
**Estudo das Propriedades Magnéticas e
Estruturais do Composto $\text{BaLa}_2\text{ZnO}_5$ dopados
com elementos de Gd, Er e Yb.**

Othon Breener Marques da Silva



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
GRUPO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E ESTRUTURAS DOS SÓLIDOS
INSTITUTO DE FÍSICA

Uberlândia
2021

Othon Breener Marques da Silva

**Estudo das Propriedades Magnéticas e
Estruturais do Composto $\text{BaLa}_2\text{ZnO}_5$ dopados
com elementos de Gd, Er e Yb.**

Monografia apresentada ao Programa de Graduação do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos para a obtenção do diploma em Física de Materiais.

Área de concentração: Física da Matéria Condensada

Orientador: Wellington Akira Iwamoto

Uberlândia

2021

*Este trabalho é dedicado às crianças adultas que,
quando pequenas, sonharam em se tornar cientistas.*

Agradecimentos

Agradeço aos meus pais Rosa e Paulo e ao meu irmão Jordi, por me apoiar durante toda a minha carreira acadêmica, por confiar nas minhas decisões e por estar sempre junto comigo.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Wellington Akira Iwamoto, o qual me acompanhou desde o primeiro período na faculdade até a defesa do meu trabalho de conclusão de curso. Agradeço por todas as oportunidades que por ele me foram confiadas e também ao companheirismo durante esses 4 anos.

Agradeço aos amigos que fiz durante meu tempo no grupo GPMES, Jeann César Araújo e Robert Prudêncio Amaral, em especial ao Jeann que me auxiliou durante todo o meu tempo no grupo. Aproveito para agradecer ao Prof. Dr. Raimundo Lora Serano, pelas suas orientações e conhecimento transmitido durante os períodos que tivemos contato.

Aos professores que tive o prazer de ter contato e aprender desde o ensino básico até o avançado. Em especial, agradeço a todos os doutores que tive o prazer de assistir aulas durante a graduação.

Agradeço aos órgãos de fomento a pesquisa: FAPEMIG, CAPES e CNPq, que de forma direta ou indireta contribuíram para realização deste trabalho. Agradeço a UFU e ao INFIS-UFU pela infraestrutura.

Agradeço a todos os técnicos de laboratório da UFU que me auxiliaram diversas vezes em varias questões envolvendo o uso do laboratório e as técnicas de caracterização.

Agradeço ao Prof. Dr. Leandro Félix Bufaiçal pelas medidas de magnetização e ao Robert Prudêncio pelas medidas de difração de raios-x.

Agradeço aos meus amigos e colegas de apartamento Felipe Rosa e Gabriel Rosa.

Aos meus tios Maria Isabel e Elton Bonifácio por sempre me incentivarem no meio acadêmico.

Por fim e não menos importante, agradeço profundamente aos amigos que fiz durante a graduação, em especial: João Victor Vilela Cassiano, Tawan Toledo, Bryan Douglas Nunes, Eduardo Guimarães, Lais Calandrine, Ana Luísa Avila e Ricardo Catta Petra.

"Absorva o que for útil, ignore o que for inútil. Acrescente o que é exclusivamente seu. O homem, criador individual, é sempre mais importante que qualquer estilo ou sistema estabelecido."(Bruce Lee)

Resumo

Nesta monografia investigou-se as propriedades magnéticas e estruturais do composto $\text{BaLa}_2\text{ZnO}_5$ dopados com elementos de Gd, Er e Yb. Para a obtenção das amostras, foi utilizado a síntese de reação de estado sólido. Através dos dados de difração de pó de raios-x, foram obtidos os padrões de difração para cada amostra e identificado a formação das fases cristalinas. Os resultados para a caracterização magnética indicam que houve uma possível contaminação na amostra sem a presença de dopantes, os dados relacionados as dopagens sugerem um comportamento paramagnético com uma leve tendência a interação antiferromagnética, no qual a temperatura de Curie-Weiss encontrada para cada amostra foi de $T_{cw} = -1,052 \pm 0,004$ K, $T_{cw} = -4,01 \pm 0,02$ K e $T_{cw} = -2,94 \pm 0,04$ K. Além disso, as curvas de magnetização em função do campo aplicado sugerem uma competição entre as interações ferromagnética e antiferromagnética.

Palavras-chave: Difração de Raios-X. Caracterização Magnética. Caracterização Estrutural..

Abstract

In this monograph the magnetic properties and structural structures of the compound $\text{BaLa}_2\text{ZnO}_5$ doped with Gd, Er and Yb elements were investigated. To obtain the samples, the synthesis of solid state reaction was used. Through the powder diffraction data of x-rays, diffraction patterns were obtained for each sample and identified the formation of crystalline phases. The results for the magnetic characterization indicate that there was a possible contamination in the sample without the presence of dopants, the data related to dopings suggest a paramagnetic behavior with a slight tendency for antiferromagnetic interaction, in which the Curie-Weiss temperature found for each sample was $T_{cw} = -1.052 \pm 0.004$ K, $T_{cw} = -4.01 \pm 0.02$ K and $T_{cw} = -2.94 \pm 0.04$ K. In addition, the magnetization curves as a function of the applied field suggest a competition between ferromagnetic interactions and antiferromagnetic.

Keywords: X-rays Diffraction. Magnetic Characterization. Structural Characterization..

Lista de ilustrações

Figura 1.1 – Rede de Shastry-Surtherland	20
Figura 1.2 – Célula unitária do cristal $\text{BaLa}_2\text{ZnO}_5$	22
Figura 1.3 – Célula unitária do cristal $\text{BaHo}_2\text{ZnO}_5$	22
Figura 1.4 – Suscetibilidade magnética mensurada para uma série de compostos $\text{BaLn}_2\text{PdO}_5$	23
Figura 1.5 – Suscetibilidade magnética mensurada para o composto $\text{BaGd}_2\text{ZnO}_5$. . .	24
Figura 2.1 – Experimento de Young para ondas eletromagnéticas.	26
Figura 2.2 – Espectro de emissão de raios-x e Transições características do decai- mento de elétrons.	27
Figura 2.3 – Representação de um plano cristalográfico hkl interceptando um con- junto de pontos da rede direta. Fonte (WARREN, 1990).	29
Figura 2.4 – Conversão dos planos cristalográficos em pontos de rede recíproca bi- dimensional. Figura extraída da fonte (PECHARSKY; ZAVALIJ, 2008).	30
Figura 2.5 – Espalhamento de um feixe de raios-x em uma amostra policristalina. .	31
Figura 2.6 – Configuração de dipolo elétrico.	32
Figura 2.7 – Lei de Lenz para um elétron girando em torno de um átomo no ponto de vista clássico, o elétron produz um momento de dipolo orbital. Figura de (MACHADO, 2007).	36
Figura 2.8 – A figura representa dois tipos de arranjos de spins, indicando possíveis ordenamentos magnéticos, em (a) ferromagnéticos e (b) antiferromag- néticos.	41
Figura 2.9 – Processo de magnetização dos domínios magnéticos.	42
Figura 2.10 – Curva de magnetização em função do campo aplicado, indicando onde ocorre a rotação de domínio.	42
Figura 2.11 – Solução gráfica das equações 59 e 60 para $B = 0$. Haverá soluções nos pontos onde a função de Brillouin intercepta a a reta da magnetização. Figura retirada de (BLUNDELL, 2003).	45

Figura 2.12–Sistema de duas sub-redes ordenadas ferromagneticamente e opostas entre si, de forma que juntando as duas temos uma rede antiferromagnética.	46
Figura 2.13–Susceptibilidade magnética e sua inversa para materiais ferro e antiferromagnéticos	47
Figura 2.14–Ciclo de histerese para um material com ordenamento magnético forte.	49
Figura 2.15–Representação das curvas ZFC-FC, onde os momentos magnéticos estão indicados para cada parte do processo. Fonte (MANDEL et al., 2013).	49
Figura 3.1 – Almajariz e pilão utilizados para o processo de mistura dos reagentes, ambos são feitos de ágata. A ágata é interessante por não conter poros, ser de fácil limpeza e não reagir com a amostra.	52
Figura 3.2 – Rampa de aquecimento contendo os passos utilizados no processo. . . .	53
Figura 3.3 – Difratorômetro modelo PANalytical X Pert Pro MRD, utilizado para obter os dados de difração de raios-x. Figura retirada de um folheto disponibilizado gratuitamente no site da empresa Malvern Panalytical.	54
Figura 3.4 – A figura mostra a geometria do processo de difração em um difratorômetro. A imagem foi adaptada da referência (SURYANARAYANA; NORTON, 2013).	55
Figura 3.5 – Magnetômetro VSM equipado com um solenoide supercondutor e um motor linear. Imagem adaptada de (CULLITY; GRAHAM, 2011).	56
Figura 4.1 – Difratogramas para a série de compostos $BaLa_2ZnO_5$	58
Figura 4.2 – Difratograma do composto dopado com Yb comparado com os difratogramas dos reagentes utilizados na síntese.	59
Figura 4.3 – Curvas de Magnetização em função da temperatura para a amostra $BaLa_2ZnO_5$	60
Figura 4.4 – Curvas de magnetização em função da temperatura para a série de compostos fabricados.	61
Figura 4.5 – Curvas de magnetização em função do campo aplicado para a amostra em dopagem.	63
Figura 4.6 – Curvas de magnetização em função do campo aplicado para o porta amostra e as amostras sintetizadas mensuradas na temperatura de 3K.	64
Figura 4.7 – Curvas de magnetização expressa em magneton de Bohr por átomo de terras raras.	65
Figura 4.8 – Curvas de magnetização em função do campo aplicado mensuradas na temperatura de 300K.	65
Figura 5.1 – Difratogramas obtidos para o composto $BaGd_2ZnO_5 : Er/Yb$	68

Lista de tabelas

Tabela 3.1 – Reagentes utilizados para a síntese de estado sólido, na tabela é especificado a marca e a pureza de cada reagente.	53
Tabela 4.1 – Compostos $\text{BaLa}_2\text{ZnO}_5$ sintetizados por reação de estado sólido. Para as amostras contendo os dopantes Gd, Er e Yb foi utilizado a mesma concentração, enquanto a amostra dopada com dois íons foi mantido a concentração de 5 % e 10 % para Er e Yb respectivamente.	57
Tabela 4.2 – A tabela apresenta os valores teóricos e experimentais para o Número efetivo de Bohr (p), referentes as amostras dopadas com Gd, Er e Yb. Além destes, os dados contam com o valor da Temperatura de Curie-Weiss (T_{cw}).	62
Tabela 5.1 – Composto $\text{BaGd}_2\text{ZnO}_5$ sintetizado por reação de estado sólido (D02) e por reação de hidróxidos (D03). Ambas as amostras foram feitas utilizando os mesmo dopantes (Er e Yb) com a mesma concentração.	68

Sumário

1	INTRODUÇÃO	19
1.0.1	Estrutura cristalina da série de composto $\text{BaLn}_2\text{ZnO}_5$	21
1.0.2	Propriedades magnéticas relacionadas a série de compostos BaLn_2MO_5 (Ln = La/Gd e M = Zn e Pd)	22
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	25
2.1	Difração de Raios-X	25
2.1.1	O Fenômeno de Difração	25
2.1.2	Os Raios-X	26
2.1.3	A Estrutura Cristalina	27
2.1.4	A Rede Recíproca	28
2.1.5	Os indices de Miller e os Planos de Rede	29
2.1.6	Lei de Bragg	30
2.1.7	O método de Difração em Pó de Raios-X	31
2.2	O magnetismo da Matéria	32
2.2.1	O momento de Dipolo Magnético	32
2.2.2	Densidade de Magnetização e Suscetibilidade	33
2.2.3	Diamagnetismo	35
2.2.4	Paramagnetismo	37
2.2.5	Ferromagnetismo e Antiferromagnetismo	40
2.2.6	Teoria do Campo Médio	43
2.2.7	Análise Experimental do Comportamento Magnético	48
3	MÉTODOS EXPERIMENTAIS	51
3.1	Reação de Estado Sólido	51
3.1.1	O processo de Síntese	51
3.2	Experimento de Difração de Pó de Raios-X	53
3.3	Experimento de Magnetização	55

4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	57
4.1	Caracterização Estrutural	58
4.2	Caracterização Magnética	59
4.2.1	Magnetização em função da Temperatura	59
4.2.2	Magnetização em função do Campo Magnético Aplicado	63
5	CONCLUSÃO	67
5.1	Perspectivas Futuras	68
5.2	Trabalhos desenvolvidos durante o período	69
	REFERÊNCIAS	71

Introdução

Materiais como a série $\text{BaLn}_2\text{ZnO}_5$ substituindo Ln (íons de Lantanídeos) por: Y, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Nd, Pr, Er, Tm e La; chamam atenção devido aos diferentes fenômenos físicos relacionados a sua composição, como comportamento de isolante magnético (OZAWA et al., 2008), (KAGEYAMA et al., 2002) e fotoluminescência (ETCHART et al., 2011), (ZHOU et al., 2015), (BIRKEL; MIKHAILOVSKY; CHEETHAM, 2009).

Uma prática comum ao estudar fotoluminescência nos compostos da série $\text{BaLn}_2\text{ZnO}_5$ é realizar a dopagem de elementos de terras raras nos sítios dos átomos de Ln, esta prática é justificável por aumentar significativamente a intensidade de luminescência de *Upconversion* devido aos elementos dopantes (ZHOU et al., 2015). Um fósforo inorgânico de *Upconversion* (como o $\text{BaLn}_2\text{ZnO}_5:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ (ZHOU et al., 2015)) consiste em um hospedeiro cristalino e um dopante (usualmente um íon da série dos lantanídeos) adicionado em baixa concentração.

O dopante fornece centros luminescentes enquanto o material hospedeiro fornece uma matriz para colocar esses centros em posições ideais (LI; ZHANG; ZHAO, 2015). O uso dos íons de lantanídeos como dopantes se deve a sua configuração eletrônica $4f^n 5s^2 5p^6$ com $n = (0, \dots, 14)$, a casca $4f^n$ parcialmente preenchida é a responsável pelas propriedades magnéticas e ópticas (OZAWA et al., 2008; AUZEL, 2004). Como as camadas externas, $5s$ e $5p$, protegem a casca interna $4f$, as transições eletrônicas são independentes dos materiais usados como matriz hospedeiras, fazendo com que estes íons possam ser dopados em diferentes materiais hospedeiros, variando de fluoretos a óxidos.

Apesar das transições eletrônicas serem independentes da matriz hospedeira, diferentes íons de terras-raras podem influenciar no comportamento magnético devido às fortes correlações eletrônicas no material. Diversas pesquisas apontam para o íon de Ln^{3+} como o responsável pelo comportamento magnético na série $\text{BaLn}_2\text{ZnO}_5$, assim uma série de compostos foram estudados a partir do $\text{BaLn}_2\text{ZnO}_5$ substituindo Ln por elementos de terras raras. Neste cenário, o foco desta monografia é estudar as propriedades magnéticas do composto $\text{BaLa}_2\text{ZnO}_5$ com a presença de Co-dopantes nos sítios do La.

A série $\text{BaLn}_2\text{ZnO}_5$ onde $\text{Ln} = \text{Gd}$ foi reportado como um isolante magnético $4f$

compreendendo uma rede de Shastry-Sutherland (S-S) (KAGEYAMA et al., 2002; GOYA et al., 1996), figura 1.1.

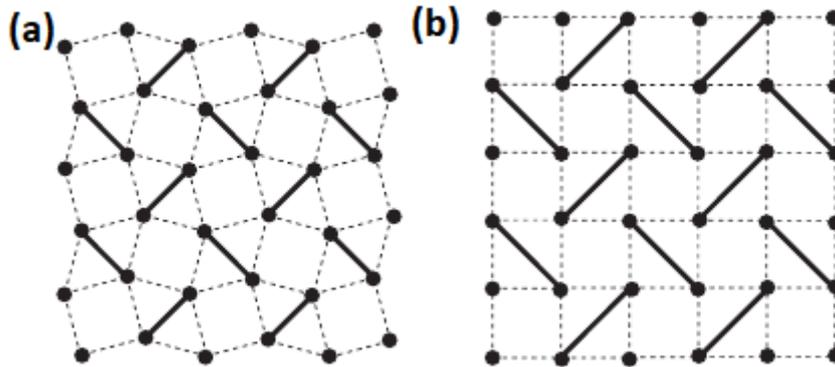


Figura 1.1 – A figura apresenta duas estruturas topologicamente idênticas, onde a figura (a) se refere ao composto $\text{BaNd}_2\text{ZnO}_5$, enquanto a (b) uma ilustração da rede Shastry-Sutherland. A figura foi extraída da referência (KAGEYAMA et al., 2002).

Uma rede de dímero ortogonal bidimensional, frequentemente chamada de rede (S-S), é um exemplo de rede com frustrações magnéticas, em física nos referimos à uma frustração como a competição de duas forças que não podem ser satisfeitas simultaneamente. Estas frustrações ocorrem em sistemas de spins que possuem redes cujas interações entre vizinho mais próximo favorecem spin anti-alinhados (ou antiparalelos), como é o caso do antiferromagnetismo (BALENTS, 2010), tais frustrações se manifestam como ligações diagonais adicionais.

Uma característica de sistemas magneticamente frustrados é que eles não podem minimizar a energia de todas as suas interações simultaneamente e isso pode levar a uma grande degenerescência dos estados fundamentais, mesmo em temperaturas extremamente baixas (BALENTS, 2010). Há evidências que o estado antiferromagnético está relacionado com frustrações geométricas no composto $\text{BaGd}_2\text{ZnO}_5$ (GOYA et al., 1996). Porém, o comportamento antiferromagnético também foi observado em $\text{BaLn}_2\text{ZnO}_5$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}$) (ISHII et al., 2020), sem que se tenha observado nenhuma frustração geométrica. Ou seja, ainda não se chegou em uma conclusão sobre a origem do magnetismo observado nesse sistema.

Além das propriedades magnéticas e fotoluminescentes mencionadas acima, estruturas do tipo BaY_2CuO_5 são ótimos condutores, exibindo fenômenos como supercondutividade (BRANÍCIO, 2001) e condutividade de íon óxido (NAKAMURA et al., 2018). Alex Muller e Gerog Bednorz em 1986 (BEDNORZ; MÜLLER, 1988) descobriram a supercondutividade no material BaY_xCuO_y , a descoberta foi surpreendente pois até então acreditava-se que o fenômeno descoberto por Kamerlingh-Onnes em 1911 (ONNES, 1911) no Hg era encontrado apenas em metais.

Atualmente, o termo supercondutores é usado para denotar materiais que possuem uma blindagem de campos magnéticos (diamagnéticos perfeitos) e abaixo de uma temperatura crítica (T_c) conduzem corrente elétrica sem nenhuma resistência. Além disso, é conhecido na literatura que ao substituir o elemento Y por outra terra rara isoeletrônica com grande momento magnético localizado a supercondutividade permanece essencialmente inalterada, isso indica que o fenômeno nesta classe de materiais está relacionado a montagem das camadas $\text{CuO}_2\text{-Ba-CuO}_2$ (WU et al., 1987).

A maior contribuição para a supercondutividade vem da banda d do Cu e do estado hibridizado $sp-d$ devido aos íons de Cu e O, a substituição do Cu por outro metal produz mudanças substanciais na supercondutividade do material (XIAO et al., 1987). Quando o Cu^{2+} , com configuração eletrônica d^9 , é substituído pelo Zn^{2+} , com configuração d^{10} , o material deixa de ser supercondutor, devido ao preenchimento das bandas de energia (WONG-NG; TOBY; GREENWOOD, 1998), por outro lado o composto $\text{BaLn}_2\text{ZnO}_5$ foi reportado como uma nova família de condutores de íon óxido (NAKAMURA et al., 2018).

Condutores óxidos são sólidos que contêm íons de óxido altamente móveis, estes podem ser isolantes eletrônicos ou condutores eletrônicos / óxidos mistos. Uma aplicação interessante desse tipo de material é a célula de combustível óxido sólido que utiliza um eletrólito de íon óxido como separador entre ar e combustível (GOODENOUGH, 2000), (YAGUCHI; FUJII; YASHIMA, 2020).

Logo, esta monografia é focada em estudar as propriedades estruturais e magnéticas do material $\text{BaLa}_2\text{ZnO}_5$ com diferentes dopagens, buscando identificar como os íons dopantes influenciam o comportamento magnético da matriz hospedeira. Para tal, será utilizado um difratômetro convencional para estudar a estrutura do material e o comportamento magnético será investigado a partir das curvas de magnetização em função do campo aplicado e da temperatura.

O estado da arte atual sobre a estrutura cristalina e das propriedades magnéticas relacionados ao estudo realizado nesse trabalho estão descritos nas duas seções a seguir.

