram identificadas pela difração de raios-X (figuras 4.22(a) e 4.22(b)), e através de medidas de magnetização que reproduzem as propriedades catalogadas na literatura. Observamos transições antiferromagnéticas nas temperaturas de 6.0 K para HoBi e 3.8 K para ErBi, próximas das encontradas nas referências 5.75 K e 3.8 K respectivamente [42, 43]. As medidas das características magnéticas estão representadas na figura 4.23.

Em seguida, após identificar o surgimento das fases em questão, e a ausência de monocristais da estrutura 112, alteramos a rampa para evitar o surgimento dos binários. Partindo dos diagramas na Figura 4.26(a) e 4.26(b), dada a concentração relativa de Er e Ho, buscou-se fora da região de formação dos RBi, e portanto favorecer apenas a nucleação de monocristais da família dos 112. Contudo, o resultado obtido foi a ausência total de qualquer monocristal para ambos os casos.

Alguns monocristais da síntese com érbio, apesar de poucos, remetiam à simetria

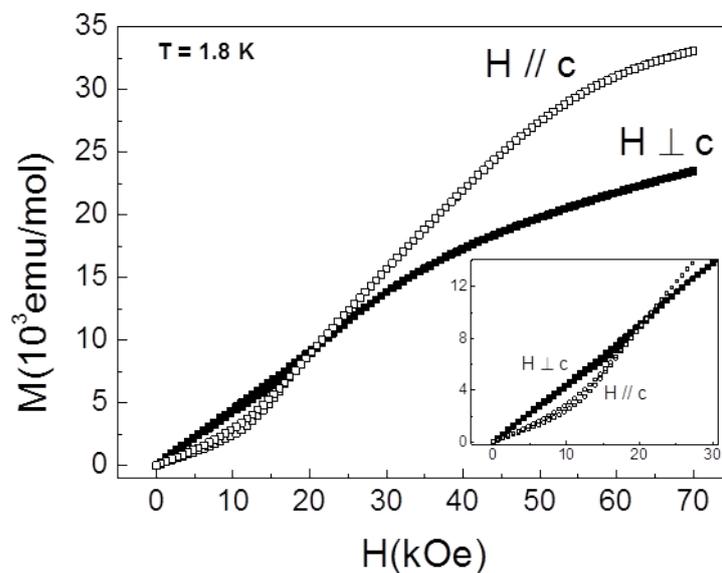


Figura 4.18: Magnetização do $\text{DyCu}_{0.8}\text{Bi}_2$ em função do campo para diferentes orientações

tetragonal pelo seu formato. Medidas magnéticas foram realizadas em possíveis candidatos, porém observamos curvas características do binário em questão. Uma verificação de todos os candidatos apresentados na Figura 4.25(b) foi feita pela técnica de EDS (Figura 4.27). O resultado encontrado para todos os casos foi a ausência de cobre e concluí-se a presença de ErBi na proporção de 1 : 1.11(1) (efetivamente 1:1). Enquanto para um monocristal candidato à HoCuBi_2 observamos HoBi na proporção 1:1.1(1).

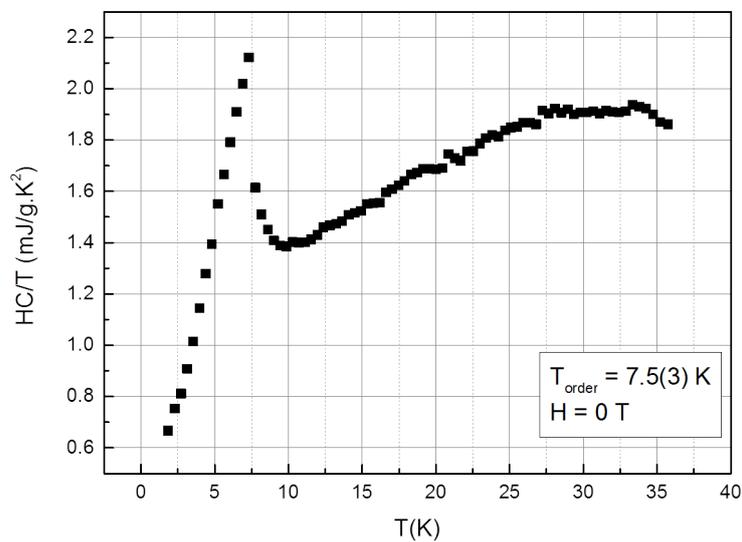


Figura 4.19: Calor específico em razão da temperatura par um monocristal de $\text{DyCu}_{0.8}\text{Bi}_2$

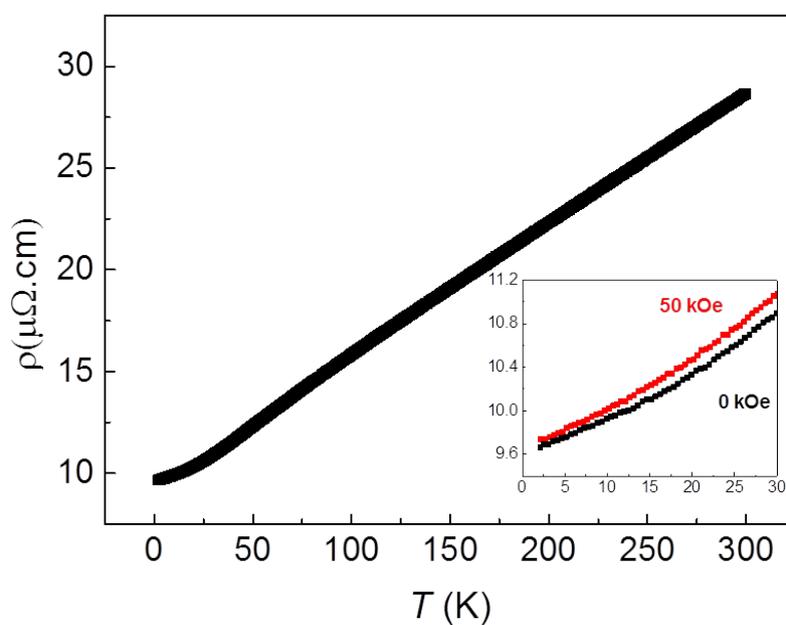


Figura 4.20: Resistividade elétrica em função da temperatura de um monocristal de $\text{DyCu}_{0.8}\text{Bi}_2$. O *inset* destaca o comportamento abaixo de 30 K com $H = 0$ kOe (quadrados pretos) e $H = 90$ kOe (quadrados vermelhos)

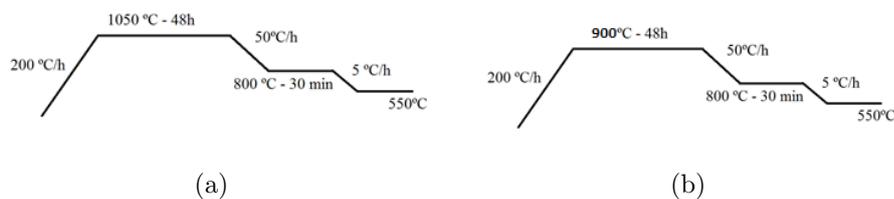


Figura 4.21: (a) Última rampa utilizada para a tentativa de síntese de HoCuBi_2 . (b) Última rampa utilizada para a tentativa de síntese de ErCuBi_2 .

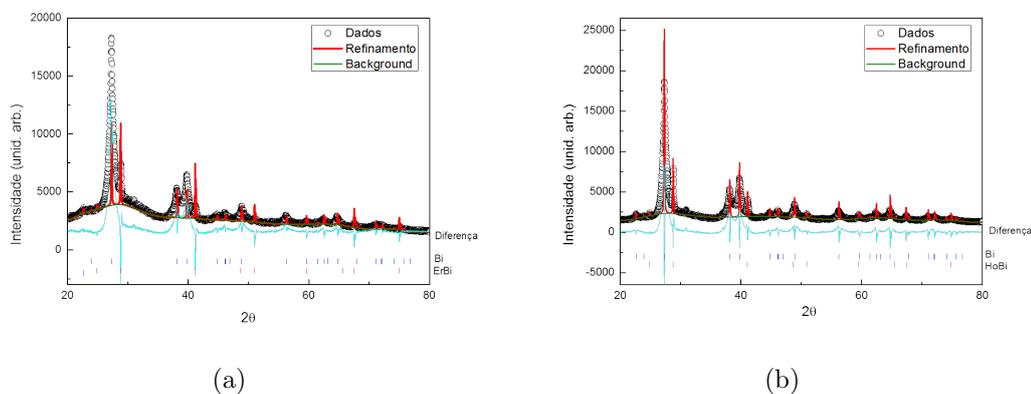


Figura 4.22: Padrão de difração de raios-X e curva calculada para identificar as fases de (a) HoBi ($Fm-3m$) e (b) ErBi ($Fm-3m$).

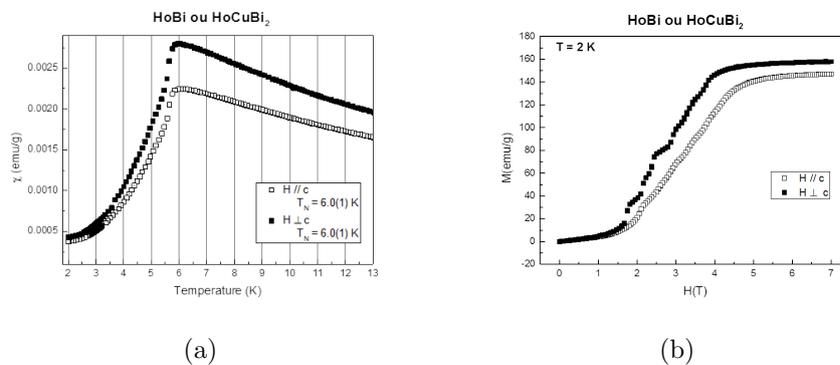


Figura 4.23: (a) Magnetização (emu/g) em função da temperatura para a amostra identificada como HoBi , em duas orientações ortogonais do monocristal. (b) Magnetização do HoBi em função do campo para duas orientações ortogonais do monocristal testadas

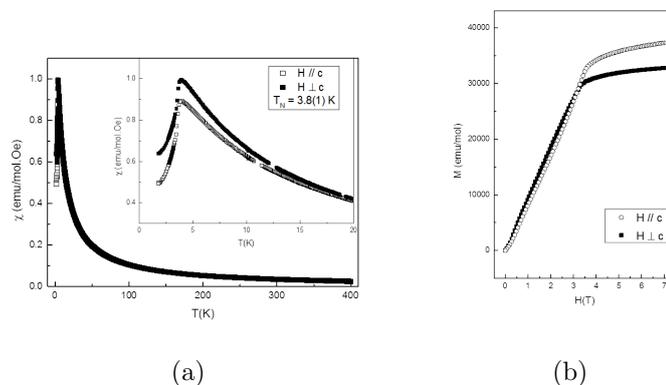


Figura 4.24: (a) Suscetibilidade magnética em função da temperatura de ErBi para duas orientações ortogonais do monocristal testadas. (b) Magnetização de ErBi em função do campo para duas orientações ortogonais do monocristal testadas

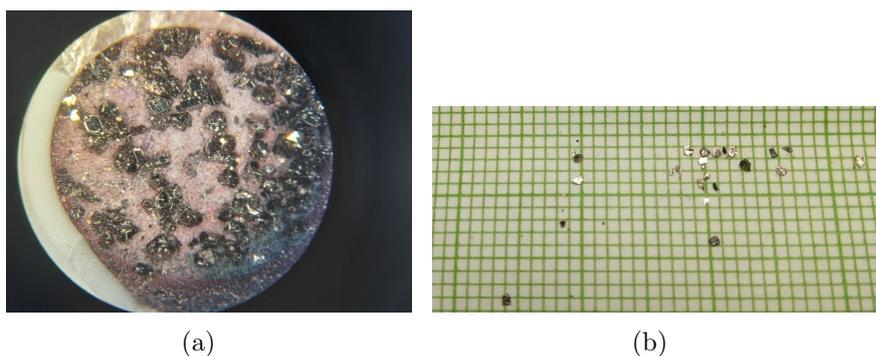


Figura 4.25: (a) Resultado da síntese por fluxo do composto de HoCuBi_2 . Evidenciando a formação de monocristais de HoBi cujo formato remetem uma simetria cúbica. (b) Foto de cristais de ErBi cujo formato remete a simetria tetragonal.

