

Robert Prudêncio Amaral

**Efeitos de campo cristalino elétrico em
compostos intermetálicos à base de terras raras**

Uberlândia

2014

Robert Prudêncio Amaral

Efeitos de campo cristalino elétrico em compostos intermetálicos à base de terras raras

Monografia orientada pelo Prof. Dr. Raimundo Lora Serrano e apresentada à Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários para a conclusão do curso de Física, Modalidade: Licenciatura.

Universidade Federal de Uberlândia – UFU

Instituto de Física

Orientador: Prof. Dr. Raimundo Lora Serrano

Uberlândia

2014

Robert Prudêncio Amaral

Efeitos de campo cristalino elétrico em compostos intermetálicos à base de terras raras/ Robert Prudêncio Amaral. – Uberlândia, 2014-
39 p. : il. (algumas color.) ; 30 cm.

Orientador: Prof. Dr. Raimundo Lora Serrano

Tese (Trabalho de conclusão de curso) – Universidade Federal de Uberlândia – UFU
Instituto de Física, 2014.

1. Campo cristalino elétrico. 2. Campo médio. I. Raimundo Lora Serrano. II. Universidade Federal de Uberlândia. III. Instituto de Física. IV. Efeitos de campo cristalino elétrico em compostos intermetálicos à base de terras raras

CDU 02:141:005.7

Robert Prudêncio Amaral

Efeitos de campo cristalino elétrico em compostos intermetálicos à base de terras raras

Monografia orientada pelo Prof. Dr. Raimundo Lora Serrano e apresentada à Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários para a conclusão do curso de Física, Modalidade: Licenciatura.

Trabalho aprovado. Uberlândia, 28 de fevereiro de 2014:

Prof. Dr. Raimundo Lora Serrano
Orientador

Prof. Dr. Wellington Akira Iwamoto
Instituto de Física - UFU

Prof. Dr. Ricardo Kagimura
Instituto de Física - UFU

Uberlândia
2014

*Aos meus avós Rosalina e
Elpídio Prudêncio.*

Agradecimentos

Agradeço aos meus pais Cláudia e Airtton Amaral por todo o apoio e aos meus avós pelo carinho e pela confiança. À Priscila Bernardes por todo carinho e paciência. Aos amigos da física Bruno Messias, José Carlos, Bruno Zapola e Maurício Moreira. Aos professores Ademir Cavaleiro e Djalmar Nestor Messias. Agradeço especialmente aos professores Raimundo Lora Serrano, por ter orientado meu trabalho e pelos ensinamentos, e Maria C. E. Ruivo e Helena Alberto por toda atenção, suporte e carinho.

[illegible]

(David Gilmour)

Resumo

Neste trabalho investigamos a evolução das propriedades magnéticas macroscópicas (susceptibilidade magnética e calor específico) em função da temperatura da série de compostos intermetálicos $\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x\text{RhIn}_5$ através de um modelo de campo médio que considera apenas efeitos de campo cristalino elétrico (CEF) e a interação magnética entre primeiros vizinhos. Exploramos suas relações com as propriedades físicas encontradas em outra família desta série: o $\text{Tb}_{1-x}\text{La}_x\text{RhIn}_5$ e no composto não dopado TbRhIn_5 . Estudamos a supressão do estado AFM em função da concentração de Y, e como isto influencia o campo cristalino elétrico (CEF) e as interações magnéticas entre os íons de Tb^{3+} .

As amostras investigadas foram sintetizadas, em trabalhos anteriores, na forma monocristalina, através do método de fluxo de metálico em excesso. O composto TbRhIn_5 é antiferromagnético (AFM), com $T_N \simeq 46\text{K}$, o maior valor de T_N ao longo da série $R\text{RhIn}_5$ (R : Terra Rara).

Através do modelo de CEF foi possível obter os parâmetros de campo cristalino B_2^0 , B_4^0 , B_4^4 , B_6^0 e B_6^6 e o parâmetro de troca J_{RKKY} . Observamos que esses parâmetros não evoluem de forma sistemática ao longo da série. A supressão do estado antiferromagnético e a diminuição de T_N não ocorrem de forma linear em função da concentração de Y.

Palavras-chaves: Magnetização. Susceptibilidade magnética. Compostos intermetálicos. Campo cristalino elétrico. Campo médio. Calor específico. SQUID. PPMS.

