

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
INSTITUTO DE FÍSICA

ROBERT PRUDÊNCIO AMARAL

Determinação do estado fundamental de  
compostos antiferromagnéticos da série  
 $\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x\text{RhIn}_5$ . Aproximação  
teórico-experimental

Uberlândia

2016

ROBERT PRUDÊNCIO AMARAL

**Determinação do estado fundamental de compostos  
antiferromagnéticos da série  $\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x\text{RhIn}_5$ .  
Aproximação teórico-experimental**

Dissertação apresentada ao Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física pelo Programa de Pós-graduação em Física.

Área de Concentração: Física da Matéria Condensada

Versão corrigida contendo as alterações solicitadas pela comissão julgadora em 17 de fevereiro de 2016.

Orientador: Prof. Dr. Raimundo Lora Serrano

Coorientador: Prof. Dr. Daniel Julio Garcia

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
INSTITUTO DE FÍSICA

Uberlândia  
2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

---

A485d      Amaral, Robert Prudêncio, 1989-  
2016      Determinação do estado fundamental de compostos  
antiferromagnéticos da série  $Tb_{1-x}Y_xRhIn_5$  : aproximação teórico-  
experimental / Robert Prudêncio Amaral. - 2016.  
70 f. : il.

Orientador: Raimundo Lora Serrano.  
Coorientador: Daniel Júlio Garcia.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,  
Programa de Pós-Graduação em Física.  
Inclui bibliografia.

1. Física - Teses. 2. Antiferromagnetismo - Teses. 3. Raio X - Teses.  
4. Análise espectral - Teses. I. Serrano, Raimundo Lora. II. Garcia,  
Daniel Júlio. III. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-  
Graduação em Física. IV. Título.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
INSTITUTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

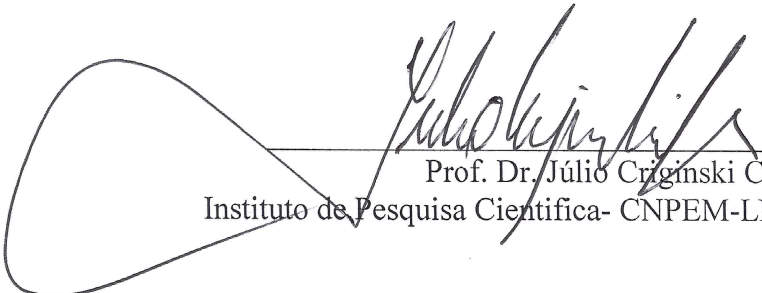


ROBERT PRUDENCIO DO AMARAL


Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física, do Instituto de Física, da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

Uberlândia, 22 de Março de 2016.

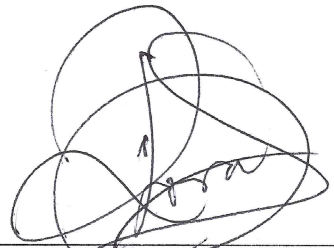
**BANCA EXAMINADORA**



Prof. Dr. Júlio Criginski Cezar  
Instituto de Pesquisa Científica- CNPEM-LNLS



Prof. Dr. Roberto Hiroki Miwa  
Universidade Federal de Uberlândia - UFU



Prof. Dr. Raimundo Lora Serrano  
Universidade Federal de Uberlândia – UFU



*Aos meus pais,  
aos meus avós  
e à Priscila*

## **Agradecimentos**

Ao meu orientador Dr. Raimundo Lora Serrano pelos ensinamentos, amizade e paciência.

Ao meu coorientador Dr. Daniel Julio Garcia pelos ensinamentos e instruções.

Ao CNPEM-LNLS pelo tempo de linha e estadia.

Ao Dr. Javier Fernández Rodríguez pela atenção, instruções, discussões e ajuda com Xclaim e ao Dr. Frank de Groot pela atenção e sugestões sobre a teoria de multipletos.

Ao Dr. Ernesto Estevez Rams pelas conversas sobre Pink Floyd e Jazz.

Aos meus pais, Cláudia Prudêncio e Airton Amaral, e avós, Rosalina e Elpídio, pelo carinho, apoio e incentivo.

À Priscila Bernardes por toda paciência, carinho e incentivo.

À CAPES pelo apoio financeiro.



*(David Gilmour)*

## Resumo

Neste trabalho apresentaremos os resultados das medidas de resistência elétrica, susceptibilidade magnética, calor específico e absorção de raios-X em monocristais de  $\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x\text{RhIn}_5$  ( $x = 0.00, 0.15, 0.4.0, 0.50$  e  $0.70$ ). O  $\text{TbRhIn}_5$  é um composto antiferromagnético com temperatura de ordenamento  $T_N \approx 46$  K, o maior valor de  $T_N$  na série  $\text{RRhIn}_5$  ( $R$  : terra rara). Para investigarmos a evolução das propriedades físicas e a supressão do estado ordenado em função da concentração de Y, consideramos os efeitos da dopagem e do Campo Cristalino Elétrico (CEF - *Crystalline Electric Field*) na interação magnética entre íons de  $\text{Tb}^{3+}$ . O CEF age como um potencial perturbativo, quebrando a degenerescência do multiplete ( $2J + 1$ ). Também estudamos a absorção de raios-X moles dependentes da polarização linear em monocristais de  $\text{TbRhIn}_5$  para investigar os efeitos de CEF no espectro de absorção e validar a Espectroscopia de Absorção de raios-X (XAS) como técnica complementar na determinação do estado fundamental de compostos a base de terra rara.

As amostras foram crescidas com o método de fluxo metálico e os dados de susceptibilidade magnética e calor específico foram ajustados com um modelo de campo médio que considera a interação magnética entre primeiros vizinhos e os efeitos de CEF. Os experimentos de XAS foram realizadas com o método de detecção *Total Electron Yield* (TEY) no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas. As medidas foram feitas nas bordas  $M_4$  e  $M_5$  do Tb com feixe de raios-X polarizado linearmente paralelo e perpendicular ao eixo cristalográfico  $\mathbf{c}$  ( $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$  e  $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ ).

O modelo, a partir de medidas macroscópicas, simula o comportamento 'médio' de todo o sistema estudado. Embora consiga reproduzir os dados experimentais e a evolução de  $T_N$ , a presença de vários parâmetros independentes possibilita a determinação dos esquemas de CEF de maneira não unívoca. Por outro lado, sendo uma técnica local envolvendo transições eletrônicas e obedecendo regras de seleção, a Absorção de raios-X despertou o interesse dos pesquisadores como técnica complementar para a determinação do estado fundamental de compostos a base de terra rara. Neste trabalho discutimos os resultados, ainda não conclusivos, da aplicação desta técnica no composto  $\text{TbRhIn}_5$ .

Palavras-chaves: Campo Cristalino Elétrico. Terra rara. Antiferromagnético. Raio-x. Espectroscopia. Campo Médio.

## Abstract

We present the results of electrical resistivity, magnetic susceptibility, specific heat and x-ray absorption spectroscopy measurements in  $\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x\text{RhIn}_5$  ( $x = 0.00, 0.15, 0.4.0, 0.50$  e  $0.70$ ) single crystals.  $\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x\text{RhIn}_5$  is an antiferromagnetic AFM compound with ordering temperature  $T_N \approx 46$  K, the higher  $T_N$  within the  $RR\text{hIn}_5$  serie ( $R$  : rare earth). We evaluate the physical properties evolution and the supression of the AFM state considering doping and Crystalline Electric Field (CEF) effects on magnetic exchange interaction between  $\text{Tb}^{3+}$  magnetic ions. CEF acts like a perturbation potential, breaking the  $(2J+1)$  multiplet's degeneracy. Also, we studied linear-polarization-dependent soft x-ray absorption at Tb  $M_4$  and  $M_5$  edges to validate X-ray Absorption Spectroscopy as a complementary technique in determining the rare earth CEF ground state.

Samples were grown by the indium excess flux and the experimental data (magnetic susceptibility and specific heat) were adjusted with a mean field model that takes account magnetic exchange interaction between first neighbors and CEF effects. XAS experiments were carried on Total Electron Yield mode at Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, Campinas. We measured X-ray absorption at Tb  $M_{4,5}$  edges with incident polarized X-ray beam parallel and perpendicular to **c**-axis ( $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$  e  $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ ).

The mean field model simulates the 'mean' behavior of the whole system and, due to many independent parameters, gives a non unique CEF scheme. XAS is site- and elemental-specific technique and gained the scientific community's attention as complementary technique in determining CEF ground state in rare earth based compounds. In this work we wil discuss the non conclusive results of XAS technique in  $\text{TbRhIn}_5$  compounds.

Keywords: Crystal Electric Field. Rare Earth. Antiferromagnetic. X-ray. Spectroscopy.

## Sumário

	Lista de figuras . . . . .	10
	Lista de tabelas . . . . .	13
	Lista de abreviaturas e siglas . . . . .	14
	Lista de símbolos . . . . .	15
1	Introdução . . . . .	16
1.1	Magnetismo das terras raras . . . . .	17
1.2	O modelo de campo médio . . . . .	21
1.3	Absorção de raios-X . . . . .	24
1.3.1	Bordas de energia . . . . .	24
1.3.2	Fundamentos teóricos da absorção de raios-X . . . . .	25
1.3.2.1	XAS - resultados da literatura . . . . .	29
1.4	Objetivo . . . . .	30
1.4.1	Objetivos Específicos . . . . .	30
1.4.2	Estrutura da dissertação . . . . .	30
2	Técnicas experimentais . . . . .	32
2.1	Crescimento de monocristais . . . . .	32
2.2	Caracterização por difração de raios-X . . . . .	33
2.3	Medidas magnéticas macroscópicas em função da tem- peratura . . . . .	33
2.3.1	Resistência elétrica . . . . .	33
2.3.2	Capacidade térmica . . . . .	34
2.3.3	Susceptibilidade magnética . . . . .	35
2.4	Medidas de absorção de raios-X . . . . .	37
2.4.1	Radiação síncrotron e o LNLS . . . . .	37
2.4.2	<i>Total Electron Yield</i> e dicroísmo linear . . . . .	38
3	Resultados e discussão . . . . .	41
3.1	Síntese . . . . .	41

3.2	Difração de raios-X . . . . .	42
3.3	Resultados das medidas de resistência elétrica, capacidade térmica, susceptibilidade magnética e ajustes de campo médio . . . . .	45
3.3.1	Resistência elétrica . . . . .	45
3.3.2	Susceptibilidade magnética . . . . .	46
3.3.3	Calor específico . . . . .	48
3.3.4	Ajustes de campo médio . . . . .	50
3.4	Resultados das medidas de absorção de raios-X . . . . .	56
4	Conclusão . . . . .	61
4.1	Perspectivas do trabalho . . . . .	62
	Referências <sup>1</sup> . . . . .	63
	APÊNDICES . . . . .	68
	Apêndice A – Publicações durante o período de mestrado . . . . .	69
A.1	Relacionada a este trabalho . . . . .	69
A.2	Relacionada a colaborações dentro do grupo de pesquisa . . . . .	70

---

<sup>1</sup> De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 6023.

## Lista de figuras

Figura 1 – Célula unitária magnética do composto $\text{TbRhIn}_5$ . Os símbolos $\uparrow$ e $\downarrow$ representam a orientação dos momentos magnéticos do Tb ao longo da direção $\mathbf{c}$ . Retirado da referência 16. . . . .	18
Figura 2 – Aplicação das regras de Hund para determinar o estado fundamental do $\text{Tb}^{3+}$ (8 elétrons $4f$ ). . . . .	19
Figura 3 – Interação entre íons magnéticos através da polarização da função de onda dos elétrons de condução, retirado de (20) . . . . .	20
Figura 4 – Processo de absorção de raios-X: se a energia do fóton não for suficiente para excitar o elétron para um nível de energia maior que o nível de Fermi, não haverá absorção; se a energia do fóton for igual à diferença de energia entre o nível ocupado pelo elétron e a energia de um nível discreto desocupado, o elétron será promovido para esse nível; se a energia do fóton for maior do que a energia de ligação do elétron, o mesmo é arrancado do átomo. . . . .	24
Figura 5 – Transições ópticas do íon $\text{Yb}^{3+}$ com $\Delta J = -1$ e $\Delta M = 0, \pm 1$ . Retirado da referência (28). . . . .	28
Figura 6 – Geometria experimental para medidas de resistência elétrica com o método de quatro pontas. . . . .	34
Figura 7 – Esquema experimental para medidas de calor específico, retirado de (41)	35
Figura 8 – Principais componentes do MPMS: 1 - Tubo da câmara da amostra; 2 - espiras de detecção; 3 - Espaço da amostra; 4 - Amostra e 5 - Fios supercondutores, retirado de (43). . . . .	36
Figura 9 – Componentes de um laboratório síncrotron, retirado de (16). . . . .	37
Figura 10 – Componentes principais de uma linha de luz de espectroscopia de absorção de raios-X moles, retirado de (46). . . . .	38
Figura 11 – Medidas de absorção de raios-X. Um amperímetro mede a corrente necessária para manter a amostra neutra depois da emissão de elétrons. Retirado da referência 27. . . . .	39
Figura 12 – Incidência de luz polarizada linearmente nas direções vertical (LV) e horizontal (LH). Retirado da referência 27. . . . .	40



Figura 13 – a) Rampa de temperatura usada no tratamento térmico das amostras de $\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x\text{RhIn}_5$ e b) amostras de $\text{TbRhIn}_5$ crescidas pelo método de fluxo metálico em excesso. . . . .	41
Figura 14 – Padrão de difração de raios-X em pó do $\text{TbRhIn}_5$ comparado com o padrão teórico da base de dados ICSD. . . . .	42
Figura 15 – Difratomogramas de raios-X em pó dos compostos $\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x\text{RhIn}_5$ . . . . .	43
Figura 16 – Evolução dos parâmetros da célula unitária em função da concentração de Y e La. . . . .	44
Figura 17 – Difratomogramas de amostras monocristalinas comparados com o difratograma em pó do composto $\text{TbRhIn}_5$ . As anomalias dos espectros pertencem ao sinal da graxa usada para fixar os monocristais no porta amostras. . . . .	45
Figura 18 – Medidas de resistência elétrica em função da temperatura na série $\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x\text{RhIn}_5$ . . . . .	46
Figura 19 – Dependência da susceptibilidade magnética com a temperatura dos compostos $\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x\text{RhIn}_5$ . $\chi_{\parallel}$ ( $\chi_{\perp}$ ) é a susceptibilidade quando o campo magnético é aplicado paralelamente (perpendicularmente) ao eixo cristalográfico $c$ . As curvas vermelhas são os ajustes com o campo médio da referência (9). . . . .	47
Figura 20 – Curvas da susceptibilidade magnética efetiva $\chi_{efetiva}$ e $\chi_{efetiva}^{-1}$ do composto $\text{Tb}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{RhIn}_5$ . A reta vermelha representa o ajuste em altas temperaturas da curva $\chi_{efetiva}^{-1}$ e sua intersecção com eixo das abscissas corresponde à $\theta_{CW}$ . . . . .	48
Figura 21 – Dependência de $C/T$ com a temperatura para os compostos da série $\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x\text{RhIn}_5$ . As curvas vermelhas são os ajustes com o modelo de campo médio. . . . .	49
Figura 22 – Entropia em função da temperatura para o composto $\text{TbRhIn}_5$ . . . . .	49
Figura 23 – Parâmetros de campo cristalino e de interação magnética. . . . .	51
Figura 24 – Evolução dos níveis da série $\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x\text{RhIn}_5$ . . . . .	53
Figura 25 – Evolução da temperatura de Néel $T_N$ ao longo das séries $\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x\text{RhIn}_5$ , $\text{Tb}_{1-x}\text{La}_x\text{RhIn}_5$ (14) e $\text{Gd}_{1-x}\text{La}_x\text{RhIn}_5$ (37). . . . .	54
Figura 26 – Comparação entre as variações da temperatura de ordenamento $T_N$ . . . . .	55

Figura 27 – Medidas de XAS bordas $M_{4,5}$ do Tb em função da polarização do feixe de raios-X em diferentes temperaturas. . . . .	57
Figura 28 – Evolução das bordas $M_{4,5}$ do $Tb^{3+}$ em função do parâmetro de CEF $B_2^0$ . As simulações foram feitas com o software Xclaim (29). . . . .	58
Figura 29 – Evolução das bordas $M_{4,5}$ do $Tb^{3+}$ em função dos parâmetro de CEF $B_4^0$ , $B_4^4$ , $B_6^0$ e $B_6^4$ . As simulações foram feitas com o software Xclaim (29). . . . .	59
Figura 30 – Comparação do espectro de absorção de raios-X medido em $T = 17$ K e o simulado com $T = 0$ K usando o software Xclaim (29). . . . .	59
Figura 31 – Medidas de XAS nas bordas $M_{4,5}$ do Nd em $T = 16$ K e $T = 300$ K. . .	60

## Lista de tabelas

Tabela 1 – Configuração eletrônica do átomo e do íon 3+ dos lantanídeos, retirado de (18). . . . .	18
Tabela 2 – Operadores equivalentes de Stevens (22). . . . .	21
Tabela 3 – Energia das bordas $M_4$ e $M_5$ , retirado de (24) . . . . .	25
Tabela 4 – Parâmetros da rede cristalina do compostos $Tb_{1-x}Y_xRhIn_5$ determinados a partir dos dados de difração de raios-X em amostras em pó. . . . .	43
Tabela 5 – Temperatura de Néel dos compostos da série $Tb_{1-x}Y_xRhIn_5$ . Os valores foram estimados a partir da primeira derivada de $\chi_{efetiva}$ . . . . .	47
Tabela 6 – Parâmetros de troca $J_{RKKY}^{(ik)}$ e coeficientes do <b>CEF</b> usados para reproduzir as curvas experimentais dos compostos $Tb_{1-x}Y_xRhIn_5$ . . . . .	50
Tabela 7 – Níveis de energia do $TbRhIn_5$ . Esses valores foram encontrados com o modelo de campo médio da referência (9) e com cálculos de multipletos do software Xclaim (29). . . . .	52
Tabela 8 – Níveis de energia e funções de onda da série de compostos $Tb_{1-x}Y_xRhIn_5$ . . . . .	52

## Lista de abreviaturas e siglas

AFM	Antiferromagnético
Ce	Elemento químico cério
CEF	Campo Cristalino Elétrico ( <i>Crystal Electric Field</i> , em Inglês)
Gd	Elemento químico gadolínio
GPMEs	Grupo de Propriedades Magnéticas e Estruturais dos Sólidos
In	Elemento químico índio
La	Elemento químico lantânio
Nd	Elemento químico neodímio
Rh	Elemento químico ródio
RKKY	Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida
SXS	Espectroscopia de Absorção de Raios-X Moles ( <i>Soft X-rays Spectroscopy</i> , em inglês)
Tb	Elemento químico térbio
TEY	<i>Total Electron Yield</i>
UFU	Universidade Federal de Uberlândia
XAS	Espectroscopia de absorção de raios-X ( <i>X-ray Absorption Spectroscopy</i> )
Y	Elemento químico ítrio

## Lista de símbolos

$T_N$	Temperatura de Néel
$R$	Átomo de Terra Rara; $R = \text{Tb e Nd}$
$\chi$	Susceptibilidade magnética
$C$	Calor específico
$\rho$	Resistividade elétrica
$\Gamma$	Estado quântico dos elétrons $4f$
$B_n^m$	Parâmetro de campo cristalino
$H$	Hamiltoniana
$S$	Momento angular de <i>spin</i> (módulo)
$L$	Momento angular orbital (módulo)
$J$	Momento angular total (módulo)

# 1 Introdução

Os Sistemas de Elétrons Fortemente Correlacionados (SEFC) são materiais com as camadas  $d$  ou  $f$  semi preenchidas, cujos elétrons interagem com os elétrons de condução e dão origem à propriedades em baixa escala de energia muito interessantes (1). A família de compostos intermetálicos  $R_m M_n \text{In}_{3m+2n}$  ( $R$  = terra rara;  $M$  = metal de transição;  $\text{In}$  = índio), com  $R = \text{Ce}$  (cério) se tornou um dos principais atrativos para entender os efeitos da dopagem na sintonização de diferentes estados fundamentais nos quais se observam antiferromagnetismo, supercondutividade não convencional e efeito Kondo (2, 3, 4, 5, 6, 7). Igualmente interessante são os sistemas com a mesma estrutura cristalina  $\text{TbRhIn}_5$ ,  $\text{GdRhIn}_5$  e  $\text{NdRhIn}_5$  ( $\text{Tb}$  = térbio,  $\text{Rh}$  = ródio,  $\text{Gd}$  = gadolínio,  $\text{Nd}$  = neodímio) onde não coexistem diferentes estados fundamentais, o que permite investigar sistematicamente a evolução de determinada propriedade física.

Na série de compostos  $\text{Gd}M_n\text{In}_{3m+2n}$  foi observado que efeitos de Campo Cristalino Elétrico (CEF - Crystalline Electric Field) são muito pequenos ( $L = 0$  para o gadolínio) e que a presença de  $M = \text{Rh}$  ou  $\text{Ir}$  (irídio) não influencia suas propriedades magnéticas, sugerindo que estas são influenciadas apenas pela interação magnética entre os íons de terra rara (8). O comportamento da temperatura de ordenamento e a direção dos momentos magnéticos  $R_m M \text{In}_{3m+2}$  ( $R = \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}$ ;  $M = \text{Rh}, \text{Ir}$  e  $m = 1, 2$ ) foi descrita com um modelo de campo médio que leva em consideração as interações isotrópicas entre os primeiros vizinhos magnéticos e os efeitos de CEF (9).

A dopagem (ou substituição química) é outro parâmetro que se pode variar para entender a evolução das propriedades magnéticas, onde um íon magnético de terra rara é substituído por um íon não magnético. Na série  $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{RhIn}_5$  o ordenamento magnético é suprimido para uma concentração de  $\text{La}$  (lantânio) compatível a um ordenamento magnético bidimensional com acoplamento anisotrópico (10, 11, 12, 13) enquanto que nas séries  $\text{Tb}_{1-x}\text{La}_x\text{RhIn}_5$  e  $\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x\text{RhIn}_5$  as propriedades magnéticas foram modeladas considerando-se a evolução dos parâmetros de CEF e de interação magnética (14, 15). A troca de íon magnético por um íon de  $\text{La}$  introduz vacâncias na rede de momentos magnéticos, diminuindo a intensidade da interação magnética entre os íons de terra rara até uma concentração crítica para a qual se observa a supressão da fase ordenada. Além desse efeito, devido à diferença entre o tamanho dos raios atômicos do  $\text{La}$  e do  $\text{Tb}$ , na série  $\text{Tb}_{1-x}\text{La}_x\text{RhIn}_5$  foi observada uma deformação da rede cristalina, resultando no aumento

da distância entre os íons de  $\text{Tb}^{3+}$  (14). Este fato serviu de motivação para o estudo dos efeitos da dopagem com Y na série  $\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x\text{RhIn}_5$ , assunto que será tratado nesta dissertação.