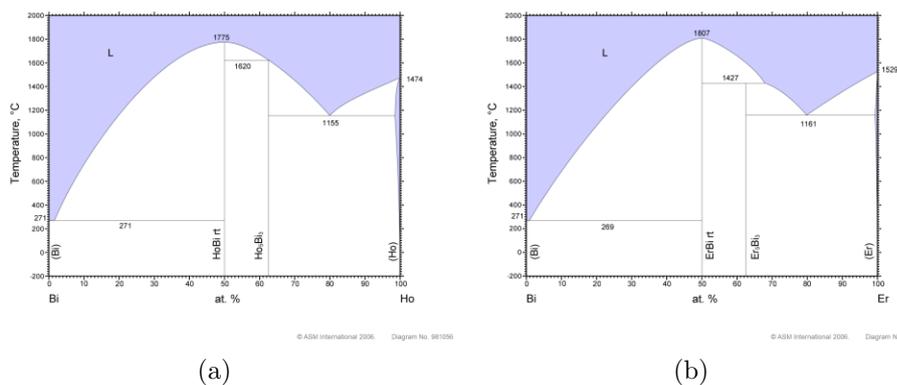


Figura 4.26: (a) Diagrama de fases de binários de HoBi. (b) Diagrama de fases de binários de ErBi [40].

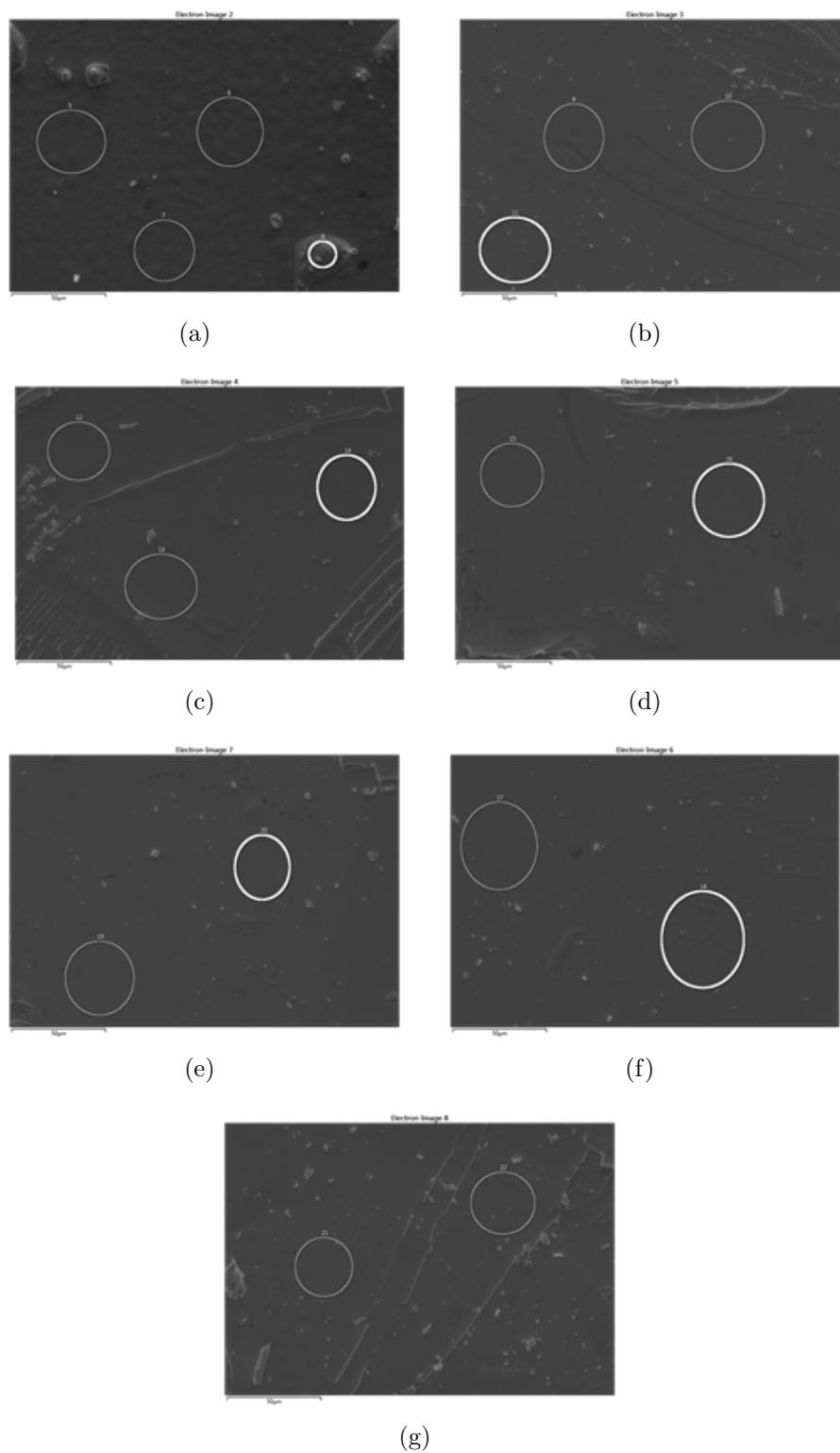


Figura 4.27: Regiões analisadas em cada um dos monocristais candidatos da fase de ErCuBi_2 que apresentaram a fase de ErBi.

4.4 Ajustes com o Modelo de Campo médio

A partir dos dados experimentais obtidos, buscou-se a obtenção do esquema de campo cristalino dos compostos estudados. Utilizando o modelo apresentado na metodologia, foi possível encontrar parâmetros de CEF em conjunto com as interações de troca na aproximação campo médio que reproduzissem os resultados experimentais. Os melhores ajustes obtidos estão representados como linhas vermelhas sob os dados experimentais analisados, conforme na Figura 4.28 ($\text{TbCu}_{0.8}\text{Bi}_2$) e na Figura 4.31 ($\text{DyCu}_{0.8}\text{Bi}_2$), enquanto que os parâmetros encontrados são apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Parâmetros do modelo (expresso em Kelvins) de Campo médio e Campo elétrico cristalino obtido dos ajustes finais.

	B_2^0	B_4^0	B_4^4	$B_0^6 \times 10^{-3}$	$B_4^6 \times 10^{-3}$	$Z_1 J_1 \times 10^{-1}$	$Z_2 J_2 \times 10^{-1}$	$Z_3 J_3 \times 10^{-1}$	$Z_4 J_4 \times 10^{-1}$
$\text{TbCu}_{0.8}\text{Bi}_2$	-1.20	0.002	0.099	0.2012	0.0503	0.32	-0.24	0.15	0.105
$\text{DyCu}_{0.8}\text{Bi}_2$	-1.10	0.009	0.06	0.0075	-0.5	0.13	-0.08	0.02	0.08

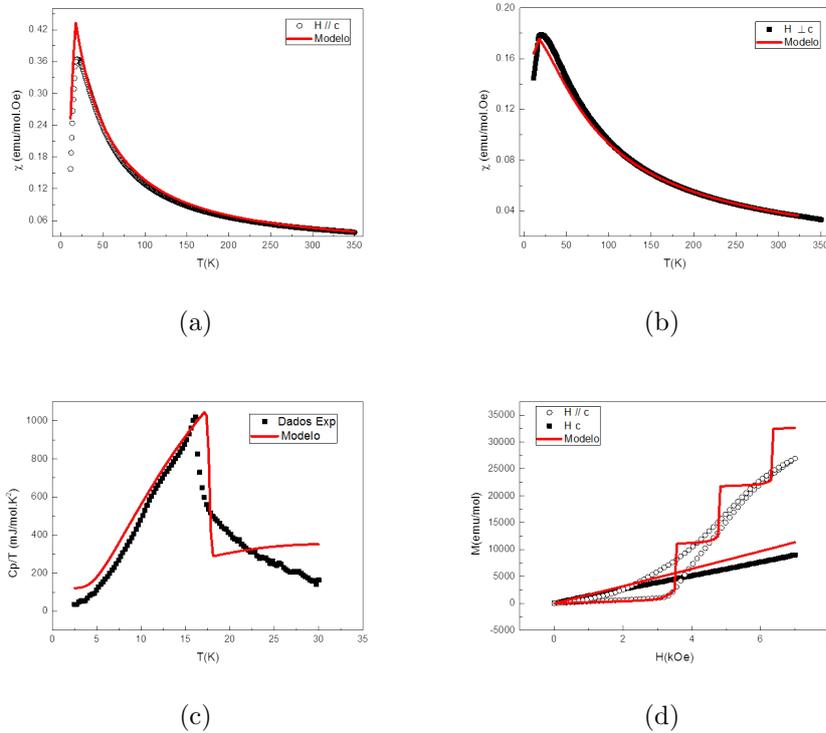


Figura 4.28: Caracterização experimental do $\text{TbCu}_{0.8}\text{Bi}_2$ e com as curvas ajustadas (linha em vermelho) pelo modelo de campo médio para a magnetização em função da temperatura para (a) $H // c$, (b) $H \perp c$, (c) contribuição magnética no calor específico, (d) magnetização em função do campo magnético.

É evidente que o ajuste não reproduz perfeitamente a magnetização em função do campo, mesmo assim acreditamos que o modelo as principais tendências experimen-

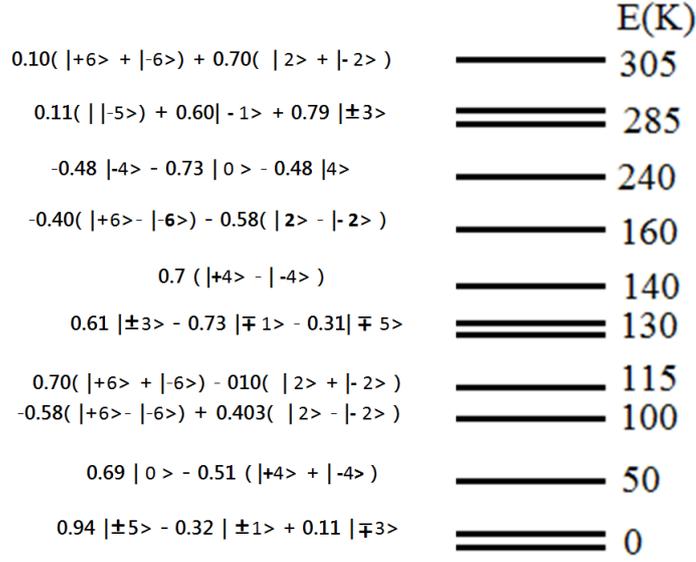


Figura 4.29: Esquema de níveis obtidos pelo ajustes de $\text{TbCu}_{0.8}\text{Bi}_2$ e respectivos estados ocupados.

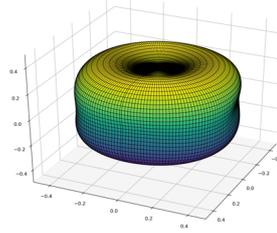


Figura 4.30: Distribuição de cargas para o estado fundamental calculado do $\text{TbCu}_{0.8}\text{Bi}_2$

tais observadas. Conforme foi apresentado na metodologia, este é um modelo de campo médio e possui suas limitações. O modelo e esses ajustes funcionam muito bem em altas temperaturas, e nos dizem com segurança qual os parâmetros de maior ordem do campo cristalino, porém não descreve de maneira completa as interações de curto alcance, correlações eletrônicas e flutuações de spin no estado ordenado. São justamente tais efeitos que podem vir a surgir no caso das $M(H)$ em baixas temperaturas. Interpretamos a ausência dos “degraus” na $M(H)$ com $H // c$ como uma evolução média mais suave da resposta magnética encontrada pelo melhor ajuste do modelo. Note ainda que neste modelo não consideramos efeitos de domínios magnéticos (que passam a ser relevantes devido o *spin-flop*), de forma que não seria nem possível ajustar uma histerese como a que encontramos experimentalmente. Contudo, apesar de diferentes com os parâmetros desse ajuste foi possível descrever a troca de eixo fácil, o comportamento das $M(H)$ até 3.5 kOe em conjunto com ajustes razoáveis que descrevem satisfatoriamente a dependência

com a temperatura do calor específico e $M(T)$.

Ainda estão trabalhando para melhor os ajustes e encontrar uma reprodução mais fiel de todas as medidas ($Cp(T)$, $M(T)$, e $M(H)$). Sendo assim, para o $\text{DyCu}_{0.8}\text{Bi}_2$, parâmetros de ajustes obtidos mais confiáveis são os de campo cristalino B_2^0 , B_4^0 e B_4^4 , enquanto parâmetros de mais alta ordem e referentes as interações de troca ainda podem sofrer alterações mais significativas após mais iterações com o programa.