1.0.1 Estrutura cristalina da série de composto $\text{BaLn}_2\text{ZnO}_5$

A estrutura do cristal $\text{BaLn}_2\text{ZnO}_5$ com $\text{Ln} = \text{Gd/La}$ foi relatada em uma grande variedade de artigos, entre eles citamos dois J.A. Kaduk (KADUK et al., 1999) e Winnie Wong-Ng (WONG-NG; TOBY; GREENWOOD, 1998). Kaduk realizou um estudo cristalográfico utilizando difração de pó de raios-x e o método de Refinamento de Rietveld (MCCUSKER et al., 1999) na série de compostos $\text{BaLn}_2\text{ZnO}_5$ ($\text{Ln} = \text{La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Y, Er, Tm, Yb e Lu}$).

Os compostos $\text{BaLn}_2\text{ZnO}_5$ ($\text{Ln} = \text{La e Nd}$) cristalizam no grupo espacial $P4/mbm$ tendo a célula unitária como tetragonal, a estrutura pode ser vista como camadas alternadas de Zn-Ba-O e (La/Nd)-O onde a camada Zn-Ba-O é formada por grupos planos quadrados de ZnO_4 ligados ao Ba, figura 1.2.

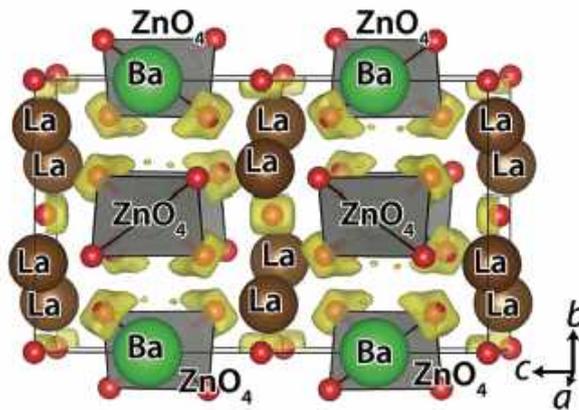


Figura 1.2 – Célula unitária do cristal $BaLa_2ZnO_5$, as isosuperfícies em amarelo representa o mapeamento dos possíveis estados do sistema, conhecido como energia de landscape (NAKAMURA et al., 2018).

Já a série $BaLn_2ZnO_5$ ($Ln = Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Y, Er, Tm, Yb$ e Lu) se cristaliza no grupo $Pbnm$, cuja célula unitária é Ortorrômbica. Tal célula, diferente da tetragonal, o átomo de Zn é ordenado por cinco oxigênios formando uma pirâmide quadrada, figura 1.3. A diferença na forma como as células se cristalizam está relacionado ao raio iônico dos elementos, uma vez que o La e Nd possuem um raio maior em relação ao restante. Os refinamentos mostraram que para átomos com raio menor ($Ln = Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Y, Er, Tm, Yb$ e Lu) o composto é isoestrutural, assim como para átomos com $Ln = (La, Nd)$.

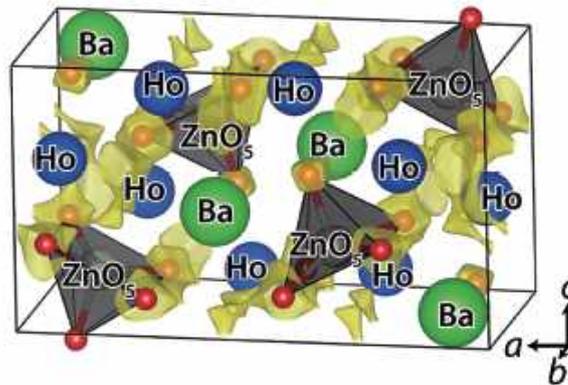


Figura 1.3 – Célula unitária do composto $BaHo_2ZnO_5$, equivalente ao $BaGd_2ZnO_5$, as isosuperfícies representam a energia de landscape e as esferas vermelhas os átomos de oxigênio (NAKAMURA et al., 2018).

1.0.2 Propriedades magnéticas relacionadas a série de compostos $BaLn_2MO_5$ ($Ln = La/Gd$ e $M = Zn$ e Pd)

Com o intuito de estudar uma série de compostos de rede de spin S-S isoestruturais e investigar o papel dos íons Ln^{3+} na ordenação magnética e na frustração de spin na estrutura do modelo S-S (SHASTRY; SUTHERLAND, 1981), T. C. Ozawa (OZAWA

et al., 2008) sintetizou o composto $\text{BaLn}_2\text{PdO}_5$ cuja a estrutura cristalina é igual ao $\text{BaLn}_2\text{ZnO}_5$. Ambas as estruturas possuem circunstâncias magnéticas semelhantes, já que Zn^{2+} e Pd^{2+} não possuem momento de spin devido a todos os elétrons da camada $4d$ estarem emparelhados em seu estado de spin baixo, assim o comportamento magnético desse composto está relacionado ao íon Ln^{3+} .

Ozawa explorou o comportamento magnético desse material sintetizando o mesmo para uma série de diferentes íons Ln^{3+} , como observado na figura 1.4. Para o La (diamagnético) e o Eu (que possui momento magnético $J = 0$) a curva da susceptibilidade pela temperatura é independente da temperatura, logo este material não tem resposta magnética e consequentemente Pd^{2+} não tem momento magnético em $\text{BaLn}_2\text{PdO}_5$. As curvas para $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$ e Ho exibem forte resposta magnética com temperatura de transição (ou temperatura de Néel) em 2,4, 2,6, 3,0, 5,6 e 5,4 K, respectivamente.

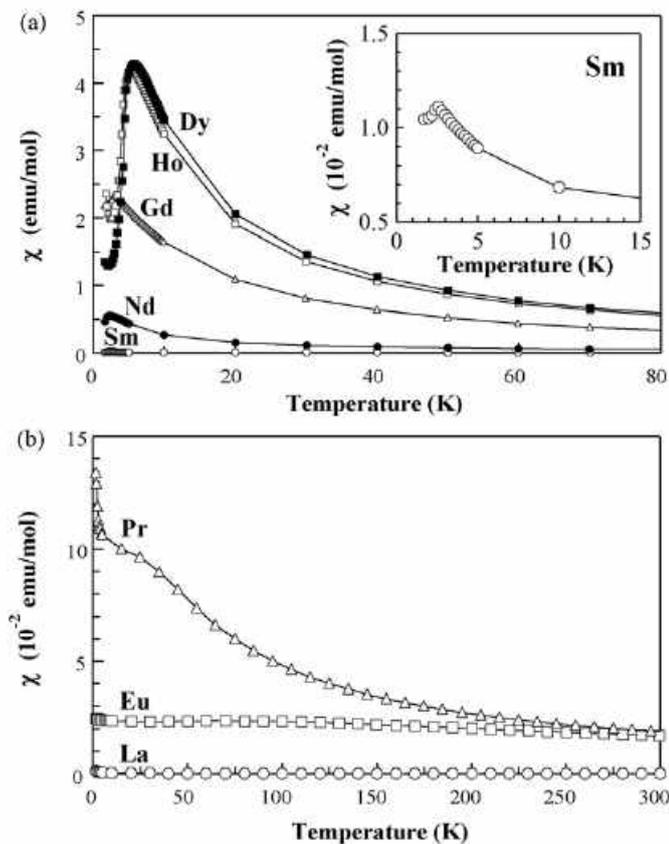


Figura 1.4 – Dependência da susceptibilidade magnética com a temperatura, medido para $\text{BaLn}_2\text{PdO}_5$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}$ e Ho) (OZAWA et al., 2008).

Para $\text{Ln} = \text{Dy}$ e Ho a susceptibilidade diminui notavelmente abaixo do máximo, este tipo de comportamento se assemelha ao de antiferromagnéticos de uma rede de Ising quadrada bidimensional (OZAWA et al., 2008). Já o comportamento de $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$ e Gd se assemelham à antiferromagnetos convencionais, a curva de $\text{Ln} = \text{Pr}$ indica forte resposta magnética e sua susceptibilidade particular parece ser devido à existência de forte frustração no sistema (OZAWA et al., 2008).

Com o intuito de estudar as interações Ln - M em BaLn_2MO_5 (M = Cu ou Zn, Ln = Y ou Gd), G. F. Goya (GOYA et al., 1996) sintetizou o composto $\text{BaGd}_2\text{ZnO}_5$ e BaY_2CuO_5 . A curva da suscetibilidade magnética em função da temperatura para o composto $\text{BaGd}_2\text{ZnO}_5$, figura 1.5, foi ajustada para a Lei de Curie-Weiss ($\chi(T) = C/(T - T_{cw})$), no intervalo de 100 - 300 K. O valor negativo de T_{cw} , $-15,9 \pm 0,3$ K, indica interações antiferromagnéticas entre os íons de Gd. A temperatura de Néel em $2,3 \pm 0,1$ K indica a ordenação de longo alcance dos íons de Gd (GOYA et al., 1996).

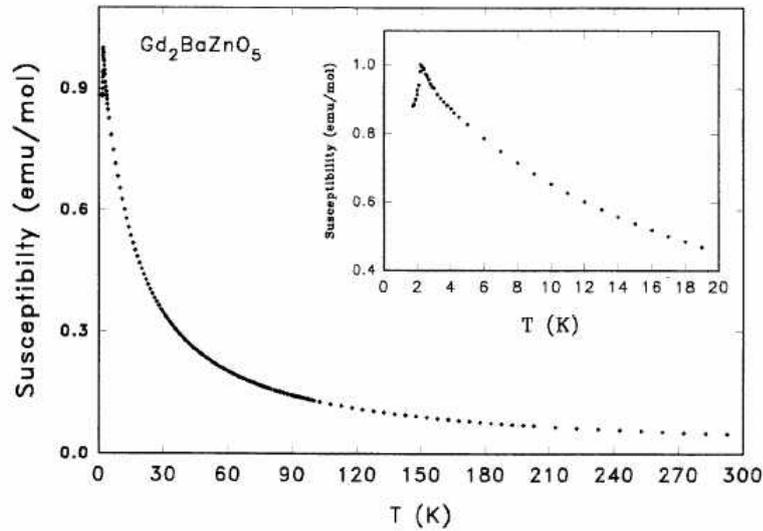


Figura 1.5 – Curva da suscetibilidade magnética pela temperatura reportada por (GOYA et al., 1996), a curva foi mensurada com $H = 50$ mT. A temperatura de bloqueio foi encontrada em $T_N = 2,3$ (1) K.

A curva do composto $\text{BaGd}_2\text{ZnO}_5$ reportada por G. F. Goya (GOYA et al., 1996) é similar aos dados obtidos por T. C. Ozawa (OZAWA et al., 2008) para o composto $\text{BaGd}_2\text{PdO}_5$, reforçando que o comportamento magnético nessa amostra está associado aos íons de Ln^{3+} e que os íons de Zn^{2+} não possuem interações magnéticas.

Fundamentação Teórica

2.1 Difração de Raios-X

2.1.1 O Fenômeno de Difração

Os estudos relacionados ao fenômeno de Difração surgiu ao tentar entender o comportamento ondulatório da luz, de forma simples o fenômeno ocorre quando uma onda encontra um obstáculo cujo o comprimento de onda (λ) é de dimensões comparáveis ao do obstáculo, a onda que atravessa a abertura se alarga (ou seja, é difratada). Este alargamento é explicado pelo princípio de Huygens que diz o seguinte: Todos os pontos de uma frente de onda se comportam como fontes pontuais de ondas secundárias, depois de um intervalo de tempo t , a nova posição da frente de onda é dada por uma superfície tangente a essas ondas secundárias. Uma forma de compreender o fenômeno de Difração é através do Experimento de Young, originalmente proposto para provar que a luz é uma onda, o experimento demonstrou que a luz sofre interferência assim como outros tipos de onda.

A figura 2.1 (a) mostra uma fonte de luz monocromática distante iluminando uma fenda S_0 , a luz sofre difração ao colidir com a fenda e se espalha iluminando as fendas S_1 e S_2 , novamente a luz difrata sobre ambas as fendas resultando em duas ondas interferindo uma com a outra. Para podermos observar a interferência entre as ondas é preciso posicionar uma tela de observação, nesta tela podemos observar a formação de listras claras e escuras, as claras são referentes aos pontos em que as ondas se reforçam chamadas de franjas claras ou interferência construtiva e as escuras se devem aos pontos em que as ondas se cancelam chamadas de franjas escuras ou interferência destrutiva, o conjunto de franjas claras e escuras é chamado de figura de interferência.

A figura 2.1 (b) representa o processo de interferência de onda difratada por uma fenda, a posição das franjas é dada a partir de uma análise do fenômeno levando em conta a diferença de fase das ondas difratadas. É possível obter a intensidade das franjas em função do ângulo θ , sabemos que a intensidade de uma onda eletromagnética é dada

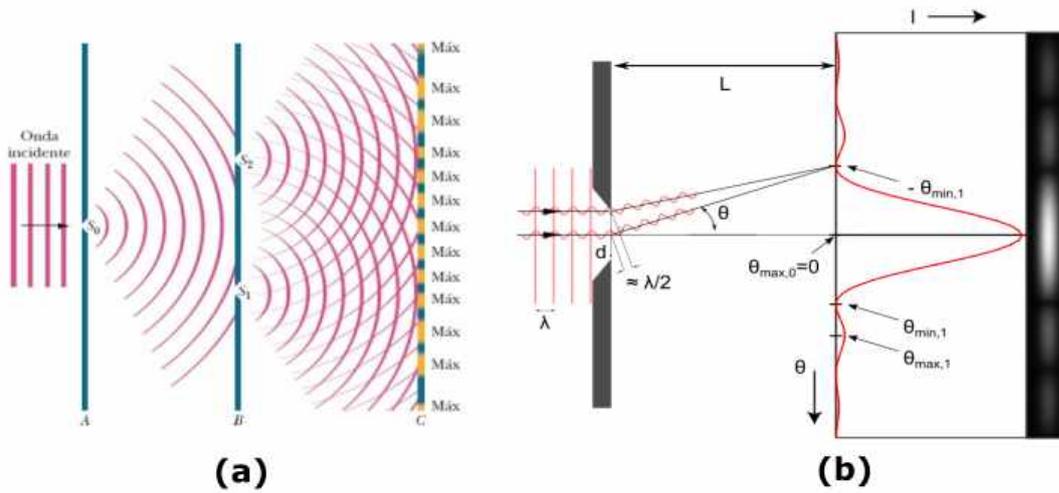


Figura 2.1 – (a) Esboço do experimento de Young para ondas luminosas, figura extraída da fonte (RESNICK; HALLIDAY; WALKER, 2016). (b) Difração por uma fenda, <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Single_Slit_Diffraction_First_Minimum.svg>

pela média temporal do vetor de Poynting \vec{S} e considerando uma aproximação de onda plana o campo elétrico é dado por $\vec{E} = \vec{B} \cdot c$. Assim, a intensidade luminosa em função do ângulo θ é dada pela equação 1, os máximos ocorrem quando α é igual a um múltiplo inteiro de π , equação 2, resultando na condição de interferência construtiva .

$$I(\theta) = I_0 \cdot \left(\frac{\sin(\alpha)}{\alpha} \right)^2, \quad \alpha = \frac{\pi \cdot d}{\lambda} \sin(\theta) \quad (1)$$

$$m\lambda = d \cdot \sin(\theta) \quad (2)$$

2.1.2 Os Raios-X

Os Raios-X são produzidos quando um bloco ou uma placa de um metal, como o cobre ou tungstênio, é bombardeado com elétrons. Os elétrons incidentes possuem uma certa energia cinética inicial, ao interagir com os átomos do alvo parte dessa energia é perdida como um fóton de raio-x, os mesmo elétrons continuam colidindo até que toda a energia inicial é perdida e a cada colisão um fóton de raio-x é emitido. Este processo é conhecido como *Bremsstrahlung*, tal se refere à radiação produzida quando cargas elétricas sofrem desaceleração (HAUG; NAKEL, 2004).

Em um gráfico de intensidade do fóton de raio-x por comprimento de onda, o espectro observado é chamado de espectro contínuo se está associado a um comprimento de onda mínimo (λ_{min}) correspondente a colisão cuja energia cinética é perdida, abaixo deste comprimento de onda não há espectro. A figura 2.2 (a) mostra o espectro de raios-x, no gráfico é possível observar o Espectro Contínuo e três picos chamados de Espectro Característico.

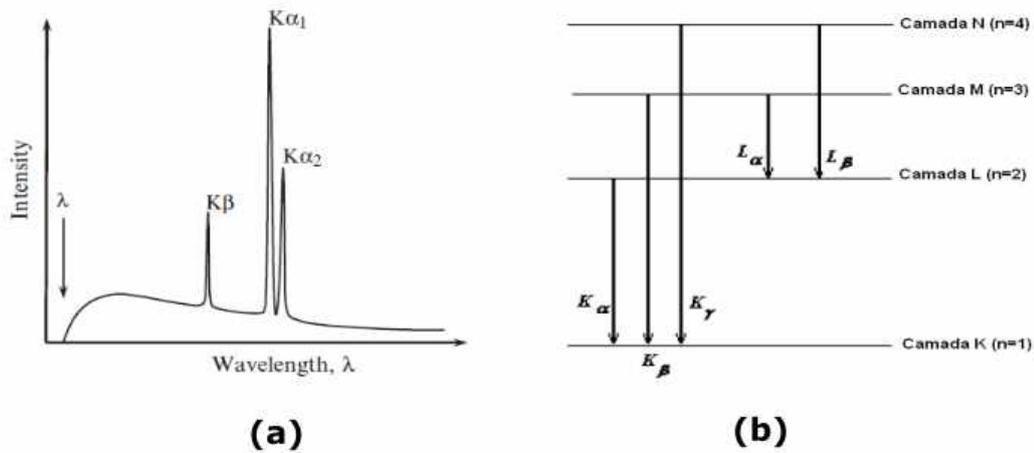


Figura 2.2 – (a) Intensidade de um espectro de emissão de raios-x em função do comprimento de onda, a curva é conhecida como Espectro contínuo e os picos como Espectros Característicos. Figura extraída da fonte (PECHARSKY; ZAVALIJ, 2008). (b) Diagrama representativo do decaimento dos elétrons, resultando nas transições características K_α e K_β . Imagem retirada de <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Camadas_electroes.png>

O espectro característico da figura 2.2 (a) se deve ao decaimento dos elétrons em níveis superiores para níveis inferiores de energia, o decaimento ocorre quando um elétron incidente colide com o átomo alvo e arranca os elétrons dos seus níveis de energia, assim os elétrons nos níveis superiores decaem para preencher esse vazio.

Ao decair os elétrons liberam um fóton de raio-x que possui energia igual a diferença de energia entre os níveis de origem e destino, a radiação liberada quando o decaimento ocorre da camada M ($n = 3$) para a camada K ($n = 1$) resulta no pico chamado de K_β e o decaimento da camada L ($n = 2$) para a camada K resulta no pico K_α , figura 2.2 (b). Os espectros de raios-X são únicos para cada elemento, portanto a figura 2.2 é diferente para cada elemento no alvo utilizado.

2.1.3 A Estrutura Cristalina

Um sólido pode ser descrito como um arranjo de pontos ordenados (átomos, íons ou moléculas) que se repetem ordenadamente, um conceito fundamental para descrever um sólido é a Rede de Bravais. Uma rede de Bravais é um arranjo infinito de pontos, não importando o que esses pontos sejam, cujo arranjo e orientação parecem o mesmo quando visto de qualquer ponto. Os pontos em uma rede de Bravais são dados pela equação 3, no qual os vetores \vec{a}_1 , \vec{a}_2 e \vec{a}_3 são chamados de vetores primitivos e são os responsáveis por caracterizar a periodicidade da rede.

$$\vec{R} = n_1 \cdot \vec{a}_1 + n_2 \cdot \vec{a}_2 + n_3 \cdot \vec{a}_3 \quad (3)$$

onde $n_i = 1, 2, 3, \dots, N$.

A rede de Bravais pode ser classificada em 14 tipos diferentes, o sistema mais simples é o cúbico que possui as redes: cúbica simples, cúbica de face centrada e cúbica de corpo centrado. O menor volume de espaço em uma rede de Bravais que quando transladado apenas preenche o mesmo espaço é chamado de célula unitária, dessa forma a célula unitária convencional de uma rede cúbica simples é obviamente um cubo. Para descrever um cristal real precisamos fornecer sua rede de Bravais subjacente e a descrição de quais átomos, moléculas ou íons pertencem a sua célula unitária. Ao diferenciar o padrão abstrato de pontos de uma rede de Bravais e um cristal real utilizamos o termo técnico estrutura cristalina.