A técnica padrão para determinar esquemas de CEF é o Espalhamento Inelástico de Nêutrons (com medidas de susceptibilidade magnética como técnica complementar) mas a presença de elementos absorvedores de nêutrons e excitações com mesma ordem de energia dos níveis de CEF podem comprometer a precisão desta técnica. A técnica que utilizaremos neste trabalho é o ajuste simultâneo dos dados macroscópicos de susceptibilidade magnética e calor específico para a determinação dos esquemas de CEF da série  $\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x\text{RhIn}_5$  ( $x = 0.00, 0.15, 0.40, 0.50$  e  $0.70$ ). Devido à presença de vários parâmetros independentes nos cálculos deste modelo, podemos obter mais de um conjunto de parâmetros que simulem os dados experimentais e a evolução de  $T_N$ .

## 1.1 Magnetismo das terras raras

O composto  $\text{TbRhIn}_5$  se ordena antiferromagneticamente abaixo de  $T_N \sim 46$  K, o maior valor de  $T_N$  na série  $R\text{RhIn}_5$ , e cristaliza em uma estrutura tetragonal do tipo  $\text{HoCoGa}_5$ , Grupo Espacial  $P4/mmm$ . O responsável pelas propriedades magnéticas deste composto são os elétrons  $4f$  dos íons de  $\text{Tb}^{3+}$ .

A estrutura magnética do composto  $\text{TbRhIn}_5$  (figura 1) foi determinada através da técnica de Difração Magnética de Raios-X (DMRX) (16). Experimentos de Difração de Nêutrons em pó (DN) realizadas por colaboradores (os resultados não foram publicados) no reator OPAL em Sydney, Austrália, mostraram que a estrutura magnética do composto  $\text{Tb}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{RhIn}_5$  permanece a mesma que a do composto não dopado 1 (como esperado, o campo cristalino não modifica a mesma).

O magnetismo das terras raras é causado pelos elétrons da camada  $4f$  que se encontram bem localizados no interior do íon e blindados de efeitos externos pelas camadas  $5s^25p^6$ . A estrutura eletrônica dos elétrons  $4f$  é determinada pela interação de spin-órbita ( $LS$ ), em que o spin  $\mathbf{S}$  e momento orbital  $\mathbf{L}$  do átomo se acoplam, dando origem ao momento angular total  $\mathbf{J}$ . Devido à blindagem os elétrons  $4f$  se comportam como em um íon livre e seu estado fundamental é determinado pelas regras de Hund (17):

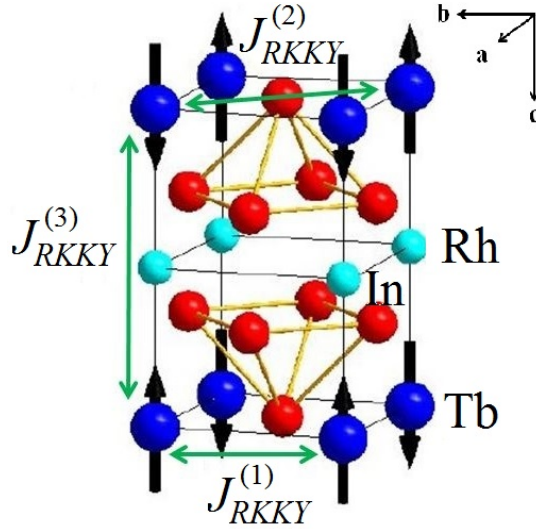


Figura 1 – Célula unitária magnética do composto  $\text{TbRhIn}_5$ . Os símbolos  $\uparrow$  e  $\downarrow$  representam a orientação dos momentos magnéticos do Tb ao longo da direção  $\mathbf{c}$ . Retirado da referência 16.

1. Os elétrons se organizam de modo a maximizar  $S$ , diminuindo a repulsão eletrônica e a energia coulombiana;
2. O estado de menor energia será o que tem o maior valor de  $L$ . Em seu movimento em torno do núcleo, os elétrons interagem menos entre si quando orbitam na mesma direção;
3.  $J$  assume o valor  $|L - S|$  se, menos do que a metade da camada estiver preenchida e  $|L + S|$  se, mais do que a metade da camada estiver preenchida.

O estado fundamental do átomo é representado simbolicamente como  $^{2S+1}L_J$ , sendo que  $L$  é escrito como letra (1, 2, 3 ... = S, P, D, F, G, H, I...). A figura 2 apresenta como exemplo de aplicação das regras de Hund para determinar o estado fundamental do íon  $\text{Tb}^{3+}$ . Na tabela 1 apresentamos a configuração eletrônica e o estado fundamental do Ce, Nd, Gd e Tb.

Lantanídeo	Z	R	$R^{3+}$
Cério (Ce)	58	$[\text{Xe}]4f^15d^16s^2$	$[\text{Xe}]4f^1(^2F_{5/2})$
Neodímio (Nd)	60	$[\text{Xe}]4f^46s^2$	$[\text{Xe}]4f^3(^4I_{9/2})$
Gadolínio (Gd)	64	$[\text{Xe}]4f^75d^16s^2$	$[\text{Xe}]4f^7(^8S_{7/2})$
Térbio (Tb)	65	$[\text{Xe}]4f^96s^2$	$[\text{Xe}]4f^8(^7F_6)$

Tabela 1 – Configuração eletrônica do átomo e do íon 3+ dos lantanídeos, retirado de (18).



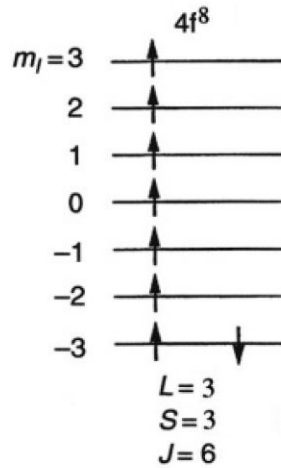


Figura 2 – Aplicação das regras de Hund para determinar o estado fundamental do  $\text{Tb}^{3+}$  (8 elétrons  $4f$ ).

Mesmo para distâncias interatômicas muito maiores que a extensão dos orbitais  $4f$  e para temperaturas elevadas pode-se observar ordenamento magnético nos compostos à base de terras raras (19). Ao interagir com um elétron  $4f$ , os elétrons de condução se polarizam e comunicam essa polarização ao elétron  $4f$  do íon de terra rara vizinho. Esse mecanismo de interação indireta (troca indireta) recebe o nome de interação **Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida** e é baseado no modelo usado para descrever a interação entre o *spin* nuclear e o *spin* dos elétrons dos orbitais  $s$  (20). A interação RKKY tem caráter oscilatório, e dependendo da distância entre íons, pode gerar ordenamento ferromagnético ou antiferromagnético. O coeficiente de acoplamento  $J_{RKKY}$  entre dois momentos magnéticos  $i$  e  $j$  é dado por (21):

$$J_{RKKY} = -\frac{9\pi}{8} n_c^2 \frac{J^2}{r^3 \epsilon_F} \left[ 2k_F \cos(2k_F r) - \frac{\sin(2k_F r)}{r} \right], \quad (1)$$

onde  $n_c$  é a densidade de elétrons de condução,  $k_F$  é o número de onda de Fermi e  $J$  é o coeficiente de acoplamento intra-site entre os momentos localizados e os elétrons de condução. A figura 3 ilustra como a polarização de um elétron de condução influencia no ordenamento de momentos magnéticos.

Os íons de terra rara sentem o potencial eletrostático gerado pelos outros íons da rede cristalina, o chamado Campo Cristalino Elétrico (CEF - Crystalline Electric Field),

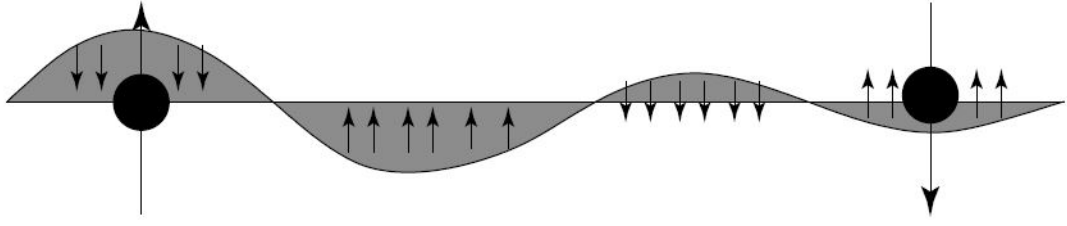


Figura 3 – Interação entre íons magnéticos através da polarização da função de onda dos elétrons de condução, retirado de (20)

que atua como um potencial perturbativo, quebrando a simetria esférica e a degenerescência do multiplete  $(2J + 1)$ . Podemos expressar o potencial elétrico

$$V(x, y, z) = \sum_j \frac{q_j}{|(\mathbf{R}_j - \mathbf{r})|}, \quad (2)$$

na posição  $\mathbf{r}$  gerado pelas cargas  $q_j$  localizadas em  $\mathbf{R}_j$ , como uma expansão de harmônicos esféricos. Para isso usamos a expansão

$$\frac{1}{|(\mathbf{R} - \mathbf{r})|} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{r^n}{R^{(n+1)}} P_n^0(\cos \omega), \quad (3)$$

onde  $\omega$  é o ângulo entre as direções de  $\mathbf{R}$  e  $\mathbf{r}$  e  $P_n^0(\cos \omega)$  são os polinômios de Legendre definidos como:

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

Podemos reescrever a equação 2 como:

$$V = \sum_j q_j \sum_n \frac{r^n}{R^{(n+1)}} \frac{4\pi}{(2n+1)} \sum_{m=-n}^n (-1)^m Y_n^{-m}(\theta_j, \phi_j) Y_n^m(\theta_i, \phi_i), \quad (5)$$

e agrupando a contribuição das cargas que geram o potencial, definimos:

$$\gamma'_{nm} = \sum_j \frac{q_j}{R^{(n+1)}} \frac{4\pi}{(2n+1)} (-1)^m Y_n^{-m}(\theta_j, \phi_j). \quad (6)$$

Assim, podemos escrever o potencial elétrico como:

$$V(r, \theta, \phi) = \sum_n \sum_{m=-n}^n r^n \gamma'_{nm} Y_n^m(\theta_i, \phi_i). \quad (7)$$

A energia de uma carga  $q$  na presença do potencial  $V$  é dado por  $E_{CEF} = qV$ . Podemos expressar os harmônicos em coordenadas cartesianas e trocar as coordenadas

$x, y$  e  $z$  por operadores de momento angular  $J_x, J_y$  e  $J_z$ . Através da equação 2 podemos demonstrar que a hamiltoniana de campo cristalino pode ser expressa como (22):

$$H_{CEF} = \sum_{n,m} B_n^m O_n^m(J), \quad (8)$$

onde  $O_n^m$  são os operadores equivalentes de Stevens (tabela 2) e  $B_n^m$  são parâmetros determinados experimentalmente e que caracterizam o campo cristalino. No caso tetragonal a equação 8 é escrita como

$$H_{CEF} = \sum_{n=2,4,6} B_n^0 O_n^0 + \sum_{n=4,6} B_n^4 O_n^4. \quad (9)$$

Operadores equivalentes de Stevens	
$O_2^0$	$[3J_z^2 - J(J+1)]$
$O_4^0$	$35J_z^4 - [30J(J+1) - 25]J_z^2 - 6J(J+1) + 3J^2(J+1)^2$
$O_4^4$	$\frac{1}{2}(J_+^4 + J_-^4)$
$O_6^0$	$231J_z^6 - 105[3J(J+1) - 7]J_z^4 + [105J^2(J+1)^2 - 252J(J+1) + 294]J_z^2$
	$-5J^3(J+1)^3 + 40J^2(J+1)^2 + 60J(J+1)$
$O_6^4$	$\frac{1}{4}[11J_z^4 - J(J+1) - 38](J_+^4 + J_-^4)$
	$+ \frac{1}{4}[11J_z^4 - J(J+1) - 38](J_+^4 + J_-^4)[11J_z^4 - J(J+1) - 38]$

Tabela 2 – Operadores equivalentes de Stevens (22).

O CEF atua como um potencial perturbativo quebrando a degenerescência do multiplete  $2J+1$  do estado fundamental (regras de Hund) e influenciando nas propriedades magnéticas de um conjunto de momentos magnéticos. Para valores positivos de  $B_2^0$  e considerando  $J=6$  (íon  $\text{Tb}^{3+}$ ) os momentos magnéticos tendem a se alinhar perpendicularmente ao eixo  $z$  ( $\langle O_2^0 \rangle$  é mínimo quando a projeção do momento angular  $J$  ao longo do eixo  $z$  é igual a 0, 2). Para valores negativos de  $B_2^0$  os momentos magnéticos tendem a se alinhar ao longo da direção  $z$ . Os parâmetros  $B_n^m$  dão o *splitting* de energia e quanto maior o seu valor mais espaçados estão os níveis de energia dos estados  $|J, J_z\rangle$

## 1.2 O modelo de campo médio

Na série de compostos  $RR\text{RhIn}_5$  ( $R = \text{Tb}, \text{Nd}$  e  $\text{Gd}$ ) as propriedades magnéticas são influenciadas pelos efeitos de CEF e pela interação RKKY entre os íons de terra rara. Podemos descrever o magnetismo dos elétrons  $4f$  com a hamiltoniana:

$$H = H_{CEF} - \sum_{i,k} J_{RKKY}^{(ik)} \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{J}_k - g\mu_B \mathbf{H}_0 \cdot \sum_i \mathbf{J}_i, \quad (10)$$

onde o primeiro termo do lado direito da equação é a hamiltoniana de campo cristalino (equação 9), o segundo termo representa a interação magnética entre os momentos  $\mathbf{J}_i$  e  $\mathbf{J}_k$ , mediada pelo parâmetro  $J_{RKKY}^{(ik)} = J_{RKKY}^{(1)}, J_{RKKY}^{(2)}$  e  $J_{RKKY}^{(3)}$  para interações entre (a) primeiros e (b) segundos vizinhos no plano ( $ab$ ) tetragonal e (c) primeiros vizinhos ao longo do eixo  $c$  (ver figura 1). O terceiro termo representa a interação dos momentos magnéticos com um campo  $\mathbf{H}_0$  aplicado.

Considerando as interações entre os íons magnéticos indicadas na figura 1, podemos diagonalizar a Hamiltoniana da equação 10 e obter a susceptibilidade magnética ( $\chi$ ) e o calor específico a volume constante ( $C_v$ ). O momento magnético total do tetraedro (a resultante da soma de 8 momentos  $J = 6$  dos íons de  $\text{Tb}^{3+}$ ) vale  $J_{total} = 0, 1, 2 \dots 48$  com degenerescência  $g_J$ . Cada nível de energia  $E_J$  contribui para a magnetização com  $M_J = -\partial E_J(H)/\partial H$  e a magnetização total é

$$M = \frac{\sum_J M_J e^{-E_J \beta}}{\sum_J e^{-E_J \beta}} = \frac{\sum_J g_J S e^{j_1' J(J+1)} F_J(x) B_J(x)}{\sum_J g_J J e^{j_1' J(J+1)} F_S(x)} \quad (11)$$

onde  $\beta = \frac{1}{k_B T}$ ,  $F(x) = \sinh\left(\frac{2J+1}{2J}x\right) / \sinh\left(\frac{x}{2J}\right)$  e  $B(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}x\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{x}{2J}\right)$  são funções de Brillouin com  $x = \frac{H_0 J}{T}$  e  $j_1' = \frac{j_1}{T}$ . A magnetização por íon é  $m = M/8$  e a susceptibilidade magnética do tetraedro é  $\chi^t = m/H_0$ . Quando  $x \ll 1$  temos:

$$\chi^{tet} = \frac{1}{2 \times 12T} \frac{\sum_J g_J J(J+1)(2J+1) e^{j_1' J(J+1)}}{\sum_J g_J J(2J+1) e^{j_1' J(J+1)}}. \quad (12)$$

Desprezando o termo de campo cristalino  $H_{CEF}$  e levando em consideração a interação entre íons magnéticos de células vizinhas podemos reescrever a hamiltoniana 10 como:

$$H = \sum_i g \mu_B J_i \cdot \left\{ \sum_j \frac{j_{ij}}{g \mu_B} J_j - H_0 \right\}, \quad (13)$$

e definimos

$$B_{ef} = \sum_j \frac{j_{ij}}{g \mu_B} J_j - H_0, \quad (14)$$

como o campo efetivo. Substituindo na equação 13

$$H = \sum_i g \mu_B J_i \cdot B_{ef}. \quad (15)$$

O momento  $J_i$  pode ser aproximado pelo momento médio obtido pela magnetização como  $\langle J_i \rangle = m/g \mu_B$ . O campo efetivo fica  $B_{ef} = \sum_j \frac{j_{ij}}{(g \mu_B)^2} m - H_0$  e a magnetização fica como

$$m = \chi^{tet} \left\{ \frac{4j_1 m + 4j_2 m + 2j_3 m}{(g \mu_B)^2} - H_0 \right\}, \quad (16)$$

dividindo os dois termos por  $H_0$

$$\chi = \chi^{tet} \left\{ \frac{4j_1 + 4j_2 + 2j_3}{(g\mu_B)^2} \chi - 1 \right\} \quad (17)$$

e isolando  $\chi$  encontramos a susceptibilidade efetiva

$$\chi = \frac{\chi^{tet}}{\frac{4(j_1+j_2)+2j_3}{(g\mu_B)^2} \chi^{tet} - 1}. \quad (18)$$

O calor específico é obtido a partir da derivada do valor médio da energia em relação a  $T$ , sendo

$$C_V(T) = \frac{\partial \langle U \rangle}{\partial T} \quad (19)$$

e

$$\frac{\partial \langle U \rangle}{\partial T} = \frac{1}{Z} \sum_J E_J e^{-E_J \beta}, \quad (20)$$

temos que

$$C_V(T) = \frac{1}{Z} \sum_J \frac{E_J^2 e^{-E_J \beta}}{k_B T^2} - \frac{1}{Z^2 k_B T^2} \left[ \sum_J (-E_J e^{-E_J \beta}) \right]^2 = \frac{\langle U^2 \rangle - \langle U \rangle^2}{k_B T^2}. \quad (21)$$

A hamiltoniana de CEF foi omitida para simplificar as demonstrações. Nos metais os elétrons de condução contribuem com um calor específico proporcional à  $T$  e os fônons e os momentos magnéticos (no caso de ordenamento antiferromagnético) contribuem com um calor específico proporcional à  $T^3$  (23):

$$C_V = \gamma T + \beta T^3 + \delta T^{3/4}, \quad (22)$$

sendo

$$C_M = c_a N k_B \left( \frac{kT}{2J_{RK KY} J} \right)^3, \quad (23)$$

onde  $c_a$  é uma constante que depende da rede cristalina,  $J_{RK KY}$  é o parâmetro de interação (considerada isotrópica neste exemplo) entre os momentos magnéticos  $J$ .

O modelo de campo médio (9) usado neste trabalho diagonaliza a hamiltoniana da equação 10 e ajusta as curvas experimentais de susceptibilidade magnética ( $\chi(T)$ ) e calor específico ( $C(T)$ ) fornecendo os parâmetros  $J_{RK KY}^{(ik)}$  da interação de troca e os parâmetros  $B_n^m$  de campo cristalino elétrico. Como a hamiltoniana de campo médio contém vários parâmetros independentes, podemos obter mais de um conjunto de parâmetros de CEF e de interação que reproduza os dados experimentais. Por este motivo torna-se necessária uma técnica que nos permita obter informações da estrutura microscópica desses sistemas.

## 1.3 Absorção de raios-X

### 1.3.1 Bordas de energia

A probabilidade de transição provocada pela absorção de um fóton é dada pela regra de Ouro de Fermi. Enquanto a energia do fóton é diferente da energia de ligação do elétron não observamos absorção. Quando essas energias são iguais observamos um salto no espectro de absorção ( $\mu$  vs.  $E$ ), que chamamos de borda de absorção. A figura 4 apresenta o processo de absorção de raios-X por um elétron  $3d$ . Se a energia do fóton for menor do que a diferença entre a energia de Fermi  $E_F$  e a energia do nível ocupado pelo elétron não ocorrerá absorção, pois não existe nenhum nível disponível para o elétron ocupar neste intervalo de energia. Quando o fóton tem energia maior do que a energia de ligação do elétron, o mesmo é emitido do átomo. Por outro lado, se a energia do fóton estiver no intervalo entre a energia de Fermi e a energia e ligação do elétron, o fóton é absorvido pelo átomo e o elétron é promovido a um estado excitado de energia discreta.

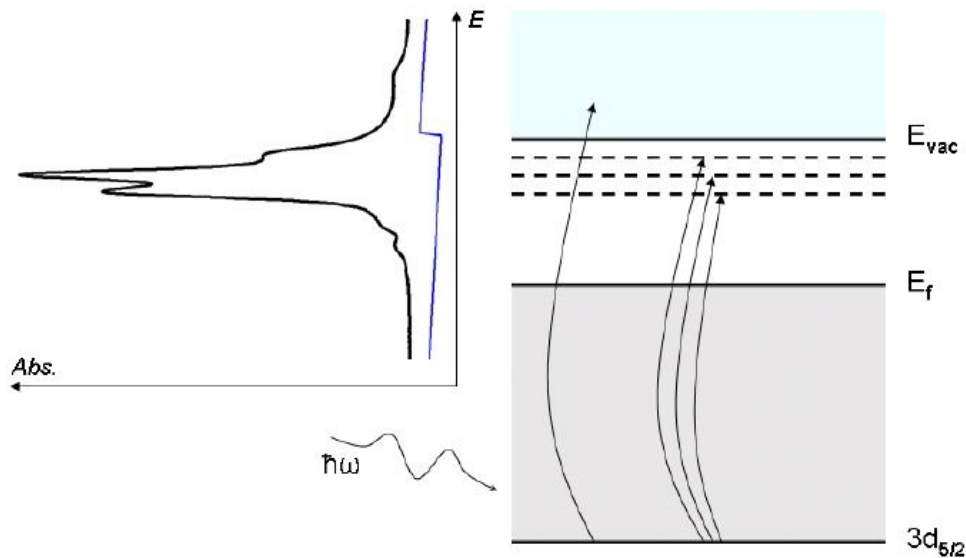


Figura 4 – Processo de absorção de raios-X: se a energia do fóton não for suficiente para excitar o elétron para um nível de energia maior que o nível de Fermi, não haverá absorção; se a energia do fóton for maior que a energia de ligação do elétron, o mesmo é emitido do átomo. Em um intervalo de energia entre a energia de Fermi e a energia de ligação do elétron, o fóton é absorvido pelo átomo e o elétron é promovido para um nível desocupado.