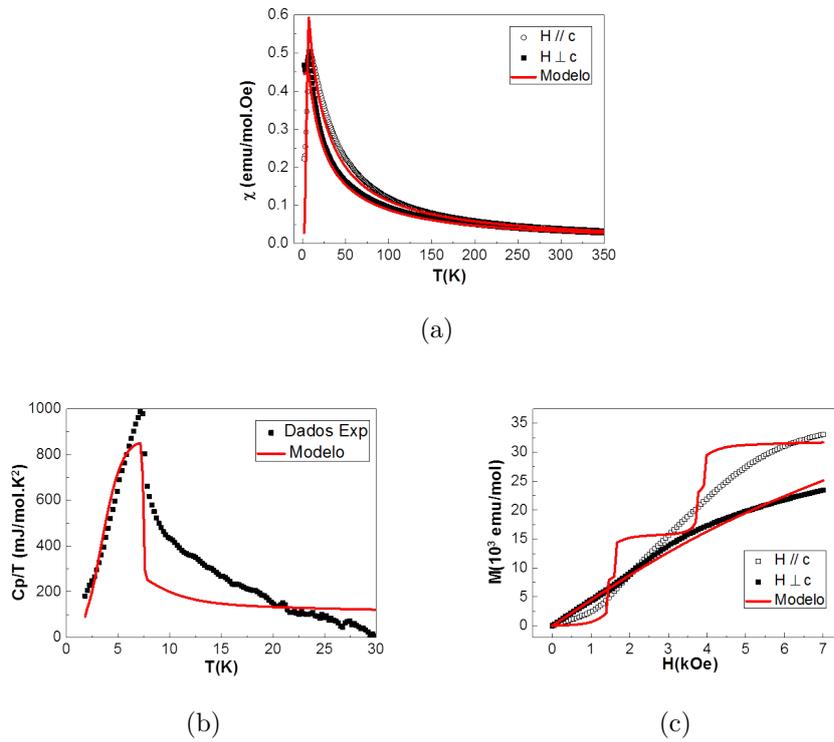


Figura 4.31: Caracterização experimental do $\text{DyCu}_{0.8}\text{Bi}_2$ e com as curvas ajustadas (linha em vermelho) pelo modelo campo médio para a magnetização em função da temperatura para (a) $H // c$ e $H \perp c$, (b) contribuição magnética no calor específico, (c) magnetização em função do campo.

Note que neste capítulo os dados referentes ao calor específico não são os mesmo da seção anterior. Como nosso modelo assume e se concentra apenas nas contribuições magnéticas, é importante removermos a contribuição da rede cristalina da medida do calor específico. Com esse intuito, subtraímos do valor encontrado para o calor específico dividido por T , os valores encontrados na mesma medida para o composto de LaCuBi_2 . A escolha deste composto é devido ele ser o análogo não magnético isoestrutural mais próximo dos compostos estudados que já foi sintetizado. No entanto composto a base de disprósio um tratamento diferente foi tomado devido o excesso de entropia em altas temperaturas em relação aos dados do LaCuBi_2 . Para remover a contribuição da rede

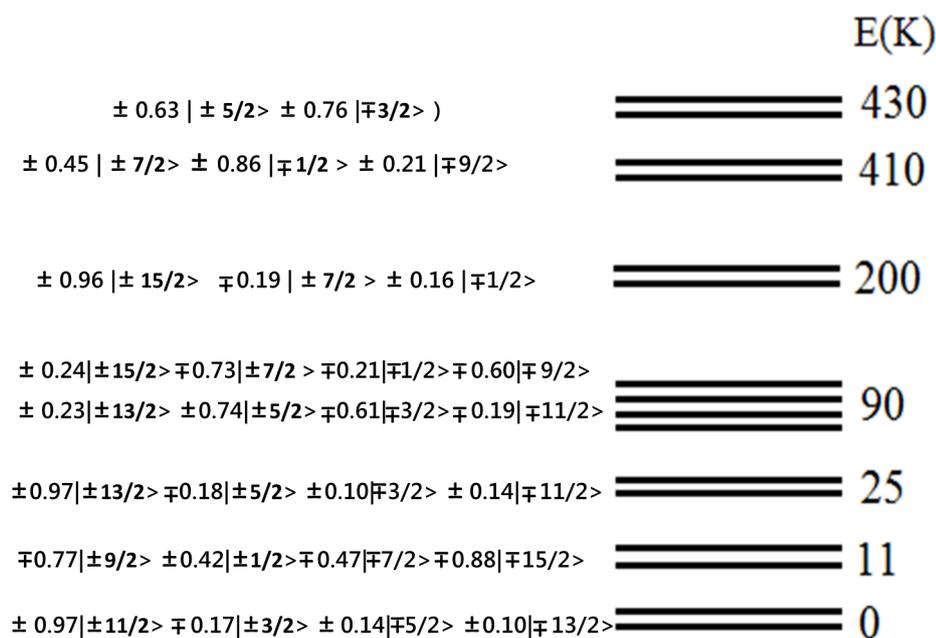


Figura 4.32: Esquema de níveis obtidos pelo ajustes de $\text{DyCu}_{0.8}\text{Bi}_2$ e respectivos estados ocupados.

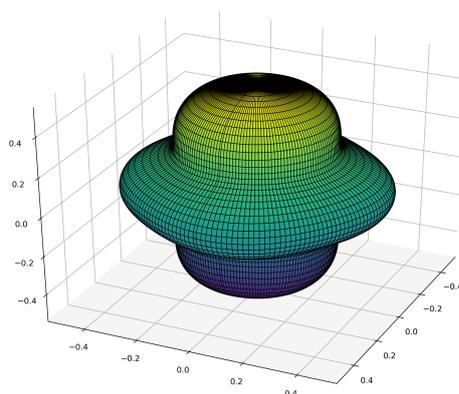


Figura 4.33: Distribuição de cargas para o estado fundamental calculado do $\text{DyCu}_{0.8}\text{Bi}_2$

então, utilizamos como a aproximação a normalização do calor específico do $\text{DyCu}_{0.8}\text{Bi}_2$ à 30 K de maneira que fosse igual ao calor específico do LaCuBi_2 nesta temperatura.

Nos interessa além dos parâmetros de CEF e das interação de campo médio, os diagramas de níveis do CEF do composto e o estado fundamental de CEF obtido para cada composto. De fato, esse modelo infere com precisão os efeitos de CEF em altas temperaturas, porém o modelo de campo médio não é suficientes para descrever toda a complexidade dos sistemas estudados.

O formato da distribuição eletrônica do estado fundamental de CEF dos compostos estudados, Figura 4.30 e Figura 4.33, sugerem interações tanto no eixo quanto no plano.

Todavia, comparando o estados com maior peso (do estado fundamental) com sua forma no íon livre, Figura 4.34, observamos algumas nuances. No caso do composto à base de Tb, o estado $|M = 5\rangle$ é distribuído quase igualmente tanto para o eixo quanto para o plano. Enquanto que no caso do composto à base de Dy ocorre uma distribuição maior na região planar, mais ainda se observa uma protuberância distribuí ao longo do eixo. Dentre os vários esquemas de soluções propostos, notamos que quanto maior a interação no eixo c , obtínhamos maior coerência os ajustes entre as curvas, o que de fato nos guiou a esta solução durante o trabalho.

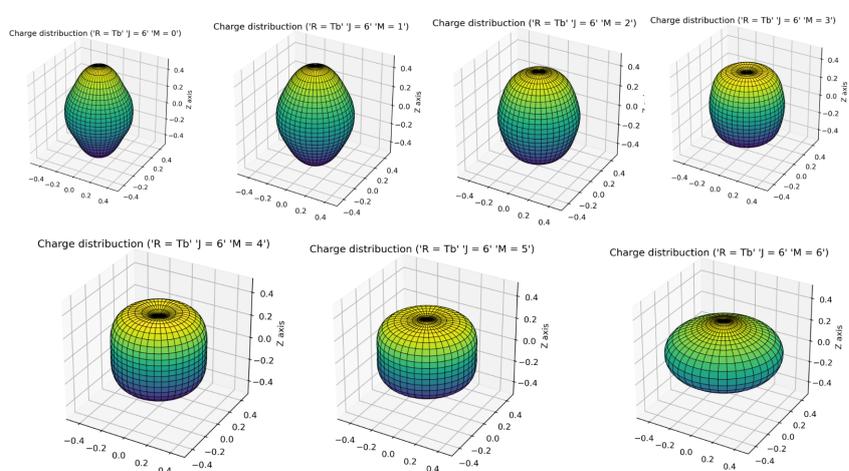


Figura 4.34: Distribuição eletrônica para os estados do íon livre de Tb^{3+} no estado fundamental com $J = 4$.

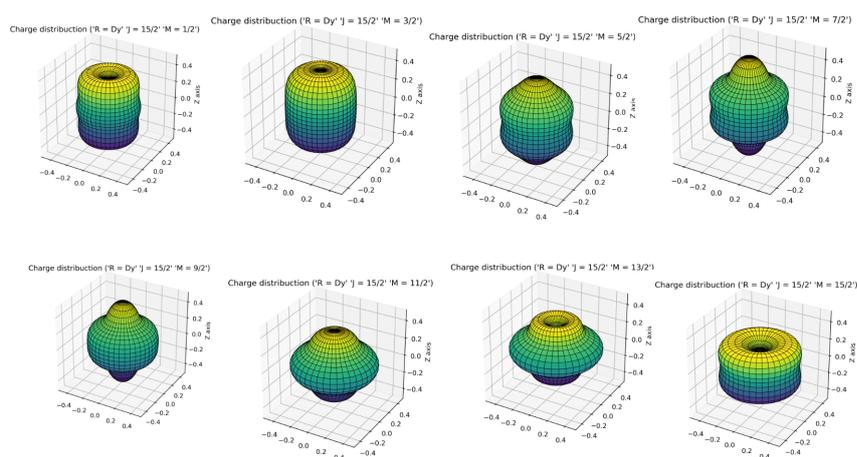


Figura 4.35: Distribuição eletrônica para os estados do íon livre de Dy^{3+} no estado fundamental com $J = 15/2$.

4.5 Discussão das propriedades estruturais obtidas

Os parâmetros de rede obtidos para nossos compostos dão continuidade a tendência observada para a estrutura $RMPn_2$ ao longo dos terras raras. Especificamente, uma redução dos parâmetros a e c conforme o número atômico aumenta, Figura 4.36(a). Podemos associar essa tendência como uma consequência da atração eletrostática aumentar conforme cresce a carga efetiva do terra-rara correspondente.

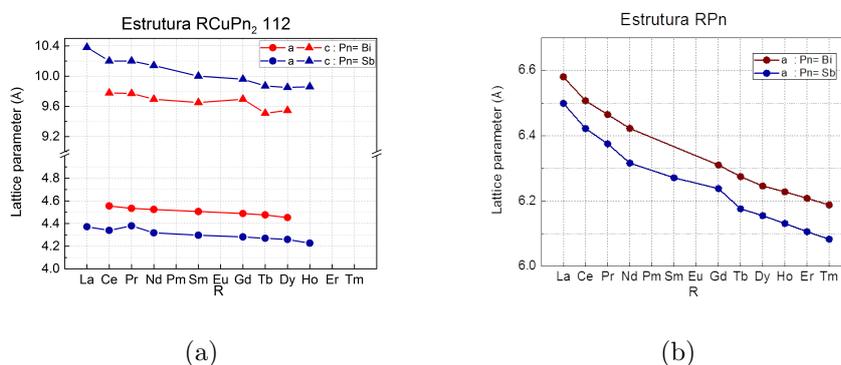


Figura 4.36: Evolução do parâmetros de rede c e a ao longo de estruturas 112 destacadas. Os pontos foram retirados da literatura e implementados com os compostos inéditos reportados nesta tese. Sendo (a) $RCuPn_2$ (b) $RZnPn_2$ e (c) RPn .

Na Figura 4.37 temos esquematizado a razão dos parâmetros da estrutura tetragonal para diversas estruturas semelhantes a família estudada aqui. Avaliando os resultados da literatura fica claro que neste projeto estamos em um dos limites mais extremos estudado até o momento, apenas atrás da família $RNiBi_2$. Especificamente, casos com os menores parâmetros a e c até então, culminando em estruturas mais tridimensionais que os casos anteriores. Em comparação com os casos anteriores, nesta família ($RCuBi_2$) esperaríamos interações mais fortes tanto no plano- ab quanto no eixo- c , devido o a aproximação dos íons magnéticos da rede. Comparando as estruturas das células de todas as famílias, notamos que em relação a $Pn = Sb$, os bismutos (“*bismuthides*”) apresentam um aumento dos parâmetros a e diminuição dos parâmetros c como regra geral.