2.1.4 A Rede Recíproca

Uma onda plana, $e^{i\vec{H}\cdot\vec{r}}$, interagindo com a rede de Bravais naturalmente não terá a sua periodicidade, no entanto algumas escolhas de vetor de onda \vec{H} produzem ondas planas com a periodicidade desejada, o conjunto de todas estas ondas planas é conhecido como rede recíproca. Analiticamente, \vec{H} pertence à rede recíproca de uma rede de Bravais particular de pontos \vec{R} , desde a relação 4 se mantenha para todo \vec{r} e \vec{R} .

$$e^{i\vec{H}\cdot(\vec{r}+\vec{R})} = e^{i\vec{H}\cdot\vec{r}} \quad (4)$$

onde $e^{i\vec{H}\cdot\vec{R}} = 1$.

A rede recíproca pode ser gerada pelos vetores primitivos, \vec{a}_1 , \vec{a}_2 e \vec{a}_3 , de uma rede de Bravais:

$$\vec{b}_1 = \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad (5)$$

$$\vec{b}_2 = \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad (6)$$

$$\vec{b}_3 = \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad (7)$$

Os vetores \vec{b}_1 , \vec{b}_2 e \vec{b}_3 devem satisfazer a relação:

$$\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = \delta_{ij} \quad (8)$$

onde δ_{ij} é o delta de Kronecker que tem seu valor igual a 0 para $i \neq j$ e 1 para $i = j$. Com isso, qualquer vetor de onda \vec{K} pode ser definido como uma combinação linear dos b_i :

$$\vec{H} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3 \quad (9)$$

Seja $\vec{K} \cdot \vec{R} = 2\pi(hn_1 + kn_2 + ln_3)$, para $e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}}$ ser um valor unitário na relação 4, os coeficientes h, k e l devem ter valores inteiros. Com isso provamos que a rede recíproca

é uma rede de Bravais e os vetores b_i podem ser considerados vetores primitivos. Os coeficientes h, k, l são conhecidos como índices de Miller e possuem um papel importante no processo de difração em cristais.

2.1.5 Os índices de Miller e os Planos de Rede

Podemos definir uma série de planos cristalográficos paralelos e igualmente espaçados na rede de Bravais, um plano da rede é definido como qualquer plano que contenha pelo menos três pontos da rede de Bravais não colineares, uma família de planos é definida como todos os planos perpendiculares e igualmente espaçados que juntos contenham todos os pontos da rede de Bravais tridimensional. Para qualquer família de planos de rede separados por uma distância d , há vetores de rede recíprocos perpendiculares aos planos e o menor deles tem comprimento $\frac{1}{d}$ e coordenadas dadas pelos índices de Miller hkl .

Dessa forma, usamos a direção do menor vetor da rede recíproca perpendicular ao plano para identificar a localização da família de planos. Já que um plano da rede com índices de Miller hkl é perpendicular ao vetor da rede recíproca (9) ele será contido no plano contínuo $\vec{H} \cdot \vec{r} = A$, para uma escolha adequada de A . Este plano cruza os eixos determinados pelos vetores primitivos a_i da rede direta nos pontos $x_1\vec{a}_1$, $x_2\vec{a}_2$ e $x_3\vec{a}_3$, em que os x_i são determinados pela condição que $x_i\vec{a}_i$ satisfaça a equação do plano, assim:

$$x_1 = \frac{A}{h}, x_2 = \frac{A}{k}, x_3 = \frac{A}{l} \quad (10)$$

Desse modo, as interseções dos eixos do cristal de um plano de rede são inversamente proporcionais aos índices de Miller do plano, logo é comum utilizarmos a representação das coordenadas dos pontos de intercepção como o inverso dos índices de Miller como mostra a figura 2.3.

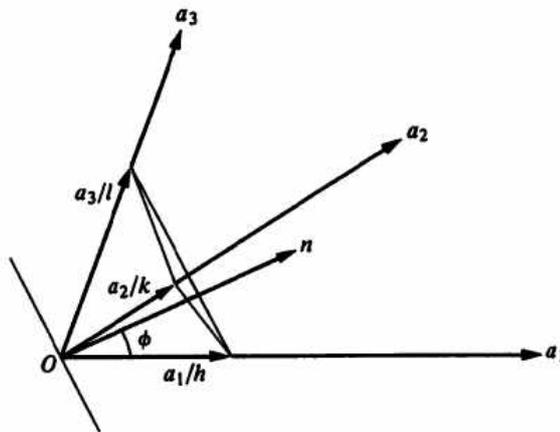


Figura 2.3 – Representação de um plano cristalográfico hkl interceptando um conjunto de pontos da rede direta. Fonte (WARREN, 1990).

Pela figura 2.3 observamos que os vetores $(\vec{a}_1/h - \vec{a}_2/k)$ e $(\vec{a}_2/k - \vec{a}_3/l)$ pertencem ao plano hkl e seu produto pelo vetor recíproco \vec{K}_{hkl} é nulo devido a condição 8. O

espaçamento entre os planos, d_{hkl} , é uma distância perpendicular entre os planos, se \vec{n} é um vetor unitário perpendicular aos planos podemos escrever o espaçamento entre os planos como:

$$d_{hkl} = \frac{|\vec{a}_1|}{h} \cos(\phi) = \frac{\vec{a}_1}{h} \cdot \vec{n} \quad (11)$$

Como o vetor $H_{hkl}^{\vec{}}$ é perpendicular ao plano hkl, escrevemos o vetor normal como $H_{hkl}^{\vec{}}/|H_{hkl}^{\vec{}}|$, logo:

$$d_{hkl} = \frac{\vec{a}_1}{h} \cdot \frac{(hb_1^{\vec{}} + kb_2^{\vec{}} + lb_3^{\vec{}})}{|H_{hkl}^{\vec{}}|} = \frac{1}{|H_{hkl}^{\vec{}}|} \quad (12)$$

Portanto, provamos a afirmação feita no texto que o todo plano hkl tem um vetor perpendicular $H_{hkl}^{\vec{}}$ e seu módulo tem comprimento inverso a distância entre os planos. A relação entre a rede recíproca e a rede direta pode ser observada na figura abaixo:

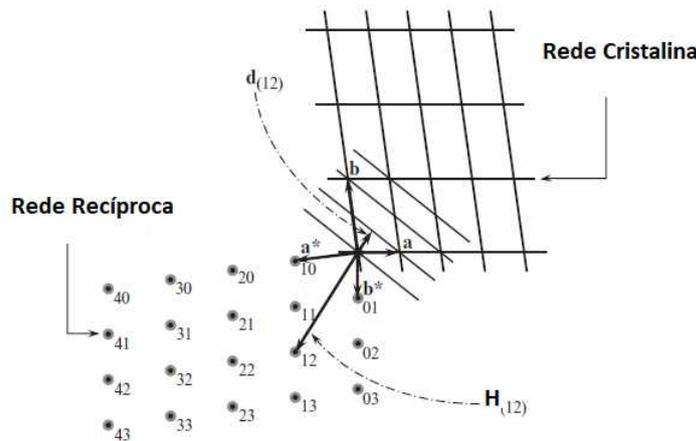


Figura 2.4 – Conversão dos planos cristalográficos em pontos de rede recíproca bidimensional. Figura extraída da fonte (PECHARSKY; ZAVALIJ, 2008).

2.1.6 Lei de Bragg

A teoria da difração em cristais é baseada no espalhamento elástico dos fótons de raios-X durante os eventos de interações com a estrutura cristalina, W.H. e W.L. Bragg foram os responsáveis por descobrir que o espalhamento dos fótons em amostras cristalinas forneciam padrões notavelmente característicos de radiação X refletida (W et al., 1976).

Bragg explicou o fenômeno considerando que os cristais eram formados por uma família de planos de rede igualmente espaçados onde há duas condições para formar um pico de intensidade de radiação espalhada, a primeira é que os ângulos de incidência e reflexão devem ser o mesmo para qualquer plano, a segunda condição diz que os raios refletidos

por sucessivos planos devem interferir construtivamente. Assim, a lei de Bragg é expressa como:

$$2d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda \quad (13)$$

2.1.7 O método de Difração em Pó de Raios-X

Em uma amostra policristalina ou um pó, cujo os grãos ainda são enormes na escala atômica e portanto capazes de difratar raios-X, haverá espalhamento dos feixes difratados em um formato de cone de difração, figura 2.5 (a). Como os eixos do cristal dos grãos individuais são orientados aleatoriamente, o padrão de difração produzido por este pó é o mesmo que se produziria com a combinação dos padrões de difração para todas as orientações possíveis de um único cristal.

Uma forma de visualizar o cone de difração é através de uma construção geométrica conhecida como Esfera de Ewald. Quando os feixes difratados são projetados em um detector surge círculos de intensidade variadas chamados de anéis de Debye figura 2.5 (b), a contagem da intensidade dos feixes refratados em função do ângulo de difração de Bragg dá origem ao padrão de difração em forma de picos de intensidade.

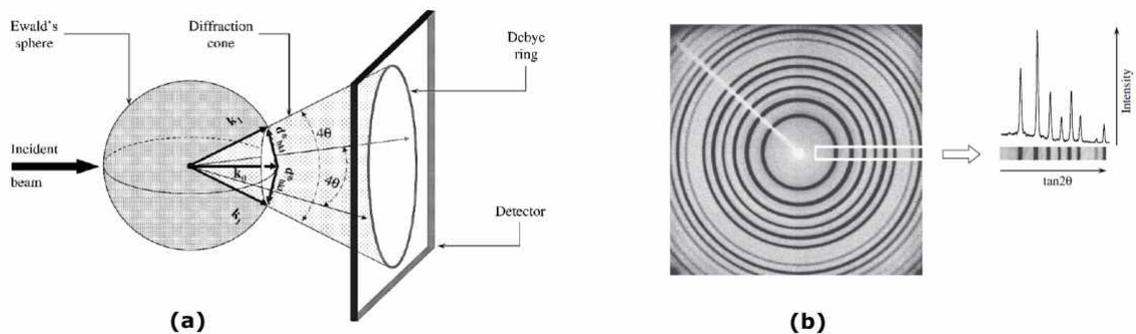


Figura 2.5 – (a) Espalhamento de um feixe de raios-x em uma esfera de reflexão tridimensional, os feixes difratados são captados por um detector formando os anéis de Debye. (b) Contagem das intensidades dos anéis de Debye, resultando em um perfil de difração em que os picos são proporcionais à intensidade dos anéis. Fonte (PECHARSKY; ZAVALIJ, 2008).

2.2 O magnetismo da Matéria

Todo material apresenta algum tipo de comportamento sob influência de um campo magnético, a intensidade desse comportamento varia de material para material. Os materiais cujo efeito magnético é mais forte são chamados de ferromagnéticos, entre eles citamos o Ferro (Fe), Níquel(Ni) e outros tipos de ligas. Embora muitas vezes menor que o Ferromagnetismo, outros materiais apresentam comportamento magnético conhecidos como Diamagnetismo e Paramagnetismo.

Os fenômenos magnéticos são originados dos elétrons presente nos átomos, tais elétrons possuem um momento magnético. Logo a resposta magnética de um átomo isolado pode ser resultado do momento de spin intrínseco do elétron ou do núcleo, ao momento angular orbital dos elétrons ou a variação do momento angular orbital causada por um campo magnético externo (KITTEL; MCEUEN, 1976). Para entender como esses efeitos se manifestam nos materiais precisamos apresentar brevemente o conceito de momento magnético.

2.2.1 O momento de Dipolo Magnético

Um sistema com duas cargas de sinais opostos a uma pequena distância uma da outra (mas não encostadas uma na outra) é conhecido como Dipolo elétrico, figura 2.6, dipolos são muito comuns e aparecem de várias formas na física, como em antena tipo dipolo, dipolo atômicos, moléculas como a água, entre outros (FEYNMAN; LEIGHTON; SANDS, 2008).

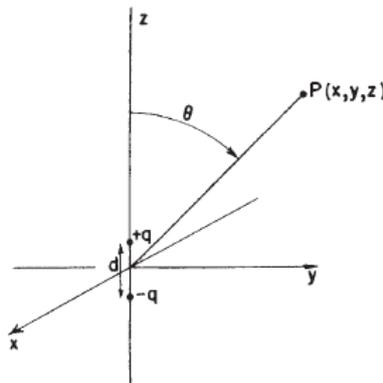


Figura 2.6 – Configuração de dipolo elétrico, onde um par de cargas elétricas com sinais opostos são posicionadas há uma distância pequena uma da outra. Imagem extraída de (FEYNMAN; LEIGHTON; SANDS, 2008)

O potencial elétrico das duas cargas é dado por:

$$V(x, y, z) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{z}{r^3} qd \quad (14)$$

A quantidade qd é definida como momento de dipolo elétrico (p) das duas cargas. Podemos escrever a equação 14 na forma vetorial, uma vez que $z/r = \cos(\theta)$, definimos

p como um vetor cuja magnitude é p e a direção está ao longo do eixo do dipolo (eixo z), apontando da carga negativa para a positiva. Assim:

$$V(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\vec{p} \cdot \vec{e}_r}{r^2} \quad (15)$$

em que \vec{e}_r é um vetor radial unitário.

Qualquer circuito pequeno fechado, por pequeno me refiro à um circuito em que o campo é medido a uma grande distância, é um Dipolo Magnético. Isto é, ele produz um campo magnético semelhante ao campo elétrico de um dipolo elétrico. Para encontrar esse campo magnético utilizamos o potencial vetor magnético, onde manipulando as equações obtemos:

$$A_x = -\frac{Iab}{4\pi\epsilon_0 c^2} \frac{y}{R^3} \quad (16)$$

Estamos interessados na quantidade Iab , que é a corrente vezes a área do circuito, este produto é chamado de momento de dipolo magnético ou simplesmente momento magnético (μ), definimos uma direção para o momento de magnético como sendo normal ao plano com o sentido dado pela regra da mão direita.

$$\mu = Iab \quad (17)$$

2.2.2 Densidade de Magnetização e Suscetibilidade

Além de sua carga elétrica, os elétrons possuem um momento de dipolo magnético bem determinado, chamado de spin (GRIFFITHS; SCHROETER, 2018). O valor desse momento magnético é chamado de Magnéton de Bohr e vale:

$$\mu_B = 9,27 \times 10^{-24} A \cdot m^2 \quad (18)$$

Uma característica importante dos momentos de spin dos elétrons é que eles procuram sempre se organizar aos pares dentro dos orbitais emparelhados com de forma antiparalela (Princípio da Exclusão), de modo que o momento magnético de um par de elétrons se anula. Em eletromagnetismo clássico vemos que a magnetização (momento magnético total por volume) de um material qualquer sobre a presença de um campo magnético externo é definida como (MACHADO, 2007):

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad (19)$$

onde χ é a susceptibilidade magnética e \vec{H} é o campo magnético externo.

No entanto, o teorema de Bohr-van Leeuwen (GROSSO; PARRAVICINI, 2000) diz que para um argumento puramente clássico a susceptibilidade magnética de qualquer sistema dinâmico é zero. Assim, faz-se necessário um tratamento utilizando a mecânica quântica,

em que a densidade de magnetização de um sistema quântico usual, em $t = 0$, é definida como:

$$M(H) = -\frac{1}{V} \frac{\partial \Delta E_0(H)}{\partial H} \quad (20)$$

Estamos interessados na susceptibilidade de um átomo ou íon na presença de um campo magnético externo, que é dada pela derivada da equação 20, para isso devemos encontrar qual o Hamiltoniano do sistema e conseqüentemente a energia. A equação de Schrodinger nos fornece o Hamiltoniano, para n elétrons, como: ¹:

$$\mathbf{H} = \sum_{i=1}^n \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^n V(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (21)$$

Aqui o primeiro termo a esquerda corresponde a energia cinética dos elétrons, o segundo termo é a energia de interação eletrônico-nuclear e por último temos a repulsão de Coulomb de elétron-elétron. Devemos modificar o Hamiltoniano levando em conta:

1. O momento de cada elétron, na energia cinética $T_0 = \sum p_i^2/2m$, é substituído por:

$$\mathbf{p}_i \longrightarrow \mathbf{p}_i + \frac{e}{c} A(\vec{r}_i) \quad (22)$$

onde \vec{A} é o potencial vetor. O potencial vetor sobre um campo uniforme assume a forma de:

$$\vec{A} = -\frac{1}{2} \vec{r} \times \vec{H} \quad (23)$$

2. Acrescentamos a energia de interação do campo magnético com o spin eletrônico ao Hamiltoniano:

$$\mathbf{H} = g_0 \mu_B H \mathbf{S} \quad (24)$$

onde $\mathbf{S}_z = \sum_i \mathbf{S}_z^i$ e g_0 é o fator g eletrônico, para o elétron é aproximadamente 2.

Substituindo o operador momento na energia cinética do Hamiltoniano e acrescentando a energia de interação do spin do elétron, obtemos:

$$\mathbf{H} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{2m} (\mathbf{p}_i + e/c A(\vec{r}_i))^2 + \sum_{i=1}^n V(r_i) + 1/2 \sum_{i=1}^n + g_0 \mu_B H \mathbf{S} \quad (25)$$

O termo da energia cinética fica:

$$(\mathbf{p}_i + e/c A(\vec{r}_i))^2 = \mathbf{p}_i^2 + \frac{e^2}{c^2} A^2(r_i) + \frac{2e}{c} \vec{p}_i \cdot A(\vec{r}_i) \quad (26)$$

Substituindo o potencial vetor, 23, e utilizando a propriedade do produto misto ($\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c}) = \vec{b} \cdot (\vec{c} \times \vec{a})$), obtemos:

$$(\mathbf{p}_i + e/c A(\vec{r}_i))^2 = \mathbf{p}_i^2 + \frac{e^2}{4c^2} (\vec{H} \times \vec{r}_i)^2 + \frac{e}{c} \vec{H} \cdot (\vec{r}_i \times \vec{p}_i) \quad (27)$$

¹ Utilizaremos a letra em negrito para indicar um operador.

O ultimo termo corresponde ao operador momento angular \mathbf{L} :

$$\mathbf{L} = \frac{1}{\hbar} \sum_{i=1}^n (\vec{r}_i \times \vec{p}_i) \quad (28)$$

Com isso, a equação para o Hamiltoniano (25), fica:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mu_B \vec{H} \cdot (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) + \frac{e^2}{8mc^2} \sum_{i=1}^n (\vec{H} \times \vec{r}_i)^2 \quad (29)$$

onde \mathbf{H}_0 é o Hamiltoniano não perturbado do sistema, o segundo termo é conhecido como operador Zeeman e o terceiro é proporcional ao quadrado da força do campo magnético. Ambos são geralmente muito pequenos em relação a \mathbf{H}_0 , de forma que podemos utilizar a teoria de perturbação comum. No entanto, ao adotar a teoria de perturbação sobre o estado fundamental de \mathbf{H}_0 precisamos distinguir se o estado é degenerado ou não degenerado.

Para o estado não degenerado o valor esperado dos operadores \mathbf{L} e \mathbf{S} são zero, consequentemente o valor esperado do operador Zeeman é zero. Assim, as correções lineares no campo magnético não ocorrem e o sistema não tem momento magnético permanente, logo as correções quadráticas no campo magnético envolvem o valor esperado de $(\vec{H} \times \vec{r}_i)^2$ no estado fundamental e o operador Zeeman de segunda ordem. Dessa forma, a energia do sistema é dada por:

$$E_0 \longrightarrow E_0 + \Delta E_0 \quad (30)$$

onde ΔE_0 é a correção de segunda ordem por teoria de perturbação, dado por:

$$\Delta E_n = \langle n | \Delta \mathbf{H} | n \rangle + \sum_{n' \neq n} \frac{|\langle n | \Delta \mathbf{H} | n' \rangle|^2}{E_n - E_{n'}} \quad (31)$$

Logo, mantendo os termos quadráticos em H^2 obtemos:²:

$$\Delta E_0 = \mu_B \vec{H} \cdot \langle n | \mathbf{L} + g_0 \mathbf{S} | n' \rangle + \frac{e^2}{8mc^2} \langle n | \sum_{i=0}^n (\vec{H} \times \vec{r}_i)^2 | n' \rangle + \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle n | \mu_B \vec{H} \cdot (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) | n' \rangle|^2}{E_{n'} - E_n} \quad (32)$$

2.2.3 Diamagnetismo

Materiais conhecidos como diamagnéticos não possuem momento magnético permanente, ou seja, os pequenos magnetos se contrabalançam somando a zero. Além disso, os momentos angulares orbital e de spin cancelam-se totalmente, dessa forma o átomo tem momento magnético total igual a zero. Nestes átomos, ao ligar um campo magnético externo pequenas correntes são formadas dentro do átomo por indução. De acordo com a

² Utilizaremos '0' no lugar de ψ_0 para simplificar a notação.

Lei de Lenz, estas correntes criam um campo magnético oposto ao campo externo e este é o diamagnetismo visto sem a mecânica quântica, figura 2.7.