A borda  $M_4$  ( $M_5$ ) está relacionada à transição de um elétron  $3d_{3/2}$  ( $3d_{5/2}$ ) para o nível  $4f$ . Na tabela 3 apresentamos a energia dessas bordas para o Nd, Gd e Tb.

número atômico	elemento	$M_4$ (eV)	$M_5$ (eV)
60	Nd	1003.3	980.4
64	Gd	1221.9	1189.6
65	Tb	1276.9	1241.1

Tabela 3 – Energia das bordas  $M_4$  e  $M_5$ , retirado de (24)

Devido aos efeitos de campo cristalino a degenerescência do multiplete  $(2J + 1)$  é quebrada e ocorre uma diminuição da simetria esférica da distribuição eletrônica. Essa diminuição de simetria pode ser observada quando comparamos o espectro de absorção obtido com feixes de luz com polarizações diferentes (dicroísmo).

### 1.3.2 Fundamentos teóricos da absorção de raios-X

Os raios-X são radiações eletromagnéticas com energia entre 100 eV e 1MeV que podem interagir com os elétrons de um átomo trocando momento e sem trocar energia (espalhamento elástico, usado em experimentos de difração). Também podem interagir trocando momento e energia: o elétron absorve um fóton e é promovido para um estado excitado, depois decai emitindo radiação. Se a energia do fóton absorvido for maior que a energia de ligação do elétron, o mesmo é emitido do átomo e torna-se um elétron livre como energia cinética igual  $E = h\nu - E_{lig}$ , sendo  $h\nu$  a energia do fóton absorvido e  $E_{lig}$  a energia de ligação do elétron.

Classicamente podemos escrever o potencial vetor como uma sobreposição de ondas da seguinte maneira:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = A_0 \mathbf{e}_y e^{i(\mathbf{k}x - \omega t)} + A_0^* \mathbf{e}_y e^{-i(\mathbf{k}x - \omega t)}. \quad (24)$$

Usando a segunda quantização<sup>1</sup> e os operadores de criação e aniquilação podemos obter uma descrição quanto-mecânica do potencial vetor como:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} A_0(k) \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}, \lambda} (b_{\mathbf{k}, \lambda} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + b_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}), \quad (25)$$

onde  $b_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger$  ( $b_{\mathbf{k}, \lambda}$ ) é o operador que cria (aniquila) um fóton com vetor de onda  $\mathbf{k}$  e polarização  $\lambda$ .

<sup>1</sup> Detalhes sobre segunda quantização podem ser encontrados na referência 25.

A interação entre os fótons de raios-X e os elétrons de um átomo pode ser descrita pela hamiltoniana<sup>2</sup>:

$$H = H_{Rad} + H_{Atomica} + H_{Int}. \quad (26)$$

O primeiro termo é a hamiltoniana que descreve a radiação eletromagnética:

$$H_{Rad} = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \hbar \omega_{\mathbf{k}} (n_{\mathbf{k}\lambda} + \frac{1}{2}); \quad (27)$$

o segundo termo é a hamiltoniana que descreve os elétrons atômicos, que inclui a energia cinética, a interação entre os elétrons e entre os elétrons e o núcleo, além do termo da interação spin-órbita:

$$H_{Atomica} = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + V_{e-e} + V_{e-n} + \mathbf{L}_i \cdot \mathbf{S}_i; \quad (28)$$

e o terceiro termo é a hamiltoniana de interação que contém os termos que descrevem as transições provocadas pela interação entre os raios-X e os elétrons: transições de um fóton, transições de dois fótons, etc. Em primeira ordem a hamiltoniana  $H_{Int}$  pode ser escrita como:

$$H_{Int} = H_{Int(1)} = \frac{e}{mc} \sum_i \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}_i) + \frac{e}{2mc} \sum_i \sigma_i \cdot \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}_i), \quad (29)$$

onde o primeiro termo descreve a interação entre o vetor  $\mathbf{A}$  e o operador momento  $\mathbf{p}$  do elétron. O segundo termo descreve a ação do campo magnético  $\nabla \times \mathbf{A}$  sobre o spin  $\sigma_i$  do elétron.

A probabilidade de transição entre um estado inicial  $\psi_i$  e um estado final  $\psi_f$  após o elétron absorver um fóton de energia  $\hbar\omega$  é dada pela regra de Ouro de Fermi:

$$W_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_f | T | \psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega), \quad (30)$$

onde o quadrado dos elementos da matriz dá a taxa de transição entre os estados  $\psi_i$  e  $\psi_f$  e a função  $\delta$  garante a conservação de energia: a energia  $E_f$  do estado final deve ser igual à energia  $E_i$  do estado inicial mais a energia do fóton absorvido. O operador de transição  $T$  se relaciona com a hamiltoniana de interação  $H_{Int}$  através da equação de Lippmann-Schwinger como (26):

$$T = H_{int} + H_{int} \frac{1}{E_i - H_0 + i\Gamma/2} T; \quad (31)$$

<sup>2</sup> Para uma discussão mais detalhada sugerimos o livro *Core Level Spectroscopy of Solids*, Frank de Groot e Akio Kotani, p. 25 (2008)



sendo  $\Gamma$  o tempo de meia vida do estado excitado e  $H_0$  a hamiltoniana do sistema não perturbado. A equação 31 é resolvida iterativamente e em primeira ordem  $T_1 = H_{Int(1)}$ , onde  $H_{Int(1)}$  é a hamiltoniana que descreve o processo de um fóton. Voltando à resolução da equação 29, podemos desprezar o efeito do campo magnético sobre o spin do elétron ( $\sigma \cdot \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r})$ ) e usar a expansão de Taylor  $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} = 1 + \mathbf{k}\mathbf{r} + \dots$  para escrever

$$T_1 = \sum_{\mathbf{k},\lambda} b_{\mathbf{k},\lambda} \frac{e}{mc} A_0 [(\hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k},\lambda} \cdot \mathbf{p}) + i(\hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k},\lambda} \cdot \mathbf{p})(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})]. \quad (32)$$

O primeiro termo está associado às transições dipolares e o segundo às transições quadrupolares. Na região dos raios-X moles,  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} < 10^{-2}$  (27), o que nos permite descartar o segundo termo e considerar apenas

$$T_1 = \sum_{\mathbf{k},\lambda} b_{\mathbf{k},\lambda} \frac{e}{mc} A_0 (\hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k},\lambda} \cdot \mathbf{p}). \quad (33)$$

Os elementos de matriz da equação 30 são dados por

$$Q^2 = |\langle \psi_f | \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{p} | \psi_i \rangle|^2 = |\langle \underline{c}\varepsilon | \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{p} | c \rangle|^2, \quad (34)$$

onde estado inicial é descrito pela função de onda de um elétron do caroço  $|c\rangle$  e o estado final por uma função de onda de um buraco  $\underline{c}$  e de um elétron excitado  $\varepsilon$ ,  $|\underline{c}\varepsilon\rangle$ . A probabilidade de transição  $W_{fi}$  é não nula quando o spin é conservado  $\Delta S = 0$  e  $\Delta J = \pm 1$ . Como o estado de caroço geralmente é conhecido, podemos usar XAS para obter informação sobre a simetria dos estados eletrônicos envolvidos nos processos de absorção e fotoemissão de raios-X. E a partir destas simetrias podemos determinar os parâmetros de CEF.

Podemos interpretar os dados de XAS através da teoria de multipletos atômicos. Por exemplo, para o  $\text{Yb}^{3+}$  que é um caso relativamente simples, essa transição é representada como  $3d^{10}4f^{13} |JM\rangle \rightarrow 3d^9 4f^{14} |J'M'\rangle$ , onde  $J$  e  $M$  são o momento magnético total e sua componente ao longo do eixo de quantização  $z$ , respectivamente. Podemos descrever o estado fundamental da interação *spin*-órbita nas camadas  $3d$  e  $4f$  através das regras de Hund (seção 1.1):  $3d^{10}4f^{13} (^2F_{7/2}) \rightarrow 3d^9 4f^{14} (^2D_{5/2})$  (28). O estado final  $(^2D_{5/2})$  pode ser alcançado a partir do estado inicial  $^2F_{7/2}$  desde que as regras de seleção  $\Delta M = 0, \pm 1$  e  $\Delta J = 0, \pm 1$  sejam obedecidas. A presença de um campo magnético quebra a degenerescência do multipletto  $(2J+1)$  deixando cada nível com energia  $E = M\mu_B H$ . Na figura 5 podemos ver as transições possíveis: como há apenas um nível disponível na camada  $4f$  para o elétron  $3d$  ocupar, a única transição observada no espectro de absorção corresponde

à  $\Delta J = -1$  (com  $\Delta M = 0$  para luz linearmente polarizada paralelamente ao campo magnético aplicado,  $\Delta M = -1(+1)$  para luz circularmente polarizada no sentido horário (anti-horário) no plano  $(xy)$ ). A polarização perpendicular à direção do campo magnético é dada pela soma das duas polarizações circulares. A ocupação dos níveis eletrônicos é dada pela distribuição de Boltzman  $e^{-E_i/k_B T}$ . Em altas temperaturas todos os níveis com  $M = -J, -J + 1, \dots, J - 1, J$  são igualmente populados e as transições com  $\Delta M = 0, \pm 1$  contribuem para o espectro de absorção. Em baixas temperaturas o estado de menor energia ( $M = -J = -5/2$ ) será o único ocupado e apenas a transição com  $\Delta M = 1$  é observada.

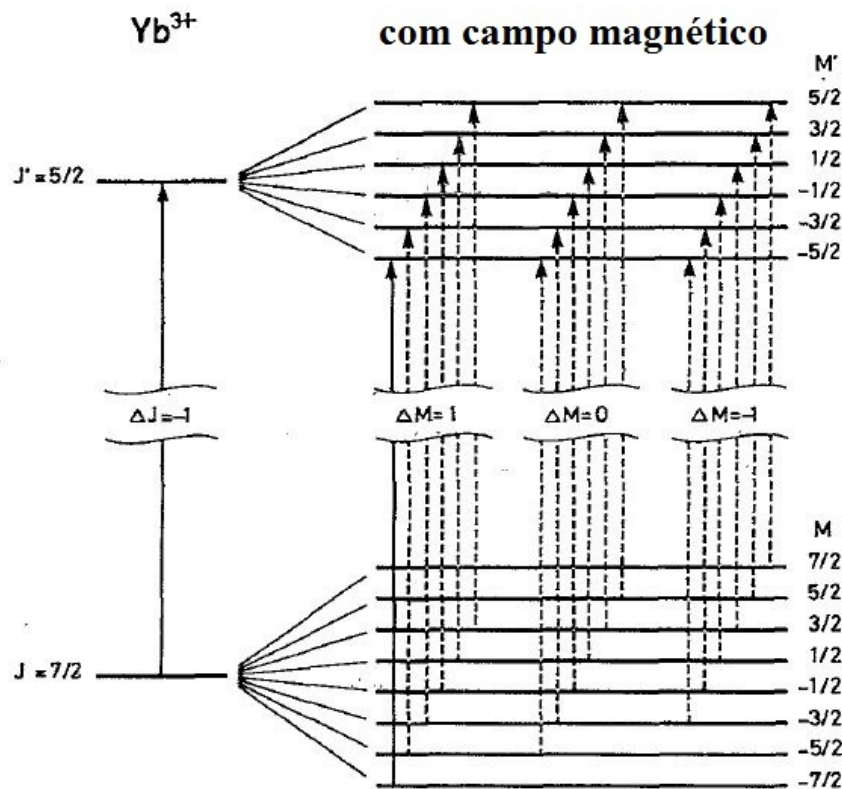


Figura 5 – Transições ópticas do íon  $\text{Yb}^{3+}$  com  $\Delta J = -1$  e  $\Delta M = 0, \pm 1$ . Retirado da referência (28).

Neste trabalho foi usado o software Xclaim (29) para simular o espectro de absorção de raios-X nas bordas  $M_4$  e  $M_5$  do  $\text{Tb}^{3+}$  para comparação com os espectros experimentais. Esse software usa um modelo de multipletos atômicos levando em consideração as interações Coulombina, de *spin*-órbita, de campo cristalino elétrico e efeitos de hibridização para

calcular o espectro espectroscopia de absorção de raios-X, espectroscopia de fotoemissão de raios-X e espectroscopia de fotoemissão.

### 1.3.2.1 XAS - resultados da literatura

Devido à diferença de prótons no núcleo atômico a energia de ligação das camadas de elétrons é diferente para átomos diferentes. Como exemplo podemos citar os átomos de Nd, Gd e Tb, com números atômicos  $Z = 60, 64$  e  $65$  e cujas energias da borda de absorção  $M_4$  ( $3d_{3/2} \rightarrow 4f$ ) são  $h\nu \approx 1003.3, 1221.9$  e  $1276.9$  eV (24), respectivamente. Isso torna a absorção de raios-X uma técnica específica ao elemento químico sob estudo, pois podemos sintonizar a energia dos fótons na energia da borda de absorção de um átomo de interesse; além de precisar de pouco material e permitir experimentos com elementos absorvedores de nêutrons, como o Rh e o In. As transições eletrônicas provocadas pela absorção/emissão de raios-X obedece às regras de seleção ( $\Delta S = 0$  e  $\Delta J = \pm 1$ ) e podem ser entendidas a partir da teoria de multipletos. Por estes motivos, a Espectroscopia de Absorção de raios-X (XAS) vem despertando o interesse da comunidade científica como uma técnica complementar para determinação da simetria do estado fundamental de íons de terra rara.

Além da mudança da simetria esférica, o campo cristalino provoca um *splitting* nos níveis de energia resultando na mistura de estados  $|J_z\rangle$  no estado fundamental. Assim, por exemplo, o  $\text{Ce}^{3+}$  tem estado fundamental com  $J = 5/2$  pode ser formado por uma combinação dos estados com  $J_z = 5/2, 3/2$  e  $1/2$ . A partir de cálculos de multipletos atômicos foi possível montar um mapa da evolução do espectro de absorção em função da presença de estados  $|J_z\rangle$  no estado fundamental do íon de  $\text{Ce}^{3+}$  no composto  $\text{CePd}_2\text{Si}_2$  e determinar a simetria do seu estado fundamental (30).

A mudança de valência de  $\text{Ce}^{4+}$  para  $\text{Ce}^{3+}$  nos compostos  $\text{Nd}_{1.84}\text{Ce}_{0.16}\text{CuO}_4$ ,  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  e  $\text{CeRu}_2\text{P}_2$  foi determinada através da comparação entre espectros de absorção de raios-X nas bordas  $M_4$  e  $M_5$  das terras raras destes compostos (27). Nesse mesmo trabalho foram estudadas as excitações  $f$ - $f$  (excitações de elétrons da camada  $f$ ) com Espalhamento Ressonante Inelástico de raios-X (RIXS - *Resonant Inelastic X-ray Scattering*) e cálculos de multipletos atômicos (31).

A simetria do estado fundamental dos elétrons  $4f$  do  $\text{Ce}^{3+}$  no composto  $\text{CeM}_2\text{Al}_{10}$  foi determinada pela técnica de absorção de raios-X dependente da polarização linear

juntamente com medidas de susceptibilidade magnética (32, 33). Os espectros de XAS foram comparados com curvas obtidas com cálculo de teoria de multipletos (34) para diferentes estados fundamentais. Dentre as simulações de susceptibilidade magnética apenas uma apresentou as características dos dados experimentais.

Em um estudo com Espectroscopia de Fotoemissão de raios-X Duros (*HAXPES - Hard X-ray Photoemission spectroscopy*) foi determinada a valência média do YbB12 (35), e a simetria do estado fundamental do íon de  $\text{Yb}^{3+}$  foi determinada a partir da comparação do espectro de fotoemissão na borda  $M_5$  do  $\text{Yb}^{3+}$  com espectros calculados com teoria de multipletos (34, 36).

## 1.4 Objetivo

O presente trabalho tem como objetivo central o estudo das propriedades magnéticas da família de compostos intermetálicos antiferromagnéticos  $\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x\text{RhIn}_5$ .

### 1.4.1 Objetivos Específicos

- Discutir os resultados das medidas de susceptibilidade magnética, calor específico, resistência elétrica no contexto de evolução das propriedades magnéticas com a concentração de Y e compararmos com os resultados da série  $\text{Tb}_{1-x}\text{La}_x\text{RhIn}_5$  [R. Prudêncio-Amaral *et al*, *em preparação*] e  $\text{Gd}_{1-x}\text{La}_x\text{RhIn}_5$  (37).
- Usar o modelo de campo médio supramencionado para a determinação teórica do estado fundamental dos membros da série  $\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x\text{RhIn}_5$  ( $x \leq 0.50$ ).
- Apresentar os resultados das medidas de absorção de raios-X moles nas bordas  $M_4$  e  $M_5$  do Tb, obtidas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), e discutir, com caráter não conclusivo, as potencialidades da técnica como validação experimental dos resultados obtidos com o modelo teórico de campo médio.

### 1.4.2 Estrutura da dissertação

Além deste capítulo contendo os fundamentos teóricos básicos para a compreensão do trabalho, a dissertação está estruturada da seguinte maneira: no capítulo 2 descreveremos as técnicas utilizadas para a síntese das amostras e obtenção dos dados experimentais;

no capítulo 3 mostraremos e discutiremos os resultados encontrados e no capítulo 4 apresentaremos as conclusões gerais e perspectivas de continuidade deste trabalho.

## 2 Técnicas experimentais

Neste trabalho foram sintetizadas amostras da série  $\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x\text{RhIn}_5$  usando o método de fluxo metálico em excesso (38, 39). A caracterização foi feita através de medidas de calor específico, susceptibilidade magnética e resistência elétrica em monocristais em função da temperatura ( $2 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$ ) para investigar o papel da dopagem na evolução das propriedades. Também fizemos medidas de absorção de raios-X em monocristais de  $\text{TbRhIn}_5$  e  $\text{NdRhIn}_5$  para determinar o estado fundamental dos elétrons  $4f$  do íons de terra rara.

Neste capítulo apresentaremos uma breve discussão das técnicas experimentais utilizadas.

### 2.1 Crescimento de monocristais

Os compostos  $\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x\text{RhIn}_5$  ( $x = 0.00, 0.15, 0.40, 0.50$  e  $0.60$ ) foram sintetizados pelo método de fluxo metálico em excesso (38, 39) no laboratório do Grupo de Propriedades Magnéticas e Estruturais dos Sólidos (GPMES) da UFU. Este método requer pouco material e equipamentos simples, permitindo crescer materiais abaixo de seu ponto de fusão e com menor estresse térmico. Metais fundidos constituem um ambiente limpo para o crescimento de materiais: as impurezas agregam ao fluxo e são eliminadas.

Os elementos Tb, Y, Rh e In, vendidos pela Alfa Aesar, com pureza maior que 99.9%, foram pesados na proporção estequiométrica  $(1 - x) : x : 1 : 20$  para os compostos  $\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x\text{RhIn}_5$ . Esses elementos foram colocados em um cadinho de alumina (os materiais com maior temperatura de fusão são colocados no fundo do cadinho para serem incorporados ao fluxo (39)) e selados a vácuo dentro de uma ampola de quartzo. Coloca-se um pedaço de lã de vidro embaixo do cadinho para que este não quebre a ampola de quartzo ao expandir. Em cima do cadinho também é colocado um pedaço de lã de vidro que servirá de filtro durante a separação dos monocristais e do fluxo de In. A ampola é levada a um forno mufla convencional e aquecida até uma temperatura de  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  (rampa com taxa de  $200 \text{ }^\circ\text{/h}$ ). Após 2 horas nessa temperatura a amostra é resfriada até a temperatura de  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  (rampa com taxa de  $2 \text{ }^\circ\text{/h}$ ). Nesta temperatura, em que o Índio em excesso continua líquido (ponto de fusão  $156,6 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e a fase desejada está formada, a ampola é retirada

rapidamente do forno, invertida e levada a uma centrífuga para separar os monocristais do fluxo em excesso.

## 2.2 Caracterização por difração de raios-X

Alguns cristais pequenos foram pulverizados e submetidos à difração de raios-X em pó em um difratômetro Shimadzu modelo XRD6000 com radiação  $K_\alpha$  do Cu. A partir do espectro de difração podemos confirmar a formação da fase procurada, sua simetria, bem como os parâmetro da célula unitária ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ).

A orientação espacial das amostra utilizadas nos experimentos de XAS também foi determinada por difração de raios-X. Os monocristais foram fixados com uma das faces virada para cima e paralela ao plano do porta-amostras. Nesta configuração os picos no padrão de difração correspondem às reflexões dos planos cristalográficos ( $00l$ ) ou ( $h00$ ).

## 2.3 Medidas magnéticas macroscópicas em função da temperatura

### 2.3.1 Resistência elétrica

As medidas de resistência elétrica em função da temperatura  $R(T)$  a campo zero ( $H = 0$ ) foram medidas com a opção de Transporte do PPMS-9 (Physical Property Measurement System) da Quantum Design (QD) no GPOMS do IFGW da UNICAMP. Este equipamento permite fazer medidas no intervalo de temperatura de 1,8 K a 350 K (com um sistema de refrigeração de  $\text{He}^{3+}$  acoplado ao PPMS-9 pode-se alcançar temperaturas até 0,3 K); e o magneto supercondutor pode produzir campos com intensidade de 0 a 9 T. As medidas foram realizadas com uma fonte de corrente  $dc$  (resolução da fonte:  $0,02 \mu\text{A}$ , corrente máxima:  $5 \mu\text{A}$ ) pelo método de quatro pontas. A amostra foi cortada de forma retangular e lixada para retirar as impurezas da superfície; os contatos foram posicionados com distâncias iguais (os contatos de correntes ficam nas extremidades e os de tensão ficam no meio da amostra, Figura 6).

A resistividade medida pelo método de quatro pontas pode ser expressa como:

$$\rho = \frac{V}{I} \frac{A}{l} \quad (35)$$

onde  $l$  é a distância entre os contatos,  $A$  é a área da amostra,  $V$  é a queda de tensão e  $I$  é a corrente através da amostra.

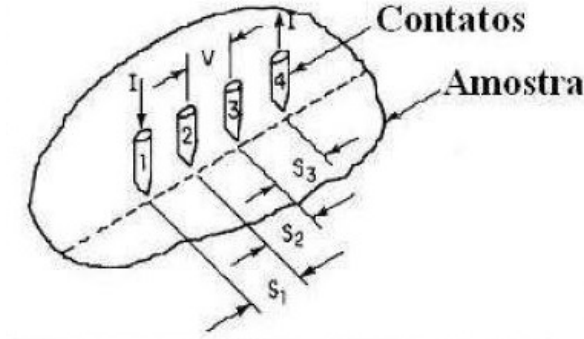


Figura 6 – Geometria experimental para medidas de resistência elétrica com o método de quatro pontas.