Ainda sobre as tendências da estrutura dos compostos temos que a proporção/estequiometria experimental de nossos monocristais não é 1:1:2 e sim aproximadamente 1:0.8:2. Uma estequiometria não ideal também se repete para os terras raras leves da família, com uma variação de até 10% do valor ideal, como também é o caso do $CeAu_{0.9}Bi_2$ [44]. Podemos interpretar isso como um reflexo da célula cristalina não conseguir acomodar

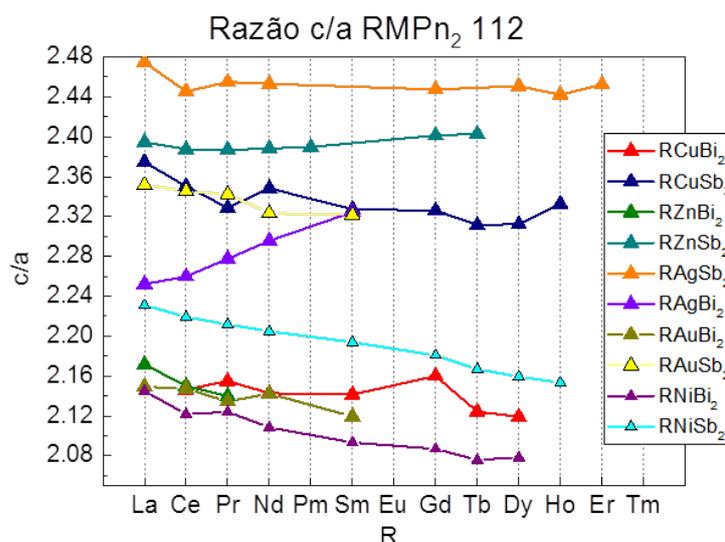


Figura 4.37: Evolução do parâmetros c/a ao longo de estruturas 112 destacadas. Os pontos foram retiradas da base de dados de estruturas cristalinas (BDEC) [32], e implementados os compostos inéditos reportados nesta dissertação.

dar idealmente todos os átomos de cobre, de maneira que em larga escala encontramos uma vacância de cobre no composto real. Contudo, o magnetismo gerado pelos elétrons $4f$ deve ser muito maior que qualquer outro originado pelos elétrons de outros íons da rede como o cobre (elétrons da banda de condução). Ademais, a concentração varia relativamente pouco (10% nos leves e 20% nos pesados) ao longo da família. Dada as considerações, espera-se que a concentração de cobre não influencie drasticamente as propriedades magnéticas do composto, agindo como uma desordem e causando apenas um pequeno deslocamento da T_N . Da ordem de até 0.5 K, conforme reportado em alguns casos análogos[44].

De fato, é observado que na família de bismutos ternários $RMBi_2$ ($M = Ni, Cu, Ag, Zn, e Au$) existe uma vacância ou excesso de ocupação do sítio de M dependendo dos elementos em questão. Por exemplo: $CeCu_{0.84-0.86}Bi_2$ [45], $NdNi_{0.64}Bi_2$ [46], $CeZn_{0.47(1)}Bi_2$ [47], dentre outros. Associada a esta ocupância parcial do M e ao terra-rara, a formação da fase 112 pode ser limitada estruturalmente, como apontam estudos da referência [47]. No caso dos $RZn_{1-x}Bi_2$ ($R = La, Ce, Pr$) a contração do eixo c , em relação a família $RZn_{1-x}Sb_2$, pode ser tratada como uma compressão do bloco tetraédrico metálico central. De maneira que para acomodar maiores distâncias de $M-Pn$, enquanto se mantém distâncias estáveis na rede $Pn-Pn$, os ângulos da cadeia $Pn-M-Pn$ são alterados. A Figura

4.38 ilustra a célula cristalina e os conceitos e notações aqui apresentados. Quando $Pn = Sb$, os ângulos ao longo da cadeia de $M-Pn$ variam de 110° à 112° ao longo dos R , e os ângulos que estão sobre os átomos dos terras raras diminuem de 108° a 103° ao longo dos diferentes R . Enquanto que quando $Pn = Sb$, sendo sintetizados até o $R = Pr$ a evolução dos ângulos é muito mais abrupta e as tendências dos dois ângulos é trocada. Para o $PrZn_{1-x}Bi_2$ temos até ângulos quase ideais ($109.2(2)^\circ$ a $110.0(4)^\circ$). Dada a possibilidade de vacância uma ocupação proposta pelos autores do artigo citado[47] se refere às camadas contendo ocupações de Zn e Bi_{1a} alternadas com camadas do sítio de Zn vazio e o sítio de Bi_{1b} ocupado. A dificuldade de sintetizar $PrZn_{1-x}Bi_2$, e falta de evidências cristalográficas dessa estrutura corroboram com a ausência de um ordenamento em larga escala deste sítios e para essa estrutura com $R > Pr$.

Comparando com nossos resultados dos $RCuBi_2$, um hipótese que explica a dificuldade de se obter monocristais das fases de $HoCu_{1-x}Bi_2$ e $ErCu_{1-x}Bi_2$, seria, assim como nos $RZnBi_2$ para dado R , atingirmos o limite de estabilidade na estrutura, ou, fator de tolerância da estrutura. Podemos argumentar que o limite de estabilidade da estrutura, que acontece para $RZnBi_2$ quando $R = Pr$, na família $RCuBi_2$ ocorre para terras-raras mais pesados: Ho e Er. Considerando a existência de uma vacância menor (em relação à 112) no sítio M , do Cu 0.8 ao invés de 0.6 do Zn, e que o raio atômico do Zn é menor que o do Cu, somado ao fato que temos célula cristalina maior (a e c) e logo uma evolução mais suave para os ângulos rede Bi- M -Bi. Note inclusive que os parâmetros de rede c e a observados em $PrZn_{0.6}Bi_2$ ($a = 4.554 \text{ \AA}$, $c = 9.745 \text{ \AA}$) e $DyCu_{0.8}Bi_2$ ($a = 4.453 \text{ \AA}$, $c = 9.546 \text{ \AA}$) são muito próximos.

Uma característica observada foi a T_N do $TbCu_{0.8}Bi_2$ ser muito próxima do binário de $TbBi$, assim como o $DyCuBi_2$ apresentar transição em 8.5 K, muito próxima de 10 K, o caso de $DyBi$. Até mais próximas de RBi do que do esperado por *de Gennes*. Contudo a presença de anisotropia no caso do composto à base de térbio, e a ausência dos picos características na difração de raios-X, descarta a hipótese da presença dessa fase espúria. Enquanto no composto à base de disprósio, cuja magnetização ($M(T)$) não é tão anisotrópica foi medida a suscetibilidade magnética e $M(H)$ na fase espúria e notamos que possuem comportamentos diferentes na $M(H)$ e transição AFM nas temperaturas indicada na literatura, vide Figura 4.39.

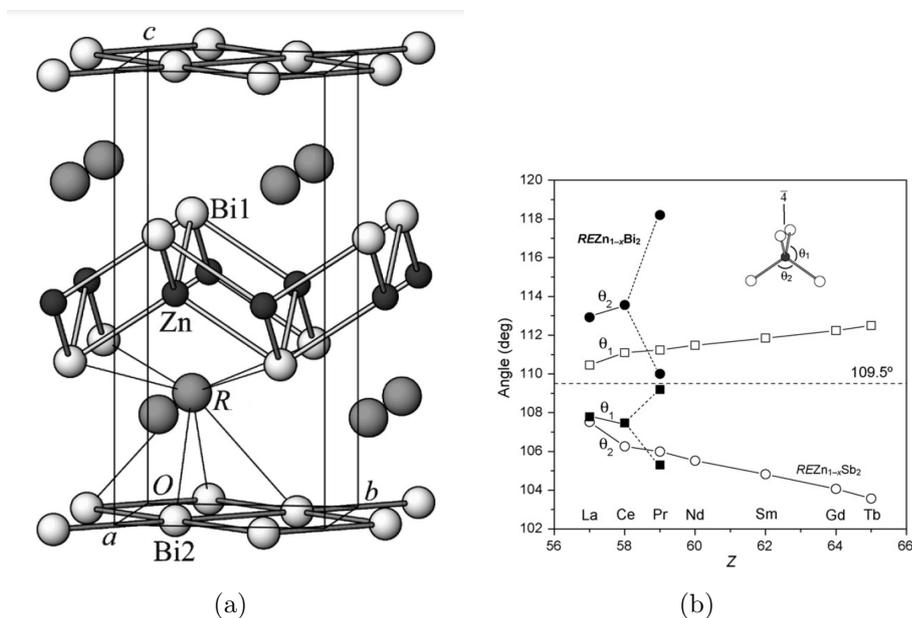


Figura 4.38: (a) Estrutura dos $RZn_{1-x}Bi_2$ ($RE = La, Ce, Pr$), sendo as esferas brancas os sítios do Bi e as pequenas esferas negras os átomos de Zn. Nela destaca-se a cadeia no plano de Bi-Zn-Bi. (b) Evolução dos ângulos em volta do tetraedro centrado no átomo de Zn para as famílias de $RZn_{1-x}Bi_2$ (símbolos preenchidos) e de $RZn_{1-x}Sb_2$ [47].

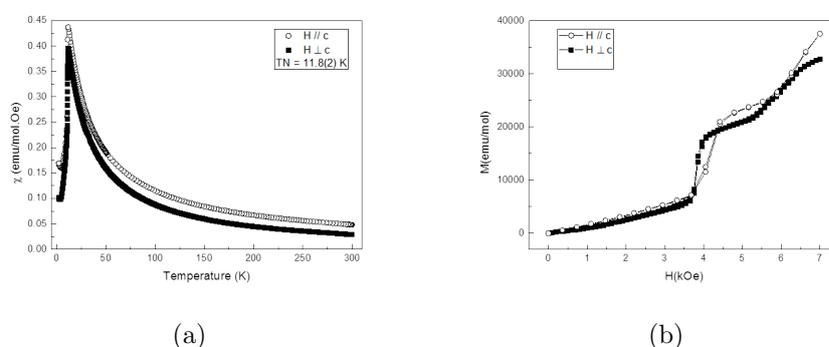


Figura 4.39: (a) Suscetibilidade magnética em função da temperatura de DyBi para duas orientações cristalinas de um monocristal de formato planar. (b) Magnetização de DyBi em função do campo magnético para as duas orientações referidas.

4.6 Discussão das propriedades magnéticas dos compostos sintetizados

Existe uma quantidade alta de fatores que variam ao longo da série de elementos que podem ser agentes importantes nas propriedades físicas dos compostos. Todavia, não são todos as variáveis que irão influenciar significativamente o resultado ou sequer mudar algo. Partindo do princípio de que os terras-raras são os agentes causadores do magnetismo nos compostos, mais especificamente os elétrons- $4f$, uma série de aproximações passam a ser válidas, como apresentadas nos aspectos teóricos. Contudo, comparar mudança entre elementos com diferentes momento magnéticos total, J , não é algo simples ou direto. Não é trivial realizar uma comparação quantitativa entre os parâmetros de ajuste, por exemplo, dado que uma mudança no J afeta tanto as interações de troca quanto como o íon é afetado pelo ambiente cristalino. Ainda sim, podemos analisar as tendências identificadas ao longo da série, dentre elas: os sinais dos parâmetros de CEF, a anisotropia, as razões entre interações em diferentes orientações, e quais fatores podem apresentar tendências similares em cada caso da estrutura estudada.

No composto a base de térbio encontramos uma quebra do escalonamento de *de Gennes*. A T_N do $\text{TbCu}_{0.8}\text{Bi}_2$ quebra nitidamente o padrão de *de Gennes*, ou seja, além apresentar um valor maior que o previsto, também é maior que a transição encontrada no caso do GdCuBi_2 , Figura 4.40(a). Logo, afirmar que existe apenas um campo molecular ditado pelo momento J associado ao terra-rara, não é mais o suficientes para determinar a temperatura de transição, e possivelmente outras propriedades magnéticas do material. Precisamos considerar outros efeito neste sistema, o CEF foi proposto com base nos estudos prévios do grupo. A partir dos nossos ajustes vimos que é possível descrever as propriedades magnéticas a altas temperaturas (> 50 K) com segurança, e prever razoavelmente seu comportamento perto da transição e em função do campo incluindo interações de troca anisotrópica até segundos vizinhos. Enquanto no $\text{DyCu}_{0.8}\text{Bi}_2$, apesar de ter uma temperatura de transição maior que a esperada pelo padrão normalizado do fator de *de Gennes*, sua T_N é menor do as aquelas encontradas para os compostos de $\text{TbCu}_{0.8}\text{Bi}_2$ e GdCuBi_2 do comportamento esperado pelo escalonamento.