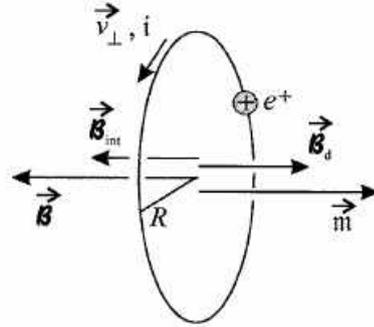


Figura 2.7 – Lei de Lenz para um elétron girando em torno de um átomo no ponto de vista clássico, o elétron produz um momento de dipolo orbital. Figura de (MACHADO, 2007).

Agora, no ponto de vista da mecânica quântica utilizaremos a equação para a suscetibilidade de um íon³ com todos os subníveis eletrônicos preenchidos. Como já mencionado esse íon tem spin zero e momento angular orbital no seu estado fundamental, tal estado é simetricamente esférico, logo:

$$\mathbf{J} |0\rangle = \mathbf{L} |0\rangle = \mathbf{S} |0\rangle = 0 \quad (33)$$

Assim, analisando a equação para a correção da energia, (32), apenas o primeiro termo contribui para a troca induzida por um campo magnético, para um estado fundamental simetricamente esférico o termo pode ser escrito como:

$$\Delta E_0 = \frac{e^2}{8mc^2} \langle 0 | \sum_{i=0}^n (\vec{H} \times \vec{r}_i)^2 | 0 \rangle = \frac{2}{3} H^2 \langle 0 | \sum_{i=0}^n r_i^2 | 0 \rangle \quad (34)$$

Como existe uma probabilidade desprezível do íon estar em qualquer estado que não seja o seu estado fundamental no equilíbrio térmico, exceto em temperaturas excessivamente altas, a suscetibilidade de um sólido composto por N desses íons é dado por:

$$\chi = \frac{N}{V} \frac{\partial^2 \Delta E_0}{\partial H^2} = -\frac{e^2}{6mc^2} \frac{N}{V} \langle 0 | \sum_i r_i^2 | 0 \rangle \quad (35)$$

A equação (35) é conhecida como suscetibilidade diamagnética de Larmor ou suscetibilidade de Langevin. O termo diamagnetismo é aplicado a casos de suscetibilidade negativa, no caso que o momento magnético induzido é oposto ao campo aplicado, como mostrado na representação clássica da figura 2.7.

Podemos representar as suscetibilidades como suscetibilidades molares, com base na magnetização por mol. Onde χ^{molar} é dado simplesmente pela multiplicação de χ pelo volume de um mol, $N_A/[N/V]$, onde N_A é o número de Avogadro. Essa suscetibilidade é usada para descrever cristais iônicos simples, como os haletos alcalinos (W et al., 1976).

³ Usaremos o termo íon mesmo quando se trata de um átomo, no caso com carga 0.

2.2.4 Paramagnetismo

Materiais conhecidos como paramagnéticos os momentos de spins e momentos angulares descrevem uma corrente circulante resultante diferente de zero, tendo assim um momento magnético permanente. Logo, o íon além de ter os efeitos diamagnéticos que estão sempre presentes, há também o alinhamento dos momentos magnéticos atômicos individuais.

Tais momentos individuais, tendem a se alinhar com o campo externo reforçando-o. Este efeito é em geral fraco quando comparado com as forças de movimento térmico, no entanto o paramagnetismo é sensível à temperatura onde os efeitos de desarranjo das colisões é menor, tendo assim um efeito de alinhamento mais forte quanto mais baixo for a temperatura (FEYNMAN; LEIGHTON; SANDS, 2008).

Em termos de mecânica quântica, íons com os subníveis preenchidos ou vazios com exceção de um, os níveis mono-eletrônicos são caracterizados pelo momento angular orbital. Em tais íons a degenerescência do estado fundamental é elevada devido à mecanismos físicos como a interação elétron-elétron de Coulomb e a interação spin-órbita de elétrons.

Com exceção de íons muito pesados (no qual o acoplamento spin-órbita é muito forte), os níveis mais baixos podem ser descritos por um conjunto de regras que reflete nas propriedades magnéticas dos sólidos, sejam elas (GRIFFITHS; SCHROETER, 2018):

1. **Acoplamento de Russel-Saunders:** O Hamiltoniano do íon pode ser comutado com os momentos eletrônicos totais \mathbf{L} , \mathbf{S} e $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$. Assim, os estados do íon podem ser descritos pelos números quânticos L, L_z, S, S_z, J e J_z , indicando que eles são auto estados dos operadores $\mathbf{L}^2, \mathbf{L}_z, \mathbf{S}^2, \mathbf{S}_z, \mathbf{J}^2$ e \mathbf{J}_z .
2. **Primeira Regra de Hund:** De acordo com o Princípio da Exclusão de Pauli, o estado com o spin total mais alto (\mathbf{S}) terá a menor energia.
3. **Segunda Regra de Hund:** Para um spin dado, o estado com o momento angular orbital total (\mathbf{L}) mais alto, compatível com a antissimetria⁴ geral, terá a menor energia.
4. **Terceira Regra de Hund:** Se uma subcamada (n,l) não estiver preenchida além da metade, então o menor nível de energia tem $\mathbf{J} = |\mathbf{L} - \mathbf{S}|$; Se estiver preenchido além da metade, então $\mathbf{J} = |\mathbf{L} + \mathbf{S}|$ tem a menor energia.

Estado fundamental não Degenerado: Considere um íon ou molécula com subnível parcialmente preenchido, aqui faz necessário analisar os dois casos de degenerescência do estado fundamental. Para o caso não degenerado no qual falta apenas um elétron

⁴ A simetria é tratada ao se estudar o problema de duas partículas idênticas em Mecânica Quântica, respeitando o princípio da exclusão as soluções para a equação de Schrodinger são tanto simétrica (autovalor +1) quanto antissimétrica (autovalor -1). Leia sobre em (GRIFFITHS; SCHROETER, 2018), (SAKURAI; COMINS, 1995).

para que haja preenchimento pela metade $\mathbf{J} = 0$, os elétrons com spin up e spin down são acoplados no estado fundamental, temos que Ψ_0 é uma autofunção do spin eletrônico total com autovalor nulo, assim:

$$\mathbf{S} |0\rangle = 0 \quad (36)$$

Como o subnível está parcialmente preenchido Ψ_0 não é autofunção do momento angular total ($\mathbf{L} |0\rangle \neq 0$), porém nós ainda podemos escrever o valor esperado do operador \mathbf{L} na função de onda não degenerada a relação:

$$\langle 0 | \mathbf{L} | 0 \rangle = 0 \quad (37)$$

isto pode ser visto por considerações de paridade de Ψ_0 e \mathbf{L} sob o operador de reversão temporal. Assim, a suscetibilidade magnética 32 pode ser escrita como:

$$\chi = \frac{N}{V} \frac{\partial^2 \Delta E_0}{\partial H^2} = -\frac{e^2}{6mc^2} \frac{N}{V} \langle 0 | \sum_i r_i^2 | 0 \rangle + \frac{2\mu_B^2 N}{V} \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle 0 | (\mathbf{L}_z + 2\mathbf{S}_z) | n \rangle|^2}{E_n - E_0} \quad (38)$$

O sinal positivo no último termo se deve ao fato das energias de estado excitado são necessariamente maior que a do estado fundamental, logo os termos no denominador são invertidos. A equação 38 é conhecida como Paramagnetismo de Van Vleck, assim como o diamagnetismo comum o efeito de Van Vleck é praticamente independente da temperatura.

Estado Fundamental Degenerado: Considere agora o caso em que o estado fundamental é degenerado, $\mathbf{J} \neq 0$, ou seja todos os casos exceto os de subníveis fechados e os quais falta um elétron para o preenchimento pela metade. Estamos interessados em calcular a suscetibilidade, onde o primeiro termo na equação 32 não desaparece e será quase sempre tão maior que os outros dois que ambos podem ser seguramente ignorados. Neste caso, o estado fundamental tem dobra $(2j + 1)$ em campo zero, logo temos que tratar a raiz quadrada com dimensão $(2j + 1)$:

$$\langle JLSJ_z | \mathbf{L}_z + g_0 \mathbf{S}_z | JLSJ'_z \rangle, J_z = -J, \dots, J. \quad (39)$$

O teorema de Wigner-Eckart (W et al., 1976), afirma que os elementos matriciais de qualquer operador de vetor no espaço de dimensão $(2J + 1)$ de auto estados \mathbf{j}^2 e \mathbf{J}_z com dado valor de j , são proporcionais aos elementos da matriciais do próprio \mathbf{J} :

$$\langle JLSJ_z | \mathbf{L}_z + g_0 \mathbf{S}_z | JLSJ'_z \rangle = g(JLS) \langle JLSJ_z | \mathbf{J} | JLSJ'_z \rangle \quad (40)$$

onde $g(JLS)$ ⁵ é conhecido como fator g de Landé, e é calculado por:

$$g(JLS) = \frac{1}{2}(g_0 + 1) - \frac{1}{2}(g_0 - 1) \cdot \frac{L(L + 1) - S(S + 1)}{J(J + 1)} \quad (41)$$

⁵ Notação utilizada por (ASHCROFT; MERMIN, 2010).

Lei de Curie: Quando apenas os estados mais baixos de $(2J + 1)$ são termicamente excitados com probabilidade significativa, a energia livre será dada por:

$$e^{-\beta F} = \sum_{J_z=-J}^J e^{-\beta \gamma H J} \quad (42)$$

em que $\gamma = g(JLS)\mu_B$ e $\beta = 1/K_B T$. Para encontrar a suscetibilidade utilizamos a representação da magnetização pela formula termodinâmica:

$$M = -\frac{1}{V} \frac{\partial F}{\partial H} \quad (43)$$

Expandindo a equação 42 em série geométrica e derivando, obtemos:

$$M = \frac{N}{V} \gamma J \left(\frac{2J+1}{2J} \coth \left(\frac{2J+1}{2J} (\beta \gamma J H) \right) - \frac{1}{2J} \coth \left(\frac{1}{2J} (\beta \gamma J H) \right) \right) \quad (44)$$

A equação entre parenteses é chamada de função de Brillouin ($B_j(y)$, $y = \beta \gamma J H$). Para altas temperaturas onde $\gamma H \ll k_B T$, expandimos a função de Brillouin em série de Taylor até a primeira ordem, obtendo assim:

$$B_j(y) = \frac{j+1}{3j} y \quad (45)$$

Com essa aproximação obtemos para a suscetibilidade:

$$\chi = \frac{N}{V} \frac{(g\mu_B)^2}{3} \frac{J(J+1)}{K_B T} \quad (46)$$

Ou, termos da suscetibilidade molar:

$$\chi^{molar} = N_A \frac{(g\mu_B)^2}{3} \frac{J(J+1)}{K_B T} \quad (47)$$

A equação 47 é conhecida como Lei de Curie, ela caracteriza sistemas paramagnéticos com momentos magnéticos permanentes, onde o alinhamento dos momentos magnéticos se dá no mesmo sentido que o campo externo e sua resposta é mais forte em baixas temperaturas. Apesar da condição $k_B T \gg g\mu_B H$, esta equação se aplica para uma grande variação de campos e temperaturas.

Para íons de terras raras, a equação 47 pode ser reescrita como:

$$\chi = \frac{1}{3} \frac{N}{V} \frac{\mu_B^2 p^2}{k_B T} \quad (48)$$

em que:

$$p = g[J(J+1)]^{1/2} \quad (49)$$

é conhecido como número de magneton efetivo de Bohr, esses valores calculados teoricamente já foram também mensurados, conforme mostrados na tabela (ASHCROFT; MERMIN, 2010) da literatura. Podemos também definir um campo efetivo dado por:

$$\mu_{eff} = g\mu_B\sqrt{j(j+1)} \quad (50)$$

Agora, para o caso em que a energia térmica é muito menor que a energia magnética ($k_B T \ll g\mu_B H$), a magnetização atinge seu valor máximo onde os momentos magnéticos estão perfeitamente alinhados com o campo magnético (essa magnetização é conhecida como magnetização de saturação).

Para este caso, a aproximação por série de Taylor é feita para valores muito grandes de y . Portanto, a magnetização se reduz a:

$$M_s = g\mu_B N j \quad (51)$$

Nota-se que a Lei de Curie 47 é avaliada para o caso limite do campo magnético fraco, sendo descrita em termos do momento efetivo (μ_{eff}). Porém em altos campos, a magnetização de saturação é equivalente a um momento efetivo por íon. Esses valores são correspondentes apenas para o limite clássico em que $j \rightarrow \infty$ (HOLANDA et al., 2020).

2.2.5 Ferromagnetismo e Antiferromagnetismo

Nas seções anteriores foi apresentado os efeitos magnéticos cujo os momentos magnéticos induzidos são tão fracos que não é preciso se preocupar com campos adicionais produzidos. No entanto, esta seção será apresentado o efeito magnético resultante de momentos magnéticos induzidos tão fortes de forma que eles são o efeito dominante em relação aos campos observados. Inicialmente, será apresentado uma breve discussão teórica do fenômeno e posteriormente faz-se necessário uma apresentação um pouco mais formal utilizando a mecânica quântica.

Tais materiais, conhecidos como ferromagnéticos possuem uma interessante propriedade: acima de uma determinada temperatura (temperatura de Curie T_c) o material não é fortemente magnético, porém abaixo ele possui uma magnetização espontânea, ou seja um momento magnético que existe mesmo sem a presença de um campo aplicado, no qual é dito estar ordenado ferromagneticamente. Um outro fenômeno comum é o caso em que os momentos magnéticos alinham-se resultando em um momento total zero, sem magnetização espontânea para revelar ordenamento magnético, este estado é chamado de antiferromagnético, figura 2.8.

A magnetização espontânea pode ser entendida facilmente ao se observar o exemplo citado por Feynman (FEYNMAN; LEIGHTON; SANDS, 2008), onde um pedaço de fio de níquel é aquecido acima de sua temperatura de Curie e posto próximo a um magneto, o mesmo não é atraído até que comece a esfriar e desça abaixo da temperatura crítica.

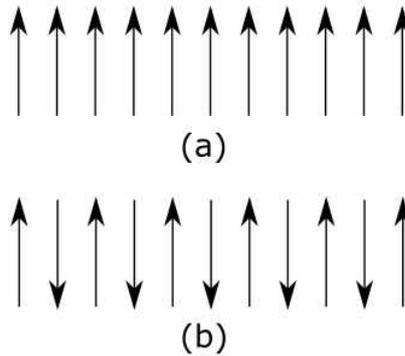


Figura 2.8 – A figura representa dois tipos de arranjos de spins, indicando possíveis ordenamentos magnéticos, em (a) ferromagnéticos e (b) antiferromagnéticos.

A teoria do ferromagnetismo apresentada na presente monografia, supõe que o spin do elétron é o responsável pela magnetização. Podemos pensar no ferromagnetismo da seguinte forma: Nas convenções usuais o momento do elétron é oposto ao do spin, elétron possui uma carga negativa e seu spin carrega um momento magnético μ_B (Magneton de Bohr), no estado Up o elétron possui um momento negativo e no estado down um momento positivo.

A energia de orientação de um dipolo magnético em um dado campo é $\vec{\mu} \cdot \vec{B}$, mas a energia dos spins dos elétrons também depende dos spins da vizinhança, assim em um material ferromagnético se o momento de um átomo for Up haverá uma forte tendência de o momento de outro átomo próximo também ser Up. Isto faz com que materiais como o Ferro tenham os momentos, abaixo da temperatura de Curie, todos em paralelo. No entanto, um material ferromagnético não permanece espontaneamente magnetizado, isso se deve aos chamados Domínios Magnéticos.

Domínios são criados como uma forma diminuir a energia do sistema, em um único cristal pode haver vários domínios, os quais são separados pela assim chamada energia de parede ou parede de domínio. Cada domínio possui uma magnetização de saturação (M_s) em dadas direções, de forma que somados resultam em uma magnetização total nula.

Uma forma de minimizar a energia entre domínios é a magnetização em direção oblíqua em uma pequena região triangular, esse tipo de configuração faz com que um cubo ideal com magnetização pra cima não seja mais um cubo perfeito, pois os domínios orientados na mesma direção do campo crescem a custa de domínios orientados contrariamente, figura 2.9.

Ao aplicar um campo magnético externo os domínios estão sujeitos a processos reordenação e reorientação, quando o campo está bem abaixo da temperatura de Curie os domínios cujo a magnetização tem a mesma direção do campo crescem comendo a região de orientação oposta. A magnetização a campos fracos é um processo reversível, ou seja quando o campo é retirado os domínios tendem a retornar a suas posições iniciais.

Caso o campo externo seja muito forte a magnetização tende a crescer na direção do campo e os domínios passam por um processo irreversível, assim que esse campo passa de

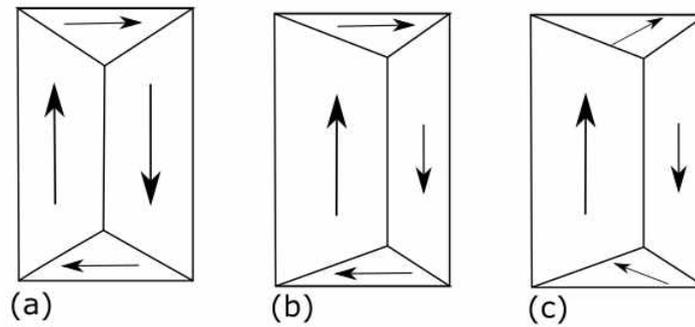


Figura 2.9 – A figura mostra o processo de magnetização para um monocristal desmagnetizado (a), em (b) um campo fraco é aplicado e os domínios com spin para cima cresce a custa dos spins para baixo pelo movimento da parede de domínio, em (c) o campo começa a ficar mais forte e a rotação dos domínios começa a ocorrer. Figura adaptada de (ASHCROFT; MERMIN, 2010).

um certo valor suficientemente alto a magnetização começa a crescer devagar e suavemente até o material ficar completamente magnetizado, chama-se esse ponto de saturação.

Assim que o campo magnético atinge seu valor de saturação é necessário um campo oposto ainda mais forte para que o material volte a seu estado desmagnetizado, este fenômeno é conhecido como *Histerese*, figura 2.10. A curva de histerese é observada em um gráfico da magnetização em função do campo aplicado, em um pedaço cristal de ferro policristalino por exemplo, há vários cristais com seus eixos cristalinos apontados aleatoriamente, em cada um desses cristais pode haver domínios.

Ao expor esse material a um campo externo, inicialmente os domínios começam a se mover em um processo reversível, depois de um dado valor as impurezas, imperfeições e sujeiras presentes no cristal começam a ter um efeito sobre a movimentação dos domínios, os quais ficam presos nestas falhas.

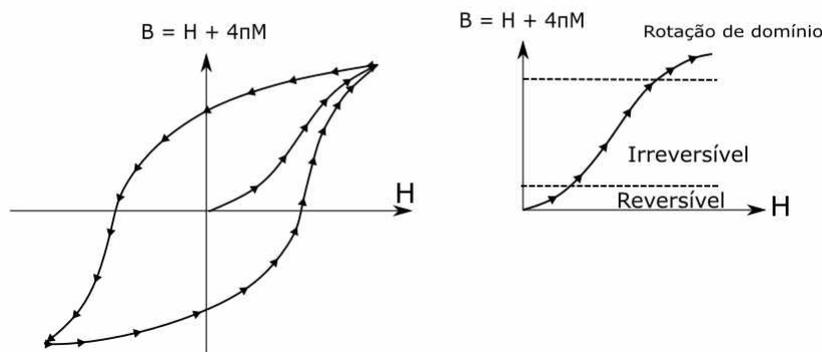


Figura 2.10 – A figura representa a curva de magnetização, convencionalmente é usado $B = H + 4\pi M$ (onde H é o campo externo aplicado e M a magnetização), a curva não retorna a zero caso se reduza o campo, ao atingir a saturação e aplicado um campo forte na direção oposta a curva de histerese é formada. A curva inicial é mostrada ao lado da histerese, em que as regiões onde ocorre a rotações de domínios são mostradas. Imagem adaptada de (ASHCROFT; MERMIN, 2010).

Com o crescimento do campo os domínios vencem essas imperfeições, no entanto o movimento das paredes não é suave, havendo perda de energia devido aos esforços para movimentar, assim a curva apresenta pequenos degraus ou soluços criando um processo irreversível. Essa é a origem do fenômeno de histerese, já que mover as fronteiras dos domínios para frente e para trás produz um resultado diferente.

2.2.6 Teoria do Campo Médio

Uma vez apresentado teoricamente o ferromagnetismo é preciso apresentar o modelo formal, baseado na mecânica quântica. A teoria do campo médio ou modelo de Weiss foi a primeira análise quantitativa da transição ferromagnética, feito por Pierre Weiss ⁶.