Abstract

In this work, we present and discuss the evolution of the macroscopic magnetic properties (magnetic susceptibility and specific heat) as a function of temperature of the series of intermetallic compounds $\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x\text{RhIn}_5$ by using a mean field model that considers the crystalline electric field (CEF) affecting the Tb^{3+} ions and the magnetic interaction between Tb nearest neighbors. We explore their relationships with the physical properties found for a Tb-based La-substituted (isostructural) family: $\text{Tb}_{1-x}\text{La}_x\text{RhIn}_5$ as well as with the results obtained for the undoped compound TbRhIn_5 . We study the suppression of the AFM state depending on the concentration of Y, and how this affects the crystal field CEF and the magnetic interactions between the Tb^{3+} ions.

The thermodynamic properties were measured in single crystal samples, synthesized in previous work, through the metallic flux excess method. TbRhIn_5 is antiferromagnetic (AFM) below $T_N \sim 46\text{K}$, the highest value of T_N within the RRhIn_5 series (R: Rare Earth).

From the results of the CEF model, it was possible to get the CEF Hamiltonian parameters B_2^0 , B_4^0 , B_4^4 , B_6^0 e B_6^6 . Y substitution influences crystalline electric field (CEF), which affects the magnetic interactions between the Tb^{3+} ions. There is no systematic evolution of the CEF parameters along the $\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x\text{RhIn}_5$ family. In addition, the suppression of the AFM ground state (and T_N) does not follow a linear behaviour with Y content, as was already seen in other $\text{R}_{1-x}(\text{Y},\text{La})_x\text{RhIn}_5$ series.

Key-words: Magnetization. Magnetic susceptibility. Intermetallic compounds. Crystalline Electric Field. Mean-field. Specific heat. SQUID. PPMS

Lista de ilustrações

Figura 1 – Vetor momento angular.	4
Figura 2 – Momento angular orbital total, retirado de Foot (2005).	5
Figura 3 – <i>Spin</i> total, retirado de Foot (2005).	5
Figura 4 – Ordenamento antiferromagnético, retirado de (BLUNDELL, 2001).	8
Figura 5 – Dependência da magnetização e inversa da susceptibilidade magnética com a temperatura em sistemas (a) ferromagnéticos e (b) antiferromagnéticos, retirado de Buschow e Boer (2003).	9
Figura 6 – Distribuição radial $P^2(r)$ dos orbitais $4f$, $5s$, $5p$ e $6s$ do Gd^{3+} , retirado de Freeman e Watson (1962)	11
Figura 7 – Orbitais (a) p_z , (b) p_x e (c) p_y na presença de um campo elétrico uniaxial segundo z . Em (d) estão representados os níveis energéticos na presença e na ausência do campo elétrico, retirado de Kittel (2005)	12
Figura 8 – Orbitais (a) $d_{x^2-y^2}$ e (b) d_{xy} na presença de campo cristalino. $d_{x^2-y^2}$ apresenta maior energia devido à repulsão entre as densidades eletrônicas, retirado de Blundell (2001)	13
Figura 9 – Níveis de energia para o íon de Tb em um campo cristalino cúbico, retirado de Lea, Leask e Wolf (1962)	15
Figura 10 – Polarização da função de onda de um elétron de condução e ordenamento magnético, retirado de Coleman (2007)	15
Figura 11 – Interação AFM efetiva entre íons R^{3+}	15
Figura 12 – Principais componentes do MPMS: 1 - Tubo da câmara da amostra; 2 - espiras de detecção; 3 - Espaço da amostra; 4 - Amostra e 5 - Fios supercondutores, retirado de Martinho (2004)	18
Figura 13 – Esquema experimental para medidas de calor específico, retirado de Urbano (2004).	19
Figura 14 – (a)–(f) Medidas de susceptibilidade magnética em função da temperatura para as concentrações $x = 0.00, x = 0.15, x = 0.30, x = 0.40, x = 0.50$ e $x = 0.70$, respectivamente, e de calor específico (C/T) vs. T [(g)–(l)]. As curvas de traço contínuo representam as simulações de campo cristalino. No caso dos dados do composto $Tb_{0.3}Y_{0.7}RhIn_5$ não foi possível ajustá-los com o modelo.	21