Tomamos como base para a discussão que o escalonamento de *de Gennes* foi nor-

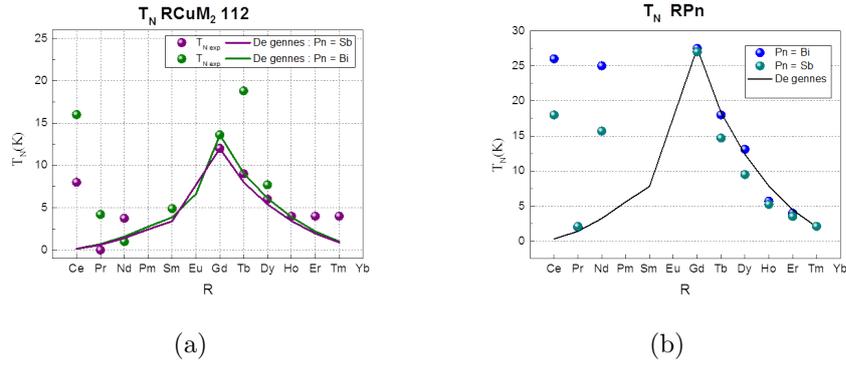


Figura 4.40: Evolução das T_N experimentais para a família de compostos (a) $RCuBi_2$ e (b) RBi em função dos terras raras, e uma linha representado o escalonamento de *de Gennes* normalizado pela transição do composto com gadolínio.

malizado para o composto com $R = Gd$, justamente porque queremos destacar a influência do campo elétrico cristalino nestes materiais. Como o íon de Gd^{3+} possui uma camada semi-preenchida tal que seu momento angular orbital total é zero ($L = 0$), ele não interage com o campo cristalino, diferente dos demais terras-raras.

Outro conceito importante para implementar esta discussão é o parâmetro de frustração magnética “ f ”, parametrizado pela Equação 4.1. De maneira simplificada, por frustração magnética, entende-se uma situação em que determinadas interações magnéticas que competem entre si, não podem ser satisfeitas simultaneamente. Existem frustrações magnéticas de diversas naturezas, podendo ter origem geométrica, como no caso elucidativo de interações AFM para spins (do tipo Ising) em uma rede de Kagomé. A origem da frustração magnética, pode ser devido a competições entre interações, como em um caso de interações AFM de um sítio com seus primeiros e FM com seus segundos vizinhos. Através da equação proposta podemos comparar a resposta experimental obtida com a que seria esperada pela itneração dos momentos magnéticos efetivos em altas temperaturas (> 200 K) dados pela temperatura de Curie-Weiss. Assim se $f = 1$ teríamos um material sem frustração, em que ambos valores estão coerentes, ou caso contrário, e quanto maior f , temos a presença de um mecanismo de frustração que dificulta o ordenamento magnético de longe alcance em relação a temperatura esperada pela aproximação de Curie-Weiss.

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

Voltando a analisar a evolução das temperaturas de transição, observamos que

os casos mais evidentes que fogem do escalonamento de *de Gennes* são os compostos de Tb e Ce. O que nos sugere que nestes casos ocorre uma influência significativa dos efeitos de CEF. Comparando com o parâmetro de frustração f , Figura 4.41(a), temos que ambos CeCuBi_2 e $\text{TbCu}_{0.8}\text{Bi}_2$ são menos frustrados que o composto de GdCuBi_2 , para os quais os efeitos de CEF são negligenciáveis. Passamos agora a analisar agora a frustração magnética em conjunto com a da anisotropia magnética observada para cada composto, quantificada ela como a razão entre as magnetizações em T_N para diferentes orientações, Figura 4.41(b). Sendo $M(T)$ com $H//c$ denotada por χ_c , e quando H perpendicular a c (na direção do plano- ab) denotada por χ_{ab} . O resultado nos sugere que os efeitos do CEF tetragonal estão favorecendo a orientação dos momentos magnéticos ao longo do eixo- c , o que leva a uma diminuição da frustração magnética desta configuração, permitindo assim, que nestes casos, o material se ordene mais facilmente, isto é, em temperaturas mais altas. Este argumento é consistente com o fato que o sistema de referência sem a influência de CEF, GdCuBi_2 , o maior parâmetro de frustração magnética. Seguindo este raciocínio para os outros compostos cujos eixos fáceis, e os momentos magnéticos não estão orientados ao longo do eixo c , favorecido pelo CEF, acarretando uma anisotropia menor, e logo uma frustração não é reduzida. Um exemplo gritante deste caso, ocorre para o composto de NdCuBi_2 , em que, de fato, nenhuma transição magnética foi observada até 1.8 K (extrapolamos este valor com o limite superior da T_N para este composto nos gráficos).

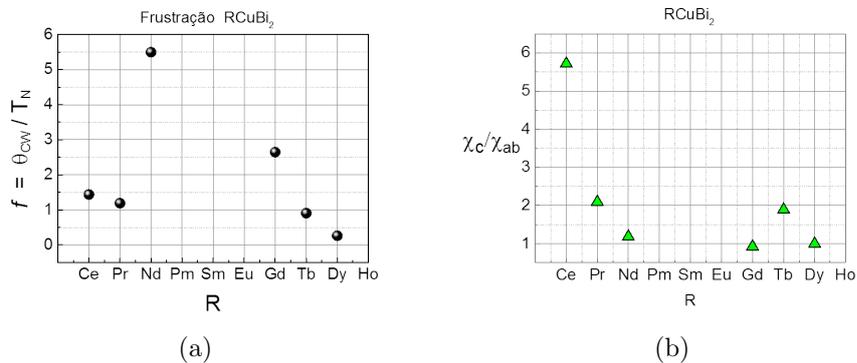


Figura 4.41: (a) Parâmetro de frustração ao longo dos RCuBi_2 . (b) Razão da intensidade das suscetibilidades magnéticas em cada orientação dos RCuBi_2 no seu valor máximo (T_N)

Relacionando outro aspecto da dimensionalidade, a razão dos parâmetros de rede c/a também aparenta possuir relação na quebra do escalonamento. Pela Figura 4.40(a), observamos que os compostos de terras pesadas para $Pn = \text{Sb}$, seguem o padrão de

de *Gennes*, mas note que pra esta família não só o CEF era diferente, mas como também os parâmetros c eram maiores (maiores distâncias entre os planos). A fins comparativos a diferença da razão c/a entre as família $RCuPn_2$ ($Pn = Sb, e Bi$) é de aproximadamente 10% para o caso dos compostos à base de Tb.

No que tange os resultados dos ajustes de campo médio, observamos que é possível encontrar parâmetros que reproduzem o comportamento observado. Priorizamos soluções que melhor reproduzem os dados experimentais de $Cp(T)$ e $M(T)$, e dando menos peso as curvas $M(H)$. Dessa maneira são identificados com maior acurácia os parâmetros de maior ordem do CEF e as interações magnéticas mais importantes do modelo de campo médio. As principais discrepâncias entre os ajustes e os dados experimentais, ocorre justamente devido o modelo assumir um campo médio e não considerar domínios magnéticos e interações de curto-alcance, flutuações magnéticas, e outras complicações do estado magnético ordenado. Um exemplo dessa discrepância seria que considerando apenas o campo médio, observamos o surgimento de degraus na curva calculada de $M(H)$, mas que são suavizadas no material por efeitos de desordem e interação dentre diferentes configurações de spins dentro do estado ordenador.

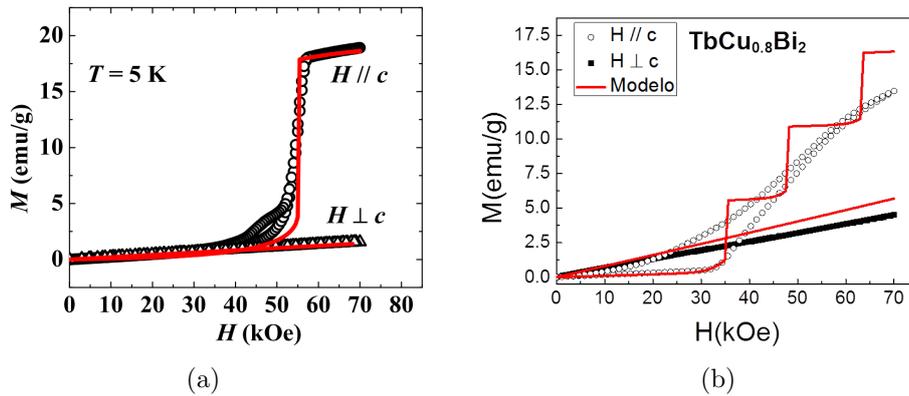
Quanto aos resultados para as interações de troca, observamos a mesma disposição de sinais para os compostos de $TbCu_{0.8}Bi_2$ e $DyCu_{0.8}Bi_2$. Um resultado que sugere uma possível mudança na orientação relativa dos *spins* na estrutura magnética dos compostos ao longo da série. De acordo com o fato de observarmos uma frustração magnética nos compostos da série $RCuBi_2$ obtivemos pelos ajustes, competição entre interações AFM e FM. Nota-se ainda que ao longo de toda a série ajustada pelo modelo de CEF com campo médio, o sinal de B_2^0 permanece negativo. O que tende a favorecer o ordenamento magnético no eixo- c .

Dos ajustes realizados para o composto à base de térbio, a distribuição de carga do estado fundamental é se comparado com as perturbações dos estados do íon livre que o compõe, ocupa um volume tanto no plano quanto ao longo do eixo- c . A distribuição de carga do estado fundamental do $DyCu_{0.8}Bi_2$, também manifesta um formato mais tridimensional, ocupando volumes tanto na direção do plano quanto no eixo. Esses resultados diferem bastante da distribuição eletrônica do estado fundamental de CEF do Ce^{3+} no $CeCuBi_2$ que é bastante planar.

Tabela 4.4: Parâmetros extraídos em Kelvin dos melhores ajustes para $RCuBi_2$ ($R = Ce, Pr, Nd, Tb, Dy$). Extraídos de [11] agregando os compostos da dissertação.

	B_2^0	B_4^0	B_4^4	$B_0^6 \times 10^{-3}$	$B_4^6 \times 10^{-3}$	$Z_1J_1 \times 10^{-1}$	$Z_2J_2 \times 10^{-1}$	$Z_3J_3 \times 10^{-1}$	$Z_4J_4 \times 10^{-1}$
CeCuBi ₂	-7.70	0.20	0.66	0	0.00	-0.99	-1.79	3.79	-1.71
PrCuBi ₂	-1.24	0.00	-0.16	1.0	-3.6	0.37	-0.31	1.47	-0.05
NdCuBi ₂	-0.45	-0.01	-0.05	1.2	3.8	1.14	-1.23	1.68	-0.53
TbCu _{0.8} Bi ₂	-1.20	0.002	0.099	0.201	0.050	3.2	-2.4	1.5	1.05
DyCu _{0.8} Bi ₂	-1.10	0.009	0.06	0.007	-0.500	1.3	-0.8	0.2	0.8

Concluimos a partir dos nossos resultados que o aumento da temperatura de transição do TbCu_{0.8}Bi₂ em relação ao seu valor esperado pelo escalonamento de De Gennes ocorre devido a um conjunto de considerações, e em especial a presença do efeito CEF. Efeito este que gera um favorecimento das interações ao longo do eixo- c que somada à redução da redução no parâmetro de rede c , permite um ordenamento magnético ao longo desta direção com uma T_N mais alta. Curiosamente, observamos uma similaridade entre as propriedades do composto CeCuBi₂, amplamente estudado anteriormente, e o inédito TbCu_{0.8}Bi₂. Ambos apresentam uma transição do tipo *spin-flop* quando $H // c$, Figura 4.42, e pelo que nossos resultados indicam ambos tem um ordenamento no eixo- c favorecido pelos efeitos do CEF tetragonal, e possivelmente uma estrutura magnética análoga. Embora os resultados dos ajustes sugerem uma diferente competição de interações de troca, sua estrutura magnética supostamente deve ser parecida, e como já apontado pelos efeitos de CEF e competição entre interações de primeiros e segundos vizinhos.

**Figura 4.42:** Magnetização evidenciando a transição *spin-flop* e os ajustes de CEF para (a) CeCuBi₂ [10] (b) TbCu_{0.8}Bi₂.

Por fim, nota-se nas medidas experimentais dos compostos estudados um outro padrão interessante e sutil. Os momentos magnéticos efetivos dos íons de terra-raras, na estrutura $RCuBi_2$ para os terras-raras leves, apresentavam um padrão: um aumento do

momento efetivo da ordem de 2 % em relação ao valor esperado para o íon livre.

Porém no $\text{TbCu}_{0.8}\text{Bi}_2$ observamos um aumento de 8 %, e para o $\text{DyCu}_{0.8}\text{Bi}_2$ uma diminuição de 7 % em relação a esse valor para o íon livre, conforme pode ser identificado na Tabela 4.5. Uma hipótese para explicar estas mudanças sutis poderia estar relacionado com uma contribuição vindo de um magnetismo induzido nos íons de Cu que seria dependente de R .