O modelo de Weiss é considerado ultrapassado pois fornece apenas a correção principal da Lei de Curie em altas temperaturas, mas falha na previsão de ondas de spin em baixas temperaturas e também o quadro da região crítica fornecido é inadequado, isso se deve ao fato de Weiss não ter descoberto o motivo da existência de um campo interno proporcional a magnetização. O modelo de Weiss é importante por ser considerado como o ponto de partida para cálculos mais sofisticados envolvendo o ferromagnetismo.

Ferromagnetismo

Apesar das limitações do modelo de Weiss, nos convém utilizá-lo pois nossa análise quantitativa será feita utilizando a correção para a Lei de Curie em altas temperaturas e com o auxílio da mecânica quântica, sabemos que Heisenberg provou que o campo proporcional a magnetização tinha origem na interação de troca entre spins atômicos. Assim, para um ferromagneto em um campo magnético \vec{B} , o hamiltoniano é dado por:

$$\mathbf{H} = - \sum_{ij} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + g\mu_B \sum_j \mathbf{S}_j \cdot \vec{B} \quad (52)$$

onde a constante de troca para vizinhos próximos, J_{ij} , será positiva para garantir o alinhamento ferromagnético. O primeiro termo a direita da equação 52 se refere a Energia de Troca de Heisenberg ou Hamiltoniano de Spin, e o segundo termo é a Energia de Zeeman, para resolver essa equação definimos o campo molecular efetivo no i -ésimo (i^{th}) sítio, como:

$$\vec{B}_{mf} = - \frac{2}{g\mu_B} \sum_j J_{ij} \mathbf{S}_j \quad (53)$$

No i^{th} spin, parte da energia é devido ao efeito Zeeman e a outra parte a interação de troca. A interação de troca total entre o i^{th} spin e seus vizinhos próximos é dado pela

⁶ <https://en.wikipedia.org/wiki/Pierre_Weiss>

Hamiltoniano de Spin ⁷:

$$\mathbf{H}_s = -2 \sum_j J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (54)$$

Manipulando a hamiltoniana de spin, é possível colocá-la em função do campo molecular efetivo:

$$-2 \sum_j J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j = \mathbf{S}_i (-2 \sum_j J_{ij} \mathbf{S}_j) = g\mu_B \mathbf{S}_i \cdot \vec{B}_{mf} \quad (55)$$

Com a equação 55 podemos escrever o Hamiltoniano efetivo em função de um campo molecular efetivo \vec{B}_{mf} produzido pelos spins vizinhos, substituindo a interação de troca, logo:

$$\mathbf{H} = g\mu_B \mathbf{S}_i \cdot \vec{B}_{mf} + g\mu_B \sum_j \mathbf{S}_j \cdot \vec{B} \quad (56)$$

Ou, escrevemos como um hamiltoniano de um paramagneto em um campo $\vec{B} + \vec{B}_{mf}$:

$$\mathbf{H} = g\mu_B \sum_i \mathbf{S}_i \cdot (\vec{B} + \vec{B}_{mf}) \quad (57)$$

Esta afirmação se sustenta pois todos os íons experimentam o mesmo campo molecular, porém essa abordagem é questionável para temperaturas próximas a uma transição magnética. Em um ferromagneto, o campo molecular atuará alinhando os momentos magnéticos vizinhos, logo podemos assumir que:

$$\vec{B}_{mf} = \lambda \vec{M} \quad (58)$$

onde λ é uma constante que parametriza a força do campo molecular em função da magnetização, para um ferromagneto $\lambda > 0$ devido a energia de Coulomb envolvida na interação de troca. Este sistema simples nos diz que em baixas temperaturas os momentos se alinham com o campo molecular interno e conforme a temperatura aumenta as flutuações térmicas começam a destruir progressivamente a magnetização até chegar em uma certa temperatura crítica, no qual acima disso passa a se comportar como um paramagneto.

Estamos interessados em encontrar a correção para a Lei de Curie, para isso precisamos resolver a equação 44, que pode ser reescrita como:

$$M = M_s B_j(y), M_s = ng\mu_B J \quad (59)$$

⁷ Este é o mesmo termo que está presente na equação 52, porém omitimos o fator 2 pois a soma inclui cada par de spins duas vezes.

Simultaneamente temos que resolver a equação para y (argumento da função de Brillouin):

$$y = \frac{g\mu_B J(B + \lambda M)}{K_B T} \quad (60)$$

Note que, sem o campo molecular estamos resolvendo o paramagnetismo, estas equações podem ser resolvidas graficamente. Considere o caso que $B = 0$:

$$M = \frac{K_B T}{gJ\mu_B \lambda} y \quad (61)$$

em um gráfico de M e M/M_s por y haverá soluções sempre que o gráfico M/M_s interceptar a reta $K_B T/g\mu_B y$, em altas temperaturas isso acontece apenas em $y = 0$ e $M = 0$, já em baixas temperaturas, onde a inclinação da reta é menor que a função de Brillouin na origem, a reta intercepta 3 pontos e conseqüentemente tem 3 soluções. As duas soluções diferentes de zero são estáveis e a de solução zero é instável, no entanto para um sistema com $M_s = 0$ e em baixas temperaturas qualquer função pequena fará com que o sistema se transforme nos dois estados estáveis, ocorrendo assim a magnetização abaixo de certa temperatura.

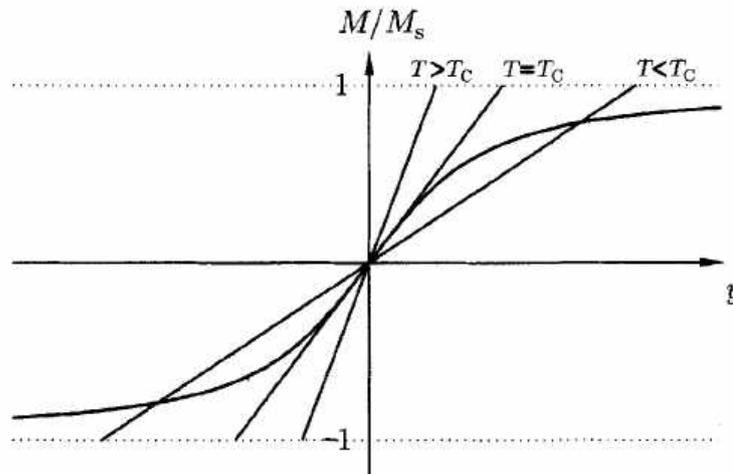


Figura 2.11 – Solução gráfica das equações 59 e 60 para $B = 0$. Haverá soluções nos pontos onde a função de Brillouin intercepta a a reta da magnetização. Figura retirada de (BLUNDELL, 2003).

A temperatura no qual a transição ocorre pode ser obtida analisando a origem, onde as duas funções se encontram, utilizando a aproximação da função de Brillouin para baixas temperaturas 45 e a equação 61 para substituir o y , obtemos a temperatura crítica ou temperatura de Curie:

$$T_{cw} = \frac{g\mu_B \lambda (J + 1) M_s}{3K_B} \quad (62)$$

Podemos encontrar a suscetibilidade considerando um campo B pequeno com a temperatura abaixo da temperatura de Curie-Weiss, $y \ll 1$, é feito uma manipulação envolvendo as equações 59, 60 e a temperatura de Curie-Weiss 62. Assim, para um campo

pequeno a suscetibilidade é dada por $\chi = \mu_0 M/B$, aplicando o limite de B indo a zero, temos que:

$$\chi \propto \frac{1}{T - T_{cw}} \quad (63)$$

A equação acima, conhecida como Lei de Curie-Weiss, determina o ponto em que os momentos magnéticos perdem sua magnetização espontânea. Ou seja, ela separa a fase com ordenamento ferromagnético ($T < T_{cw}$) da fase paramagnética ($T > T_{cw}$), sendo assim conhecida como temperatura de transição ferromagnética.

Antiferromagnetismo

Materiais antiferromagnéticos possuem susceptibilidade magnética positiva e pequena, nesse caso temos a constante de troca para vizinhos próximos (J_{ij}) negativa. O campo molecular é orientado de forma a favorecer o ordenamento antiparalelo dos momentos magnéticos. O antiferromagnetismo, frequentemente, ocorre em sistemas que podem ser considerados como duas sub-redes interpretantes, figura 2.12 , onde em cada rede têm-se uma orientação Up e Down.

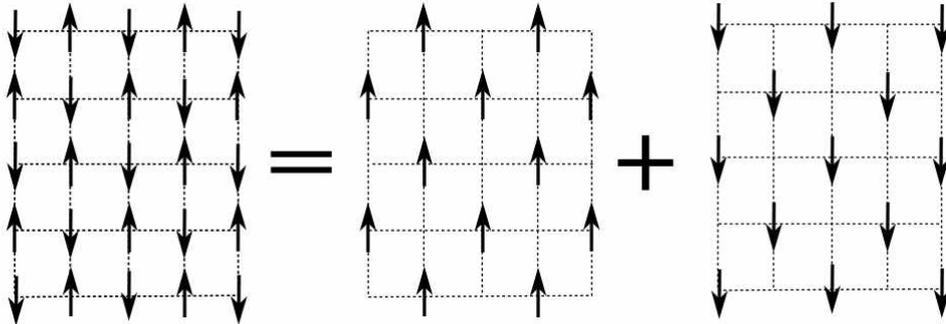


Figura 2.12 – Sistema de duas sub-redes ordenadas ferromagneticamente e opostas entre si, de forma que juntando as duas temos uma rede antiferromagnética.

Para aplicar a teoria do campo médio ao modelo antiferromagnético, considere inicialmente que o campo molecular de uma sub-rede é proporcional à magnetização na outra, assim:

$$B_+ = - |\lambda| M_- \quad (64)$$

$$B_- = - |\lambda| M_+$$

onde λ é negativo. Supondo que não há campo magnético, a equação 59 pode ser escrita como:

$$M_{\pm} = M_s B_j(y) \quad (65)$$

onde,

$$y = -\frac{g\mu_B J |\lambda| M_{\mp}}{K_B T} \quad (66)$$

As sub-redes são equivalentes em tudo, exceto na orientação dos momentos, de forma que:

$$M = |M_+| = |M_-| \quad (67)$$

e conseqüentemente:

$$y = \frac{g\mu_B J |\lambda| M}{K_B T} \quad (68)$$

Esta equação é exatamente a mesma do ferromagnetismo, seguindo o mesmo comportamento próximo a temperatura de Curie-Weiss que pode ser definida como:

$$T_{cw} = \frac{g\mu_B |\lambda| M_s (J + 1)}{3K_B} \quad (69)$$

Logo, nos resta encontrar a susceptibilidade magnética. Para pequenas temperaturas, abaixo de T_N o efeito de um campo magnético pequeno pode ser calculado de forma análoga ao feito para o ferromagnetismo, onde utilizamos uma aproximação para y pequeno, assim:

$$\chi \propto \frac{1}{T + T_{cw}} \quad (70)$$

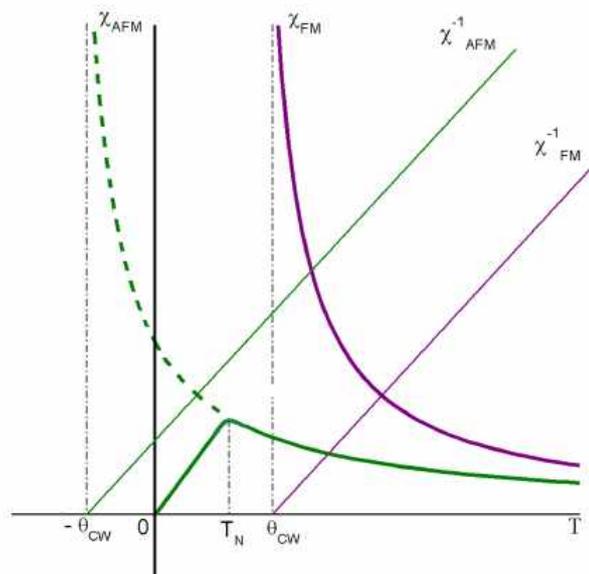


Figura 2.13 – Suscetibilidade magnética em função da temperatura para materiais ferromagnéticos (χ_{FM}) e antiferromagnéticos (χ_{AFM}). O gráfico também exibe a inversa da susceptibilidade (χ^{-1}) mostrando a relação com a temperatura de Curie-Weiss (θ_{cw}). Fonte (HOLANDA et al., 2020).

Através da figura 2.13 podemos ver a curva de suscetibilidade magnética e sua inversa para um material antiferromagnético e ferromagnético, a temperatura de Néel (temperatura que ocorre a transição entre o paramagnetismo e o antiferromagnetismo) é definida pelo ponto em que a curva tem uma inflexão (ou pico). Neste ponto, a suscetibilidade é finita e ao prolongar a curva é possível observar que ela teria um comportamento divergente em $-T_{cw}$, similar a curva ferromagnética que diverge diretamente em $+T_{cw}$, figura 2.13.

Na prática, para materiais antiferromagnéticos, a temperatura de Curie-Weiss (T_{cw}) é diferente da temperatura de Néel (T_N) em módulo, contrariando o esperado quando comparamos a Lei de Curie-Weiss de um material antiferromagnético com a Lei para um ferromagnético. Isso se deve à interações entre os vizinhos mais próximos, como mencionado na introdução sistemas antiferromagnéticos podem ser frustrados geometricamente em baixas temperaturas.

2.2.7 Análise Experimental do Comportamento Magnético

Uma forma de estudar qual o comportamento magnético de uma certa amostra é através das curvas de magnetização, de modo que a magnetização (M) é analisada em função do campo externo aplicado (H) e da temperatura (T). As curvas de magnetização em função do campo externo medem a magnetização do sistema a partir de uma varredura do campo externo aplicado, de -50 kOe a 50 kOe por exemplo, cada tipo de comportamento magnético já discutido nas seções acima apresenta um certo tipo de curva de magnetização.

Materiais diamagnéticos e paramagnéticos apresentam uma curva similar a curva da função de Brillouin, figura 2.11, no qual a resposta é linear tendo inclinação negativa e positiva. Já os materiais com resposta magnética forte apresentam ordenamento magnético intrínseco, caracterizado pela curva de histerese, figura 2.10. Como já discutido, o material ferromagnético próximo da temperatura de Curie-Weiss T_{cw} possui os momentos magnéticos todos orientados em paralelo, na curva de magnetização em função do campo aplicado isto acontece na magnetização de saturação M_s .

Em sistemas nanométricos o tamanho dos domínios magnéticos são reduzidos, a partir de um certo tamanho crítico começa a surgir monodomínios magnéticos. Em baixas temperaturas, onde a energia de agitação térmica é pequena, o momentos estão em um estado de bloqueio no qual $H_c \neq 0$, apresentando uma curva de histerese. Por outro lado, em altas temperaturas o sistema apresenta um comportamento superparamagnético onde $H_c = 0$.

As curvas de magnetização em função da temperatura são amplamente utilizadas para análises em nanomateriais superparamagnéticos, mas também podem ser utilizadas para identificar comportamentos diamagnéticos, paramagnéticos e comportamentos com forte resposta magnética (ferromagnéticos, antiferromagnéticos). Através destas, é possível obter a temperatura de Néel, abaixo desta temperatura o sistema encontra-se 'bloqueado'

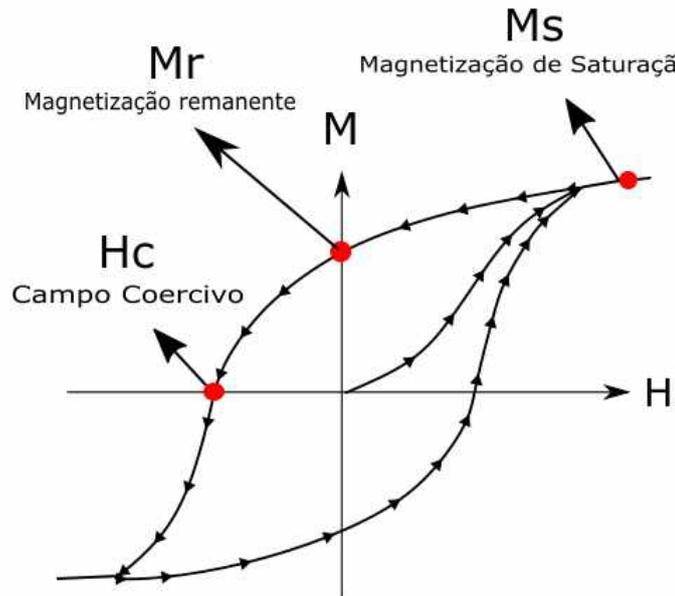


Figura 2.14 – A figura ilustra o ciclo de histerese para um material com ordenamento magnético forte. O campo externo é aplicado até atingir a magnetização de saturação (M_s) com valor constante, ao atingir o ponto em que o campo é nulo tem-se a magnetização remanente (M_r) em que o material permanece magnetizado, sempre que o sentido do campo é invertido a magnetização passa por um ponto em que seu valor é nulo, este é conhecido como campo coercivo (H_c).

com momentos magnéticos congelados aleatoriamente. A temperatura de Néel é muito utilizada nas curvas ZFC-FC, descritas abaixo:

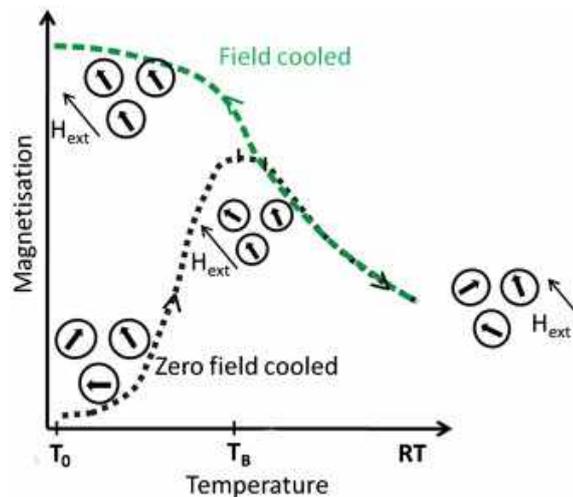


Figura 2.15 – Representação das curvas ZFC-FC, onde os momentos magnéticos estão indicados para cada parte do processo. Fonte (MANDEL et al., 2013).

- ZFC (Zero Field Cooled): Neste processo a amostra é resfriada até a temperatura mínima permitida pelo equipamento, geralmente (~ 3 K), sem o campo externo. Ao atingir 3K, um campo magnético constante é aplicado e a amostra começa a ser aquecida enquanto a magnetização é mensurada, até atingir uma temperatura alta (geralmente 300 K ou 400 K).

- FC (Field Cooled): Este processo se inicia logo após o final do ZFC, ao atingir 400 K a amostra é novamente resfriada até 3K, utilizando o mesmo campo aplicado. A curva FC é a soma de todos os momentos polarizados pelo campo aplicado, esta soma só acontece se a temperatura inicial da FC for maior que a temperatura de bloqueio.

A figura 2.15 representa as curvas ZFC-FC, no início da curva ZFC (T_0) os momentos de magnéticos da amostra encontram-se congelados (bloqueados) em direções aleatórias, desse modo a magnetização do sistema é próxima de zero. Tal fenômeno acontece pois a amostra foi resfriada abaixo da temperatura de Néel sem a presença de um campo magnético. Ao aumentar a temperatura do sistema os momentos magnéticos começam a se alinhar com o campo externo até um valor máximo, identificado pela temperatura de transição. A curva FC inicia-se logo após a ZFC terminar e ao atingir a temperatura mínima tem-se todos os momentos magnéticos alinhados com o campo externo.

Métodos Experimentais

O composto $\text{BaLn}_2\text{ZnO}_5$ foi reportado inicialmente por (MICHEL; RAVEAU, 1982) fabricado via reação de estado sólido, a vantagem dessa rota de síntese é que os materiais de partida possuem baixo custo, é uma síntese fácil de preparar mecanicamente e é possível obter grandes quantidades de amostra quando comparado com outras rotas. No entanto, há também desvantagens, como a formação indesejada de fases devido ao desvio estequiométrico associado ao uso de altas temperaturas e a baixa homogeneidade química.

3.1 Reação de Estado Sólido

Uma reação química de estado sólido, no sentido clássico, ocorre quando o transporte local de matéria é observado nas fases cristalinas. Esta definição não significa que a reação ocorra sem a presença das fases gasosas ou líquidas, apenas que o produto da reação ocorre como uma fase sólida. O transporte de matéria no estado sólido depende da mobilidade das partículas individuais na rede, um cristal ordenado ideal só pode ser movido como um todo e o movimento das partículas individuais nos sítios da rede não podem ocorrer.