Figura 15 – Detalhe da transição antiferromagnética, nos dados de χ_{eff} vs. T, mostrando a evolução de T_N ao longo da série $Tb_{1-x}Y_xRhIn_5$	22
Figura 16 – Evolução de T_N ao longo das séries $Tb_{1-x}Y_xRhIn_5$ e $Tb_{1-x}La_xRhIn_5$	22
Figura 17 – Dependência com a temperatura da susceptibilidade magnética e sua inversa do composto $Tb_{0.6}Y_{0.4}RhIn_5$	23
Figura 18 – Desdobramento dos níveis de energia do estado fundamental do multiplete do Tb obtidos das simulações da Figura 14.	25
Figura 19 – Evolução dos parâmetros de CEF em função da concentração de Y.	26
Figura 20 – Simulações do calor específico com novos parâmetros.	27
Figura 21 – Parâmetros da rede tetragonal a e c nos sistemas $Tb_{1-x}La_xRhIn_5$ (LORA-SERRANO et al., 2009b) (esquerda) e $Tb_{1-x}Y_xRhIn_5$ em função da concentração de La e Y, respectivamente. As linhas tracejadas representam ajustes lineares dos dados.	27

Lista de tabelas

Tabela 1 – Configuração eletrônica do átomo e do íon 3+ dos lantanídeos, retirado de Wybourne (1965).	10
Tabela 2 – Configuração eletrônica e estado fundamental dos Actínídeos e e seus íons 3+, retirado de Wybourne (1965) e Bittar (2006).	10
Tabela 3 – Coeficientes B_4^0 e B_6^0 do CEF cúbico.	13
Tabela 4 – Temperatura de Néel, temperatura de Curie e momento magnético efetivo.	23
Tabela 5 – Parâmetro de troca J_{RKKY} e coeficientes do CEF	24
Tabela 6 – Coeficientes C_4 e D_6 para as simetrias octaédrica, cúbica e tetraédrica. R é a distância das cargas vizinhas à origem.	33
Tabela 7 – Coeficientes D_4 e D_6 para as simetrias octaédrica, cúbica e tetraédrica.	35
Tabela 8 – Coeficientes D_4 e D_6 da Hamiltoniana de CEF para as simetrias octaédrica, cúbica e tetraédrica.	36
Tabela 9 – Operadores de Stevens.	37
Tabela 10 – Diagonalização da matriz dos operadores de campo cristalino para o Tb ($J = 6$).	39

Lista de abreviaturas e siglas

UFU	Universidade Federal de Uberlândia
AFM	Antiferromagnético
CEF	Campo cristalino elétrico
SQUID	Superconducting Quantum Interference Device
PPMS	Physical Property Measurement System
RKKY	Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida

Lista de símbolos

T_N	Temperatura de Néel
R	Átomo de metal de terra rara
M	Átomo de metal de transição
R_{RKKY}	Parâmetro de troca da interação RKKY
B_n^m	Parâmetro de campo cristalino elétrico
Ψ	Função de onda do elétron
ψ	Função de onda do elétron independente do tempo
V	Potencial eletrostático
H	Hamiltoniana
L	Momento angular total (módulo)
S	Momento angular de <i>spin</i> (módulo)

Sumário

Resumo	vii
Abstract	viii
Lista de ilustrações	ix
Lista de tabelas	xi
Lista de abreviaturas e siglas	xii
Lista de símbolos	xiii
Introdução	1
1 Fundamentos teóricos	3
1.1 O átomo livre	3
1.2 Modelo vetorial do átomo	4
1.3 Regras de Hund	5
1.4 Magnetismo em sólidos	6
1.4.1 Paramagnetismo	6
1.4.2 Ferro e Antiferromagnetismo	8
1.5 Terras raras	9
1.6 Efeitos de campo cristalino	11
1.6.1 Campo cristalino cúbico	12
1.7 Interação RKKY	14
1.8 O modelo de campo médio	16
2 Técnicas experimentais	17
2.1 Crescimento de monocristais	17
2.2 Medidas magnéticas	17
2.3 Medidas de calor específico	18
3 Resultados e discussões	20
3.1 Medidas de Calor Específico e Susceptibilidade Magnética	20
3.2 Modelo de campo médio. Efeitos de campo cristalino elétrico	24
4 Conclusão	28
Referências	29