Tabela 4.5: Tabela dos momentos efetivos da família $RCu\text{Bi}_2$

ion	shell	S	L	J	$\mu_{eff}(\mu_B)$	$\mu_{R^{3+}(exp)}(\mu_B)$
CeCuBi ₂	4f ¹	1/2	3	5/2	2.5(1)	2.51
PrCuBi ₂	4f ²	1	5	4	3.61(1)	3.56
NdCuBi ₂	4f ³	3/2	6	9/2	3.4(1)	3.3 - 3.7
SmCuBi ₂	4f ⁵	5/2	5	5/2		1.74
GdCuBi ₂	4f ⁷	7/2	0	7/2	8.03(1)	7.98
TbCu _{0.8(1)} Bi _{2.(1)}	4f ⁸	3	3	6	10.59(2)	9.77
DyCu _{0.8(1)} Bi ₂	4f ⁹	5/2	5	15/2	9.87(1)	10.63
HoCuBi ₂	4f ¹⁰	2	6	8	–	10.4
ErCuBi ₂	4f ¹¹	3/2	6	15/2	–	9.5

Capítulo 5

Considerações finais e Perspectivas futuras

Neste trabalho de mestrado, caracterizamos as propriedades físicas propostas de dois dos compostos inéditos inicialmente almejados: $\text{TbCu}_{0.8}\text{Bi}_2$ e $\text{DyCu}_{0.8}\text{Bi}_2$. Os parâmetros experimentais obtidos para os compostos sintetizados podem ser resumidos na Tabela 5.1. Nela, denotamos a transição de fase $T_N(\text{K})$ a partir da descontinuidade no calor específico, e $T_{Max}(\text{K})$ a posição do máximo da média policristalina nas $M(T)$ em 1 kOe. Usamos $T_N(\text{K})$ para complementar a evolução da transição magnética experimental dos RCuBi_2 , Figura 5.1. Com base nos resultados obtidos até o momento, os compostos à base de Ho e Er com a mesma estrutura cristalina parecem estar além do fator de tolerância da estrutura.

Tabela 5.1: Parâmetros experimentais dos compostos $\text{TbCu}_{0.8}\text{Bi}_2$ e $\text{DyCu}_{0.8}\text{Bi}_2$

$\text{RCu}_{0.8}\text{Bi}_2$	$R(\text{Å})$	$R(\text{Å})$	$T_N(\text{K})$	$T_{Max}(\text{K})$	$\theta_{CW}(\text{K})$	$\chi_0(\text{emu/mol.Oe})$	$\mu_{eff}(\mu_B)$
$R = \text{Tb}$	4.47(1)	9.53(1)	16.0(2)	18.8(3)	-35(1)	-9.34(1)E-4	10.05
$R = \text{Dy}$	4.45(3)	9.54(6)	7.5(2)	7.7(3)	-10.2(2)	-1.2(5)E-4	9.57

Adicionamos para a discussão do sistema 112 nossos dois materiais inéditos e avaliamos suas propriedades magnéticas pelo modelo proposto. Especificamente, extraímos parâmetros que ajustam os dados experimentais através de uma hamiltoniana considerando competições entre interações de troca anisotrópicas e campo cristalino tetragonal. Usando este modelo obtivemos com maior segurança os parâmetros de CEF, vide Tabela

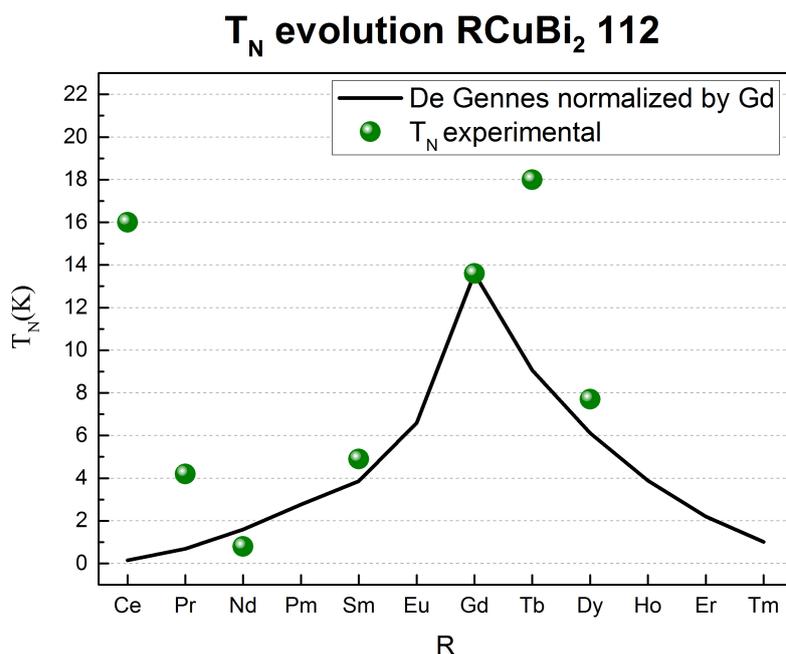


Figura 5.1: Valores de T_N experimentais da família $RCuBi_2$, no qual a linha sólida é o fator de *de Gennes* normalizado pelo valor de $GdCuBi_2$.

4.4, e de maneira complementar indicativos de como deve ser a estrutura magnética dos compostos, além do esquema de níveis de CEF do multipletto de cada terra-rara estudada.

Traçando uma tendência geral a partir do caso estudado, notou-se que os efeitos de CEF tetragonal atuando no favorecimento da orientação preferencial dos momentos do íon terra-rara na estrutura afete significativamente na T_N . Para os íons de terra-rara nos qual os efeitos de CEF tetragonal são inexistentes ou geram menor anisotropia magnéticas, os efeitos de frustração magnética devido às variações interações existentes dominam o comportamento da T_N ao longo da série.

Um artigo referente a síntese e caracterização do composto de $TbCu_{0.8}Bi_2$, está sendo desenvolvido para ser publicado, o título inicialmente será “Magnetic properties of the intermetallic compound $TbCu_{0.8}Bi_2$: Breakdown of de Gennes scaling and mean-field model”. Durante o período da dissertação pude contribuir com a elaboração e dados de outro artigo que sou co-autor e que está sob processo de submissão: “De Gennes scaling breakdown in the $RTBi_2$ ($R = Ce, Pr, Nd$; $T = Cu, Au$) series: the role of crystal field effects and anisotropic magnetic interactions” [11]. Existe ainda a intenção de implementar os ajustes do composto de $DyCu_{0.8}Bi_2$, e então publicar seus parâmetros experimentais e calculados isoladamente ou em conjunto com outro trabalho.

Além disso, como perspectivas futuras esperamos analisar medidas de magnetoresistência já realizadas nos compostos obtidos. Contudo, para se ter uma resposta definitiva sobre o que acontece em campos magnéticos fortes, e qual o ordenamento para diferentes regiões de magnetização que o sistema assume, seria fundamental realizarmos novas medidas. No caso, de difração magnética e espalhamento inelástico de nêutrons, para se obter experimentalmente, a estrutura magnética dos novos compostos sintetizados e as excitações de CEF. Possibilitando traçar uma relação com o esquema de níveis e o conjunto de interações magnéticas pelo modelo de campo médio para os compostos inéditos estudados neste trabalho.

Referências Bibliográficas

- [1] R. Fisher, F. Bouquet, N. Phillips, M. Hundley, P. Pagliuso, J. Sarrao, Z. Fisk, and J. Thompson, “Specific heat of CeRhIn_5 : Pressure-driven evolution of the ground state from antiferromagnetism to superconductivity,” *Physical Review B*, vol. 65, no. 22, p. 224509, 2002.
- [2] F. Steglich, J. Aarts, C. Bredl, W. Lieke, D. Meschede, W. Franz, and H. Schäfer, “Superconductivity in the presence of strong pauli paramagnetism: CeCu_2Si_2 ,” *Physical Review Letters*, vol. 43, no. 25, p. 1892, 1979.
- [3] A. D. Christianson, E. D. Bauer, J. M. Lawrence, P. S. Riseborough, N. O. Moreno, P. G. Pagliuso, J. L. Sarrao, J. D. Thompson, E. A. Goremychkin, F. R. Trouw, M. P. Hehlen, and R. J. McQueeney, “Crystalline electric field effects in CeMIn_5 ($m = \text{Co, Rh, Ir}$): Superconductivity and the influence of kondo spin fluctuations,” *Phys. Rev. B*, vol. 70, p. 134505, Oct 2004.
- [4] P. G. Pagliuso, J. D. Thompson, M. F. Hundley, J. L. Sarrao, and Z. Fisk, “Crystal structure and low-temperature magnetic properties of $R_m\text{MIn}_{3m+2}$ compounds ($m=\text{rh}$ or ir ; $m=1,2$; $r=\text{sm}$ or gd),” *Phys. Rev. B*, vol. 63, p. 054426, Jan 2001.
- [5] P. G. Pagliuso, D. J. Garcia, E. Miranda, E. Granado, R. Lora Serrano, C. Giles, J. G. S. Duque, R. R. Urbano, C. Rettori, J. D. Thompson, M. F. Hundley, and J. L. Sarrao, “Evolution of the magnetic properties and magnetic structures along the $R_m\text{MIn}_{3m+2}$ ($R=\text{Ce, Nd, Gd, Tb}$; $M=\text{Rh, Ir}$; and $m=1,2$) series of intermetallic compounds,” *Journal of Applied Physics*, vol. 99, p. 08P703, 04 2006.
- [6] R. T. Macaluso, J. Sarrao, N. Moreno, P. Pagliuso, J. Thompson, F. R. Fronczek, M. Hundley, A. Malinowski, and J. Y. Chan, “Single-crystal growth of In_2MIn_8 ($\text{In}=\text{Rh, Ir}$),” *Physical Review B*, vol. 75, p. 040407, Jul 2007.

- la, ce; m= rh, ir): Implications for the heavy-fermion ground state,” *Chemistry of materials*, vol. 15, no. 6, pp. 1394–1398, 2003.
- [7] X. Lin, W. E. Straszheim, S. L. Budko, and P. C. Canfield, “Anisotropic magnetization and resistivity of single crystalline $\text{rni}_{1-x}\text{bi}_{2\pm y}$ ($r = \text{la-nd, sm, gd-dy}$),” *Journal of alloys and compounds*, vol. 554, pp. 304–311, 2013.
- [8] K. Myers, S. Bud’ko, I. Fisher, Z. Islam, H. Kleinke, A. Lacerda, and P. Canfield, “Systematic study of anisotropic transport and magnetic properties of ragsb_2 ($r = \text{y, la-nd, sm, gd-tm}$),” *Journal of magnetism and magnetic materials*, vol. 205, no. 1, pp. 27–52, 1999.
- [9] C. Jesus, M. Piva, P. Rosa, C. Adriano, and P. Pagliuso, “Evolution of the magnetic properties along the rcubi_2 ($r = \text{ce, pr, nd, gd, sm}$) series of intermetallic compounds,” *Journal of Applied Physics*, vol. 115, no. 17, p. 17E115, 2014.
- [10] C. B. R. d. ESUS, “Evolução das propriedades magnéticas ao longo da série de compostos intermetálicos rtbi_2 ($r = \text{ce, pr, nd, sm, gd}$; $t = \text{cu, au}$),” *Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física Gleb Wataghin, Campinas, SP.*, 2016.
- [11] e. a. G. S. Freitas, “De gennes scaling breakdown in the rtbi_2 ($r = \text{ce, pr, nd}$; $t = \text{cu, au}$) series: the role of crystal field effects and anisotropic magnetic interactions,” *P.R.B.*, 2023.
- [12] C. Adriano, P. F. S. Rosa, C. B. R. Jesus, J. R. L. Mardegan, T. M. Garitezi, T. Grant, Z. Fisk, D. J. Garcia, A. P. Reyes, P. L. Kuhns, R. R. Urbano, C. Giles, and P. G. Pagliuso, “Physical properties and magnetic structure of the intermetallic cecubi_2 compound,” *Phys. Rev. B*, vol. 90, p. 235120, Dec 2014.
- [13] P. Rosa, R. Bourg, C. Jesus, P. Pagliuso, and Z. Fisk, “Role of dimensionality in the kondo cetx_2 family: The case of $\text{cecd}_{0.7}\text{sb}_2$,” *Physical Review B*, vol. 92, no. 13, p. 134421, 2015.
- [14] J. D. Jackson, “Classical electrodynamics,” 1999.
- [15] L. Bennett, C. Page, and L. Swartzendruber, “Comments on units in magnetism,”

- JOURNAL OF RESEARCH of the National Bureau of Standards*, vol. 83, no. 1, p. 9, 1978.
- [16] J. R. Taylor, *Mecânica clássica*. Bookman Editora, 2013.
- [17] S. Mugiraneza and A. M. Hallas, “Tutorial: a beginner’s guide to interpreting magnetic susceptibility data with the curie-weiss law,” *Communications Physics*, vol. 5, no. 1, p. 95, 2022.
- [18] S. Blundell, “Magnetism in condensed matter,” 2003.
- [19] A. P. Guimarães and I. Oliveira, “Magnetismo e ressonância magnética em sólidos,” *São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo*, p. 22, 2009.
- [20] L. Holanda, I. Ramos, A. Lima, J. Braga, and H. Souza, “Magnetic behavior of materials through statistical mechanics,” *Revista Brasileira de Ensino de Física*, vol. 42, 2019.
- [21] G. Dieke, H. Crosswhite, and B. Dunn, “Emission spectra of the doubly and triply ionized rare earths,” *JOSA*, vol. 51, no. 8, pp. 820–827, 1961.
- [22] “<https://www.americanelements.com/periodic-table-of-elements-reference.html>,” 2023.
- [23] A. J. Freeman and R. Watson, “Theoretical investigation of some magnetic and spectroscopic properties of rare-earth ions,” *Physical Review*, vol. 127, no. 6, p. 2058, 1962.
- [24] C. Zener, “Interaction between the d-shells in the transition metals. ii. ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure,” *Physical Review*, vol. 82, no. 3, p. 403, 1951.
- [25] M. T. Hutchings, “Point-charge calculations of energy levels of magnetic ions in crystalline electric fields,” in *Solid state physics*, vol. 16, pp. 227–273, Elsevier, 1964.
- [26] P. S. A. Nelson, “Coordination and pauling’s rules,” 26-Sep-2014.
- [27] K. Stevens, “Matrix elements and operator equivalents connected with the magnetic properties of rare earth ions,” *Proceedings of the Physical Society. Section A*, vol. 65, no. 3, p. 209, 1952.