3.1.1 O processo de Síntese

As reações de estado sólido são intrinsecamente lentas por que, embora os reagentes possam ser bem misturados ao nível de partículas individuais, no nível atômico são muito heterogêneas. Esse tipo de reação é geralmente mais fácil se um ou mais materiais de partida é quimicamente reativo e/ou contém íons que podem se difundir facilmente. Podemos dividir o processo de síntese em 4 passos, sendo eles:

1. **Estequiometria dos reagentes:** Aqui é feito o cálculo estequiométrico dos reagentes utilizados na síntese para saber a quantidade de massa a ser mensurada, os reagentes precisam ser puros e reativos. É necessário tomar algumas precauções

quanto a reagentes sensíveis à água e/ou ao CO_2 na atmosfera. Em sínteses envolvendo óxidos pode ser útil o uso de reagentes Oxi-Sal como carbonatos, por este se decompor durante os estágios iniciais da reação ao aquecimento, diminuindo o tamanho das partículas do reagente e aumentando sua área de superfície, levando a uma maior reatividade.

2. **Preparação da amostra:** Uma vez que os reagentes foram mensurados em uma balança de precisão tomando os devidos cuidados para não haver contaminação por meios externos, os reagentes são misturados e moídos em um almofariz e pilão feitos de ágata, figura 3.1.

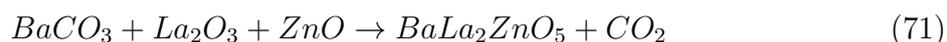


Figura 3.1 – Almofariz e pilão utilizados para o processo de mistura dos reagentes, ambos são feitos de ágata. A ágata é interessante por não conter poros, ser de fácil limpeza e não reagir com a amostra.

3. **Recipiente:** O produto final é movido para um recipiente adequado, que não deve reagir com a amostra quando exposta a altas temperaturas. Recipientes inertes frequentemente usados para óxidos são cadinhos feitos de alumina (Al_2O_3) de alta pureza, por serem inertes e de alto ponto de fusão ($2,072^\circ C$), cadinhos feitos de grafite e vidro de SiO_2 também podem ser utilizados (WEST, 2014).
4. **Forno:** Por fim, o cadinho é levado a um forno tubular com capacidade de aquecimento a altas temperaturas. A programação do aquecimento é projetada de tal forma que cause a decomposição suave de quaisquer reagentes de sal-oxi, aplique temperaturas nas quais os reagentes reajam juntos em uma escala de tempo razoável (9-12 horas) e evite o derretimento ou a volatilização de um ou mais reagentes.

Os reagentes utilizados para a síntese do composto estudado nessa monografia estão organizados na tabela abaixo:

A equação estequiométrica para o cálculo da massa é igual para todas as amostras, uma vez que a equação já está balanceada. Assim, a equação para o composto sem a presença dos dopantes é dada por:



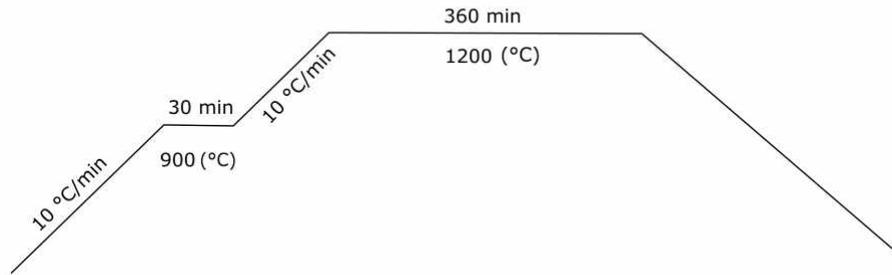
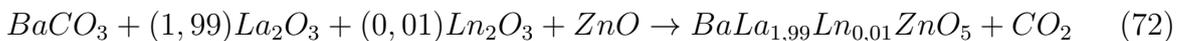


Figura 3.2 – Rampa de aquecimento contendo os passos utilizados no processo.

	Marca	Pureza
$BaCO_3$	Vetec	99 %
ZnO	Synth	99 %
La_2O_3	Sigma-Aldrich	99,9 %
Gd_2O_3	Sigma-Aldrich	99,9 %
Er_2O_3	Sigma-Aldrich	99,9 %
Yb_2O_3	Sigma-Aldrich	99,9 %

Tabela 3.1 – Reagentes utilizados para a síntese de estado sólido, na tabela é especificado a marca e a pureza de cada reagente.

Já em relação a dopagem, a equação fica:



com Ln = Gd, Er ou Yb.

Com isso, os precursores foram homogeneizados através da moagem manual por 30 minutos cada, utilizando o pilão da figura 3.1, o pó resultante foi submetido a um tratamento térmico exemplificado na figura 3.2.

3.2 Experimento de Difração de Pó de Raios-X

Para obter os difratogramas de raios-X foi utilizado um difratômetro convencional modelo *PANalytical X Pert Pro MRD* (figura 3.3) pertencente ao LNLS Nano, equipado com uma fonte de Cobre (Cu) com o $K\alpha = 0,15406$ nm. O equipamento pode ser utilizado para medidas de difração em pó e em filmes finos, a difração em pó é realizada na geometria Bragg-Brentano, descrita abaixo.

De forma simples, o funcionamento de uma medida de difração de raios-x pode ser entendida através de três componentes básicos de um difratômetro, sendo eles: Fonte de Raios-X, Amostra (ou Porta amostra) e o Detector de Raios-X, (SURYANARAYANA; NORTON, 2013).



Figura 3.3 – Difratorômetro modelo PANalytical X Pert Pro MRD, utilizado para obter os dados de difração de raios-x. Figura retirada de um folheto disponibilizado gratuitamente no site da empresa Malvern Panalytical.

- ❑ Fonte de Raios-X: Como os raios-x são produzidos já foi mencionado na seção de difração da fundamentação teórica, como não é o foco do trabalho não entraremos em detalhes sobre o funcionamento das fontes.
- ❑ Porta Amostra: Em um experimento de difração em pó de raios-x, uma fina camada de pó cristalino é espalhado sobre um substrato plano que muitas vezes é um material não difrativo, como uma lâmina de microscópio de vidro, o porta amostra também pode ser uma folha ou um filme policristalino, como por exemplo o alumínio. Assim, o pó espalhado e prensado no substrato e então exposto aos raios-x. A quantidade de pó utilizada é muito pequena, algo entre miligramas, e estes contém vários grãos pequenos orientados aleatoriamente e alguns deles estão em uma direção favorável a direção do feixe de raios-x, permitindo que a difração ocorra a partir de um conjunto de planos de rede.
- ❑ Detector: Há três tipos de detectores que podem ser usados em um difratômetro: 1) Proporcional, 2) Cintilação e 3) Estado Sólido. O tipo mais usado para difração em pó é o proporcional, apesar do detector de estado sólido apresentar muitas vantagens seu auto custo costuma ser um fator desfavorável à seu uso. Já o detector de cintilação era comum nos equipamentos antigos, porém não são mais instalados nos modelos atuais.

Esses 3 componentes se encontram em uma circunferência o qual é conhecido como círculo de foco, a geometria das posições de cada um é feita de forma que o ângulo entre

a fonte e a amostra seja de θ e o ângulo entre a projeção da fonte e o detector é 2θ , esta geometria é conhecida como $\theta - 2\theta$ ou Bragg-Brentano (SHMUELI et al., 2007), figura 3.4. O raio do círculo de foco aumenta conforme o ângulo 2θ decresce, figura (colocar figura), o ângulo do detector varia de 0 a 170° mas geralmente a maioria dos picos de difração se encontram na faixa de 30° a 140° .

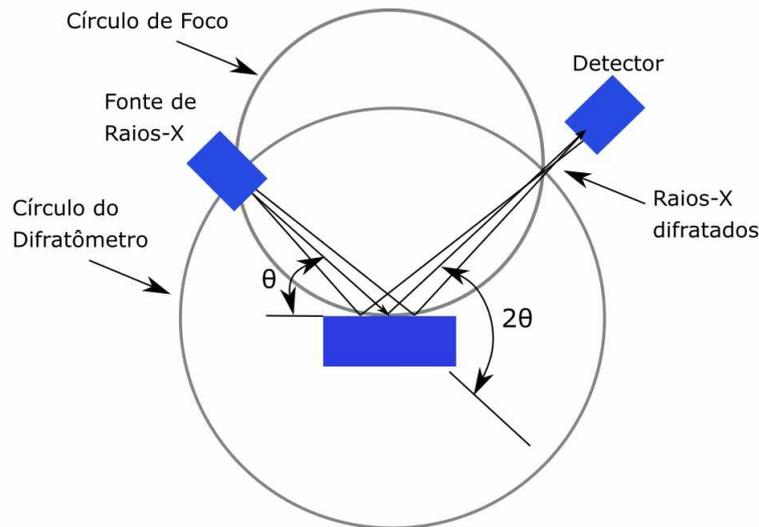


Figura 3.4 – A figura mostra a geometria do processo de difração em um difratômetro. A imagem foi adaptada da referência (SURYANARAYANA; NORTON, 2013).

Os dados coletados foram medidos no intervalo angular 2θ de 10° a 80° com o passo de $0,01^\circ$ e 1 segundo por ponto.

3.3 Experimento de Magnetização

As medidas de Magnetização em função do campo aplicado e da temperatura foram feitas em um Magnetômetro PPMS-Evercoll II da Quantum Design com alcance operacional de 1.8 a 400 K e 0 a 16 T, figura 3.5, em colaboração com o Prof. Dr. Leandro Félix Bufaiçal que atua na Universidade Federal de Goiás.

O PPMS - Evercoll II utiliza um sistema VSM (*Vibrating Sample Magnetometer*), técnica indireta para medir o momento magnético de uma amostra através da Lei de Faraday. Medidas de indução magnética envolvem a observação da voltagem induzida na bobina de detecção através da mudança do fluxo quando o campo aplicado, posição da bobina ou a posição da amostra são mudados (FONER, 1959).

A opção VSM do PPMS - Evercoll II conta com conjunto de bobinas de gradiômetro de primeira ordem com base em disco e motor de transporte linear de alta resolução, o que o torna um magnetômetro sensível. O momento magnético estático (DC) pode ser medido em função do campo e da temperatura, o equipamento ainda vem com um conjunto de

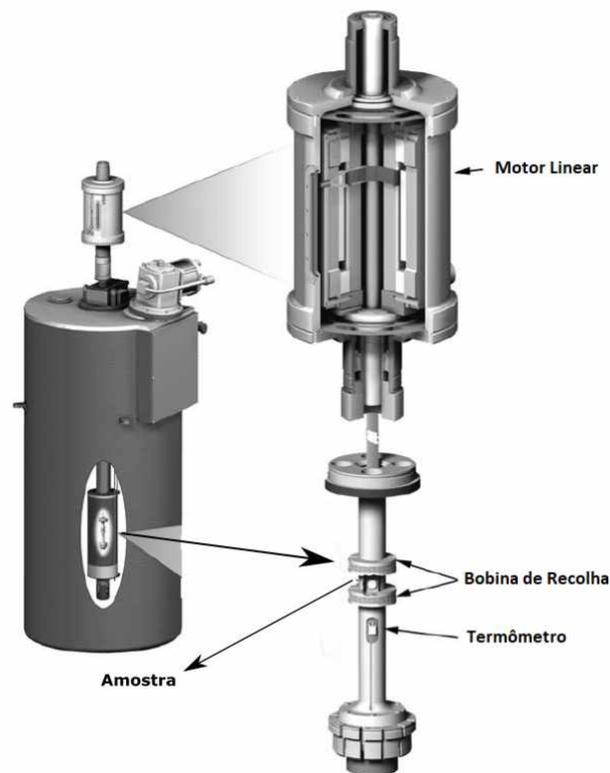


Figura 3.5 – Magnetômetro VSM equipado com um solenoide supercondutor e um motor linear. Imagem adaptada de (CULLITY; GRAHAM, 2011).

porta amostras variados permitindo medidas de pequenos cristais únicos, filmes finos, peças policristalinas sinterizadas e pó solto.¹

O sistema de medidas é basicamente um cilindro grande, figura 3.5, equipado com um ímã supercondutor que produz o campo magnético, o qual é mantido em uma temperatura de 4,2K. O motor linear submete a amostra a um movimento senoidal paralelo ao campo aplicado e as bobinas de recolha ou de gradiômetro que são montadas junto ao cilindro, induzem uma tensão devido ao movimento da amostra, de forma que o sinal produzido seja proporcional ao momento magnético da amostra.

¹ As informações foram retiradas do próprio site da Quantum Design, acesse <<https://www.qdusa.com/products/ppms.html>> para mais informações.

Resultados e Discussões

Para este trabalho foi sintetizado uma série de compostos baseado no $\text{BaLa}_2\text{ZnO}_5$ com diferentes Co-dopagens. Como apresentado na introdução, o composto contendo o Gd no sitio principal é um antiferromagnético com temperatura de transição em 2,3 K. Assim, buscamos estudar como os íons se comportam em pequenas quantidades em uma matriz não magnética. Para isso, inicialmente o composto foi sintetizado sem a presença de nenhum dopante para servir de base para as amostras Co-dopadas com Gd, Er e Yb, tabela 4.1.

Composto	$\text{BaLa}_2\text{ZnO}_5$	$\text{BaLa}_2\text{ZnO}_5$	$\text{BaLa}_2\text{ZnO}_5$	$\text{BaLa}_2\text{ZnO}_5$	$\text{BaLa}_2\text{ZnO}_5$
Dopantes	-	Gd	Er	Yb	Er e Yb
Concentração	-	0,01	0,01	0,01	0,05 e 0,1

Tabela 4.1 – Compostos $\text{BaLa}_2\text{ZnO}_5$ sintetizados por reação de estado sólido. Para as amostras contendo os dopantes Gd, Er e Yb foi utilizado a mesma concentração, enquanto a amostra dopada com dois íons foi mantido a concentração de 5 % e 10 % para Er e Yb respectivamente.

Como as medidas de magnetização foram feitas por meio de colaboradores externos e devido a grande demanda no uso do equipamento, não foi possível mensurar a magnetização para todas as amostras. Logo, optamos por estudar as amostras citadas por terem exibido um padrão de difração teórico coerente com o perfil experimental obtido.

Além de apresentar um perfil de difração coerente, as amostras foram escolhidas de forma que seja possível estudar como os dopantes interferem no comportamento magnético do composto. Baseado no estado da arte apresentado na introdução, entende-se que as propriedades magnéticas da série $\text{BaLn}_2\text{ZnO}_5$ está relacionado com o íon de terra rara Ln^{3+} . Logo, como o lantânio (La) não possui resposta magnética, as amostras foram escolhidas de forma à estudar como cada elemento se comporta magneticamente dentro dos sítios do La.

4.1 Caracterização Estrutural

A primeira análise a ser feita ao sintetizar um composto químico inorgânico é a Difração de Raios-X, onde fazendo apenas uma identificação qualitativa é possível verificar se houve formação das fases cristalográficas. A análise é feita comparando os padrões de difração obtidos experimentalmente com um modelo estrutural existente na base de dados **Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)**.

Fazendo uma análise qualitativa dos perfis de difração é possível observar que o perfil teórico está de acordo com os perfis experimentais obtidos para toda a série fabricada de $\text{BaLa}_2\text{ZnO}_5$, além disso os dados se mostram similares ao perfil experimental publicado por (SINGH et al., 2019). As amostras sem dopagem e dopada com Yb apresenta um pico extra por volta de 28° , figura 4.1.

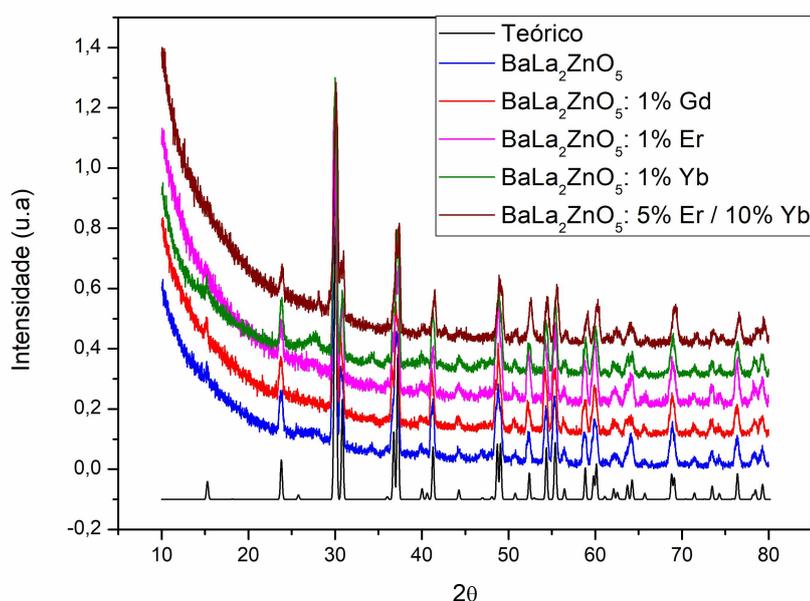


Figura 4.1 – Difratogramas obtidos para o composto $\text{BaLa}_2\text{ZnO}_5$ sem dopantes (azul), dopado com Gd (vermelho), Er (rosa), Yb (verde) e Er/Yb (marrom). Todas as amostras foram preparadas por reação de estado sólido. O perfil teórico foi retirado do ICSD reportado por (KADUK et al., 1999), com código 88598.

Como hipótese inicial para explicar a existência desse pico extra, o perfil experimental da dopagem com Yb foi comparado com os perfis do Óxido de Lantânio (La_2O_3), Óxido de Itérbio (Yb_2O_3), Óxido de Zinco (ZnO) e Carbonato de Bário (BaCO_3), figura 4.2. O perfil do BaCO_3 exibe um pico na posição correspondente a dopagem, sugerindo que possivelmente a quantidade de massa utilizada na reação de estado sólido não reagiu por completo com os outros reagentes, sobrando grãos o suficiente para ser sensível ao difratômetro. Nota-se, que o bário (Ba) possui configuração eletrônica $[\text{Xe}] 6s^2$, logo não espera-se contribuição magnética devido a presença da fase cristalina do BaCO_3 .

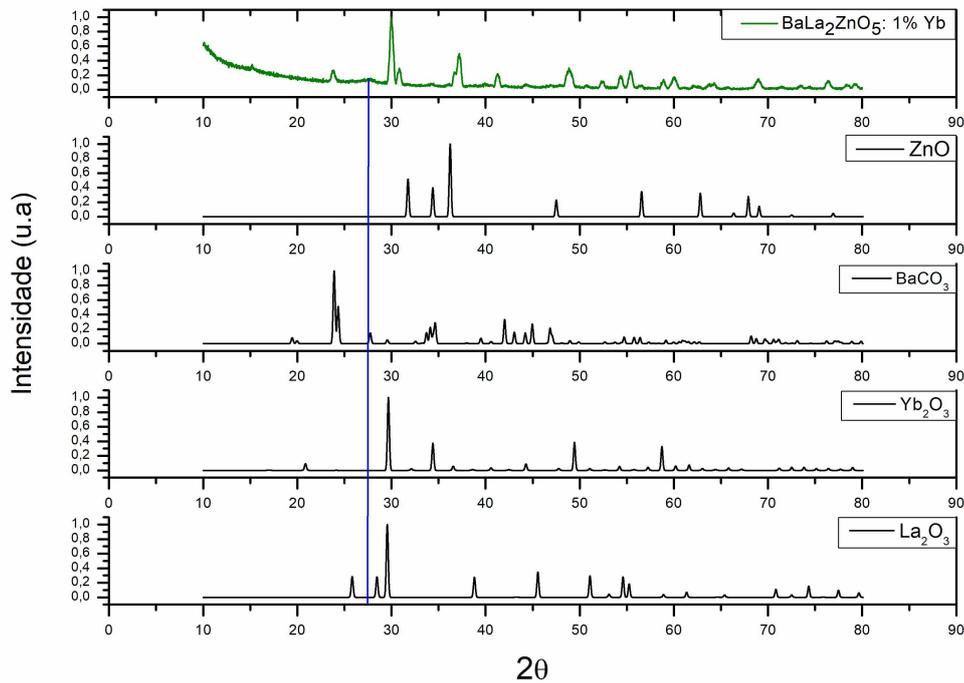


Figura 4.2 – Difratoograma do composto $\text{BaLa}_2\text{ZnO}_5$ Co-dopado com Yb comparado com os perfis teóricos do Óxido de Lantânio (código ICSD: 7795), Óxido de Itérbio (código ICSD: 191322), Óxido de Zinco (ZnO) (código ICSD: 67848) e Carbonato de Bário (código ICSD: 91888).

Para mais detalhes sobre a estrutura cristalina, faz-se necessário realizar mais medidas com uma resolução maior e conseqüentemente uma análise mais sofisticada de refinamento de Rietveld para obter parâmetros relacionados à célula unitária do composto sintetizado.