Apêndices	32
A Cálculo da Hamiltoniana para um campo cristalino cúbico	33
B Resolução da Hamiltoniana de um campo cristalino cúbico para o Tb . . .	38

Introdução

Os problemas de diluição e de percolação magnéticas estão diretamente conectados entre si e continuam a ser temas atraentes na área de magnetismo e física de sistemas de elétrons fortemente correlacionados (SCES). Particularmente interessante nesse sentido é a família de compostos intermetálicos $R_m M_n \text{In}_{3m+2n}$ ($R = \text{Ce-Tb}$ $M = \text{Co, Rh}$ ou Ir ; $m=1$ e 2 ; $n=1$), onde a sub-família com $R = \text{Ce}$ se tornou o principal atrativo para entender o papel da dopagem e/ou a substituição química na sintonização de uma grande variedade de estados fundamentais, como antiferromagnetismo, supercondutividade não convencional, efeito Kondo, dentre outras¹.

Devido às complexas, e múltiplas, interações na série com $R = \text{Ce}$, é interessante a investigação de sistemas com a mesma estrutura cristalina, mas onde não coexistam diferentes estados fundamentais que atrapalhem o entendimento da evolução de uma determinada propriedade física. Tal é o caso da relação entre supercondutividade e magnetismo na família à base de $R = \text{Ce}$. **Dessa forma, nosso foco neste trabalho é o entendimento da evolução das propriedades magnéticas da série de compostos magnéticos $\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x\text{RhIn}_5$, que é um composto isoestrutural do composto CeMIn_5 quando $x = 0.0$, onde os íons magnéticos de Tb^{3+} são substituídos por íons não magnéticos de Y^{3+} para $0.00 \leq x < 0.50$. Nos propusemos responder questões tais como:**

- Como evolui a temperatura de transição antiferromagnética (temperatura de Néel, T_N) nesta família em função da substituição química de Tb^{3+} por Y^{3+} ?
- Qual é a contribuição dos efeitos de campo cristalino elétrico, que agem como uma perturbação nos íons de terras raras, neste efeito de diluição magnética, bem como seu peso quando comparado com o próprio efeito de frustração ao substituir átomos magnéticos por não magnéticos em uma rede tridimensional de momentos magnéticos?.

Quando um átomo de terra rara faz parte de compostos intermetálicos, os elétrons de condução interagem com os elétrons $4f$ localizados/internos, e podem dar origem a

¹ A literatura sobre o assunto é vasta. Para começar, sugerimos uma revisão do artigo/review *Superconducting phases of f-electron compounds*, Christian Pfleiderer, Rev. Mod. Phys. **81**, p. 1551 (2009). O tema dos supercondutores acima é tratado a partir da p. 1560.

dois efeitos fundamentais: (a) o efeito Kondo, que consiste na compensação dos momentos magnéticos dos elétrons $4f$ através da blindagem dos elétrons de condução e, (b) às interações magnéticas de longo alcance entre íons R mediadas pelos elétrons de condução (interação do tipo RKKY (COLEMAN, 2007)), responsáveis pelo ordenamento magnético nesses compostos. Assim também, os átomos R interagem eletrostaticamente com os outros átomos da rede cristalina que, pela sua vez, criam o campo cristalino elétrico (CEF), responsável pela quebra da degenerescência do multiplete $2J + 1$ e a reorientação dos momentos magnéticos (LORA-SERRANO, 2006).

As interações microscópicas mencionadas podem ser controladas por dopagem ou substituição química, pressão externa e campo magnético aplicado. No trabalho, estudaremos a evolução dos parâmetros de CEF e do parâmetro J_{RKKY} através da dopagem com Y. Usaremos um modelo de campo médio, desenvolvido por colaboradores (PAGLIUSO et al., 2006), para simular o comportamento da susceptibilidade magnética e do calor específico em função da concentração de Y, substituindo o Tb, e a temperatura do sistema entre 2 - 300 K. Esse modelo obteve sucesso em descrever o comportamento da temperatura de ordenamento da série $R_mM\text{In}_{3m+2}$ ($R = \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Tb}$; $M = \text{Rh}, \text{Ir}$; e $m = 1, 2$) (PAGLIUSO et al., 2006; LORA-SERRANO et al., 2006; LORA-SERRANO et al., 2009b; LORA-SERRANO et al., 2009a; GARCIA et al., 2009).