### 2.3.2 Capacidade térmica

As medidas de capacidade térmica foram realizadas em um microcalorímetro de uma plataforma PPMS-9 (Physical Property Measurement System) da Quantum Design (QD). O calor específico à pressão constante,  $C_p = (\frac{dQ}{dT})_p$ , foi medido usando-se o método da relaxação térmica (40): o sistema controla a quantidade de calor fornecida ou retirada da amostra e monitora a variação de temperatura. Uma quantidade de calor conhecida é dada ao sistema com potência constante durante um intervalo de tempo fixo que é seguido por um período de resfriamento de mesma duração. A amostra é montada na plataforma do calorímetro (o *puck*) e o contato térmico é feito através de uma graxa térmica (Apiezon) (Figura 7). O contato térmico entre o termômetro, o aquecedor e a plataforma é feito por fios condutores e uma bomba faz vácuo para que a condutância térmica entre a plataforma e o banho térmico seja dominada pela condutância dos fios.

Esse processo é descrito pela equação:

$$C_{total} \frac{dQ}{dT} = -K_w(T - T_b) + P(t), \quad (36)$$

onde  $K_w$  é a condutividade térmica do *puck*,  $T_b$  é a temperatura do banho térmico e  $P(t)$  é a potência aplicada. Uma medida é realizada sem a amostra para medir a capacidade térmica do *puck* e da graxa. A equação 36 tem solução do tipo exponencial  $e^{t/\tau}$  e da constante de tempo se obtém o calor específico total,  $\tau = C_{total}/K_w$ . A contribuição



magnética para o calor específico dos compostos  $Tb_{1-x}Y_xRhIn_5$  foi calculada eliminando-se a contribuição fonônica estimada a partir dos dados de calor específico do composto não magnético  $YRhIn_5$ .

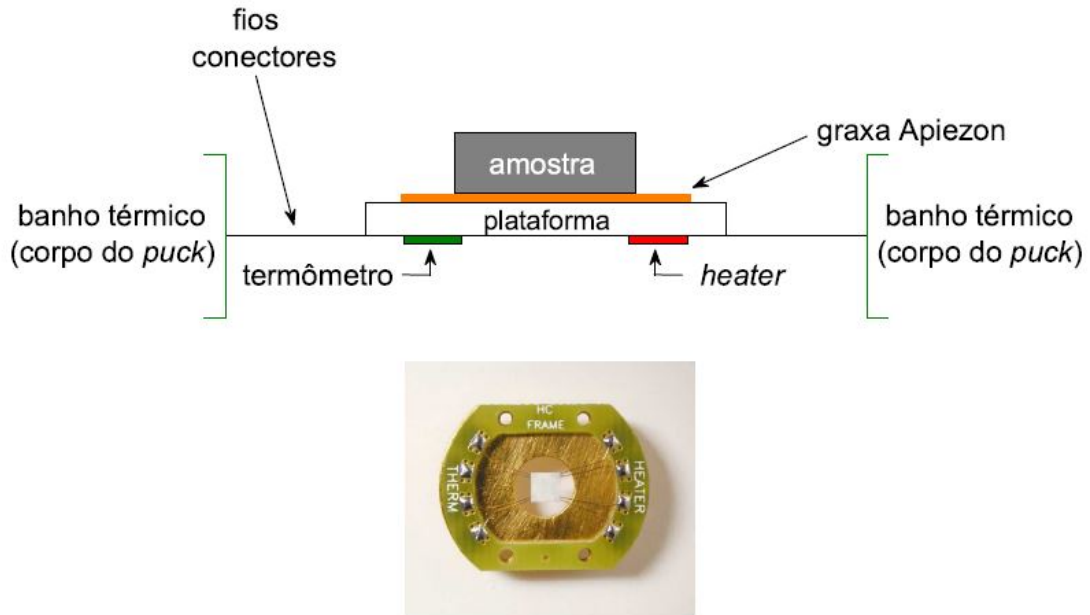


Figura 7 – Esquema experimental para medidas de calor específico, retirado de (41)

### 2.3.3 Susceptibilidade magnética

As medidas de susceptibilidade magnética volumétrica *dc* foram realizadas em um magnetômetro SQUID (Spectrometer Quantum Interference Device) modelo MPMS-5 (Magnetic Property Measurement System) da Quantum Design (QD) no intervalo de temperatura de 2 a 300 K e com campo magnético aplicado de 1 kOe. Esse equipamento tem sensibilidade da ordem de  $10^{-6}$  emu, seu magneto supercondutor é capaz de produzir campos de intensidade entre 0 e 5 T e o sistema de controle de temperatura permite realizar medidas no intervalo de 1.9 a 800 K. O circuito de detecção do Squid é formado por uma junção Josephson e é acoplado a uma fonte VHF, às bobinas de coleta e a um amplificador de sinal. A amostra é fixada em uma cápsula de plástico, que por sua vez é colocada em um canudo de plástico preso na extremidade de uma vareta de fibra de carbono (figura 8). Um motor movimenta a amostra verticalmente através das espiras e a variação de fluxo magnético gera uma corrente (proporcional ao momento magnético da amostra) que é

conduzida ao SQUID, que funciona como um conversor corrente-tensão. O sinal medido é comparado com o de uma amostra de momento magnético conhecido (Paládio) para determinar a magnetização da amostra. O campo magnético, homogêneo na região da amostra, é aplicado paralela ( $\chi_{\parallel}$ ) e perpendicularmente ( $\chi_{\perp}$ ) ao eixo cristalográfico **c** dos monocristais. Dividindo os dados obtidos pela massa da amostra, pelo campo magnético aplicado e multiplicando pelo peso atômico do compostos (42) obtemos a susceptibilidade magnética em emu/mol.

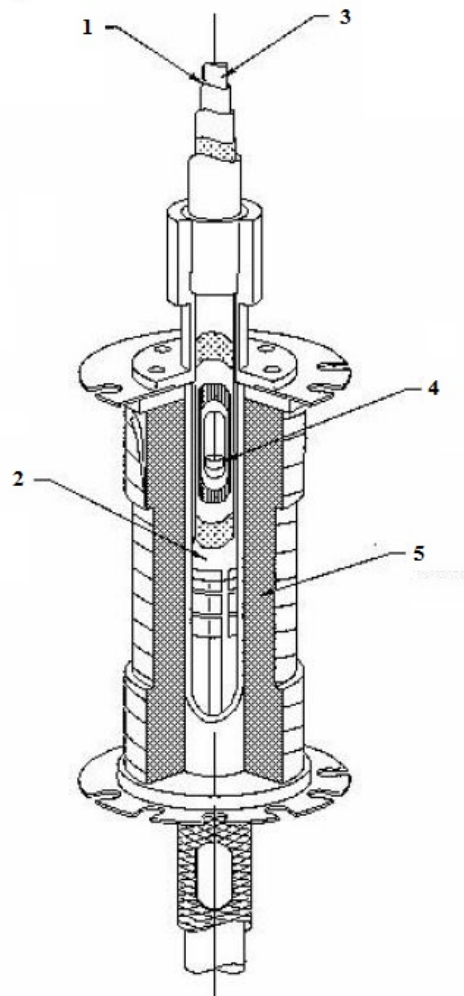


Figura 8 – Principais componentes do MPMS: 1 - Tubo da câmara da amostra; 2 - espiras de detecção; 3 - Espaço da amostra; 4 - Amostra e 5 - Fios supercondutores, retirado de (43).

## 2.4 Medidas de absorção de raios-X

Nesta seção vamos descrever as características da radiação síncrotron, a linha de luz SXS (Espectroscopia de Absorção de Raios-X Moles, do inglês *Soft X-rays Spectroscopy*) e o método de detecção *Total Electron Yield* (TEY).

### 2.4.1 Radiação síncrotron e o LNLS

Radiação síncrotron é a radiação eletromagnética emitida por partículas carregadas que são forçadas por campo elétrico ou magnético a seguir caminhos circulares (44).

No Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas, os elétrons são acelerados em um acelerador linear até a energia 120 MeV e injetados em um acelerador circular (o *booster*), onde serão acelerados até a energia de 500 MeV. Em seguida são injetados no anel de armazenamento e acelerados até 1.37 GeV (Figura 9). O anel de armazenamento tem um diâmetro de  $\sim 30$  m e é formado por seções retas conectadas por dipolos magnéticos (12 no total) que desviam o feixe de elétrons em  $30^\circ$  cada um. É nos dipolos que a radiação síncrotron é produzida e então canalizada para as linhas de luz.

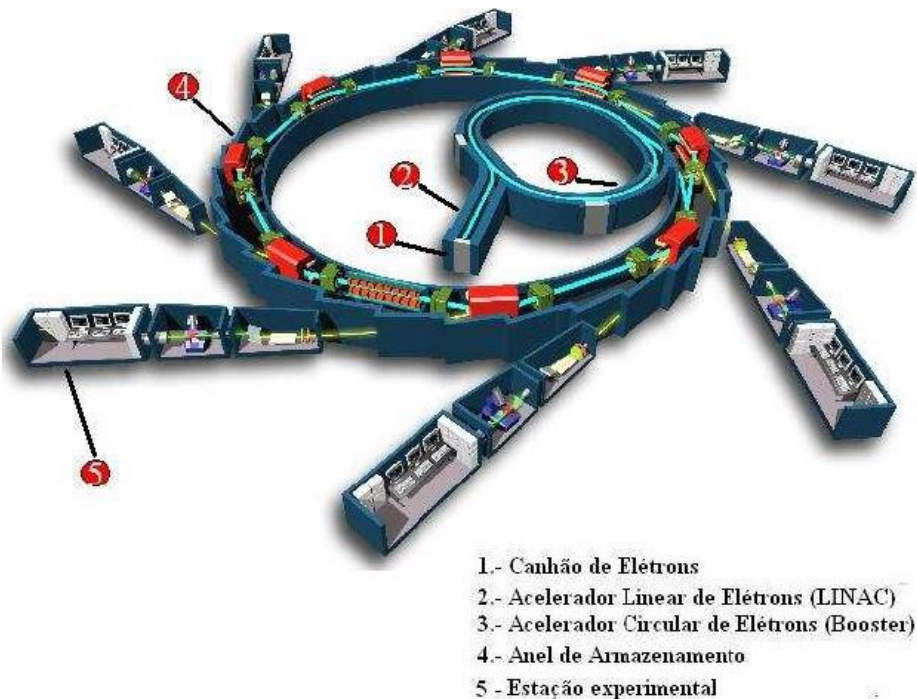


Figura 9 – Componentes de um laboratório síncrotron, retirado de (16).

Os dados de XAS foram coletados na linha de luz SXS (*Soft X-ray Spectroscopy*) instalada na saída D04A do anel do LNLS (ângulo de saída  $4^\circ$ ) e trabalha no intervalo de energias 900-5000 eV. As partes principais da linha de luz são: a seção de segurança (*Front-end*), a câmara espelho, o monocromador duplo cristal e a estação experimental (Figura 10). O *Front-end* é uma seção designada para segurança de radiação e vácuo. Depois desta seção o feixe entra na câmara do espelho e passa por um espelho coberto com uma camada de níquel que focaliza o feixe na amostra e cancela os harmônicos de quarta e quinta ordem do feixe. Em seguida o feixe passa por um monocromador duplo cristal que possui 4 pares de cristais: Beryl ( $10\bar{1}0$ ), YB66 (400), InSb (111) e Si (111), com resolução em energia de 1 eV. Os cristais trabalham em modo offset constante sempre iluminando a mesma região da amostra e podem ser selecionados pelo movimento de um motor (45). Dois sistemas de fendas são usados para definir o tamanho do feixe (o primeiro fica em frente ao espelho e o segundo em frente ao monocromador). O fluxo de fótons na posição da amostra é de  $10^{12}$  fótons  $s^{-1}$   $mradH^{-1}$   $(0.1\% \text{ band width})^{-1}$   $(100 \text{ mA})^{-1}$  e as dimensões da área iluminada são 2 mm (horizontal) x 0.7 mm (vertical). As medidas são realizadas na estação experimental, onde a amostra é montada no dedo frio de um criostato com controle de temperatura de nitrogênio líquido. O monitoramento da temperatura é feito através de um termopar acoplado ao porta-amostras. A descrição detalhada da linha SXS pode ser encontrada nas referências (46) e (45).

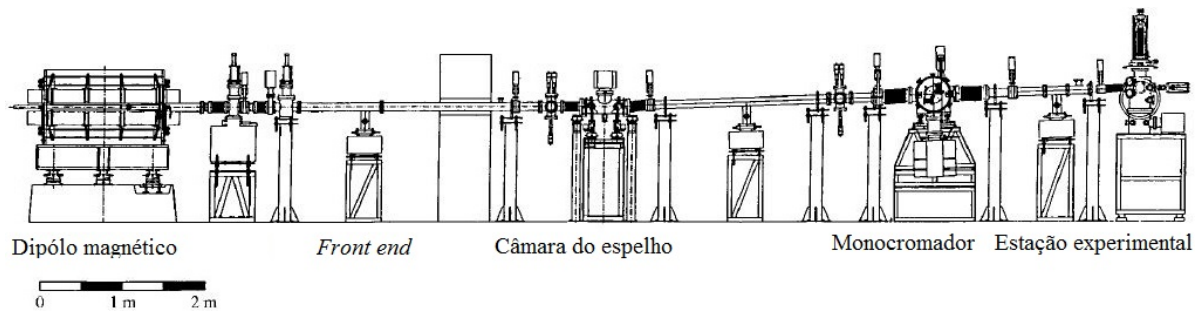


Figura 10 – Componentes principais de uma linha de luz de espectroscopia de absorção de raios-X moles, retirado de (46).

#### 2.4.2 *Total Electron Yield* e dicroísmo linear

O método de detecção utilizado foi o *Total Electron Yield* (TEY), que consiste na contagem dos elétrons emitidos pela amostra. O íon absorve um fóton de raio-X incidente

e elétron do caroço é promovido para um estado excitado, deixando um buraco no caroço. Quando o íon volta para o estado fundamental ocorre a emissão de um fóton que pode ter energia suficiente para arrancar um elétron do átomo deixando a amostra carregada positivamente. O porta amostra é ligado a um circuito e um amperímetro (Keithley electrometer modelo 6541 e 617) monitora a corrente que flui para manter a amostra neutra (figura 11). O caminho livre médio do elétron é  $\sim 1$  nm, o que torna esse método sensível a efeitos de superfície.

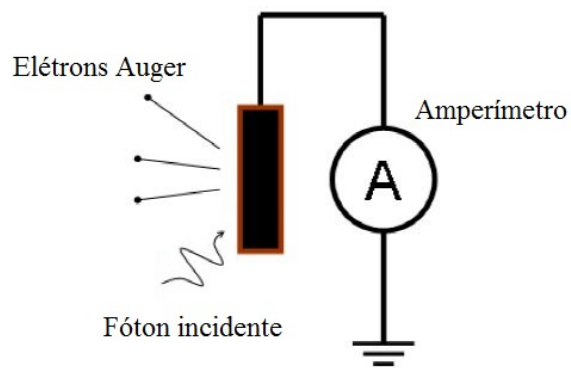


Figura 11 – Medidas de absorção de raios-X. Um amperímetro mede a corrente necessária para manter a amostra neutra depois da emissão de elétrons. Retirado da referência 27.

Outra condição para que ocorra uma transição dipolar é que o vetor campo elétrico da onda incidente deve ter componentes na direção do momento  $\mathbf{p}$  do elétron (equação 33): a ressonância é maior quando o orbital tem a direção de  $\mathbf{E}$  e é menor quando a direção é perpendicular. Desta maneira podemos obter informação sobre a distribuição espacial dos elétrons a partir do espectro de absorção. Na figura 12, por exemplo, um feixe de luz polarizado linearmente na direção vertical é capaz de provocar transições eletrônicas nos elétrons do orbital amarelo, enquanto um feixe polarizado linearmente na direção horizontal, para qualquer valor do ângulo de incidência  $\theta$ , não provoca transições nos orbitais amarelos. Chamamos de dicroísmo linear à diferença entre os espectros de absorção obtidos com feixes polarizados linearmente em direções diferentes.

O porta-amostras é acoplado a um manipulador que permite movimentos ao longo da direção vertical e rotações em torno dessa direção. Podemos obter informação sobre a orientação espacial de orbitais atômicos girando a amostra para que o vetor campo elétrico da onda eletromagnética incida paralela ou perpendicularmente ao eixo cristalográfico  $\mathbf{c}$  da amostra ( $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$  e  $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ ). No caso das nossas amostras, esta orientação tem sido definida

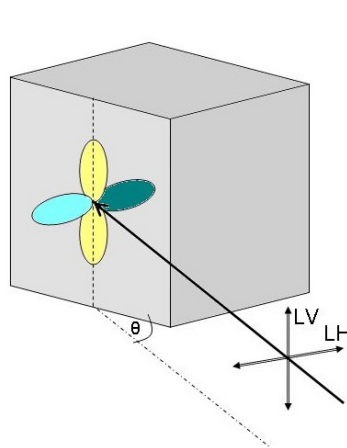


Figura 12 – Incidência de luz polarizada linearmente nas direções vertical (LV) e horizontal (LH).  
Retirado da referência 27.

claramente usando o método de Laue (previamente), assim como as medidas de difração de raios-X nos monocristais (descrito no começo deste capítulo). os cristais crescem com o plano ( $ab$ ) tetragonal morfológicamente bem definido, consequentemente definindo a direção  $\hat{c}$  perpendicular a este plano.

### 3 Resultados e discussão

Neste capítulo serão apresentados os resultados da síntese dos monocristais, dos experimentos de difração de raios-X, susceptibilidade magnética, resistência elétrica, calor específico e absorção de raios-X.

#### 3.1 Síntese

A rampa de temperatura usada no tratamento térmico é mostrada na figura 13.a. Ao final desse processo, quando a temperatura atinge 650°C, os monocristais já estão formados e o excesso de In encontra-se no estado líquido; assim, a ampola é invertida e levada à uma centrífuga para fazer a separação do fluxo. Alguns monocristais apresentam a forma de placas empilhadas e outros a forma de pedras tetragonais. O In que permanece nas amostras pode ser removido com um bisturi ou com uma lixa. Na figura 13.b mostramos alguns cristais de TbRhIn<sub>5</sub>. Os cristais maiores e com faces bem definidas foram escolhidos para os experimentos de absorção.

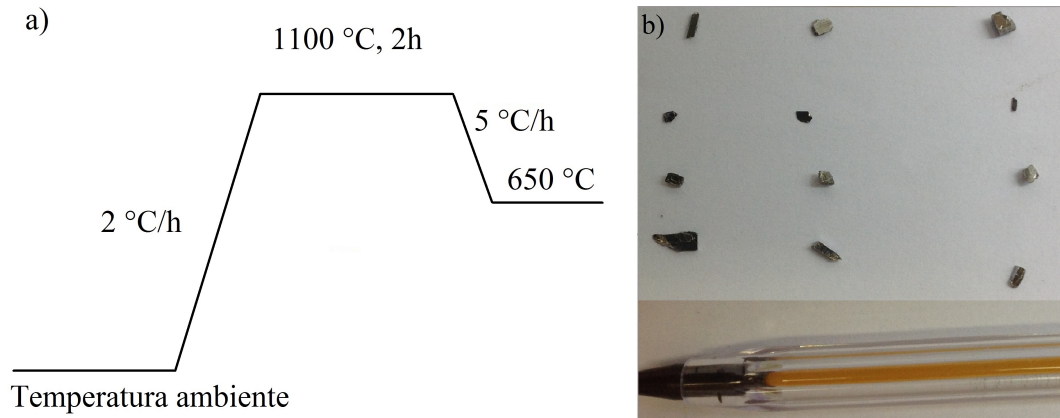


Figura 13 – a) Rampa de temperatura usada no tratamento térmico das amostras de Tb<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>RhIn<sub>5</sub> e b) amostras de TbRhIn<sub>5</sub> crescidas pelo método de fluxo metálico em excesso.

### 3.2 Difração de raios-X

As medidas de difração de raios-X foram realizadas: a) em pó, para confirmar a formação da fase estrutural desejada, e b) em monocristais, para determinar a orientação espacial das amostras utilizadas nos experimentos de XAS.

As amostras foram trituradas e fixadas no porta-amostras para difração de raios-X em pó. Comparamos os padrões de difração medidos com o padrão teórico do  $\text{TbRhIn}_5$  da base de dados ICSD (figura 14) e confirmamos que os compostos  $\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x\text{RhIn}_5$  cristalizam na fase tetragonal do tipo  $\text{HoCoGa}_5$  (Grupo Espacial  $P4/mmm$ ). Na figura 15 apresentamos os padrões de difração em pó dos compostos da série  $\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x\text{RhIn}_5$ . O pico espúrio em  $2\theta \approx 33^\circ$  corresponde ao pico (101) do índio, devido à presença do mesmo na superfície dos cristais. Na figura 16 apresentamos evolução dos parâmetros da célula unitária  $a$  e  $c$  (tabela 4) destes compostos em função da concentração de  $x$  de Y. Os valores de  $a$  e  $c$  foram obtidos a partir da indexação dos picos dos padrões de difração em pó da figura 15.

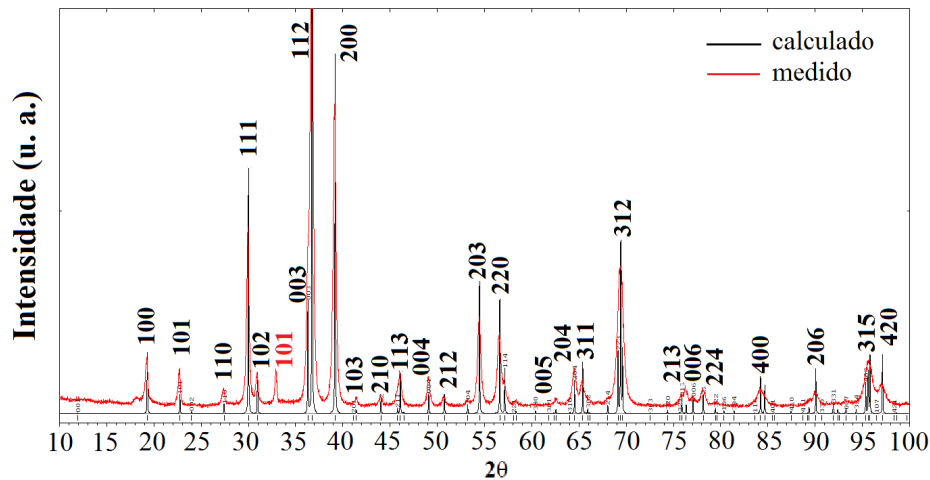


Figura 14 – Padrão de difração de raios-X em pó do  $\text{TbRhIn}_5$  comparado com o padrão teórico da base de dados ICSD.