4.2 Caracterização Magnética

A caracterização magnética foi feita utilizando as duas técnicas mencionadas na fundamentação teórica, a Magnetização em função da Temperatura através das curvas ZFC-FC e a Magnetização em função do Campo Aplicado. Os resultados para as curvas de magnetização será apresentado nessa seção para as quatro amostras presentes na tabela 4.1, sendo elas: $\text{BaLa}_2\text{ZnO}_5$, $\text{BaLa}_2\text{ZnO}_5$: 1%Gd , $\text{BaLa}_2\text{ZnO}_5$: 1%Er e $\text{BaLa}_2\text{ZnO}_5$: 1%Yb.

4.2.1 Magnetização em função da Temperatura

As curvas ZFC-FC da amostra $\text{BaLa}_2\text{ZnO}_5$, figura 4.3, apresentam um comportamento magnético similar à comportamentos com ordenamento magnético forte. Conforme reportado pela literatura, (GOYA et al., 1996) e (OZAWA et al., 2008), as interações magnéticas no composto $\text{BaLn}_2\text{ZnO}_5$ estão relacionadas com a interação dos íons Ln - Ln, assim não é esperado contribuição magnética devido a presença do La^{3+} (não magnético). As curvas

foram mensuradas na presença de dois campos magnéticos distintos, 0,5 T e 1 T, com o intuito de verificar se há mudança no comportamento próximo de 15K.

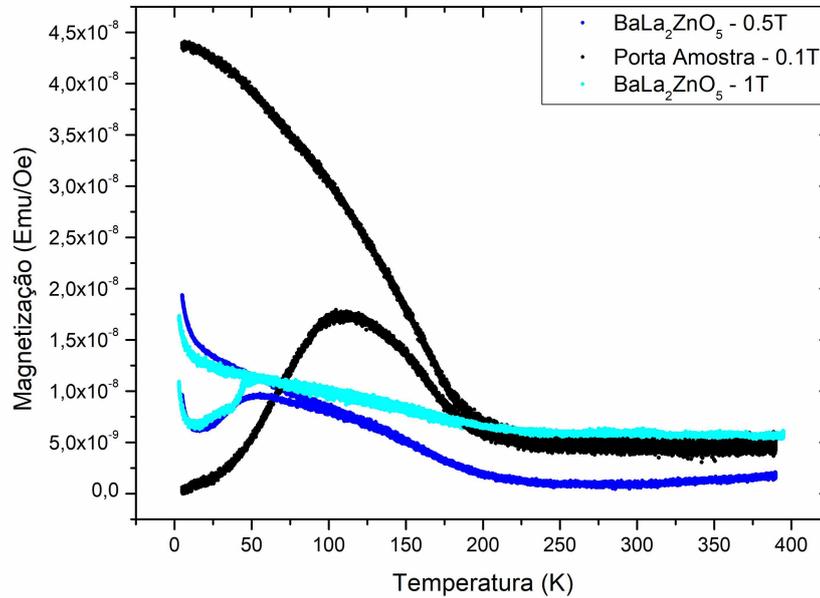


Figura 4.3 – Gráficos referentes as curvas ZFC e FC para a amostra $\text{BaLa}_2\text{ZnO}_5$ medida em 0.5 T (azul) e 1 T (ciano), além da curva do porta amostra (preto). A magnetização foi dividida pelo campo externo aplicado com intuito de normalizar as duas curvas.

Os dados obtidos indicam uma possível contaminação na amostra ou/e na medida da magnetização. A curva de magnetização do porta amostra, apresenta comportamento diferente e de maior intensidade no mesmo intervalo de temperatura. A curva ZFC, em particular, apresenta comportamento similar até chegar próximo de 15 K, mas ainda assim com magnitude diferente.

Nota-se que o porta amostra é feito de um material tipicamente diamagnético, cujo a magnetização em função da temperatura diferencia-se do comportamento exibido nessas medidas. Possivelmente foi utilizado outro porta amostra para realizar a medida, novas medidas estavam em andamento até o equipamento apresentar problemas e ser paralisado para manutenção.

Através da figura 4.4 é possível observar as curvas ZFC-FC para todas as amostras mensuradas, através deste é possível observar que todas as amostras exibem comportamento tipicamente paramagnético e que a amostra sem a dopagem apresenta magnitude muito menor em relação as amostras dopadas.

As curvas de magnetização em função da temperatura para a amostra dopada com Gd exibe um comportamento diferente da curva para a amostra sem dopantes, onde nota-se que possivelmente a presença do Gd promove uma resposta magnética de intensidade muito mais forte que a amostra sem dopagem e o porta amostra.

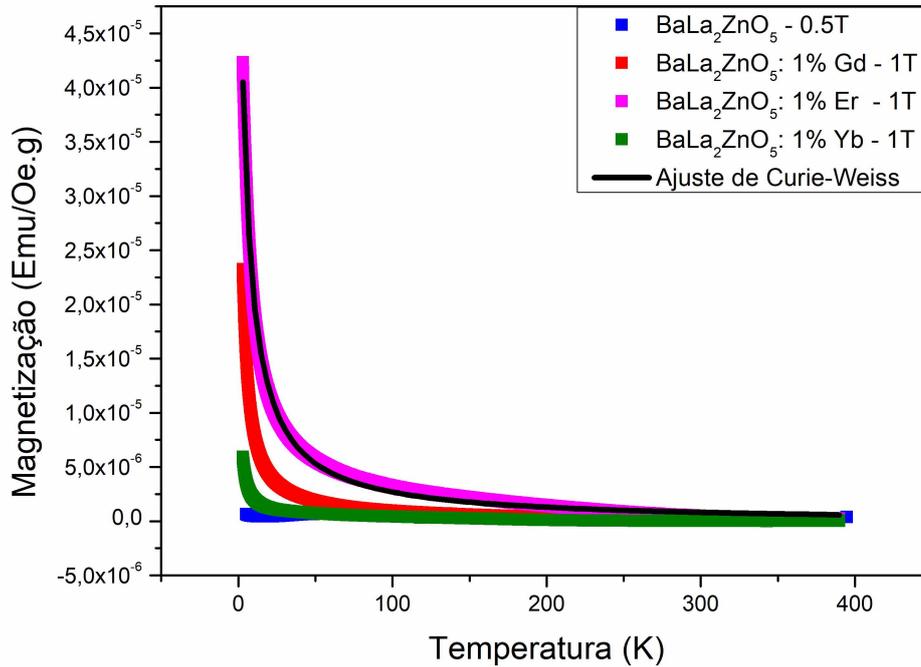


Figura 4.4 – Curvas ZFC-FC para as amostras sem dopagem (azul) e dopada com Gd (vermelho), Er (rosa) e Yb (verde). O ajuste para a Lei de Curie-Weiss foi feito para as três amostras dopadas conforme exibido para a amostra dopada com Er (rosa). A magnetização foi normalizada pelo campo aplicado e cada curva dividida por sua massa.

O mesmo acontece para a amostra dopada com Er e Yb, observa-se que a amostra com Yb apresenta uma intensidade menor (comparada com a amostrada contendo Gd e Er) mas ainda assim maior que o porta amostra e a amostra sem dopagem. Isso indica que não foi utilizado o mesmo porta amostra para mensurar as curvas dopadas e a sem dopagem, ou até mesmo que a resposta do porta amostra é tão pequeno comparado com as amostras que não influenciou seu comportamento no geral.

A complexidade da estrutura cristalina P4/mbm permite a interação entre o campo elétrico cristalino e os íons magnéticos 4 *f*, além de frustrações geométricas (GOYA et al., 1996; OZAWA et al., 2008). O campo elétrico cristalino é formado devido a interação entre os elétrons livres de um íon com os elétrons dos ligantes (GUERTIN, 2012), este campo aumenta a energia de todos os orbitais quando comparado com o íon livre. A energia elevada sofre um desdobramento, onde a posição dos orbitais dos ligantes em relação ao íon influencia na energia final dos orbitais.

Foi reportado por (ISHII et al., 2020) que as propriedades magnéticas do composto $\text{BaLn}_2\text{ZnO}_5$ são dominadas pelos elétrons do orbital 4*f* dos íons de Ln^{3+} sobe a influência da divisão de campo cristalino. Com o intuito de estudar as propriedades magnéticas, as curvas da figura 4.4 foram ajustadas pela Lei de Curie - Weiss ($\chi = A + C/(x - T_{cw})$) figura 4.4, com constante de Curie dada pela suscetibilidade molar, equação 48. Os valores obtidos para a temperatura de Curie e para a constante de Curie estão listados na tabela

4.2.

	BaLa ₂ ZnO ₅ : 1% Gd	BaLa ₂ ZnO ₅ : 1% Er	BaLa ₂ ZnO ₅ : 1% Yb
Constante de Curie ($EmuKmol^{-1}Oe^{-1}$)	0,08043 ± 0,00006	0,1107 ± 0,0003	0,01638 ± 0,00008
Temperatura de Curie - Weiss (K)	- 1,052 ± 0,004	- 4,01 ± 0,02	- 2,94 ± 0,04
N. efetivo de Bohr Calculado	7,94	9,59	4,54
N. efetivo de Bohr Obtido	8,02 ± 0,05	9,4 ± 0,2	3,62 ± 0,07

Tabela 4.2 – A tabela apresenta os valores teóricos e experimentais para o Número efetivo de Bohr (p), referentes as amostras dopadas com Gd, Er e Yb. Além destes, os dados contam com o valor da Temperatura de Curie-Weiss (T_{cw}).

As temperaturas de Curie-Weiss obtidas para as amostras dopadas com Gd ($- 1,052 \pm 0,004$ K), Er ($- 4,01 \pm 0,02$)K e Yb ($- 2,94 \pm 0,04$)K indicam uma leve tendência à um comportamento antiferromagnético, em que o maior valor encontrado foi para Er, Yb e Gd, respectivamente, tabela 4.2. O composto contendo o Gd no sítio principal (BaGd₂ZnO₅) foi reportado como um antiferromagnético (GOYA et al., 1996), com temperatura de Curie-Weiss igual a $T_{cw} = -15,9 \pm 0,3$ K e temperatura de Néel em $T_N = 2,3 \pm 0,1$ K.

A temperatura de Néel indica uma interação de longo alcance entre os íons de Gd - Gd e o valor negativo de T_{cw} indica um comportamento antiferromagnético. Nenhum curva similar à reportada por (GOYA et al., 1996) foi encontrada pelo autor para o Er e Yb. Os dados da figura 4.4 foram mensurados na temperatura de 3 a 400 K, sendo impossível acompanhar a evolução da curva e verificar se há temperatura de Néel em 2,3 K para o Gd.

Nota-se ainda, que a temperatura de Curie-Weiss encontrada para 1 % de Gd substituindo o La está em uma ordem de grandeza abaixo da reportada na literatura (GOYA et al., 1996). Uma possível justificativa para essa discrepância nos valores está na diferença entre os íons do sitio principal, o composto dopado possui uma pequena interação Gd - Gd já que a maioria dos íons na estrutura $P4/mbm$ são de La. Através do valor de C (constante de Curie) é possível obter o número efetivo de Bohr (p) do íon Ln³⁺, tabela 4.2.

O número efetivo de Bohr calculado é obtido pela equação 49 para o estado fundamental degenerado. Para este estado o Gd possui momento angular orbital nulo $L = 0$, assim seguindo as regras de Hund o termo do estado fundamental é dado por $^8S_{7/2}$ com momento angular total J igual a 7/2 (PERVAIZ; GUL, 2013).

O estado fundamental do Er³⁺, $^4I_{15/2}$ com $L = 6$ e $S = 3/2$, é degenerado 16 vezes se dividindo em dois dubletos com spin efetivo $S = 1/2$ e três quartetos com spin efetivo $S = 3/2$. Estes quartetos se dividem em duplas que é a fonte de forte anisotropia de interação de Zeeman (LENIEC et al., 2015). Já o Yb³⁺ possui apenas dois níveis eletrônicos na camada 4 *f*, sendo o estado fundamental $^2F_{7/2}$ e o nível acima dele $^2F_{5/2}$ (MORI et al., 2014).

Para os ajustes feitos pelo autor, o composto contendo Gd e Er estão de acordo com o esperado e o Yb um pouco abaixo. Apesar de todos os dopantes estarem sob influência do

campo elétrico cristalino, a magnitude do valor de p encontrado para o composto contendo Yb indica que essa interação é mais forte e está influenciando seu momento magnético.

4.2.2 Magnetização em função do Campo Magnético Aplicado

A atividade magnética também foi observada nas curvas de magnetização em função do campo aplicado para as 4 amostras. Como já discutido nas curvas em função da temperatura, a amostra sem a presença de dopantes foi comprometida, observa-se isso na curva de histerese da figura 4.5 típica de um material com ordenamento magnético forte.

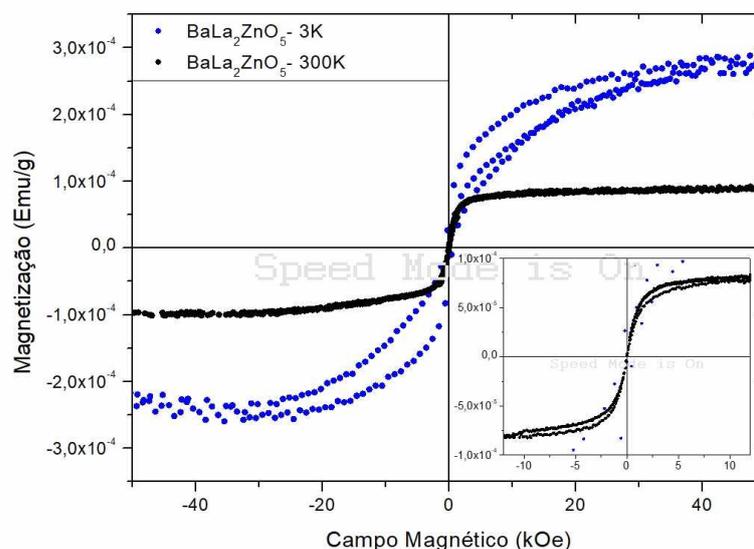


Figura 4.5 – Curvas de magnetização em função do campo aplicado para a amostra $\text{BaLa}_2\text{ZnO}_5$ medidas nas temperaturas de 3K (azul) e 300K (preto). O quarto quadrante exibe o comportamento das amostras em um pequeno alcance do campo aplicado. A magnetização foi normalizada pela massa da amostra.

O comportamento é observado claramente na curva medida à temperatura de 3K e fazendo uma aproximação para uma variação pequena do campo aplicado é possível observar a histerese na curva mensurada em 300K.

As curvas de magnetização para as amostras dopadas também foram mensuradas nas temperaturas de 3K (figura 4.6) e 300K (figura 4.8). Para a temperatura de 3K é possível observar que todas as amostras apresentam um comportamento típico do paramagnetismo. Nota-se que as curvas possuem uma forte tendência de saturação em grandes valores do campo magnético, sugerindo um comportamento ferromagnético (HEJAZI; HUSAIN; KHAN, 2003).

Além disso, há dois detalhes à serem ressaltados quando o gráfico é ampliado para uma pequena variação do campo aplicado. Primeiro observa-se que a contribuição do porta amostra é muito pequena em relação as amostras dopadas e similar em relação a intensidade da amostra sem a presença de Co-dopantes. O segundo detalhe está na leve formação de uma curva de histerese, onde foi encontrado os seguintes valores de campo

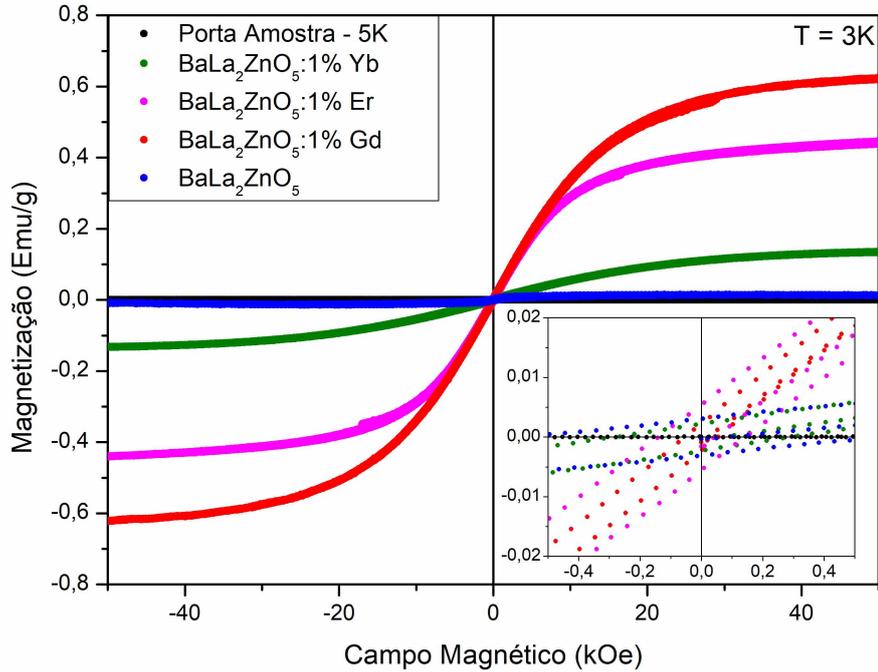


Figura 4.6 – Curvas de magnetização em função do campo aplicado para as amostras sem dopagem (azul), dopada com Gd (vermelho), Er (rosa) e Yb (verde) e o porta amostra (preto), todas medidas na temperatura de 3K com exceção ao porta amostra que foi medido na temperatura de 5K.

coercivo: ($\pm 0,06$ kOe), ($\pm 0,15$ kOe) e ($\pm 0,3$ kOe) para as dopagens com Gd, Er e Yb respectivamente.

Uma curva de histerese para pequenos campos aparece em amostras antiferromagnéticas do tipo *canting*, estes ao invés de possuir momentos magnéticos alinhados de forma antiparalela, possuem momentos diferentes e não colineares resultando em uma componente ferromagnética fraca (CULLITY; GRAHAM, 2011). Além disso, a presença desse campo coercivo e da forte tendência a saturação nas curvas de magnetização é um forte indicativo que existe uma interação do tipo ferromagnética e que possivelmente as curvas mensuradas na temperatura de 3K estão abaixo da temperatura de transição. Assim, os dados sugerem que há uma competição entre dois tipos de interação magnética na amostra.

Uma vez que estamos assumindo que o comportamento magnético do composto $\text{BaLn}_2\text{ZnO}_5$ está relacionado com a interação dos íons de Ln-Ln, podemos expressar as curvas de magnetização em função do campo aplicado para as amostras dopadas em magneton de Bohr por átomo de Ln. Assim, analisando a figura 4.7 é possível observar que a intensidade da magnetização de saturação para o composto dopado com Gd mostrou-se maior que todas as outras ($\text{Gd} (6,28 \mu_B/\text{At.Er}) > \text{Er} (4,51 \mu_B/\text{At.Er}) > \text{Yb} (1,35 \mu_B/\text{At.Yb})$) para as mesmas condições, indicando que o íons dopantes influenciam de forma diferente o comportamento magnético do composto.

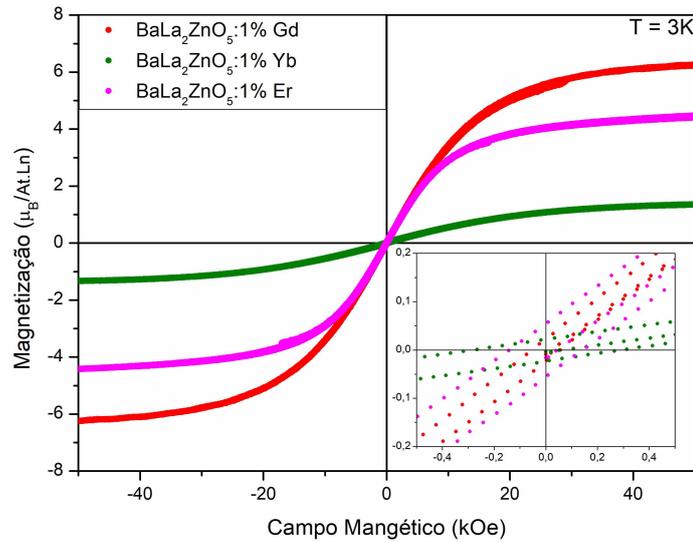


Figura 4.7 – Curvas de magnetização em função do campo aplicado para as amostras dopadas com Gd (vermelho), Er (rosa) e Yb (verde), expressa em magneton de Bohr por átomo da respectiva terras raras.