Quanto à estrutura deste trabalho, o leitor encontrará no capítulo 2 os fundamentos teóricos necessários para a compreensão dos fenômenos e propriedades físicas observados na série $\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x\text{RhIn}_5$, tais como a teoria do momento angular, efeitos de campo cristalino em íons de terra rara e a interação magnética RKKY. No capítulo 3 apresentamos os equipamentos e os processos de medidas macroscópicas de magnetização e calor específico. O capítulo 4 apresenta os resultados e as análises dos ajustes das medidas de susceptibilidade magnética $\chi(T)$ vs. T e calor específico $C(T)$ vs. T .

Nos apêndices apresentamos o desenvolvimento dos operadores de Stevens e a resolução da Hamiltoniana de campo cristalino para o íon de Têrbio.

1 Fundamentos teóricos

Neste capítulo serão apresentados os conceitos teóricos necessários para entender o desenvolvimento deste trabalho.

1.1 O átomo livre

Em 1927 Erwin Schrödinger propôs que a posição do elétron em um átomo seria descrita por uma função ondulatória $\Psi(x, t)$, e Max Born interpretou $|\Psi(x, t)|^2$ como sendo a probabilidade por unidade de volume de se encontrar o elétron em uma certa região do espaço ([ATKINS; JONES, 2008](#)).

A equação de Schrödinger independente do tempo tem a forma:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V\psi = E\psi, \quad (1.1)$$

onde o membro esquerdo da equação é o hamiltoniano do sistema, sendo V o potencial coulombiano. Sendo assim, a Eq. 1.1 pode ser escrita como $H\Psi = E\Psi$. Em coordenadas esféricas a função de onda toma a forma $\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \phi)$, onde $R_{nl}(r)$ é a parte radial e $Y_l^m(\theta, \phi)$ é a parte angular da função de onda do elétron. Funções do tipo Y_l^m são chamadas de harmônicos esféricos e expressas como:

$$Y_l^m(\theta, \phi) = \epsilon \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{4\pi(l+|m|)!}} e^{im\phi} P_l^m(\cos(\theta)), \quad (1.2)$$

onde $\epsilon = (-1)^m$ para $m \geq 0$ e $\epsilon = (-1)^m$ para $m \leq 0$ ([GRIFFITHS, 1995](#)).

Os estados energéticos que o elétron pode ocupar em um átomo podem ser descritos por quatro números quânticos: o número quântico principal n ; o número quântico de momento angular l ; o número quântico magnético m e o número quântico de *spin* s . Estes números são os mesmos que aparecem nos índices da função de onda do elétron. O número quântico n pode ter valores inteiros iguais à 1, 2, 3, ...; o número quântico l pode assumir os valores 0, 1, 2, ..., $n-1$; m tem valores que vão de $-l, l+1, l+2, \dots, 0, \dots, l-2, l-1, l$, e s , no caso de elétrons, pode ter os valores $\pm \frac{\hbar}{2}$.

Por convenção, um elétron com número quântico $n = 1, 2, 3$ é identificado como pertencente à camada K, L, M..., e para os valores de $l = 0, 1, 2, \dots$ como pertencente aos orbitais $s, p, d, \dots$. De acordo com o princípio de exclusão de Pauli, dois elétrons em um átomo não podem possuir o mesmo estado quântico, o que restringe o número de elétrons em um orbital l a $2(l+1)$, e em uma camada n a $2n^2$.

Por outro lado, podemos definir o momento angular de corpo de massa m em relação à uma origem O como sendo:

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}, \quad (1.3)$$

onde $\mathbf{L}$ é o momento de angular (perpendicular ao plano que contém $\mathbf{r}$ e $\mathbf{p}$, Figura 1), $\mathbf{r}$ é o vetor posição do ponto material e $\mathbf{p}$ é seu momento linear².

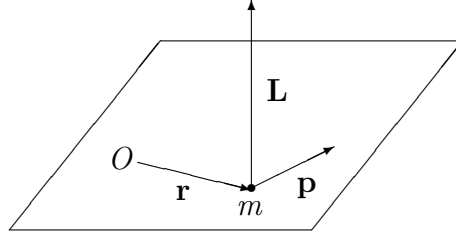


Figura 1 – Vetor momento angular.