Podemos relacionar a posição dos picos no espectro de difração com a distância entre os planos cristalográficos através da lei de Bragg:  $\lambda = 2d \sin \theta$ , onde  $\lambda$  é o comprimento de onda do raio-x,  $d$  é a distância entre os planos de difração e  $\theta$  é o ângulo entre a direção da luz incidente e refletida. Podemos reescrever a lei de Bragg como

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}. \quad (37)$$



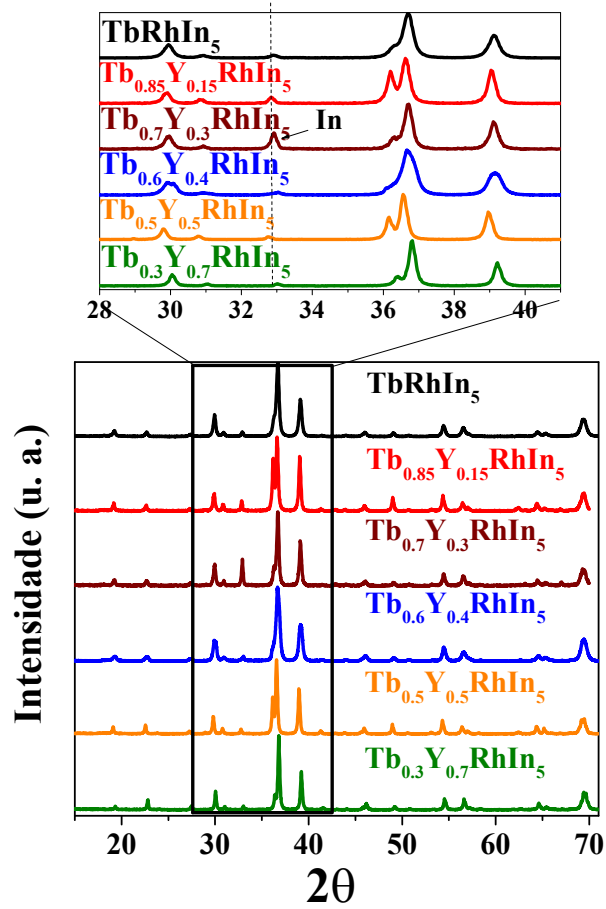


Figura 15 – Difrátogramas de raios-X em pó dos compostos  $\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x\text{RhIn}_5$ .

	$a$ (Å)	$c$ (Å)
$\text{TbYRhIn}_5$	4.598(5)	7.416(7)
$\text{Tb}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{RhIn}_5$	4.596(3)	7.412(4)
$\text{Tb}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{RhIn}_5$	4.592(3)	7.404(4)
$\text{Tb}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{RhIn}_5$	4.593(5)	7.407(7)
$\text{Tb}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{RhIn}_5$	4.594(3)	7.406(4)
$\text{Tb}_{0.3}\text{Y}_{0.7}\text{RhIn}_5$	4.594(3)	7.405(4)

Tabela 4 – Parâmetros da rede cristalina dos compostos  $\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x\text{RhIn}_5$  determinados a partir dos dados de difração de raios-X em amostras em pó.

Quando a posição de um pico muda para valores menores, o  $\sin \theta$  diminui, refletindo o aumento da distância entre planos cristalográficos  $d$ . Podemos observar esse fenômeno no espectro de difração da série  $\text{Tb}_{1-x}\text{La}_x\text{RhIn}_5$  (figura 16).

Quando a dopagem é feita com La podemos observar uma expansão linear do volume da célula unitária. Quando substituímos íons magnéticos de  $\text{Tb}^{3+}$  por íons não magnéticos de  $\text{Y}^{3+}$  a variação dos parâmetros  $a$  e  $c$  é muito pequena porque esses íons

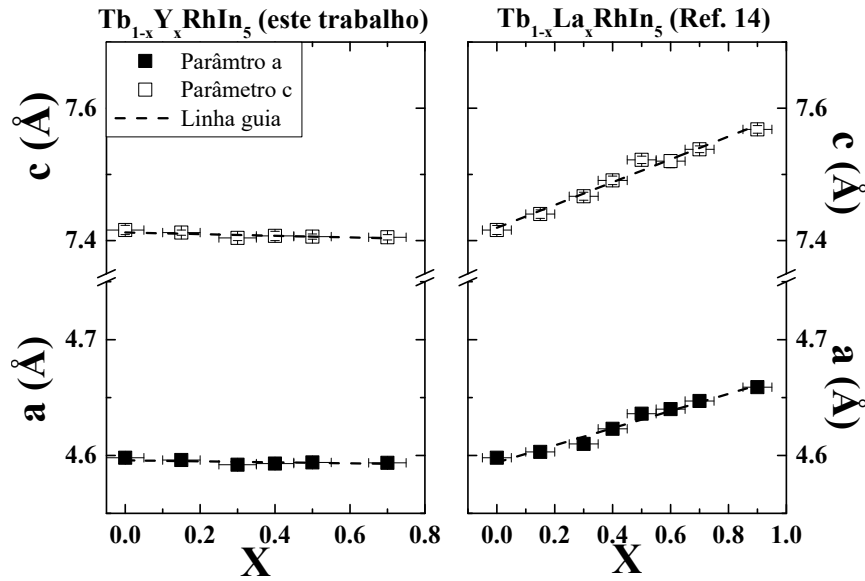


Figura 16 – Evolução dos parâmetros da célula unitária em função da concentração de Y e La.

têm raios iônicos aproximadamente iguais. Neste caso o enfraquecimento da interação entre os momentos magnéticos é causada pela diluição magnética. Por outro lado, o  $\text{La}^{3+}$  tem um raio iônico maior que o do  $\text{Tb}^{3+}$ , o que provoca uma distorção da rede cristalina, aumentando ainda mais a distância entre os momentos magnéticos e modificando o entorno cristalino do íon de terra rara.

Os cristais escolhidos para os experimentos de XAS tinham faces bem definidas e com área  $\approx 4 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ . A orientação cristalográfica foi acompanhada colocando estes monocristais no difratômetro com as amostras montadas com a face virada para cima e paralela ao plano do porta-amostras. Apresentamos na figura 17 os padrões de difração de um monocristal de  $\text{TbRhIn}_5$  onde podemos observar as reflexões dos planos cristalográficos  $(00l)$  e  $(h00)$ . A anomalia observada em baixos ângulos, de caráter amorfo, nos dados superior e intermediário, devem-se à contribuição da graxa de silicone usada para fixar os monocristais no porta-amostras do difratômetro. Os picos marcados com ? podem ter origem na própria graxa, ou em pequenos cristais de  $\text{TbRhIn}_5$  com outra orientação, e o marcado em vermelho pertence à reflexão do índio. Os experimentos de XAS serão realizados com o feixe de raios-X polarizado linearmente com incidência paralela ( $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ ) e perpendicular ( $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ ) ao eixo cristalográfico  $\mathbf{c}$ , cuja orientação foi determinada através das medidas de difração de raios-X nos monocristais.

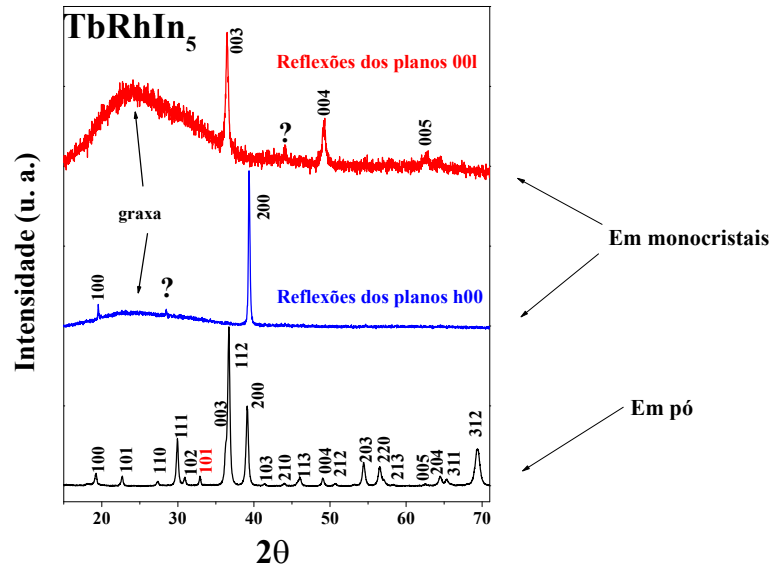


Figura 17 – Difrátogramas de amostras monocristalinas comparados com o difratograma em pó do composto  $\text{TbRhIn}_5$ . As anomalias dos espectros pertencem ao sinal da graxa usada para fixar os monocristais no porta amostras.

### 3.3 Resultados das medidas de resistência elétrica, capacidade térmica, susceptibilidade magnética e ajustes de campo médio

As medidas de resistência elétrica ( $R(T)$ ), susceptibilidade magnética ( $\chi(T)$ ) e calor específico ( $C(T)$ ) foram realizadas pelo Grupo de Propriedades Ópticas e Magnéticas de Sólidos (GPOMS) do Instituto de Física Gleb Wataghin (IFGW) da Unicamp.

#### 3.3.1 Resistência elétrica

As medidas de resistência elétrica foram realizadas com o método de quatro pontos e sem campo magnético aplicado. Observamos que os compostos da série  $\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x\text{RhIn}_5$  são condutores: a resistência elétrica diminui com a diminuição da temperatura (figura 18). Os dados apresentados foram normalizados pela resistência em  $T = 300$  K. As anomalias nas curvas experimentais ocorrem na temperatura de ordenamento  $T_N$ . Não foram observadas outras anomalias no intervalo de temperaturas estudado, estando de acordo com os dados de susceptibilidade magnética e calor específico. Observamos que para todas as concentrações de Y a resistência apresenta comportamento metálico desde  $T = 300$  K até  $T_N$ . O decréscimo de  $R$  abaixo de  $T_N$  reflete a diminuição do espalhamento magnético devido a formação de uma fase ordenada antiferromagneticamente.

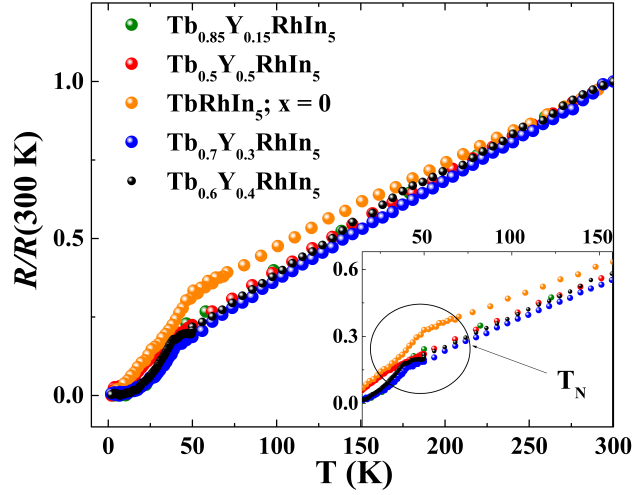


Figura 18 – Medidas de resistência elétrica em função da temperatura na série  $\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x\text{RhIn}_5$ .

### 3.3.2 Susceptibilidade magnética

As medidas de susceptibilidade magnética foram feitas no intervalo de 2 a 300 K com um campo magnético  $H = 1$  kOe aplicado paralela ( $\chi_{\parallel}$ ) e perpendicularmente ( $\chi_{\perp}$ ) ao eixo cristalográfico  $c$ . Na figura 19 mostramos os dados de susceptibilidade ( $\chi_{\parallel}$  em preto,  $\chi_{\perp}$  em azul e ajustes de campo médio em vermelho) em função da temperatura para os compostos  $\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x\text{RhIn}_5$  ( $x = 0.00, 0.15, 0.30, 0.40, 0.50$  e  $0.70$ ).

Em baixas temperaturas, a susceptibilidade é maior quando aplicamos campo ao longo da direção  $c$ , sendo essa a direção de fácil magnetização em que os momentos magnéticos tendem a se alinhar na fase ordenada antiferromagnética. Em altas temperaturas, devido ao desordenamento magnético do sistema os efeitos de CEF começam a desaparecer e a diferença entre  $\chi_{\parallel}$  e  $\chi_{\perp}$  diminuem. Os picos nas curvas de susceptibilidade correspondem às temperaturas de transição  $T_N$  (temperatura de Néel) entre os estados paramagnético ( $T > T_N$ ) e antiferromagnético ( $T < T_N$ ). Os valores de  $T_N$  foram obtidos a partir das curvas de susceptibilidade magnética efetiva  $\chi_{efetivo}$ , definida como  $\chi_{efetivo} = (\chi_{\parallel} + 2\chi_{\perp})/3$ , e estão apresentados na tabela 5. A diminuição dos valores de  $T_N$  com o aumento de  $x$  é uma assinatura do enfraquecimento da interação magnética entre os íons de terra rara. Na fase paramagnética, acima da temperatura de transição  $T_N$ , a susceptibilidade magnética  $\chi_{efetivo}$  é descrita pela lei de Curie-Weiss (17, 47):  $\chi = \frac{C}{T - \theta_{CW}}$ , onde  $\theta_{CW}$  é a temperatura de Curie-Weiss ( $\theta_{CW} > 0$  para materiais ferromagnéticos e  $\theta_{CW} < 0$  para ma-

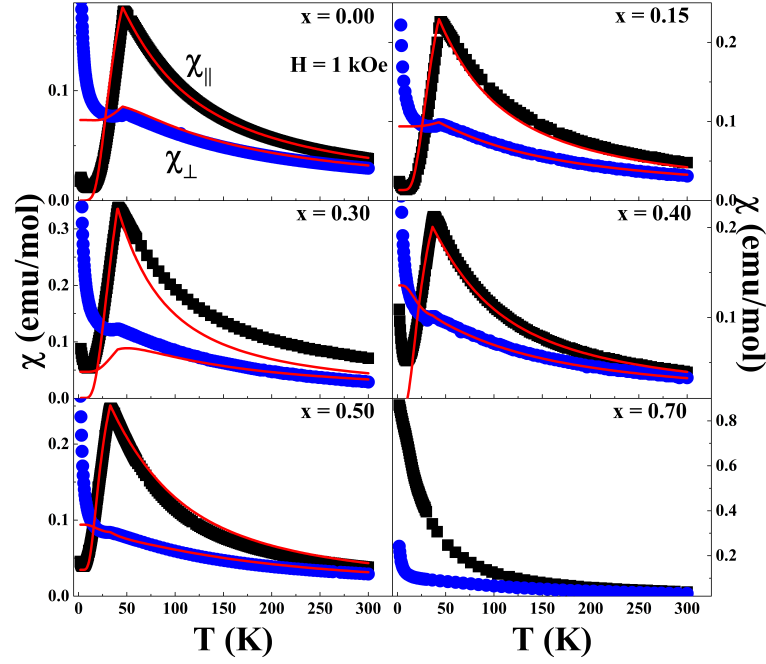


Figura 19 – Dependência da susceptibilidade magnética com a temperatura dos compostos  $\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x\text{RhIn}_5$ .  $\chi_{||}$  ( $\chi_{\perp}$ ) é a susceptibilidade quando o campo magnético é aplicado paralelamente (perpendicularmente) ao eixo cristalográfico  $c$ . As curvas vermelhas são os ajustes com o campo médio da referência (9).

	$T_N$ (K)	$\theta_{CW}$ (K)	$\mu_{ef}$ ( $\mu_B$ )
$\text{TbYRhIn}_5$	46.9	-43.0	9.4
$\text{Tb}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{RhIn}_5$	45.5	-22.1	9.8
$\text{Tb}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{RhIn}_5$	41.1	-20.3	9.8
$\text{Tb}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{RhIn}_5$	37.6	-39.6	9.8
$\text{Tb}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{RhIn}_5$	33.0	-43.2	9.4
$\text{Tb}_{0.3}\text{Y}_{0.7}\text{RhIn}_5$	12.0	-34.1	9.5

Tabela 5 – Temperatura de Néel dos compostos da série  $\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x\text{RhIn}_5$ . Os valores foram estimados a partir da primeira derivada de  $\chi_{efetiva}$ .

teriais antiferromagnéticos (42)) e  $C$  é a constante de Curie:

$$C = \frac{N\mu_0 g^2 J(J+1)\mu_B^2}{3k}, \quad (38)$$

sendo  $g$  o fator de Landé,  $J$  o momento magnético do íon,  $N$  o número de íons do sistema,  $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ T m A}^{-1}$  a permeabilidade magnética do vácuo,  $\mu_B = 9.27400968(20) \times 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$  o magnéton de Bohr. Da equação 38 temos que (48)

$$\mu_{efetivo} = \sqrt{\frac{3k_B}{N_A \mu_B^2}} C = \sqrt{8C}, \quad (39)$$

é o momento efetivo dos íons do sistema.

Ajustamos as curvas de  $\chi_{efetivo}^{-1}$  com a lei de Curie-Weiss e encontramos os valores de  $\theta_{CW}$  e  $\mu_{efetivo}$  que estão na tabela 5. Como exemplo, apresentamos as curvas  $\chi_{efetivo}$  e  $1/\chi_{efetivo}$  (com o ajuste linear em altas temperaturas) do composto  $Tb_{0.6}Y_{0.4}RhIn_5$  na figura 20.

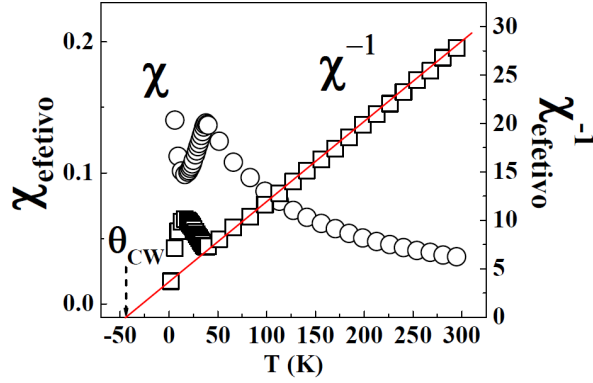


Figura 20 – Curvas da susceptibilidade magnética efetiva  $\chi_{efetiva}$  e  $\chi_{efetiva}^{-1}$  do composto  $Tb_{0.6}Y_{0.4}RhIn_5$ . A reta vermelha representa o ajuste em altas temperaturas da curva  $\chi_{efetiva}^{-1}$  e sua intersecção com eixo das abscissas corresponde à  $\theta_{CW}$ .

### 3.3.3 Calor específico

Mostramos na figura 21 os dados de calor específico divididos pela temperatura ( $C/T$ ). A contribuição fonônica para o calor específico foi estimada a partir dos dados do composto não magnético  $YRhIn_5$  e subtraída dos dados dos compostos  $Tb_{1-x}Y_xRhIn_5$ . Os pontos de inflexão nas curvas de  $C/T$  correspondem à temperatura de ordenamento  $T_N$  e estão de acordo com os valores observados nas curvas de  $\chi(T)$  (figura 19) e  $R(T)$  (figura 18). Devido à presença de flutuações quânticas na região de transição, o modelo não consegue ajustar os dados experimentais com precisão em torno de  $T_N$  (como é o caso do calor específico para  $x = 0.15$ ). Entretanto, para  $x = 0.30$  e  $0.50$  conseguimos obter um bom ajuste dos dados experimentais.

A entropia está relacionada com o número de estados acessíveis ao sistema por  $S = R \ln \Omega$  ( $R$  é a constante universal dos gases e vale  $\cong 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ). Em temperaturas maiores que  $T_N$  todos estes estados estão povoados e a entropia é dada por  $S = R \ln(2J + 1)$ , onde  $(2J + 1)$  é a degenerescência do multiplete  $J$ . Para o Tb ( $J = 6$ )  $S = R \ln 13 = 21.323 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Na figura 22 apresentamos a entropia calculada através

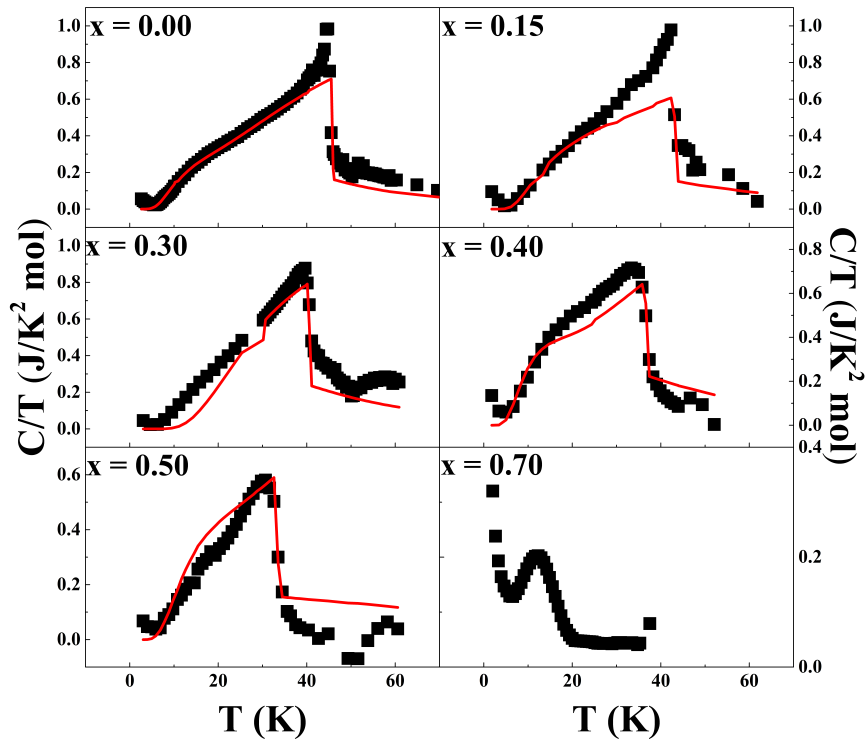


Figura 21 – Dependência de  $C/T$  com a temperatura para os compostos da série  $\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x\text{RhIn}_5$ . As curvas vermelhas são os ajustes com o modelo de campo médio.

dos dados experimentais dos compostos da série  $\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x\text{RhIn}_5$ , dos resultados dos ajustes de campo médio e da relação:

$$S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C(T)}{T} dT.$$

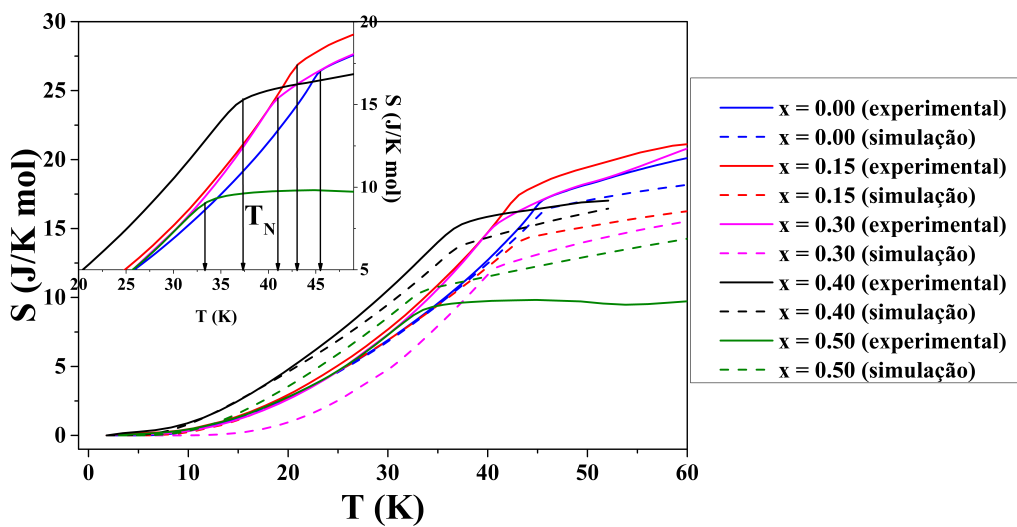


Figura 22 – Entropia em função da temperatura para o composto  $\text{TbRhIn}_5$ .