- [28] J. M. Coey, *Magnetism and magnetic materials*. Cambridge university press, 2010.
- [29] V. K. Pecharsky, P. Y. Zavalij, *et al.*, *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials [electronic resource]*. Boston, MA: Springer US,.
- [30] P. V. Peter Zavalij, *Solving Crystal Structure from Powder Diffraction Data*, p. cap 13. Boston, MA: Springer US, 2009.
- [31] B. H. Toby and R. B. Von Dreele, “Gsas-ii: the genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 46, no. 2, pp. 544–549, 2013.
- [32] “Icsd - inorganic crystal structure database, acessado via base de estruturas cristalinas,” Julho de 2023.
- [33] “<https://commons.wikimedia.org/wiki/file:edx-scheme.svg>,” 12 de Julho de 2023.
- [34] “Ppms heat capacity option user’s manual, 1085-150, rev. m0,” 2010.
- [35] F. S. Oliveira, L. G. Guimaraes, C. A. M. dos Santos, B. S. de Lima, and M. S. da Luz, “Electrical and thermodynamic study of srTiO_3 reduction using the van der pauw method,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 263, p. 124428, 2021.
- [36] F. Oliveira, R. Cipriano, F. da Silva, E. Romão, and C. Dos Santos, “Simple analytical method for determining electrical resistivity and sheet resistance using the van der pauw procedure,” *Scientific Reports*, vol. 10, no. 1, p. 16379, 2020.
- [37] F. S. Oliveira, “On the truncation of series for the electrical current flow in rectangular conducting sheets,” *Brazilian Journal of Physics*, vol. 52, no. 6, p. 206, 2022.
- [38] S. R. Salinas, *Introdução a física estatística ed. 04*. Edusp, 2018.
- [39] U. Walter, “Charge distributions of crystal field states,” *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, vol. 62, no. 3, pp. 299–309, 1986.
- [40] “Database asm - alloy phase diagram, acessado via base de estruturas cristalinas,” Julho de 2023.
- [41] N. Nereson and G. Arnold, “Magnetic properties of CeBi , NdBi , TbBi , and DyBi ,” *Journal of Applied Physics*, vol. 42, no. 4, pp. 1625–1627, 1971.

- [42] H.-Y. Yang, J. Gaudet, A. A. Aczel, D. E. Graf, P. Blaha, B. D. Gaulin, and F. Tafti, “Interplay of magnetism and transport in hobi,” *Physical Review B*, vol. 98, no. 4, p. 045136, 2018.
- [43] Z.-S. Liu, M. Divis, and V. Sechovsky, “Specific heat and magnetic ordering of erbi studied with crystal-field theory in the mean-field approach,” *Physica B: Condensed Matter*, vol. 403, no. 19-20, pp. 3439–3442, 2008.
- [44] M. M. Piva, R. Tartaglia, G. S. Freitas, J. C. Souza, D. S. Christovam, S. M. Thomas, J. B. Leão, W. Ratcliff, J. W. Lynn, C. Lane, J.-X. Zhu, J. D. Thompson, P. F. S. Rosa, C. Adriano, E. Granado, and P. G. Pagliuso, “Electronic and magnetic properties of stoichiometric ceubi₂,” *Phys. Rev. B*, vol. 101, p. 214431, Jun 2020.
- [45] S. Thomas, P. Rosa, S. Lee, S. Parameswaran, Z. Fisk, and J. Xia, “Low temperature metamagnetism and hall effect anomaly in kondo compound ceagbi₂,” *arXiv preprint arXiv:1508.05444*, 2015.
- [46] L. Zeng and H. F. Franzen, “Crystal structure of a new compound bi₂ndni,” *Journal of alloys and compounds*, vol. 266, no. 1-2, pp. 155–157, 1998.
- [47] O. Y. Zelinska and A. Mar, “Structure and electrical resistivity of rare-earth zinc bismuthides rezn_{1-x}bi₂ (re= la, ce, pr),” *Journal of alloys and compounds*, vol. 451, no. 1-2, pp. 606–609, 2008.
- [48] H. Flandorfer, O. Sologub, C. Godart, K. Hiebl, A. Leithe-Jasper, P. Rogl, and H. Noël, “On the cerium valence in ternary compounds ceMsb₂ and ceMbi₂; M= mn, fe, co, ni, cu, zn, pd, ag, au and M= ni, cu, zn, ag,” *Solid state communications*, vol. 97, no. 7, pp. 561–565, 1996.
- [49] M. Drzyzga and J. Szade, “Structure and magnetism of r₅bi₃ (r= tb, dy, ho, er) and tb₄bi₃,” *Journal of alloys and compounds*, vol. 321, no. 1, pp. 27–34, 2001.
- [50] J. Cable, W. t. Koehler, and E. Wollan, “Magnetic order in rare-earth intermetallic compounds,” *Physical Review*, vol. 136, no. 1A, p. A240, 1964.
- [51] V. Šíma, Z. Smetana, B. Lebech, and E. Gratz, “Temperature dependence of the

- magnetic structure of tbcu_2 ,” *Journal of magnetism and magnetic materials*, vol. 54, pp. 1357–1358, 1986.
- [52] Y. Hashimoto, H. Fujii, and T. Okamoto, “Magnetic properties of tbcu_2 and dycu_2 single crystals,” *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 40, no. 5, pp. 1519–1520, 1976.
- [53] M. Amara, P. Morin, and F. Bourdarot, “Experimental study of the magnetic phase diagrams of dycu ,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 9, no. 35, p. 7441, 1997.
- [54] R. Sherwood, H. J. Williams, and J. Wernick, “Metamagnetism of some rare-earth copper compounds with cecu_2 structure,” *Journal of Applied Physics*, vol. 35, no. 3, pp. 1049–1050, 1964.
- [55] I. Kimura, “Magnetic structure and exchange interaction in dycu_2 ,” *Journal of magnetism and magnetic materials*, vol. 70, no. 1-3, pp. 273–274, 1987.
- [56] K. Narasimhan, M. Klein, and R. Butera, “Low temperature heat capacity and magnetic studies on dycu_5 ,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 14, no. 3, pp. 313–316, 1975.
- [57] B. Idzikowski, A. Jezierski, and K. Nenkov, “Magnetic properties, magnetoresistance, and electronic structure of cubic dycu_5 ,” *Journal of applied physics*, vol. 85, no. 8, pp. 4744–4746, 1999.
- [58] P. Morin and D. Schmitt, “Competition between multi-q antiferromagnetic structures in cubic rare earth-copper compounds,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 21, no. 3, pp. 243–256, 1980.
- [59] N. H. Luong and J. Franse, “Magnetic properties of rare earth- cu_2 compounds,” *Handbook of Magnetic Materials*, vol. 8, pp. 415–492, 1995.
- [60] K. Buschow, A. Van Diepen, and H. de Wijn, “Magnetic properties and nuclear magnetic resonance of cubic rcu_5 intermetallic compounds,” *Journal of Applied Physics*, vol. 41, no. 11, pp. 4609–4612, 1970.
- [61] K. A. Rakhimov, K. Nazarov, V. Abulkhaev, *et al.*, “Crystallochemical and magnetic properties of alloys of gd_5bi_3 - er_5bi_3 system,” 2015.

Apêndice A

Distribuição de carga para estados de campo cristalino

Apenas para o átomo de hidrogênio é possível obter uma solução analítica para a nuvem eletrônica, isto é, a distribuição (probabilística) espacial do elétron que orbita o núcleo. Quando adicionamos mais elétrons a equação de Schrödinger, ela deixa de ter uma solução exata. Nestes casos lançamos mãos de descrições que buscam se aproximar das que conhecemos ou que são passíveis de verificação. Considerando, por exemplo, perturbações nas funções de onda para o átomo de Hidrogênio preenchidas com os elétrons conhecidos, ou propondo soluções com diferentes dependências, dentre outros métodos. O formalismo utilizado se aplica para calcular a densidade de carga para um íon 3d e 4f e seus possíveis estados de campo cristalino[39].

A fim de obter representações espaciais das densidades de cargas encontradas em nossos compostos, foi criado uma rotina em python que pudesse calcular a Equação 1.1 (para k ímpar e m par) e desenha-lá tridimensionalmente. Dessa maneira, podemos para qualquer combinação de estados J,M e íon (em especial os 4f) visualizar a sua densidade de carga e distorções que ocorrem em função do campo cristalino. O código utilizado segue a lógica representada no fluxograma da Figura 1.1.

$$\rho_{\Gamma} = R_{nl}^2(r) \sum_{k=0, \text{ ímpar}}^{\min(2l, 2J)} \sqrt{\frac{2k+1}{4\pi}} \theta_k \cdot \sum_{q=mp}^k \langle \Gamma | O_k^q | \Gamma \rangle Z_{kq}^c(\omega) \quad (1.1)$$

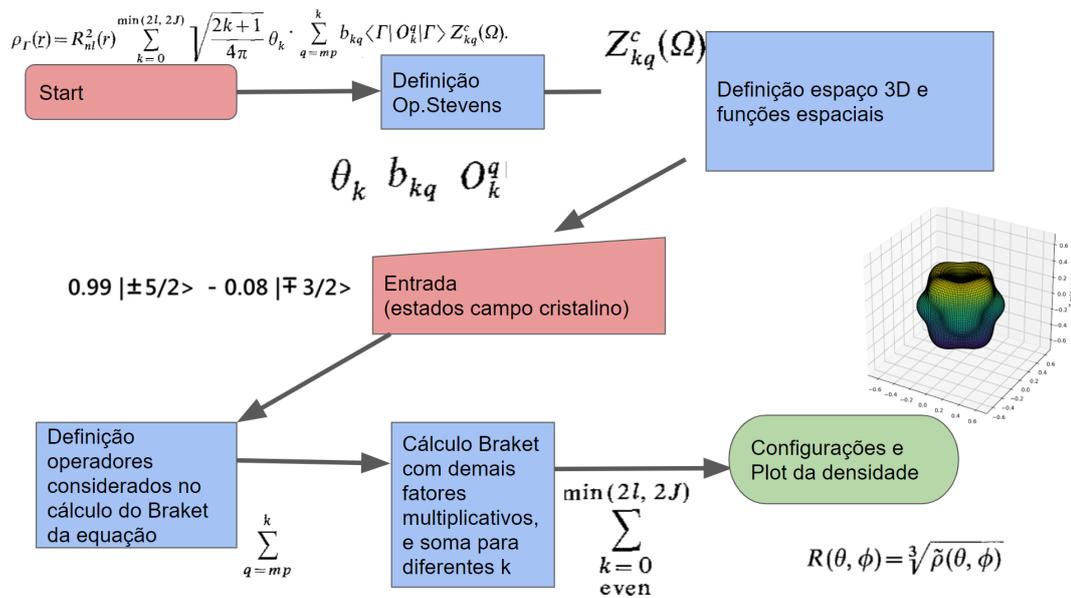


Figura 1.1: Fluxograma da lógica empregada para a representação dos orbitais dos elétrons nos íons $4f$.

Grande parte dos coeficientes necessários para o cálculo já está tabelada, figuras A.1, contudo é preciso calcular para quais combinações de operadores de Stevens com estados Γ teremos elementos de matriz não nulos. O valor para cada operador O_k^q dado um auto estado Γ vai depender também da ordem do operador k, q e dos números quânticos J e M , todos esses valores já foram calculados anteriormente (foram salvos no código) e podem ser consultados nas referências [25].