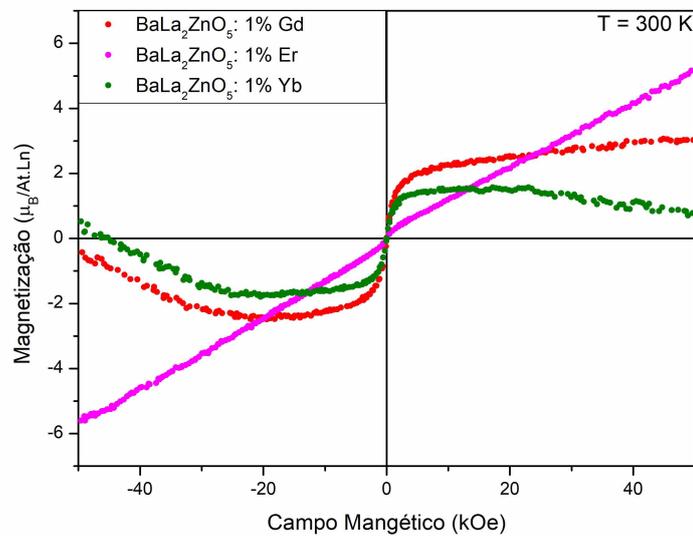


Figura 4.8 – Curvas de magnetização em função do campo aplicado em unidades de magneton de Bohr por átomos de Lantanídeos, para a dopagem com Gd (vermelho), Er (rosa) e Yb (verde), mensuradas na temperatura de 300K.

Uma possível explicação para esses valores de saturação está na diferença dos estados fundamentais dos íons, como já discutido. Como o Gd possui $L = 0$, a anisotropia magnética é desprezível e o campo magnético externo pode manter a configuração de spin no estado magnético. Já para as outras duas dopagens, o Er^{3+} possui spin efetivo do estado fundamental $S = 3/2$ e momento angular orbital $L = 6$, enquanto o Yb^{3+} possui momento de spin $S = 1/2$ e momento angular $L = 3$. Além disso, a temperatura de

Curie-Weiss para amostra contendo Gd ($-1,052 \pm 0,004$ K) está mais próxima de zero do que as outras, sugerindo que o comportamento ferromagnético está sendo favorecido.

A temperatura de Curie-Weiss para a dopagem com Er ($-4,01 \pm 0,02$)K, indica uma predominância maior da interação antiferromagnética, que pode ser observada na curva de magnetização mensurada na temperatura de 300K, figura 4.8. Em todas as curvas da figura 4.8 não é possível observar a existência de um campo coercivo mas ainda há uma curva de magnetização, sugerindo que as curvas mensuradas na temperatura de 300K estão abaixo da temperatura de transição e que existe uma competição entre o ferromagnetismo e o antiferromagnetismo do tipo *canting*.

Considerações Finais

Neste trabalho foi realizado o estudo das propriedades magnéticas e estruturais do composto $\text{BaLa}_2\text{ZnO}_5$ dopado com Gd^{3+} , Er^{3+} e Yb^{3+} , através das técnicas experimentais de difração de raios-x e magnetização. As amostras foram sintetizadas com sucesso via reação de estado sólido. O padrão de difração teórico está coerente com o perfil experimental, com a resolução permitida pelo equipamento, indicando que houve formação das fases cristalinas.

É possível notar a presença de um pico extra por volta de 28° nas amostras sem dopagem e dopada com Yb, que de acordo com a figura 4.2 a existência deste pico possivelmente está relacionado a fase cristalina do Carbonato de Bário. Para um estudo mais aprofundado sobre a estrutura cristalina dessa série de compostos é preciso medidas com resolução maior de forma que permita análises de refinamento Rietveld.

Assumimos para este trabalho, seguindo a literatura, que o comportamento magnético do composto $\text{BaLn}_2\text{ZnO}_5$ está relacionado a interação dos íons Ln^{3+} - Ln^{3+} , uma vez que o Zn^{2+} se encontra com todos os elétrons da camada 4 *d* emparelhados em seu estado de spin baixo. Portanto, estudamos como os Co-dopantes de Gd, Er e Yb influenciam o comportamento magnético do composto principal. Para a amostra sem a presença de Co-dopantes é possível observar pelas curvas de magnetização em função do campo aplicado e da temperatura que o composto foi comprometido.

Em relação as dopagens, é possível notar uma diferença na magnitude da magnetização entre toda a série $\text{BaLa}_2\text{ZnO}_5$. As curvas de magnetização exibem diferentes intensidades, indicando que de fato a presença do íon dopante de terra rara influencia o comportamento magnético do composto principal. Todas as três dopagens apresentam um comportamento paramagnético com uma leve tendência antiferromagnética, as curvas de magnetização em função do campo aplicado indicam uma possível competição entre as interações ferromagnética e antiferromagnética do tipo *canted*.

5.1 Perspectivas Futuras

Além das amostras sintetizadas contendo o La ($BaLa_2ZnO_5$) no sítio principal, foi fabricado o composto contendo o Gd no sítio principal ($BaGd_2ZnO_5$), tabela 5.1. Para este foi utilizado duas rotas de sínteses diferentes, uma por reação de estado sólido e a outra por uma reação sol-gel e posteriormente uma reação de estado sólido. Os padrões obtidos para o composto contendo o Gd sintetizado por reação sol-gel e reação de estado sólido, são apresentados na figura 5.1.

	D02	D03
Composto	$BaGd_2ZnO_5$	$BaGd_2ZnO_5$
Co-Dopantes	Er e Yb	Er e Yb
Concentração	0,05 e 0,1	0,05 e 0,1

Tabela 5.1 – Composto $BaGd_2ZnO_5$ sintetizado por reação de estado sólido (D02) e por reação de hidróxidos (D03). Ambas as amostras foram feitas utilizando os mesmo dopantes (Er e Yb) com a mesma concentração.

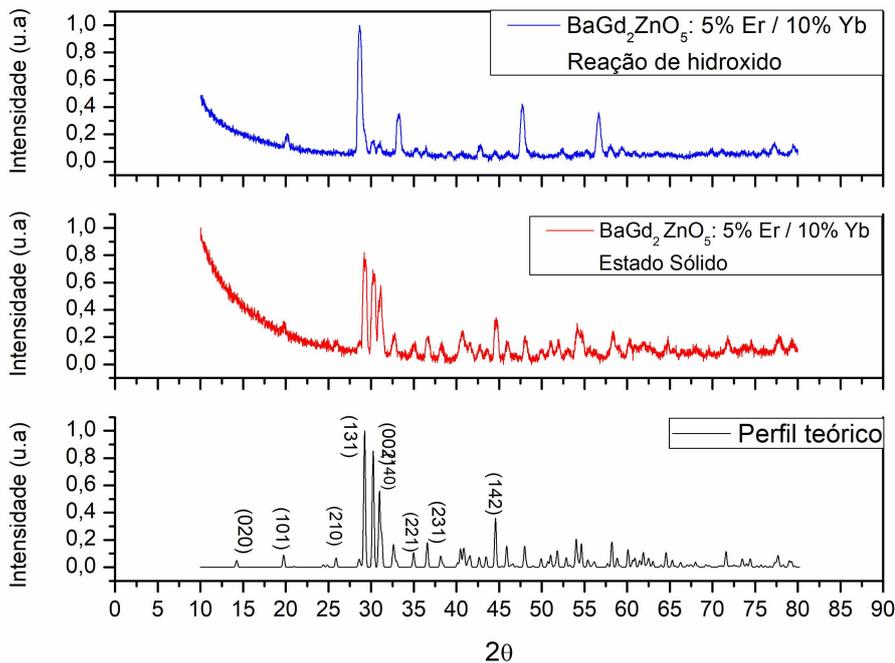


Figura 5.1 – Difratogramas obtidos para o composto $BaGd_2ZnO_5:Er/Yb$, onde foi utilizado Er e Yb como dopantes. A amostra foi preparada via reação de estado sólido (vermelho) e reação sol-gel inicialmente mais uma reação de estado sólido (azul). O perfil teórico foi retirado do ICSD reportado por (KADUK et al., 1999).

Com uma análise qualitativa é possível observar que o perfil teórico está de acordo com os dados experimentais para a síntese de estado sólido e condizente com o reportado por (NAKAMURA et al., 2018), considerando a resolução permitida pelo equipamento.

Por reação de hidróxidos, os picos exibem intensidade diferentes do esperado, indicando uma possível má formação do composto por esta rota de síntese.

Logo, como perspectivas para futuros trabalhos envolvendo esta série de compostos, tanto para o autor quanto para outro aluno(a) do GPMES, buscamos estudar melhorias na rota de sol-gel testada para o composto $\text{BaGd}_2\text{ZnO}_5$ e sintetizar o composto $\text{BaLa}_{2-x}\text{ZnO}_5\text{Ln}_x$ variando a concentração do íon de Ln de 0 até 100 % e estudar como o comportamento magnético muda conforme a concentração do íon Ln varia. Além disso, esperamos realizar medidas de difração com alta resolução de forma que seja possível análises de refinamento Rietveld.

Conforme discutido, as propriedades magnéticas da série $\text{BaLn}_2\text{ZnO}_5$ estão relacionadas à interação dos íons Ln-Ln, seguindo isso buscamos estudar as interações magnéticas de uma Co-dopagem dupla $\text{BaLa}_{2-x-y}\text{ZnO}_5\text{Ln}_x\text{R}_y$ ¹, buscando entender a interação entre dois íons dopantes diferentes na estrutura do cristal principal. As propriedades luminescentes desta série de compostos também chamam atenção, assim um possível caminho é estudar como as propriedades magnéticas e luminescentes se relacionam no mesmo material.

5.2 Trabalhos desenvolvidos durante o período

Além da série de compostos $\text{BaLn}_2\text{ZnO}_5$, durante a graduação o aluno teve contato com outros compostos como Nanopartículas de prata e ouro. Um projeto de Iniciação Científica (IC) relacionado à fabricação de nanopartículas de prata recobertas com nanopartículas isolantes de $\text{NaYF}_4/\text{BaGdF}_5$ foi submetido e aceito pelo edital da FAPEPMIG, que infelizmente devido a falta de verbas a bolsa foi cancelada.

Devido a isso, o mesmo projeto foi submetido ao projeto de IC voluntária PIVIC, o qual foi concluído no período 03/2019 a 03/2020. Em relação as nanopartículas de ouro (NPsAu), o aluno trabalhou com a fabricação das NPsAu e contribuiu com a caracterização estrutural, tendo realizado medidas de difração de raios-x e analisado as imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) para encontrar o tamanho médio das NPsAu.

Neste cenário, o trabalho sobre o estudo estrutural e óptico das NPsAu foi evoluído para dois artigos científicos que tiveram a participação do autor, feitos pelo aluno de doutorado Jeann César Araújo com o auxílio dos professores responsáveis pelo laboratório GPMES. Os artigos em questão são:

A microstructure study of colloidal gold nanoparticles by X-ray diffraction line profile analysis²

¹ A letra R representa um íon de Lantanídeos diferente do íon Ln.

² <<https://doi.org/10.1016/j.jpccs.2020.109884>>

[J.C. Araújo, W.A. Iwamoto, A.F.G. Monte, Jader S. Cabral, Andrea Antunes, **O. Breener**, E. Estévez-Rams, R. Lora-Serrano]

Revista: Journal of Physics and Chemistry of Solids. Volume 150, Março 2021, 109884.

On the quantitative optical properties of Au nanoparticles embedded in biological tissue phantoms³

[J.C. Araújo, A.F.G. Monte, R. Lora-Serrano, W.A. Iwamoto, Andrea Antunes, **O. Breener**, M. Foschini]

Revista: Optical Materials. Volume 114, Abril 2021, 110924.

³ <<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.110924>>

Referências

- ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. Solid state physics (saunders college, philadelphia, 1976). **Appendix N**, v. 166, 2010.
- AUZEL, F. Upconversion and anti-stokes processes with f and d ions in solids. **Chemical reviews**, ACS Publications, v. 104, n. 1, p. 139–174, 2004.
- BALENTS, L. Spin liquids in frustrated magnets. **Nature**, Nature Publishing Group, v. 464, n. 7286, p. 199–208, 2010.
- BEDNORZ, J. G.; MÜLLER, K. A. Perovskite-type oxides—the new approach to high-*t*c superconductivity. **Reviews of Modern Physics**, APS, v. 60, n. 3, p. 585, 1988.
- BIRKEL, A.; MIKHAILOVSKY, A. A.; CHEETHAM, A. K. Infrared to visible upconversion luminescence properties in the system ln_2bazno_5 (ln= la, gd). **Chemical Physics Letters**, Elsevier, v. 477, n. 4-6, p. 325–329, 2009.
- BLUNDELL, S. **Magnetism in condensed matter**. [S.l.]: American Association of Physics Teachers, 2003.
- BRANÍCIO, P. S. Introduction to the superconductivity, its applications and the mini-revolution provoked by the rediscovered of the mgb2: a didactic approach. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, SciELO Brasil, v. 23, n. 4, p. 381–390, 2001.
- CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to magnetic materials**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2011.
- ETCHART, I. et al. Efficient oxide phosphors for light upconversion; green emission from yb^{3+} and ho^{3+} co-doped ln_2bazno_5 (ln= y, gd). **Journal of Materials Chemistry**, Royal Society of Chemistry, v. 21, n. 5, p. 1387–1394, 2011.
- FEYNMAN, R. P.; LEIGHTON, R. B.; SANDS, M. **Lições de física de Feynman: edição definitiva**. [S.l.]: Bookman, 2008.
- FONER, S. Versatile and sensitive vibrating-sample magnetometer. **Review of Scientific Instruments**, American Institute of Physics, v. 30, n. 7, p. 548–557, 1959.
- GOODENOUGH, J. B. Oxide-ion conductors by design. **Nature**, Nature Publishing Group, v. 404, n. 6780, p. 821–823, 2000.

- GOYA, G. et al. R-m interactions in ($r = y$ or gd ; $m = cu$ or zn). **Journal of Physics: Condensed Matter**, IOP Publishing, v. 8, n. 25, p. 4529, 1996.
- GRIFFITHS, D. J.; SCHROETER, D. F. **Introduction to quantum mechanics**. [S.l.]: Cambridge University Press, 2018.
- GROSSO, G.; PARRAVICINI, G. **Solid State Physics**. Elsevier Science, 2000. ISBN 9780080481029. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=L5RrQbbvWn8C>>.
- GUERTIN, R. **Crystalline electric field effects in f-electron magnetism**. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2012.
- HAUG, E.; NAKEL, W. **The elementary process of bremsstrahlung**. [S.l.]: World Scientific, 2004. v. 73.
- HEJAZI, R. F.; HUSAIN, T.; KHAN, F. I. Landfarming operation of oily sludge in arid region—human health risk assessment. **Journal of hazardous materials**, Elsevier, v. 99, n. 3, p. 287–302, 2003.
- HOLANDA, L. et al. Magnetic behavior of materials through statistical mechanics. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, SciELO Brasil, v. 42, 2020.
- ISHII, Y. et al. High-pressure synthesis, crystal structure, and magnetic properties of the shastry-sutherland-lattice oxides $baln_2zno_5$ ($ln = pr, sm, eu$). **Journal of Solid State Chemistry**, Elsevier, p. 121489, 2020.
- KADUK, J. A. et al. Crystal structures and reference powder patterns of bar_2zno_5 ($r = la, nd, sm, eu, gd, dy, ho, y, er, and tm$). **Journal of research of the National Institute of Standards and Technology**, National Institute of Standards and Technology, v. 104, n. 2, p. 147, 1999.
- KAGEYAMA, H. et al. Crossbreeding between experiment and theory on orthogonal dimer spin system. **Progress of Theoretical Physics Supplement**, Narnia, v. 145, p. 17–22, 2002.
- KITTEL, C.; MCEUEN, P. **Introduction to solid state physics**. [S.l.]: Wiley New York, 1976. v. 8.
- LENIEC, G. et al. Growth and epr properties of $ervo_4$ single crystals. **Nukleonika**, v. 60, 2015.
- LI, X.; ZHANG, F.; ZHAO, D. Lab on upconversion nanoparticles: optical properties and applications engineering via designed nanostructure. **Chemical Society Reviews**, Royal Society of Chemistry, v. 44, n. 6, p. 1346–1378, 2015.
- MACHADO, K. D. **Teoria do eletromagnetismo: volume 2**. [S.l.]: UEPG, 2007.
- MANDEL, K. et al. Stabilisation effects of superparamagnetic nanoparticles on clustering in nanocomposite microparticles and on magnetic behaviour. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 331, p. 269–275, 2013. ISSN 0304-8853. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885312009705>>.

- MCCUSKER, L. et al. Rietveld refinement guidelines. **Journal of Applied Crystallography**, International Union of Crystallography, v. 32, n. 1, p. 36–50, 1999.
- MICHEL, C.; RAVEAU, B. Les oxydes a_2bacuo_5 (a= y, sm, eu, gd, dy, ho, er, yb). **Journal of Solid State Chemistry**, Elsevier, v. 43, n. 1, p. 73–80, 1982.
- MORI, T. et al. Probing strongly correlated 4 f-orbital symmetry of the ground state in yb compounds by linear dichroism in core-level photoemission. **Journal of the Physical Society of Japan**, The Physical Society of Japan, v. 83, n. 12, p. 123702, 2014.
- NAKAMURA, K. et al. Crystal structure and electrical conductivity of bar_2zno_5 (r= sm, gd, dy, ho, and er)—a new structure family of oxide-ion conductors. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, The Ceramic Society of Japan, v. 126, n. 5, p. 292–299, 2018.
- ONNES, H. K. The resistance of pure mercury at helium temperatures. **Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden**, b, v. 120, 1911.
- OZAWA, T. et al. Magnetization and specific heat measurement of the shastry–sutherland lattice compounds: ln_2bapdo_5 (ln= la, pr, nd, sm, eu, gd, dy, ho). **Journal of alloys and compounds**, Elsevier, v. 448, n. 1-2, p. 96–103, 2008.
- PECHARSKY, V.; ZAVALIJ, P. **Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials, Second Edition**. Springer US, 2008. (Recent Results in Cancer Research Series). ISBN 9780387095783. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=2RDa6s-I4n8C>>.
- PERVAIZ, E.; GUL, I. Influence of rare earth (gd^{3+}) on structural, gigahertz dielectric and magnetic studies of cobalt ferrite. In: IOP PUBLISHING. **Journal of Physics: Conference Series**. [S.l.], 2013. v. 439, n. 1, p. 012015.
- RESNICK, R.; HALLIDAY, D.; WALKER, J. **Fundamentos De Física - Volume 4 - Óptica E Física**. LTC, 2016. ISBN 9788521630388. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=7v5avgAACAAJ>>.
- SAKURAI, J. J.; COMMINS, E. D. **Modern quantum mechanics, revised edition**. [S.l.]: American Association of Physics Teachers, 1995.
- SHASTRY, B. S.; SUTHERLAND, B. Exact ground state of a quantum mechanical antiferromagnet. **Physica B+ C**, North-Holland, v. 108, n. 1-3, p. 1069–1070, 1981.
- SHMUELI, U. et al. **Theories and techniques of crystal structure determination**. [S.l.]: Oxford University Press, 2007. v. 9.
- SINGH, V. et al. Epr and optical properties of uv-b radiation-emitting gd^{3+} -doped $bala_2zno_5$ host prepared by sol–gel method. **Journal of Electronic Materials**, Springer, v. 48, n. 6, p. 3415–3422, 2019.
- SURYANARAYANA, C.; NORTON, M. G. **X-ray diffraction: a practical approach**. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2013.

- W, A. et al. **Solid State Physics**. Holt, Rinehart and Winston, 1976. (HRW international editions). ISBN 9780030839931. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=1C9HAQAIAAJ>>.
- WARREN, B. **X-ray Diffraction**. Dover Publications, 1990. (Addison-Wesley series in metallurgy and materials engineering). ISBN 9780486663173. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=wflBhAbEYAsC>>.
- WEST, A. R. **Solid state chemistry and its applications**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2014.
- WONG-NG, W.; TOBY, B.; GREENWOOD, W. Crystallographic studies of bar_2zno_5 (r= la, nd, dy, ho, er, and y). **Powder Diffraction**, Cambridge University Press, v. 13, n. 3, p. 144–151, 1998.
- WU, M. K. et al. Superconductivity at 93 k in a new mixed-phase y-ba-cu-o compound system at ambient pressure. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 58, p. 908–910, Mar 1987. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.58.908>>.
- XIAO, G. et al. Effect of transition-metal elements on the superconductivity of y-ba-cu-o. **Physical Review B**, APS, v. 35, n. 16, p. 8782, 1987.
- YAGUCHI, H.; FUJII, K.; YASHIMA, M. A new structure family of oxide-ion conductors based on $bagdino_4$. **Journal of Materials Chemistry A**, Royal Society of Chemistry, v. 8, n. 17, p. 8638–8647, 2020.
- ZHOU, J. et al. Upconversion luminescent materials: advances and applications. **Chemical reviews**, ACS Publications, v. 115, n. 1, p. 395–465, 2015.