Em temperaturas  $T > T_N$  podemos observar que a entropia magnética é recuperada devido à ocupação de todos os estados acessíveis ao sistema.

### 3.3.4 Ajustes de campo médio

Os dados de susceptibilidade magnética e calor específico foram ajustadas com um modelo de campo médio desenvolvido por colaboradores (9). Esse modelo leva em consideração os efeitos de CEF e as interações entre os primeiros vizinhos magnéticos e busca descrever o magnetismo dos íons de terra rara através da diagonalização da hamiltoniana da equação 10. Nas figuras 19 e 21 apresentamos os melhores ajustes dos dados experimentais usando os parâmetros de troca da interação magnética e de CEF da tabela 6. A figura 23 apresenta o comportamento dos parâmetros ajustáveis, no software utilizado, em função da concentração de Y. A evolução dos parâmetros de interação  $J_i$  entre os íons de Tb 1 é apresentada na figura 23 (a), enquanto os parâmetros  $B_{nm}$  de CEF têm a sua evolução apresentada nas figuras (b), (c) e (d). Não é possível distinguir um comportamento sistemático de evolução dos parâmetros em função de  $x$ . Exceto por alguns pontos, a variação dos parâmetros de CEF,  $B_n^m$ , é muito pequena e esse comportamento é mais uma evidência de que a presença de Y não distorce a rede e o entorno cristalino em volta dos íons de Tb: além de raios iônicos aproximadamente iguais, ambos têm a mesma valência.

$x$	$J_{RKKY}^{(1)}$ (K)	$J_{RKKY}^{(2)}$ (K)	$J_{RKKY}^{(3)}$ (K)	$B_2^0$ (K)	$B_4^0$ (K)	$B_4^4$ (K)	$B_6^0$ (K)	$B_6^4$ (K)
0	0.50	0.35	-0.13	-1.34	$-1.5 \times 10^{-6}$	$-2.1 \times 10^{-5}$	$7.0 \times 10^{-6}$	$-5.8 \times 10^{-7}$
0.15	0.26	0.33	-0.16	-1.74	$4.3 \times 10^{-3}$	$9.2 \times 10^{-5}$	$-3.6 \times 10^{-5}$	$-1.4 \times 10^{-3}$
0.4	0.36	0.34	-0.02	-1.34	$3.0 \times 10^{-3}$	$2.0 \times 10^{-4}$	$1.0 \times 10^{-4}$	$1.6 \times 10^{-5}$
0.5	0.29	0.28	-0.02	-2.17	$-5.6 \times 10^{-4}$	$1.8 \times 10^{-2}$	$7.0 \times 10^{-5}$	$-2.0 \times 10^{-3}$

Tabela 6 – Parâmetros de troca  $J_{RKKY}^{(ik)}$  e coeficientes do **CEF** usados para reproduzir as curvas experimentais dos compostos  $\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x\text{RhIn}_5$ .

Com relação ao composto não dopado, na tabela 7 comparamos as energias (em K) dos auto estados de CEF do  $\text{TbRhIn}_5$  com as energias reportadas nas referências 49 e 14. O esquema de CEF que propomos com o modelo de campo médio é dominado por estados dubletos e apresenta um *splitting* de energia  $\Delta E = 142$  K (aproximadamente metade dos *splittings* reportados em 49 e 14). Utilizamos o software Xclaim (29) e os parâmetros de CEF reportados na literatura e neste trabalho (tabela 6) para simular os efeitos de CEF nos níveis de energia do  $\text{Tb}^{3+}$ . Podemos observar que os três conjuntos de parâmetros de



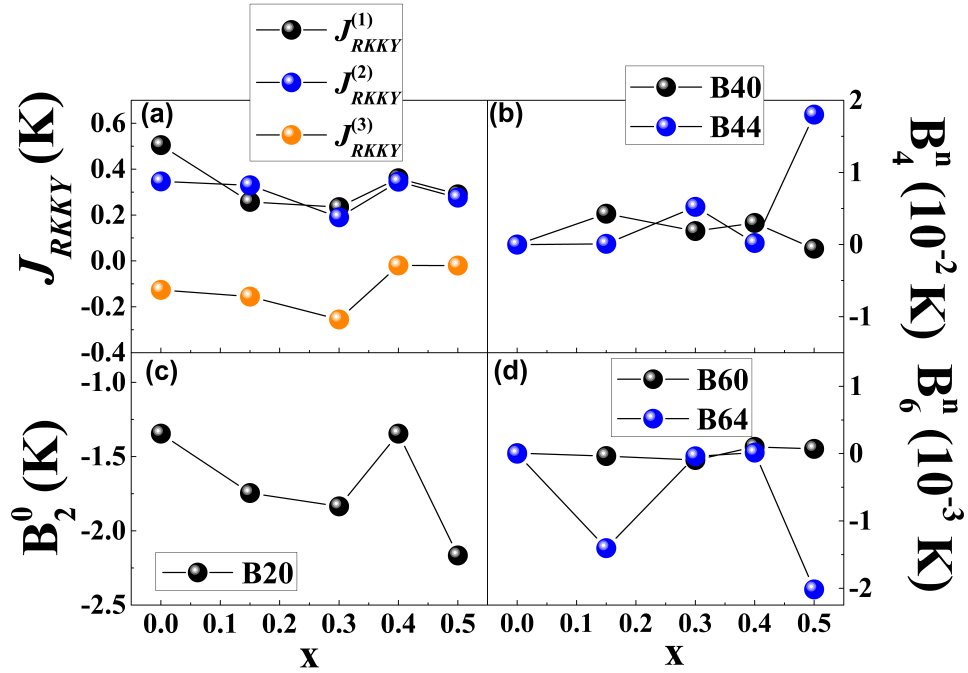


Figura 23 – Parâmetros de campo cristalino e de interação magnética.

CEF geram os mesmo níveis de energia (tabela 7) quando calculados com a aproximação iônica (34), entretanto, apenas o esquema de energia apresentado neste trabalho com o modelo de campo médio apresenta um *splitting* de energia da mesma ordem que os encontrados com a aproximação iônica.

As energias e as funções de onda dos níveis de CEF de acordo com o ajuste de campo médio dos dados experimentais do  $Tb_{1-x}Y_xRhIn_5$  são apresentados na tabela 8. A figura 24 mostra como evolui os níveis de energia em função da concentração  $x$  de Y.

O presente modelo, como comentado previamente, diferencia-se do utilizado na referência 14 na consideração da anisotropia de interação através dos parâmetros  $J_{RKKY}^{(ik)}$ 's (figura 1), sendo que no caso da referência 14, um único  $J_{efetivo}$  isotrópico simulava a interação RKKY. A relevância das contribuições do CEF e da interação de troca RKKY na evolução da variação de  $T_N$  ( $\Delta T_N$ ) com  $x$  (concentração de La (14)) foi estudada e revelou que ambas contribuem aproximadamente igual. Dessa forma, a variação de  $T_N$  observada dentro da série  $Tb_{1-x}Y_xRhIn_5$  (ver mais abaixo) pode ser analisada também para avaliar a relevância de cada uma destas contribuições.

Por fim, queremos discutir uma parte dos resultados obtidos na série  $Tb_{1-x}Y_xRhIn_5$  no contexto da evolução das propriedades magnéticas da família  $R_mRh_nIn_{3m+2n}$  ( $R$ : Terra Rara,  $m = 1$  e  $2$ ,  $n = 1$ ). A figura 25 apresenta a evolução da temperatura de Néel

nível	$E_i$ (K) Campo Médio <sup>(9)</sup>			$E_i$ (K) Xclaim <sup>(29)</sup>			
	referência (49)	referência (14)	este trabalho	referência (49)	referência (14)	este trabalho	sem CEF
1	0	0	0	0	0	0	0
2	0	10	0	12	10	12	12
3	65	47	40	22	22	22	23
4	84	47	40	34	34	34	24
5	100	95	80	45	44	45	45
6	122	124	80	56	56	56	57
7	122	175	110	67	67	67	58
8	137	175	110	79	79	79	80
9	155	178	129	90	90	90	90
10	279	321	129	102	102	102	102
11	274	347	139	113	114	114	113
12	274	348	139	125	125	125	125
13	310	348	142	134	137	137	137

Tabela 7 – Níveis de energia do TbRhIn<sub>5</sub>. Esses valores foram encontrados com o modelo de campo médio da referência (9) e com cálculos de multipletos do software Xclaim (29).

nível	x = 0		x = 0.15		x = 0.4		x = 0.5	
	$\Psi_i$	$E_i$ (K)	$\Psi_i$	$E_i$ (K)	$\Psi_i$	$E_i$ (K)	$\Psi_i$	$E_i$ (K)
1	6⟩	0	0.7( 6⟩ -  -6⟩) + 0.3( 2⟩ -  -2⟩)	0	- 5⟩	0	0.7( 6⟩ -  -6⟩) + 0.3( 2⟩ -  -2⟩)	0
2	-6⟩	0	0.7( 6⟩ +  -6⟩) + 0.2( 2⟩ +  -2⟩)	8	- -5⟩	0	-0.7( 6⟩ +  -6⟩) - 0.2( 2⟩ +  -2⟩)	14
3	- 5⟩	40	0.1 -3⟩ - 0.3 1⟩ - 0.9 5⟩	46	- 6⟩	44	0.3 1⟩ - 0.9 5⟩	50
4	-5⟩	40	-0.9 -5⟩ - 0.3 -1⟩ + 0.1 3⟩	46	-6⟩	44	-0.9 -5⟩ - 0.3 -1⟩	50
5	4⟩	80	0.7( 4⟩ +  -4⟩)	80	4⟩ + 0.1 -4⟩	79	0.7( 4⟩ +  -4⟩)	159
6	- -4⟩	80	0.7( 4⟩ -  -4⟩)	81	- -4⟩ + 0.1 4⟩	79	0.7( 4⟩ -  -4⟩)	159
7	3⟩	110	-0.2 -5⟩ + 0.2 -1⟩ - 0.9 3⟩	112	- 0⟩	139	0.3 -5⟩ - 0.6 -1⟩ + 0.8 3⟩	183
8	-3⟩	110	-0.9 -3⟩ + 0.2 1⟩ - 0.2 5⟩	112	- 3⟩	141	-0.8 -3⟩ + 0.6 1⟩ - 0.3 5⟩	183
9	- 2⟩	129	0.3( 6⟩ -  -6⟩) + 0.7( -2⟩ -  2⟩)	147	-3⟩	141	0.3( 6⟩ -  -6⟩) + 0.7( -2⟩ -  2⟩)	195
10	-2⟩	129	0.2( 6⟩ +  -6⟩) - 0.7( 2⟩ +  -2⟩)	223	- 1⟩	147	- 0⟩	232
11	- 1⟩	139	0⟩	224	-1⟩	147	0.2 -5⟩ - 0.8 -1⟩ + 0.6 3⟩	292
12	- -1⟩	139	-0.2 -3⟩ - 0.9 1⟩ - 0.2 5⟩	226	0.7( 2⟩ +  -2⟩)	157	-0.6 -3⟩ - 0.8 1⟩ + 0.2 5⟩	292
13	- 0⟩	142	0.2 -5⟩ - 0.9 -1⟩ - 0.3 3⟩	226	0.7( 2⟩ -  -2⟩)	158	-0.2( 6⟩ +  -6⟩) + 0.7( 2⟩ +  -2⟩)	334

Tabela 8 – Níveis de energia e funções de onda da série de compostos Tb<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>RhIn<sub>5</sub>.

de cada um dos compostos com  $x > 0$ , normalizada pela  $T_N$  do composto com  $x = 0$  (TbRhIn<sub>5</sub>), em função da concentração de dopante (La e Y), em três das subséries estudadas recentemente em nosso grupo: Tb<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>RhIn<sub>5</sub> (14), Gd<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>RhIn<sub>5</sub> (37) e Tb<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>RhIn<sub>5</sub> (este trabalho). Os símbolos usados (descritos no próprio gráfico) foram: triângulos abertos - Tb<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>RhIn<sub>5</sub>, círculos preenchidos (cor vermelha) e abertos - Gd<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>RhIn<sub>5</sub>, estrelas preenchidas (azul) - Tb<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>RhIn<sub>5</sub>. As curvas tracejadas representam guias visuais do comportamento de cada conjunto de dados. Em particular, a curva reta tracejada preta, de coeficiente angular  $-1$ , indicada como “ $T_N$  (Campo Médio)” representa o comportamento

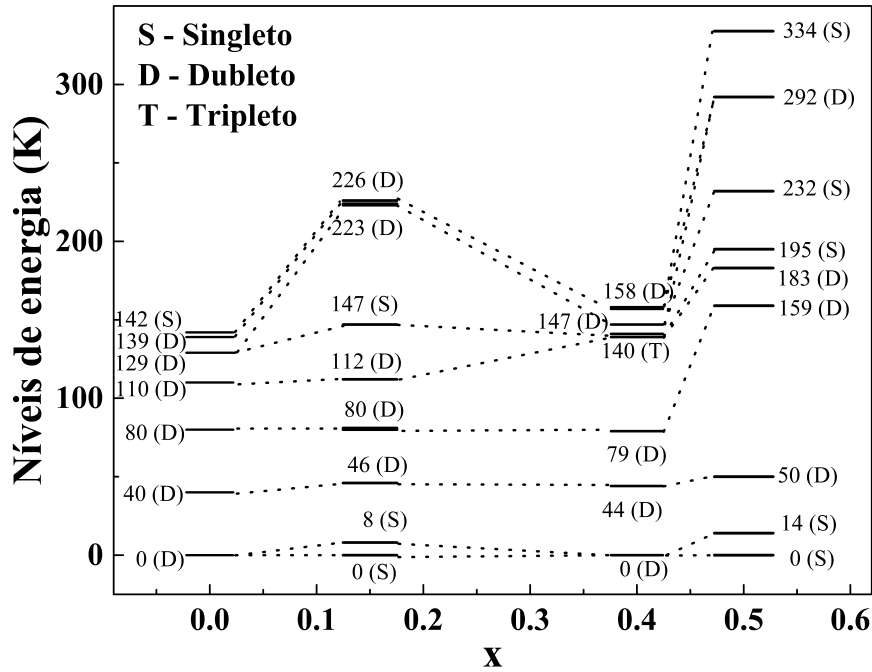


Figura 24 – Evolução dos níveis da série  $\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x\text{RhIn}_5$ .

ideal de acordo com interações de campo médio ( $T_N \propto (1 - x)$ ), sem considerar efeitos de campo cristalino ou desordem magnética (37).

No caso da série  $\text{Gd}_{1-x}\text{La}_x\text{RhIn}_5$  ( $x \leq 0.5$ ) (37) - o Gd tem momento angular orbital nulo, pelo qual os efeitos de campo cristalino elétrico são desprezíveis - o  $\text{GdRhIn}_5$  pode ser modelado por um modelo de Heisenberg com  $J = 7/2$ . Quando Gd é substituído por La, a transição magnética bem definida com  $x = 0$ , é destruída. A desordem substitucional com  $x \neq 0$  é descrita por uma distribuição de temperaturas críticas em função de  $x$ . Ela determina o desvio da  $T_N$  dentro dessa série de um comportamento do tipo campo médio (linha preta tracejada). A desordem foi simulada considerando regiões com  $T_N$  diferentes da  $T_N$  volumétrica (ordens de curto alcance), o que permitiu descrever qualitativamente o comportamento das medidas macroscópicas ao longo da série. Quando  $x = 0.4$ , ainda abaixo do limite de percolação magnética, a distribuição de  $T_N$ 's é bruscamente modificada e a  $T_N$  volumétrica definida pelas medidas de magnetização e calor específico diferem (círculos fechados e abertos na figura 25 para  $\chi(T)$  vs.  $T$  e  $C/T(T)$  vs.  $T$ , respectivamente), o que está em desacordo com um comportamento de tipo Heisenberg para spin clássico. Já no caso da série  $\text{Tb}_{1-x}\text{La}_x\text{RhIn}_5$  ( $0.15 \leq x \leq 0.90$ ) (14), a  $T_N$  decresce com um comportamento não linear em função da concentração de La e extrapola para zero com  $x \sim 0.70$ , o que demonstra que a substituição de Tb com La muda o limite de diluição

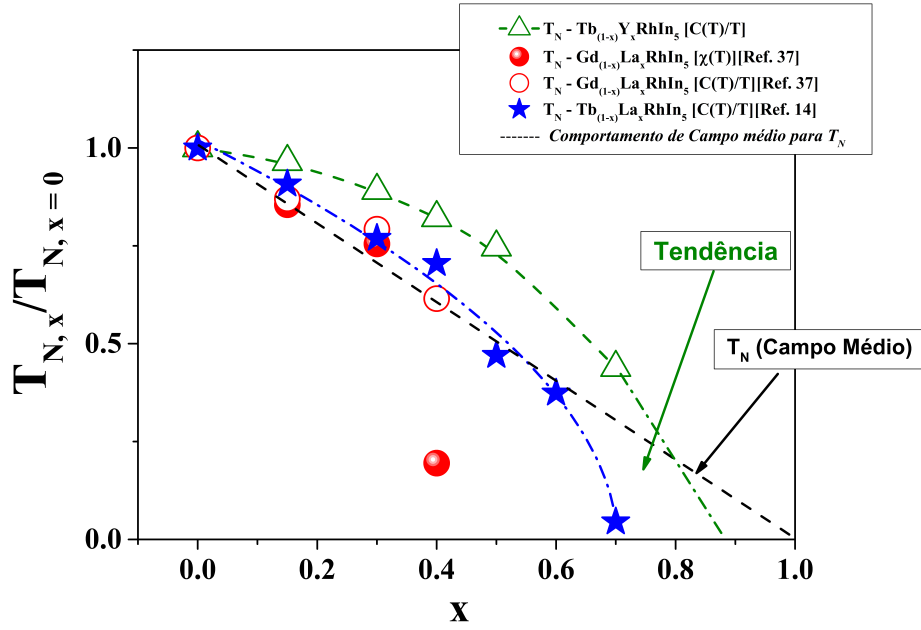


Figura 25 – Evolução da temperatura de Néel  $T_N$  ao longo das séries  $\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x\text{RhIn}_5$ ,  $\text{Tb}_{1-x}\text{La}_x\text{RhIn}_5$  (14) e  $\text{Gd}_{1-x}\text{La}_x\text{RhIn}_5$  (37).

em relação ao observado  $\text{Gd}_{1-x}\text{La}_x\text{RhIn}_5$ . Em particular, nesta série a diferença de raio iônico entre Tb e La faz com que os efeitos de campo cristalino elétrico, no sítio do Tb, sejam notáveis e determinem, com aproximadamente o mesmo peso que os efeitos de diluição via troca magnética RKKY (através dos  $J_i$ 's - vide texto ao longo deste trabalho), o comportamento de  $T_N$  e o maior valor da concentração crítica (para a qual desaparece a ordem de longo alcance) se comparado à série do Gd-La. E finalmente, na série  $\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x\text{RhIn}_5$ , fica evidenciado que quando Tb é substituído por um íon não magnético de aproximadamente o mesmo raio iônico ( $\text{Y}^{3+}$ ), os efeitos de troca magnética ( $J_{RKKY}^{(ik)}$ 's) tomam conta dos efeitos de diluição, e os efeitos de CEF, mesmo que pequenos são responsáveis pelos maiores valores de  $T_N$  para cada  $x$  estudado neste trabalho, relativo às outras séries sob comparação, e no comportamento quase linear de  $T_N$  vs.  $x$ . Em outras palavras, podemos sugerir que na substituição de  $\text{Tb}^{3+}$  com  $\text{La}^{3+}$  a evolução de  $T_N$  revela um comportamento do tipo Ising com menos desordem que no Gd (Heisenberg), mas ainda sob efeitos notáveis de variação do potencial local com  $x$ . O mesmo tipo de troca (Ising) permeia o comportamento da série Tb-Y, mas, com efeitos de CEF diferentes dos observados na série Tb-La (a substituição com Y não altera o campo cristalino como ocorre quando a substituição é feita com La).

A figura 26 apresenta a comparação entre as variações da temperatura de ordenamento  $T_N$  observadas nos resultados das simulações de campo médio com as observadas nos dados experimentais. Neste trabalho lidamos com um sistema de compostos onde apenas efeitos de CEF e da interação RKKY determinam o comportamento das propriedades físicas (i.e. não existem efeitos em outras escalas de energia - efeito Kondo, alta hibridização - que possam mascarar tal comportamento). Dessa forma, é de se esperar que a variação de  $T_N$  devido aos efeitos de CEF ou de troca ( $|\Delta T_{N-modelada}| = |\Delta T_{N-CEF} + \Delta T_{N-RKKY}|$ , símbolos vermelhos na figura 26) não ultrapasse a variação de  $T_N$  observada experimentalmente ( $|\Delta T_{N-experimental}| = |(T_{N;x=0} - T_{N;x})_{experimental}|$ , triângulos na figura 26). A simulação da variação de  $T_N$  devido à contribuição dos efeitos de CEF (mantendo os parâmetros de troca do  $\text{TbRhIn}_5$  constantes) e utilizando os parâmetros de CEF do melhor ajuste de cada concentração (estrelas na figura 26), bem como da interação de troca (mantendo os parâmetros de CEF do melhor ajuste para o  $\text{TbRhIn}_5$  constantes) e utilizando os  $J_{RKKY}^{(ik)}$ 's para cada concentração (símbolos vazios na figura 26), não é fisicamente aceitável no caso das concentrações  $x = 0.30$  e  $0.50$ . Isto nos revela que o conjunto de parâmetros obtido nos ajustes dos dados dessas concentrações ( $x = 0.30$  e  $0.50$ ) não são conclusivos e novos ajustes deverão ser feitos novamente.

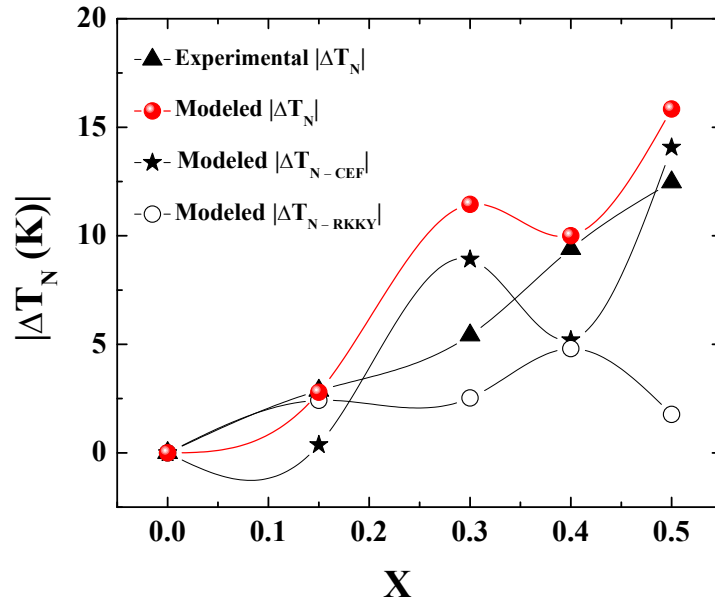


Figura 26 – Comparação entre as variações da temperatura de ordenamento  $T_N$ .