Tabela A.1: Fatores de Stevens tabelados usados na elaboração e funcionamento do programa para cálculo das distribuições de cargas [39].

íons $4f$	$\theta_2 \cdot 10^2$	$\theta_4 \cdot 10^4$	$\theta_6 \cdot 10^6$
Ce ³⁺	-5.714	63.49	0.0
Pr ³⁺	-2.101	-7.346	60.99
Nd ³⁺	-0.6428	-2.911	-37.99
Tb ³⁺	-1.010	1.224	-1.121
Dy ³⁺	0.6349	-0.592	1.035
Ho ³⁺	-0.2222	-0.3330	-1.294
Er ³⁺	0.254	0.4440	2.070
Yb ³⁺	3.175	-17.32	148

Coeficientes dos Operadores de Stevens equivalentes					
k	b_{k0}	b_{k2}	b_{k3}	b_{k4}	b_{k6}
0	1	-	-	-	-
2	1/2	$1/2\sqrt{3}$	-	-	-
4	1/8	$1/4\sqrt{5}$	$1/8\sqrt{35}$	-	-
6	1/16	$1/32\sqrt{210}$	$1/17\sqrt{210}$	$3/16\sqrt{7}$	$1/32\sqrt{462}$

Apêndice B

Caracterização $RZnBi_2$ ($R = Ce, Tb$)

Durante nossa pesquisa encontramos estudos de compostos da família 112 para diferentes elementos, em especial os compostos $RZnBi_2$ ($R = La, Ce, e Pr$)[47]. Foi reportado assim como no nosso caso uma vacância no sítio do metal de transição de 0.6, e conforme discutido no texto, dada a dificuldade de formação da estrutura neste caso, os autores sintetizaram elementos até $R = Pr$.

Dada a evolução dos parâmetros de rede célula para valores cada vez menores, em diferentes composições estruturais (M e Pn variados) existe a possibilidade, no caso da família $RCuBi_2$, de estarmos se aproximando do limite em que a estrutura deixa de ser estável, assim como reportado para os $RZnBi_2$. Contudo, obtivemos nos compostos de Tb, e Dy, monocristais com razões ainda menores dos parâmetros de rede (a/c). Estendendo que para os compostos com $M = Cu$, este limite se estende até o caso do Dy, e para outros íons a estrutura não seria estável ou ainda mais difícil de sintetizar.

Inspirados em investigar esse limite, buscamos reproduzir amostras monocristalinas de $CeZnBi_2$, cujo magnetismo a baixas temperaturas (abaixo de 5K) carece de experimentos. A abordagem adotada foi obter monocristais de $CeZnBi_2$, identificando uma rota de crescimento para a síntese e posteriormente explorar sínteses e rotas para o composto de $TbZnBi_2$.

Sintetizamos monocristais de $CeZnBi_2$ utilizando a rampa indicada na Figura B.1(b). Medidas de difração de raios-X estão de acordo com a fase proposta nas referências. Além disso, a técnica de EDS nos sugere a estequiometria de 1:0.60(2):2.14(6)

para nossas amostras, assumimos então a proporção 1:0.6:2.

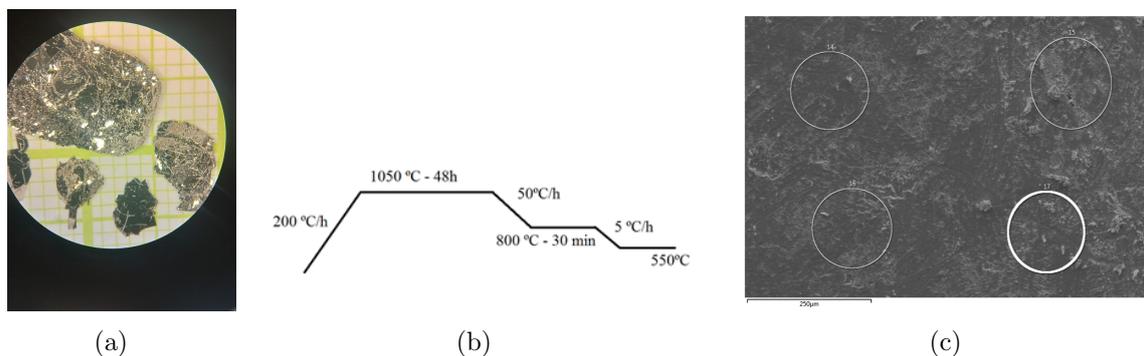


Figura 2.1: (a) Monocristais obtidos pela técnica de fluxo metálico através da rampa otimizada. (b) Última rampa utilizada na síntese de CeZnBi_2 . (c) Área analisada pela técnica de EDS no monocristal de CeZnBi_2 .

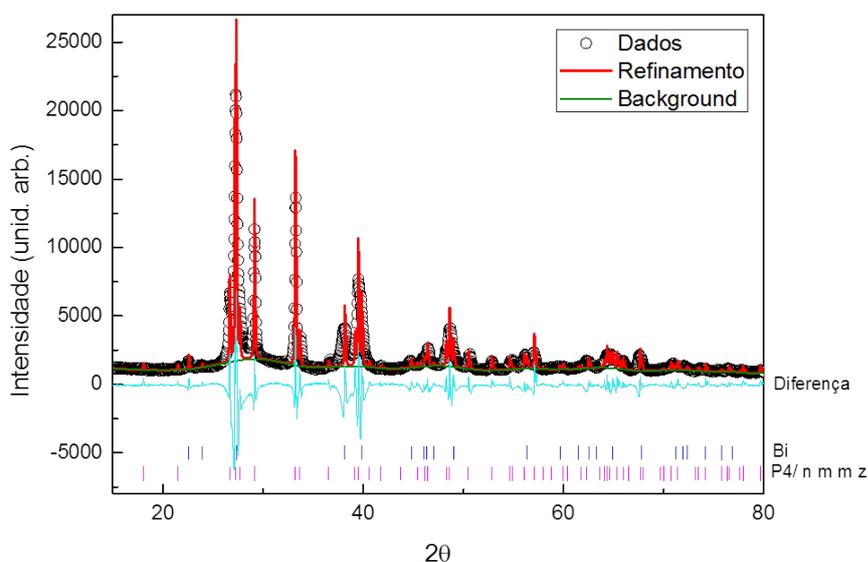


Figura 2.2: Padrão de difração de raios-X e refinamento Rietveld do composto de CeZnBi_2 para a fase $P4/n m m z$

Dados da literatura referentes a suscetibilidade deste material não apontam nenhuma transição ou ordenamento magnético até 5 K [48]. Nossas medições indo até temperaturas mais baixas (1.8 K) indicam um ordenamento AFM em torno de 3.1 K e uma mudança na inclinação da suscetibilidade em 2.3 K conforme pode ser observado nas figuras B.4(a) e B.4(b). Além disso para a magnetização identificamos que c é o eixo difícil.

Embora os resultados com cério tenham sido promissores, não obtivemos monocristais na fase de TbZnBi_2 . A última rota de crescimento utilizada esta representada na

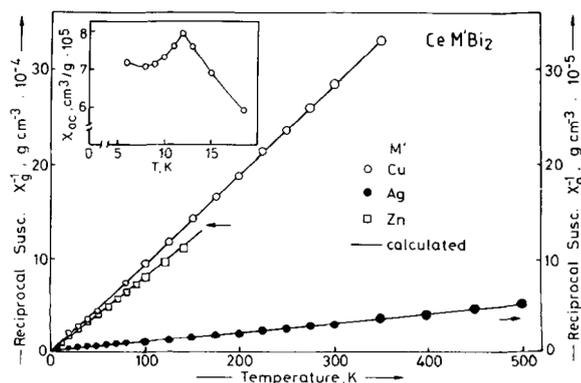


Figura 2.3: Inverso das suscetibilidades magnéticas em função da temperatura para $\text{Ce}(\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Zn})\text{Bi}_2$. *Inset:* suscetibilidade de CeCuBi_2 ($T \leq 20$ K) retirado da referência [48].

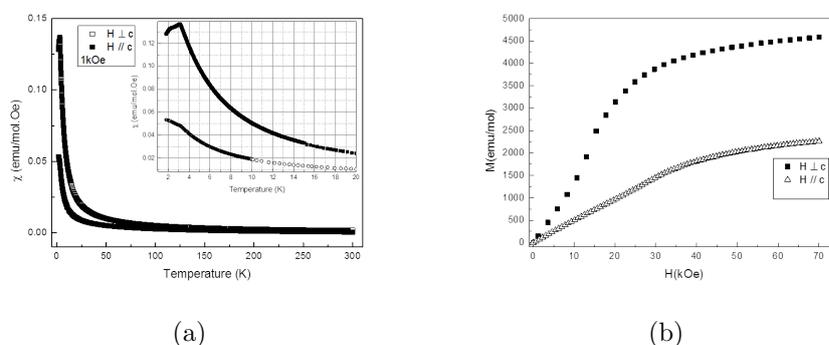


Figura 2.4: (a) Suscetibilidade magnética em função da temperatura de $\text{CeZn}_{0.6}\text{Bi}_2$ para duas orientações cristalinas. (b) Magnetização de $\text{CeZn}_{0.6}\text{Bi}_2$ em função do campo magnético para diferentes orientações.

Figura 2.5, a proporção dos reagentes neste caso foi de 1:8:20 ao invés de 1:5:20. As sínteses resultaram apenas em monocristais de TbBi e posteriormente apenas fluxo metálico. Resultados verificados tanto pelo formato dos monocristais no microscópio, quanto por difrações de raios-X.

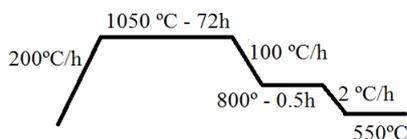


Figura 2.5: Rota de crescimento utilizada na última tentativa da síntese de TbZnBi_2 .

Apêndice C

Pesquisas sobre transições magnéticas de eventuais binários

Uma pesquisa foi feita a fim de identificar fases de binários que poderiam vir a serem formados e como identifica-los pela resposta magnética e formato. Dessa maneira, cruzando as medidas de difração e magnéticas podemos afirmar com propriedade sobre eventuais fases espúrias nos monocristais obtidos. A obtenção da estrutura foi feita buscando principalmente na ICSD - Inorganic Crystal Structure Database [32].

Tabela C.1: Propriedades estruturais e magnéticas de binários de Tb - Cu/Bi

Tb	Estrutura	Grupo	Magnetismo	T _{order} (K)	Referência
TbBi	Cúbico	$Fm\bar{3}m$	AFM	18	[41]
Tb ₄ Bi ₃	Cúbico	$I\bar{4}3d$	FM	190	[49]
Tb ₅ Bi ₃	Ortorrômbico	$Pnma$	Sem dados	x	x
TbCu	Tetragonal	$P4/mmm$	AFM	115	[50]
TbCu ₂	Ortorrômbica	$Imma$	x	55	[51], [52]

Tabela C.2: Propriedades estruturais e magnéticas de binários de Dy - Cu/Bi

Dy	Estrutura	Grupo	Magnetismo	T _{order} (K)	Referência
DyBi	Cúbico	$Fm\bar{3}m$	AFM	13	[41]
Dy ₅ Bi ₃	Ortorrômbica	$Pnma$	Sem dados	X	X
CuBi	Ortorrômbica	$Pnma$	Sem dados	X	X
DyCu	Cúbico	$Fm\bar{3}m$	AFM	62	[53]
DyCu ₂	Ortorrômbica	$Imma$	AFM	24	[54],[55]
DyCu ₅	Cúbico	$F\bar{4}3m$	AFM	7	[56],[57]

Tabela C.3: Propriedades estruturais e magnéticas de binários de Ho - Cu/Bi

Ho	Estrutura	Grupo	Magnetismo	T_{order} (K)	Referência
HoBi	Cubica	$F m -3 m$	AFM	5.75	[42]
Ho ₅ Bi ₃	Ortorrômbica	$P n m m a$	Sem dados	x	x
HoCu	Cubico	$P m -3 m$	AFM	26.5	[58]
HoCu ₂	Ortorrômbica	$I m m a$	AFM	9 - 9.8	[59]
HoCu ₅	Cubica	$F -4 3 m$	FM	momento remanescente em 2.1 K	[60]

Tabela C.4: Propriedades estruturais e magnéticas de binários de Er - Cu/Bi

Er	Estrutura	Grupo	Magnetismo	T_{order} (K)	Referência
ErBi	Cubico	$F m -3 m$	AFM	3.8	[43]
Er ₅ Bi ₃	Ortorrômbica	$P n m m a$	Paramagnetismo	x	[61]
ErCu	Cubica	$P m -3 m$	AFM	13.8	[58]
ErCu ₂	Ortorrômbica	$I m m a$	AFM	11-13.5	[59]
ErCu ₅	Cubica	$F -4 3 m$	FM	até 2.1 K	[60]