Devido ao seu movimento em torno do núcleo, o elétron apresenta momento angular $L = \hbar\sqrt{l(l+1)}$ e componente $L_z = m\hbar$ segundo uma direção particular (como a de um campo magnético na região onde o átomo se encontra). Além disso o elétron também apresenta momento angular intrínseco, o *spin*, com valor $S = \hbar\sqrt{s(s+1)}$ e componentes $S_z = s\hbar$.

1.2 Modelo vetorial do átomo

O momento angular orbital de um átomo é definido como:

$$\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{l}_i, \quad (1.4)$$

onde o somatório é feito sobre os elétrons da camada de valência, uma vez que a contribuição dos elétrons em camadas fechadas é nula.

Pode-se definir também o *spin* total de um átomo como:

$$\mathbf{S} = \sum_i \mathbf{s}_i, \quad (1.5)$$

onde a soma é feita sobre os elétrons da camada de valência.

O momento angular orbital $\mathbf{L}$ do átomo tem origem no movimento dos elétrons em torno do núcleo. Por outro lado, o movimento de uma carga em um circuito fechado pode-se imaginar como o de uma corrente que cria um momento dipolar magnético perpendicular ao plano do movimento e com orientação dada de acordo com a regra da mão direita.

² Usamos letras em negrito para identificar vetores de escalares.

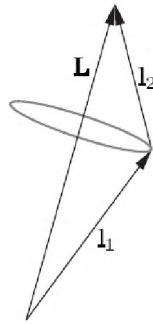
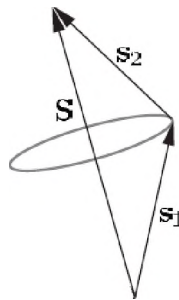


Figura 2 Momento angular orbital total, retirado de Foot (2005).

Figura 3 *Spin* total, retirado de Foot (2005).

Esses momentos são antiparalelos com o momento angular orbital $\mathbf{L}$ (assumindo que o movimento de um elétron é contrário ao definido para uma corrente, no sentido das cargas positivas). Assim também, sobre esses momentos é exercido um torque devido ao campo magnético gerado pelo momento eletrônico intrínseco (o *spin* eletrônico $\mathbf{S}$). Pela sua vez, sobre o *spin* também é exercido um torque devido ao campo magnético gerado pelo momento magnético orbital dos elétrons. Dessa forma, devido à interação entre *spin* e momento angular orbital, estes dois vetores precessam em torno da direção do vetor **momento angular total $\mathbf{J}$** definido como:

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}. \quad (1.6)$$

O momento angular total $\mathbf{J}$ pode assumir valores desde $J = (L - S)$, $(L - S + 1)$, até $(L + S - 1)$, $(L + S)$.

1.3 Regras de Hund

As regras de Hund são usadas para a determinação do estado fundamental de um átomo com apenas um orbital semipreenchido. Segundo Blundell (2001), em ordem decrescente de importância, temos:

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

O estado fundamental de um átomo é representado simbolicamente por $^{2S+1}L_J$, sendo que L é escrito como letra (1, 2, 3, 4, 5, 6... = S, P, D, F, G, H, I...).

1.4 Magnetismo em sólidos

As propriedades magnéticas dos materiais dependem da configuração eletrônica dos átomos que os constituem. As camadas eletrônicas totalmente preenchidas têm contribuição nula para o momento magnético. O *spin* e o momento angular orbital dos elétrons desemparelhados são responsáveis pelo magnetismo dos átomos. A magnetização de um material na presença de um campo magnético pode ser expressa como:

$$M = \chi_P H, \quad (1.7)$$

sendo M a magnetização e H o campo magnético aplicado. A susceptibilidade magnética χ_P representa o quanto o material responde à aplicação de um campo magnético, e geralmente é função de H (nos chamados materiais lineares, para baixos campos) e da temperatura.

Neste trabalho apresentamos as análises de medidas de susceptibilidade magnética com campo aplicado paralela e perpendicularmente ao eixo cristalográfico c dos cristais de $\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x\text{RhIn}_5$, de onde se obtiveram, respectivamente, as curvas de $\chi_{\parallel}$ e $\chi_{\perp}$ em função da temperatura. A susceptibilidade magnética efetiva de um material policristalino é definida como:

$$\chi_{eff} = \frac{\chi_{\parallel} + 2\chi_{\perp}}{3} \quad (1.8)$$

1.4.1 Paramagnetismo

Os materiais paramagnéticos não apresentam magnetização espontânea, mas apresentam um momento magnético intrínseco (diferentemente dos materiais diamagnéticos) e na presença de campo magnético ficam magnetizados, com $\chi > 0$, devido ao alinhamento dos momentos magnéticos μ_i de seus átomos. Esses momentos magnéticos interagem fracamente entre si e em altas temperaturas tendem a se orientar aleatoriamente (BLUNDELL, 2001).