De acordo com os resultados observados na figura 23 para os parâmetros dos ajustes em função de  $x$ , esperaríamos que a variação de  $T_N$  na figura 26 fosse fundamentalmente determinada por efeitos de troca (como acontece para  $x = 0.15$ ) ou com contribuições aproximadamente iguais de ambos efeitos (veja o caso de  $x = 0.40$ ). De fato, ambas as situações são fisicamente aceitáveis se consideramos os resultados da figura 25, onde pode ser visto uma queda não linear de  $T_N$  com a concentração de Y. Isto é, a contribuição dos efeitos de CEF não pode ser descartada como mecanismo de evolução de  $T_N$  com  $x$ .

### 3.4 Resultados das medidas de absorção de raios-X

Os experimentos de absorção de raios-X moles foram realizados em amostras monocristalinas dos compostos TbRhIn<sub>5</sub> e NdRhIn<sub>5</sub> nas bordas  $M_4$  e  $M_5$  das terras raras. O objetivo destas medidas é a validação da técnica de XAS como método de determinação do estado fundamental de CEF em sistemas de elétrons  $4f$ . Para tal finalidade, propomos este estudo em amostras não dopadas de TbRhIn<sub>5</sub> e NdRhIn<sub>5</sub> visando favorecer o sinal advindo do sítio de Tb e Nd. As medidas foram realizadas com um feixe de raios-X linearmente polarizado incidindo paralela ( $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ ) e perpendicularmente ( $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ ) ao eixo cristalográfico  $\mathbf{c}$  das amostras. Usamos o monocromador duplo cristal de Beryl (intervalo de energia de 900 a 3400 eV) e fizemos a calibração com Gd metálico ( $M_5 \rightarrow 1189.6$  eV). Na figura 27 apresentamos os espectros de XAS dependentes da polarização linear nas bordas  $M_{4,5}$  do Tb nas temperaturas  $T = 17, 25, 100, 150, 200$  e  $300$  K. Todas as medidas foram realizadas no modo *Total Electron Yield*.

A transição eletrônica devida à absorção de um fóton pode ser representada como  $3d^{10}4f^8(^7F_6) \rightarrow 3d^94f^9(^2D_{5/2} \times ^6H_{15/2})$ , onde a soma dos momentos  $J = 5/2$  da camada  $3d$  e  $J = 15/2$  da camada  $4f$  dá origem à complexa estrutura de multipletos do estado final  $3d^94f^9$ . No composto TbRhIn<sub>5</sub> o responsável pela quebra da degenerescência dos níveis de energia é o campo magnético interno gerado pelos momentos magnéticos ordenados com o campo cristalino agindo como uma pequena perturbação.

No modo de detecção TEY o amperímetro mede a corrente necessária para manter a amostra neutra. O processo de absorção de um fóton de raio-X e emissão de um elétron pode ser descrita como: o íon de Tb<sup>3+</sup> encontra-se no estado fundamental  $|i\rangle = |3d^{10}4f^8\rangle$  que é excitado para o estado intermediário  $|m\rangle = |3d^94f^9\rangle$ . Ao decair, o íon emite um fóton que pode ser novamente absorvido provocando a emissão de um elétron e deixando

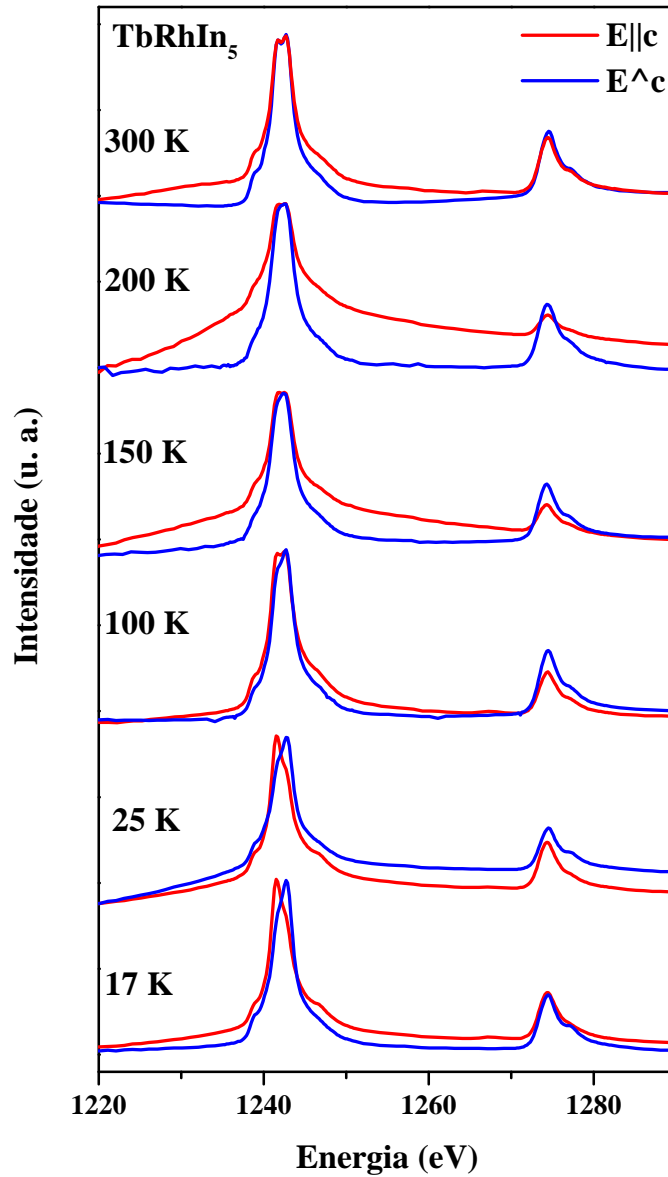


Figura 27 – Medidas de XAS bordas  $M_{4,5}$  do Tb em função da polarização do feixe de raios-X em diferentes temperaturas.

a amostra carregada positivamente. Esse estado final pode ser:  $|f\rangle = |4f^7\rangle$  quando um elétron  $4f$  é arrancado;  $|f\rangle = |4d^9 4f^8\rangle$  quando um elétron  $4d$  é arrancado;  $|f\rangle = |4p^5 4f^8\rangle$  quando um elétron  $4p$  é arrancado e,  $|f\rangle = |4s^1 4f^8\rangle$  quando um elétron  $4s$  é arrancado (34). Após a emissão do elétron uma corrente flui para a amostra para deixá-la neutra, manifestando-se como um pico no espectro de absorção. Quando um elétron  $3d$  é excitado para o nível  $4f$  a probabilidade dessas transições ocorrer é dada pela regra de Ouro de Fermi (equação 30).

Nas figuras 28 e 29 mostramos os espectros de XAS do íon  $\text{Tb}^{3+}$  ( $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ ) calculados com diferentes valores de  $B_n^m$ . As setas indicam a evolução dos espectros em função do aumento do módulo dos parâmetros de CEF. Pode-se observar que a intensidade de absorção da borda  $M_5$  ( $M_4$ ) diminui (aumenta) para valores de  $B_2^0$  da ordem de 2 eV (figura 28). A posição dessas bordas muda quando  $B_2^0 \sim -8$  eV (figura 28),  $B_4^0 \sim -10$  meV (figura 29 a) e b)),  $B_4^4 \sim -0.01$  meV (figura 29 c) e d)),  $B_6^0 \sim -0.01$  meV (figura 29 e) e f)) e  $B_6^4 \sim -0.01$  meV (figura 29 g) e h)). Esses valores são muito maiores que os obtidos com os ajustes de campo médio (tabela 6), que por serem muito pequenos, não irão produzir mudanças nos nossos espectros de XAS.

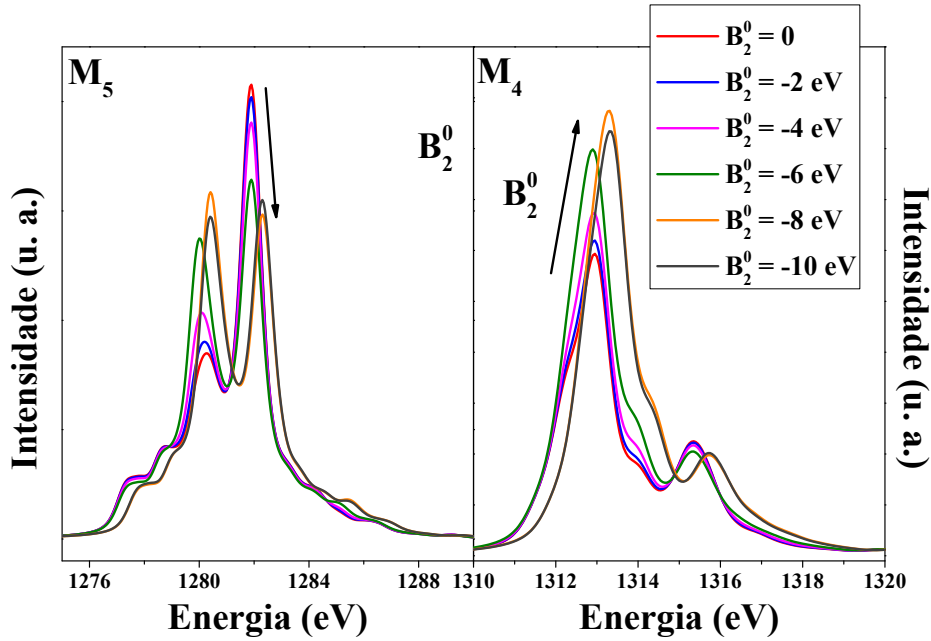


Figura 28 – Evolução das bordas  $M_{4,5}$  do  $\text{Tb}^{3+}$  em função do parâmetro de CEF  $B_2^0$ . As simulações foram feitas com o software Xclaim (29).

Na figura 30 mostramos a comparação entre o espectro de absorção do  $\text{Tb}^{3+}$  medido em  $T = 17$  K e o calculado com  $T = 0$  K e sem efeitos de CEF (29). A semelhança entre esses espectros confirma que: a) os elétrons localizados  $4f$  se comportam como em um íon livre (seção 1.1) e b) devido à ordem de energia dos parâmetros  $B_n^m$  ( $B_4^0, B_4^4, B_6^0$  e  $B_6^4 < 10^{-5}$  K) é difícil de se observar os efeitos de CEF nas medidas de XAS no modo TEY (ver a ordem de grandeza dos parâmetros  $B_n^m$  das figuras 28 e 29). A diferença de energia entre a borda  $M_4$  calculada e a medida não está relacionada a efeitos de campo cristalino ou às interações magnéticas entre primeiros vizinhos e sim aos valores adotados pelo Xclaim (29) como energia da borda de absorção.



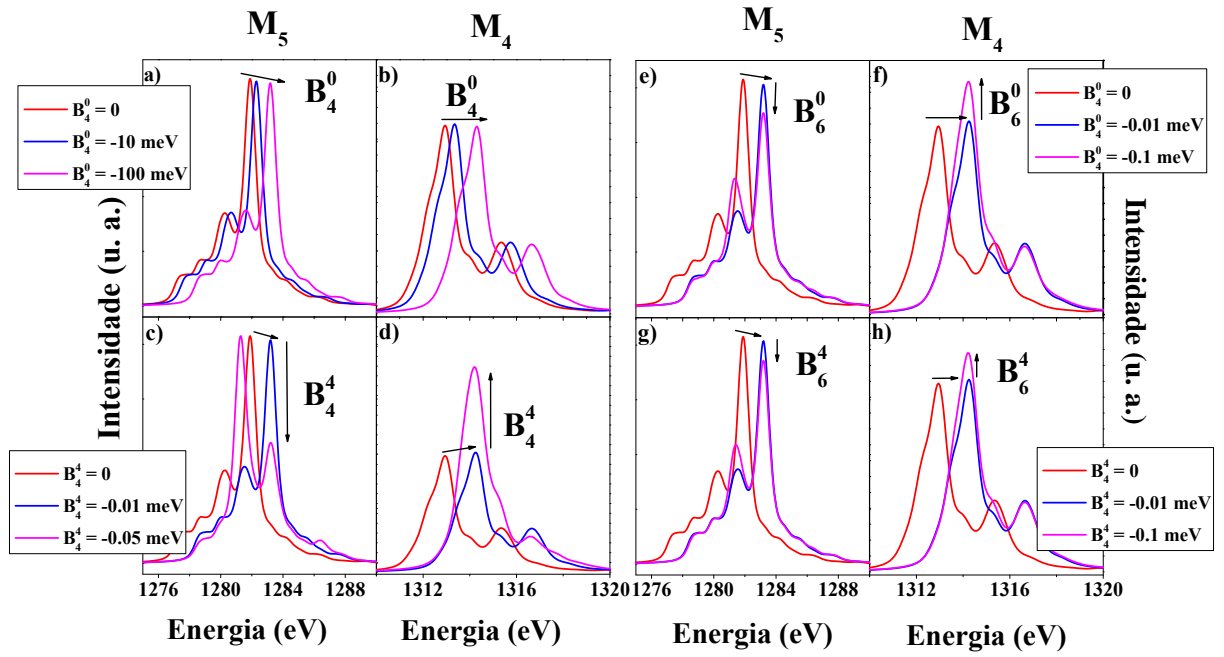


Figura 29 – Evolução das bordas  $M_{4,5}$  do  $Tb^{3+}$  em função dos parâmetro de CEF  $B_4^0$ ,  $B_4^4$ ,  $B_6^0$  e  $B_6^4$ . As simulações foram feitas com o software Xclaim (29).

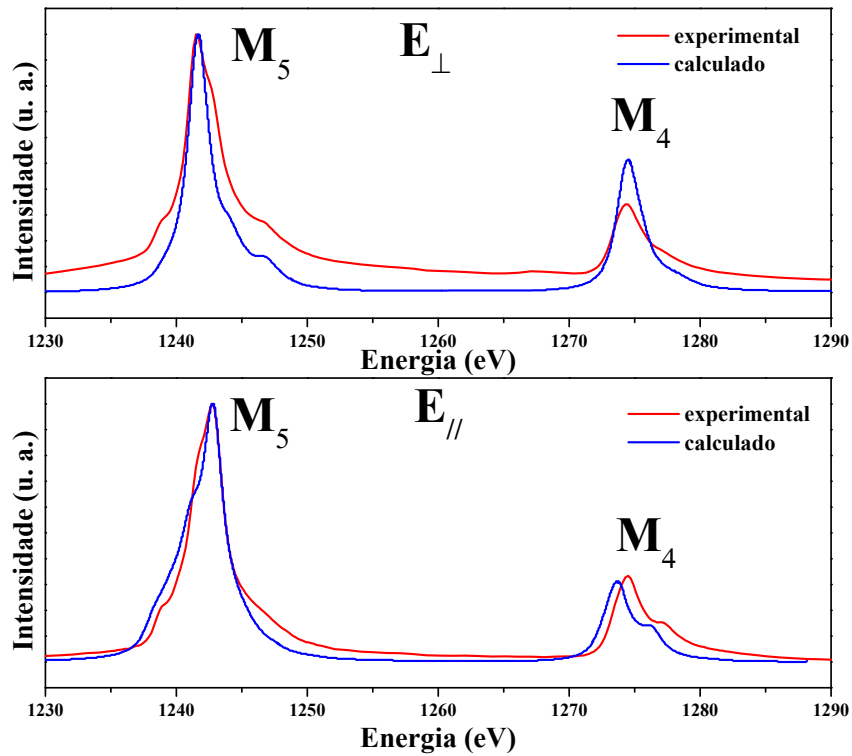


Figura 30 – Comparação do espectro de absorção de raios-X medido em  $T = 17$  K e o simulado com  $T = 0$  K usando o software Xclaim (29).

Na figura 31 apresentamos os espectros do Nd com  $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$  em  $T = 16$  e  $300$  K. As bordas  $M_{4,5}$  do Nd encontram-se no limite de energia da linha de luz SXS e a baixa qualidade dos dados de XAS é devida às limitações instrumentais da linha.

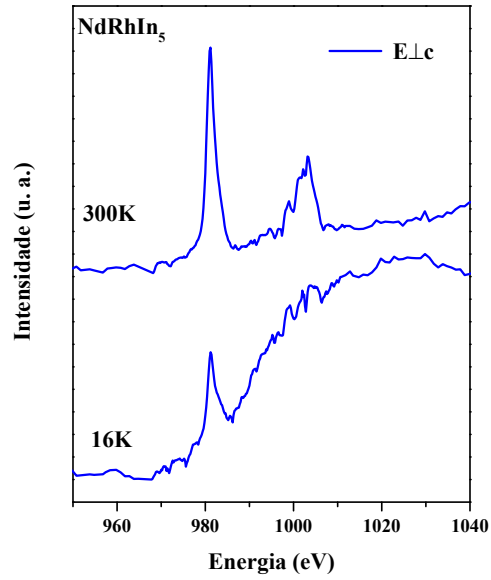


Figura 31 – Medidas de XAS nas bordas  $M_{4,5}$  do Nd em  $T = 16$  K e  $T = 300$  K.

## 4 Conclusão

Neste trabalho investigamos a evolução das propriedades magnéticas da série de compostos  $\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x\text{RhIn}_5$  e utilizamos a técnica de XAS para determinar a simetria do estado fundamental do íon  $\text{Tb}^{3+}$  no composto  $\text{TbRhIn}_5$ .

Dos ajustes dos dados de calor específico e susceptibilidade magnética foi possível determinar os parâmetros que caracterizam o campo cristalino elétrico nestes materiais. Observamos que a diminuição dos valores de  $T_N$  reflete o enfraquecimento da interação entre os momentos magnéticas causado pelo aumento de dopante não magnético Y. Devido às semelhanças de tamanho e valência observamos que a presença de Y não distorce a rede cristalina e que as variações nos parâmetros  $B_n^m$  são muito pequenas, tendo maior peso na análise os parâmetros de troca  $J_{RKKY}^{(ik)}$ 's. Diferentemente no caso dos compostos  $\text{Tb}_{1-x}\text{La}_x\text{RhIn}_5$  (15), a deformação do entorno do Tb, devido à diferença de raios iônicos do Tb e do La, se reflete na grande mudança do potencial cristalino quando comparado ao efeito dos parâmetros de troca  $J_i$ 's.

Considerando que lidamos com um sistema de compostos onde apenas efeitos de CEF e da interação RKKY determinam o comportamento das propriedades físicas, a análise da variação de  $T_N$  devido à contribuição dos efeitos de CEF e da interação de troca nos revela que o conjunto de parâmetros obtido nos ajustes dos dados de algumas das concentrações ( $x = 0.30$  e  $0.50$ ) não é conclusivo e novos ajustes, que permitam obter resultados fisicamente aceitáveis, deverão ser feitos novamente.

As simulações dos espectros de XAS com os parâmetros de CEF encontrados e os reportados na literatura não apresenta diferença em relação à simulação sem efeitos de CEF. Esses parâmetros são muito pequenos e não provocam mudanças nos níveis de energia, o que torna mais difícil o estudo de efeitos de CEF utilizando *TEY* como modo de detecção.

Devemos destacar que o procedimento de análise das curvas de XAS, usando uma aproximação iônica (referências (34), (32), (30)) para determinação do estado fundamental de CEF, encontra-se sob análise e discussão para a criação de um software próprio de análise de dados de XAS.

Este trabalho representa, até onde temos informação, a primeira tentativa de validação experimental da técnica de XAS como método de estudo do estado fundamental de CEF, em sistemas de elétrons  $4f$ , no síncrotron brasileiro.

## 4.1 Perspectivas do trabalho

Paralelamente à coleta de novos dados de XAS com maior resolução em energia, planejados e aprovados para Março de 2016 no LNLS na linha de luz PGM (com maior estabilidade dos elementos ópticos), discutimos: (1) a viabilidade de realização de medidas complementares de espalhamento de nêutrons e raios-X inelásticos para obter informação sobre os níveis de energia dos elétrons  $4f$  (27); (2) desenvolver um software próprio que possibilite a simulação de espectros de absorção de raios-X em função da temperatura e (3) continuar com os ajustes de campo médio para encontrar novos conjuntos de parâmetros que ajustem os dados dos compostos com  $x = 0.30, 0.50$  e  $0.70$ .

## Referências<sup>1</sup>

- 1 QUINTANILLA, J.; HOOLEY, C. The strong-correlations puzzle. *Physics World*, v. 22, n. 06, p. 32, 2009. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/2058-7058/22/i=06/a=38>>. Citado na página 16.
- 2 PAGLIUSO, P. G. et al. Coexistence of magnetism and superconductivity in  $\text{CeRh}_{1-x}\text{Ir}_x\text{In}_5$ . *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 64, p. 100503, Aug 2001. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.64.100503>>. Citado na página 16.
- 3 SIDOROV, V. A. et al. Superconductivity and quantum criticality in  $\text{CeCoIn}_5$ . *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 89, p. 157004, Sep 2002. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.89.157004>>. Citado na página 16.
- 4 BIANCHI, A. et al. Avoided antiferromagnetic order and quantum critical point in  $\text{CeCoIn}_5$ . *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 91, p. 257001, Dec 2003. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.91.257001>>. Citado na página 16.
- 5 PARK, T. et al. Hidden magnetism and quantum criticality in the heavy fermion superconductor  $\text{CeRhIn}_5$ . *Nature*, v. 440, p. 65–68, March 2006. Disponível em: <<http://www.nature.com/nature/journal/v440/n7080/full/nature04571.html>>. Citado na página 16.
- 6 PHAM, L. D. et al. Reversible tuning of the heavy-fermion ground state in  $\text{CeCoIn}_5$ . *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 97, p. 056404, Aug 2006. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.97.056404>>. Citado na página 16.
- 7 HERING, E. et al. Pressure–temperature–composition phase diagram of. *Physica B: Condensed Matter*, v. 378–380, p. 423 – 425, 2006. ISSN 0921-4526. Proceedings of the International Conference on Strongly Correlated Electron Systems SCES 2005 Proceedings of the International Conference on Strongly Correlated Electron Systems. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921452606002067>>. Citado na página 16.
- 8 DUQUE, J. G. S. et al. Electron spin resonance of  $\text{Gd}^{3+}$  in  $\text{Gd}_{m-1}\text{Mn}_m\text{In}_{3m+2n}$  ( $m=\text{Rh, Ir}$ ;  $n=0,1$ ;  $m=1,2$ ) antiferromagnets. *Journal of Applied Physics*, v. 103, n. 7, 2008. Disponível em: <<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/103/7/10.1063/1.2839592>>. Citado na página 16.
- 9 PAGLIUSO, P. G. et al. Evolution of the magnetic properties and magnetic structures along the  $\text{RmMnIn}_{3m+2}$  ( $\text{R}=\text{Ce, Nd, Gd, Tb}$ ;  $m=\text{Rh, Ir}$ ; and  $m=1,2$ ) series of intermetallic compounds. *Journal of Applied Physics*, v. 99, n. 8, 2006. Disponível em: <<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/99/8/10.1063/1.2176109>>. Citado 7 vezes nas páginas 11, 13, 16, 23, 47, 50 e 52.
- 10 PAGLIUSO, P. G. et al. Ce-site dilution studies in the antiferromagnetic heavy fermions  $\text{Ce}_{m-1}\text{Rh}_m\text{In}_{3m+2n}$  ( $m=1,2$ ;  $n=0,1$ ). *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 66, p. 054433, Aug 2002. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.66.054433>>. Citado na página 16.

<sup>1</sup> De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 6023.

- 11 LIGHT, B. E. et al. Heat capacity studies of ce and rh site substitution in the heavy-fermion antiferromagnet cerhin<sub>5</sub> : short-range magnetic interactions and non-fermi-liquid behavior. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 69, p. 024419, Jan 2004. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.69.024419>>. Citado na página 16.
- 12 BAO, W. et al. Anisotropic three-dimensional magnetic fluctuations in heavy fermion cerhin<sub>5</sub>. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 65, p. 100505, Feb 2002. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.65.100505>>. Citado na página 16.
- 13 HIEU, N. V. et al. Unique magnetic properties of ndrhin<sub>5</sub>, tbrhin<sub>5</sub>, dyrhin<sub>5</sub>, and horhin<sub>5</sub>. *Journal of the Physical Society of Japan*, v. 75, n. 7, p. 074708, 2006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1143/JPSJ.75.074708>>. Citado na página 16.
- 14 LORA-SERRANO, R. et al. La-dilution effects in antiferromagnetic TbRhIn<sub>5</sub> single crystals. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 79, p. 024422, Jan 2009. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.79.024422>>. Citado 8 vezes nas páginas 11, 16, 17, 50, 51, 52, 53 e 54.
- 15 LORA-SERRANO, R. et al. Doping effects on the magnetic properties of NdRhIn<sub>5</sub> intermetallic antiferromagnet. *Physica B: Condensed Matter*, Elsevier B. V., v. 404, p. 3059, Oct 2009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921452609005444>>. Citado 2 vezes nas páginas 16 e 61.
- 16 LORA-SERRANO, R. *Determinação de estruturas magnéticas de novos compostos intermetálicos*. Tese (Doutorado) — Instituto de Física Gleb Wataghin, UNICAMP, 2006. Citado 4 vezes nas páginas 10, 17, 18 e 37.
- 17 BLUNDELL, S. *Magnetism in Condensed Matter*. 1. ed. [S.l.]: Oxford University Press, 2001. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 46.
- 18 WYBOURNE, B. G. *Spectroscopic Properties of Rare Earths*. 1. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc., 1965. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 18.
- 19 O'HANDLEY, R. C. *Modern Magnetic Materials: Principles and applications*. 1. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc., 2000. Citado na página 19.
- 20 COLEMAN, P. *Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials*. [S.l.]: Wiley, 2007. Citado 3 vezes nas páginas 10, 19 e 20.
- 21 TSUNETSUGU, H.; SIGRIST, M.; UEDA, K. The ground-state phase diagram of the one-dimensional kondo lattice model. *Rev. Mod. Phys.*, American Physical Society, v. 69, p. 809–864, Jul 1997. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.69.809>>. Citado na página 19.
- 22 HUTCHINGS, M. Point-charge calculations of energy levels of magnetic ions in crystalline electric fields. In: SEITZ, F.; TURNBULL, D. (Ed.). *Academic Press*, 1964, (Solid State Physics, v. 16). p. 227 – 273. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0081194708605172>>. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 21.
- 23 GOPAL, E. S. R. *Specific Heats At Low Temperatures*. 1. ed. [S.l.]: Plenum Press, 1996. Citado na página 23.

- 24 THOMPSON, A.; VAUGHAN, D. *X-Ray Data Booklet*. 3. ed. [S.l.]: Lawrence Berkeley National Laboratory, 2009. Citado 3 vezes nas páginas 13, 25 e 29.
- 25 WEISSBLUTH, M. Book. *Atoms and molecules / Mitchel Weissbluth*. [S.l.]: Academic Press New York, 1978. xvi, 713 p. : p. ISBN 0127444505. Citado na página 25.
- 26 GROOT, F. de; KOTANI, A. *Core Level Spectroscopy Solids*. 1. ed. [S.l.]: CRC Press, 2008. Citado na página 26.
- 27 FANCIULLI, M. *Spin-Orbit and Crystal Field Excitations in Cerium Compounds probed by Resonant Inelastic X-ray Scattering*. Dissertação (Mestrado) — Politecnico Di Milano, 2013. Citado 6 vezes nas páginas 10, 27, 29, 39, 40 e 62.
- 28 GOEDKOOP, J. B. et al. Calculations of magnetic x-ray dichroism in the 3 *d* absorption spectra of rare-earth compounds. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 37, p. 2086–2093, Feb 1988. Disponível em: <[http://link.aps.org/doi/10.1103-PhysRevB.37.2086](http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.37.2086)>. Citado 3 vezes nas páginas 10, 27 e 28.
- 29 FERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ, J.; TOBY, B.; VEENENDAAL, M. van. Xclaim: A graphical interface for the calculation of core-hole spectroscopies. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, v. 202, p. 81 – 88, 2015. ISSN 0368-2048. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0368204815000675>>. Citado 7 vezes nas páginas 12, 13, 28, 50, 52, 58 e 59.
- 30 HANSMANN, P. et al. Determining the crystal-field ground state in rare earth heavy fermion materials using soft-x-ray absorption spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 100, p. 066405, Feb 2008. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.100.066405>>. Citado 2 vezes nas páginas 29 e 61.
- 31 GUSMEROLI, R.; DALLERA, C. *Missing 1.1*. [s.n.], 2007. Disponível em: <<http://www.esrf.eu/computing/scientific/MISSING/>>. Citado na página 29.
- 32 STRIGARI, F. et al. Crystal field ground state of the orthorhombic kondo semiconductors  $\text{CeO}_2\text{Al}_{10}$  and  $\text{CeFe}_2\text{Al}_{10}$ . *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 87, p. 125119, Mar 2013. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.87.125119>>. Citado 2 vezes nas páginas 30 e 61.
- 33 STRIGARI, F. et al. Crystal-field ground state of the orthorhombic kondo insulator  $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$ . *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 86, p. 081105, Aug 2012. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.86.081105>>. Citado na página 30.
- 34 TANAKA, A.; JO, T. Resonant 3d, 3p and 3s photoemission in transition metal oxides predicted at 2p threshold. *Journal of the Physical Society of Japan*, v. 63, n. 7, p. 2788–2807, 1994. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1143/JPSJ.63.2788>>. Citado 4 vezes nas páginas 30, 51, 57 e 61.
- 35 YAMAGUCHI, J. et al. Kondo lattice effects and the collapse of lattice coherence in  $\text{Yb}_{1-x}\text{Lu}_x\text{B}_{12}$  studied by hard x-ray photoelectron spectroscopy. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 79, p. 125121, Mar 2009. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.79.125121>>. Citado na página 30.

- 36 KANAI, Y. et al. Evidence for  $\gamma$  8 ground-state symmetry of cubic ybb12 probed by linear dichroism in core-level photoemission. *Journal of the Physical Society of Japan*, v. 84, n. 7, p. 073705, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.7566/JPSJ.84.073705>>. Citado na página 30.
- 37 LORA-SERRANO, R. et al. Dilution effects in spin 7/2 systems. the case of the antiferromagnet gdrhin5. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 405, p. 304 – 310, 2016. ISSN 0304-8853. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030488531530963X>>. Citado 5 vezes nas páginas 11, 30, 52, 53 e 54.
- 38 FISK, Z.; REMEIKA, J. Chapter 81 growth of single crystals from molten metal fluxes. In: GSCHNEIDNER, J. K. A.; EYRING, L. (Ed.). Elsevier, 1989, (Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, v. 12). p. 53 – 70. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168127389120054>>. Citado na página 32.
- 39 CANFIELD, P. C.; FISK, Z. Growth of single crystals from metallic fluxes. *Philosophical Magazine Part B*, v. 65, n. 6, p. 1117–1123, 1992. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/13642819208215073>>. Citado na página 32.
- 40 STEWART, G. R. Measurement of low temperature specific heat. *Review of Scientific Instruments*, v. 54, n. 1, p. 1–11, 1983. Disponível em: <<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/rsi/54/1/10.1063/1.1137207>>. Citado na página 34.
- 41 URBANO, R. R. *Propriedades Magnéticas de Sistemas com Elétrons Fortemente Correlacionados: MgB<sub>2</sub> supercondutor, CaB<sub>6</sub> semicondutor e, EuB<sub>6</sub> semi-metálico ferromagnético*. Tese (Doutorado) — Instituto de Física Gleb Wataghin, UNICAMP, 2004. Citado 2 vezes nas páginas 10 e 35.
- 42 BITTAR, E. M. *Estudo das propriedades magnéticas de novos compostos intermetálicos de terras raras*. Dissertação (Mestrado) — Instituto de Física Gleb Wataghin, UNICAMP, 2006. Citado 2 vezes nas páginas 36 e 47.
- 43 MARTINHO, H. da S. *Estudo dos Fonôns, Magnons e Excitações Eletrônicas em Sistemas Magnéticos e Supercondutores*. Tese (Doutorado) — Instituto de Física Gleb Wataghin, UNICAMP, 2004. Citado 2 vezes nas páginas 10 e 36.
- 44 JACKSON, J. D. *Classical Electrodynamics*. 3. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc, 1998. Citado na página 37.
- 45 TOLENTINO, H. et al. The LNLS soft X-ray spectroscopy beamline. *Journal of Synchrotron Radiation*, v. 5, n. 3, p. 539–541, May 1998. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1107/S0909049597016087>>. Citado na página 38.
- 46 ABBATE, M. et al. The soft X-ray spectroscopy beamline at the LNLS: technical description and commissioning results. *Journal of Synchrotron Radiation*, v. 6, n. 5, p. 964–972, Sep 1999. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1107/S0909049599008122>>. Citado 2 vezes nas páginas 10 e 38.
- 47 BUSCHOW, K. H. J.; BOER, R. R. de. *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*. 1. ed. [S.l.]: Kluwer Academic Publishers, 2003. Citado na página 46.



48 ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Física do Estado Sólido*. 4. ed. [S.l.]: Cengage Learning, 2011. Citado na página 47.

49 LORA-SERRANO, R. et al. Magnetic structure and enhanced  $T_N$  of the rare-earth intermetallic compound TbRhIn<sub>5</sub>: Experiments and mean-field model. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 74, p. 214404, Dec 2006. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.74.214404>>. Citado 2 vezes nas páginas 50 e 52.

# Apêndices

# Apêndice A – Publicações durante o período de mestrado

## A.1 Relacionada a este trabalho

Journal of Magnetism and Magnetic Materials 405 (2016) 304–310



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Magnetism and Magnetic Materials

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jmmm](http://www.elsevier.com/locate/jmmm)



### Dilution effects in spin 7/2 systems. The case of the antiferromagnet GdRhIn<sub>5</sub>



R. Lora-Serrano<sup>a,\*</sup>, D.J. Garcia<sup>b</sup>, D. Betancourth<sup>c</sup>, R.P. Amaral<sup>a</sup>, N.S. Camilo<sup>a</sup>,  
E. Estévez-Rams<sup>d</sup>, L.A. Ortellado G.Z.<sup>e</sup>, P.G. Pagliuso<sup>f</sup>

<sup>a</sup> Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, 38408-100 Uberlândia, MG, Brazil

<sup>b</sup> Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) and Centro Atómico Bariloche, S.C. de Bariloche, Río Negro, Argentina

<sup>c</sup> Centro Atómico Bariloche and Instituto Balseiro (U. N. Cuyo), 8400 Bariloche, Río Negro, Argentina

<sup>d</sup> Instituto de Ciencias y Tecnología de Materiales, Universidad de la Habana (IMRE), San Lázaro y L, CP 10400 La Habana, Cuba

<sup>e</sup> Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, 38408-100 Uberlândia, MG, Brazil

<sup>f</sup> Instituto de Física "Gleb Wataghin", UNICAMP, 13083-970 Campinas-São Paulo, Brazil

#### ARTICLE INFO

##### Article history:

Received 12 November 2015

Received in revised form

17 December 2015

Accepted 29 December 2015

Available online 16 January 2016

##### Keywords:

Antiferromagnetism

Magnetic dilution

Substitutional disorder

Heisenberg model

#### ABSTRACT

We report the structural and magnetic characterization of La-substituted Gd<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>RhIn<sub>5</sub> ( $x \leq 0.50$ ) anti-ferromagnetic (AFM) compounds. The magnetic responses of pure GdRhIn<sub>5</sub> are well described by a  $S=7/2$  Heisenberg model. When Gd<sup>3+</sup> ions are substituted by La<sup>3+</sup>, the maximum of the susceptibility and the inflection point of the magnetic specific heat are systematically shifted to lower temperatures accompanied by a broadening of the transition. The data is qualitatively explained by a phenomenological model which incorporates a distribution of magnetic regions with different transition temperatures ( $T_N$ ). The universal behaviour of the low temperature specific heat is found for La (vacancies) concentrations below  $x=0.40$  which is consistent with spin wave excitations. For  $x=0.5$  this universal behaviour is lost. The sharp second order transition of GdRhIn<sub>5</sub> is destroyed, as seen in the specific heat data, contrary to what is expected for a Heisenberg model. The results are discussed in the context of the magnetic behaviour observed for the La-substituted (Ce,Tb,Nd)RhIn<sub>5</sub> compounds.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

#### 1. Introduction

The intermetallic compound GdRhIn<sub>5</sub> belongs to the family  $R_mM_n\text{In}_{3m+2n}$  ( $R=\text{Ce-Tb}$ ;  $M=\text{Rh, Ir or Co}$ ;  $m=1, 2$ ;  $n=0, 1$ ). When  $R=\text{Ce}$ , heavy fermion behaviour, Kondo effect, quantum criticality, anomalous metallic behaviour and magnetic order combine with unconventional superconductivity (USC) in the phase diagram (see Ref. [1] and references therein). The crystal structures along the series depend on the number of  $m$  layers of cubic  $\text{RIn}_3$  units stacked sequentially along the  $c$ -axis with intervening  $\text{MIn}_2$  layers. Single layer members crystallize in the tetragonal  $\text{HoCoGa}_5$ -type structure.

To understand the evolution of the magnetic properties, an instructive exercise is to evaluate the strength of the magnetic interaction to dilution by substituting the magnetic rare earth atoms with non-magnetic ones. For instance, in the  $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{RhIn}_5$  and  $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{CoIn}_5$  the long range Ruderman–Kittel–Kasuya–Yoshida (RKKY) magnetic interaction is affected in different ways

[2–11]. The magnetic order along the series  $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{RhIn}_5$  is suppressed at a critical concentration compatible with a two dimensional magnetic order, due to the anisotropic couplings [2,4,12,13]. The evolution of the magnetic properties within the non-Kondo La-substituted series  $\text{Tb}_{1-x}\text{La}_x\text{RhIn}_5$  and  $\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x\text{RhIn}_5$  is different. Because of the crystal field effects, these compounds behave like Ising antiferromagnets with sharp second order transitions as seen on specific heat measurements [14,15]. For the Tb series,  $T_N$  extrapolates to zero at about 70% of La content which is compatible with a three-dimensional order. In these cases, the magnetic susceptibility and specific heat data can be modelled by considering the evolution of the magnetic exchange and crystal field parameters with doping.

The substitution of the magnetic  $R$  ion by La introduces vacancies in the magnetic lattice. These vacancies can induce weak or, the so-called, quenched disorder [16]. The effect of this disorder depends on the lattice symmetry and the dimensionality of the interactions. When the vacancies concentration is larger than the percolation limit the magnetic order is completely suppressed. This percolation limit has been determined for various models, in particular for classical spins on cubic [17–19] and square [20]

\* Corresponding author.

E-mail address: [rloraserrano@infis.ufu.br](mailto:rloraserrano@infis.ufu.br) (R. Lora-Serrano).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.12.093>

0304-8853/© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

## A.2 Relacionada a colaborações dentro do grupo de pesquisa

PHYSICAL REVIEW B **91**, 224416 (2015)

### Magnetic dimers and trimers in the disordered $S = \frac{3}{2}$ spin system $\text{BaTi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_3$

F. A. Garcia,<sup>1,\*</sup> U. F. Kaneko,<sup>2</sup> E. Granado,<sup>2</sup> J. Sichelschmidt,<sup>3</sup> M. Hölzel,<sup>4</sup> J. G. S. Duque,<sup>5</sup> C. A. J. Nunes,<sup>6</sup>

R. P. Amaral,<sup>6</sup> P. Marques-Ferreira,<sup>6</sup> and R. Lora-Serrano<sup>6</sup>

<sup>1</sup>IFUSP, Univ. de São Paulo, 05508-090, São Paulo-SP, Brazil

<sup>2</sup>Inst Fis Gleb Wataghin, Univ. Estadual de Campinas, 13083-970, Campinas-SP, Brazil

<sup>3</sup>Max Planck Institute for Chemical Physics of Solids, D-01187 Dresden, Germany

<sup>4</sup>Forschungszentrum für Neutronenphysik und Neutronenoptik (FRM II), Technische Universität München, Lichtenbergstr. 1, D-85747 Garching, Germany

<sup>5</sup>Núcleo de Física, Campus Itabaiana, UFS, 49500-000, Itabaiana, SE, Brazil

<sup>6</sup>Univ. Fed. de Uberlândia, Instituto de Física, 38400-902, Uberlândia-MG, Brazil

(Received 27 May 2014; revised manuscript received 7 May 2015; published 11 June 2015)

We report a structural-magnetic investigation by x-ray absorption spectroscopy (XAS), neutron diffraction, dc susceptibility ( $\chi_{dc}$ ), and electron spin resonance (ESR) of the 12R-type perovskite  $\text{BaTi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_3$ . Our structural analysis by neutron diffraction supports the existence of structural trimers with chemically disordered occupancy of  $\text{Mn}^{4+}$  and  $\text{Ti}^{4+}$  ions, with the valence of the Mn ions confirmed by the XAS measurements. The magnetic properties are explored by combining dc-susceptibility and X-band (9.4 GHz) electron spin resonance, both in the temperature interval of  $2 \leq T \leq 1000$  K. A scenario is presented under which the magnetism is explained by considering magnetic dimers and trimers, with exchange constants  $J_a/k_B = 200$  (2) K and  $J_b/k_B = 130$  (10) K, and orphan spins. Thus,  $\text{BaTi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_3$  is proposed as a rare case of an intrinsically disordered  $S = \frac{3}{2}$  spin gap system with a frustrated ground state.

DOI: 10.1103/PhysRevB.91.224416

PACS number(s): 61.05.F–, 75.10.Jm, 75.30.Et

#### I. INTRODUCTION

Oxides with perovskite structure are among the most explored systems in condensed matter physics. These materials are suitable for fundamental studies in the field, as well as for technological applications, mostly due to the great number of observed ground states and properties such as multiferroicity, high-temperature superconductivity, colossal magnetoresistance, and many others [1].

The ideal formula unit for a perovskite compound is  $\text{ABO}_3$ , where  $A$  is a rare-earth or alkaline-earth cation and  $B$  is a smaller transition metal cation (like Ti, Mn, Co, or Ni). When a second ( $B'$ ) metal atom is added to the above structure, an ordered double-perovskite-type structure  $\text{A}_2\text{B}B'\text{O}_6$  (where  $B, B' = 3d, 4d$  and/or  $5d$  metals) as well as the disordered  $\text{AB}_{1/2}\text{B}'_{1/2}\text{O}_3$  perovskite structure might be formed. The magnetic properties of both spin and orbital degrees of freedom in these materials are a subject of intense investigation.

In the case of the  $B$ -site ordered double perovskites, both the  $B$  and  $B'$  sites are arranged in interpenetrating face-centered-cubic sublattices. If the  $B$  sites are occupied by nonmagnetic ions and the  $B'$  sites by magnetic ions constrained to interact antiferromagnetically, the magnetic interactions between the ions at the  $B'$  sites will be geometrically frustrated [2]. In this direction, these systems are good platforms for a systematic investigation of frustrated magnetic interactions, which can give rise to the realization of exotic ground states such as the spin glasses, spin liquids, and spin ice phases [3,4]. In the past few years, such investigation was carried out for some of these systems [2,5–7].

In the case of the disordered structures, geometric frustration is not certain. In this context, the partially dis-

ordered 12R-type perovskite  $\text{BaTi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_3$  [8] is noteworthy, mainly due to its low symmetry and high degree of chemical disorder (site occupancy) at the  $B$  and  $B'$  sites. Indeed, a large Curie–Weiss ( $\theta_{CW}$ ) constant, with no sign of a magnetic phase transition down to  $T = 2$  K, was reported for this material [8]. Thus, in  $\text{BaTi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_3$  long-range magnetic order, if it occurs, takes place at a temperature  $T \ll \theta_{CW}$ , the hallmark of a frustrated system.

On the other hand, this behavior is not exclusive of geometrically frustrated systems. In some compounds, due to strong short-range interactions, the spins are coupled and form magnetically correlated states, presenting an excitation gap between the  $S = 0$  singlet ground state and the  $S = 1$  excited state. These are called spin-gap systems, and the field has attracted attention since the pioneering work of Nikuni *et al.* on the Bose–Einstein condensation of magnons in the spin-gap system  $\text{TlCuCl}_3$  [9].

There is a number of  $S = \frac{1}{2}$  or  $S = 1$  spin-gap systems with a three-dimensional (3D) structure (for instance,  $\text{Ba}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$  and  $\text{Ba}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$  [10,11]) that have been proposed and investigated in the past years. However, in  $\text{BaTi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_3$ , the Mn cations are all in a  $4+$  valence state resulting in a set of  $S = \frac{3}{2}$  spins. Few examples of spin gap systems have been exhibited in the case of  $S = \frac{3}{2}$ , among which  $\text{RCrGeO}_3$  ( $R = \text{Y}$  or  $^{154}\text{Sm}$ ) have been recently confirmed as such by an investigation using inelastic neutron scattering [12]. Furthermore, in  $\text{BaTi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_3$  the occupation of one of the transition-metal sites is suggested to be disordered [8], making the system also attractive due to the possibility of investigating the role of disorder in the physics of spin-gap systems [13,14]. In addition, the structure allows the formation of magnetic trimers which, for an antiferromagnetic exchange, will present a frustrated ground state, connecting the physics of spin-gap and frustrated systems.

\*fgarcia@if.usp.br