Adotaremos o eixo de quantização z como sendo a direção do campo magnético aplicado. A componente m de momento angular total $\mathbf{J}$ segundo a direção z assume valores desde $m = -J$ até $m = +J$. Na presença do campo magnético, a energia do sistema momento magnético - campo magnético externo é dada por (BUSCHOW; BOER, 2003; ASHCROFT; MERMIN, 2011):

$$E_H = -\mu_0 \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H} = -\mu_0 \mu_z H = g_J m \mu_0 \mu_B H, \quad (1.9)$$

sendo $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{Tm A}^{-1}$ é permeabilidade magnética do vácuo, no S.I., $\boldsymbol{\mu} = -g_J \mu_B \mathbf{J}$ é o momento magnético atômico com componente ao longo de z igual à $\mu_z = -g_J m \mu_B$, e μ_B é o chamado magnéton de Bohr (momento magnético do elétron) com valor de $9.27400968(20) \times 10^{-24} \text{ J.T}^{-1}$.

Em temperaturas próximas de 0 K apenas o nível de energia mais baixo está populado, e a magnetização de um sistema de N átomos é dada por:

$$M = -N g_J m \mu_B = N g_J J \mu_B. \quad (1.10)$$

A separação entre níveis energéticos aumenta com o aumento da intensidade do campo magnético e em altas temperaturas os níveis mais energéticos tornam-se populados. A magnetização pode ser expressa como:

$$M = \frac{N \mu_0 g^2 J(J+1) \mu_B^2 H}{3kT}. \quad (1.11)$$

Substituindo 1.11 em 1.7 temos:

$$\chi_P = \frac{N \mu_0 g^2 J(J+1) \mu_B^2}{3kT} = \frac{C}{T}. \quad (1.12)$$

A 1.12 é conhecida como *Lei de Curie*, e

$$C = \frac{N \mu_0 g^2 J(J+1) \mu_B^2}{3k} \quad (1.13)$$

é a constante de Curie, e

$$\mu_{eff} = g[J(J+1)]^{\frac{1}{2}}, \quad (1.14)$$

é o momento efetivo ou número efetivo de magnetons de Bohr. g é o fator de Landé (fator g) dado por:

$$g = \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \left[\frac{S(S+1) - L(L+1)}{J(J+1)} \right]. \quad (1.15)$$

Da relação 1.13 temos que (ASHCROFT; MERMIN, 2011)

$$\mu_{eff} = \sqrt{\frac{3k_B}{N_A \mu_B^2} C} = \sqrt{8C} \quad (1.16)$$

1.4.2 Ferro e Antiferromagnetismo

Ao contrário dos materiais paramagnéticos, os materiais ferromagnéticos apresentam magnetização espontânea na ausência de campo magnético e ordenamento de longo alcance. Estes sistemas podem ser compostos por domínios de magnetização uniforme que, em geral, têm os momentos magnéticos alinhados entre si.

A interação entre os momentos magnéticos pode ser explicada através do modelo desenvolvido por P. Weiss, que considera a existência de um campo magnéticos interno proporcional à magnetização

$$H_{int} = \lambda M. \quad (1.17)$$

Substituindo o campo H da 1.7 pela soma da relação 1.17 com o campo externo H_{ext} teremos:

$$M = \chi_P(H_{ext} + \lambda M), \quad (1.18)$$

de onde obtemos:

$$\chi = \frac{\chi_P}{1 - \lambda\chi_P} = \frac{C}{T - \theta_C} \quad (1.19)$$

A relação 1.19 é conhecida como Lei de Curie-Weiss e descreve o comportamento da susceptibilidade magnética de materiais ferromagnéticos em temperaturas acima da temperatura de Curie (T_C), na qual o material tem a transição da fase paramagnética (momentos magnéticos aleatoriamente orientado, magnetização nula) para a fase ferromagnética (magnetização finita).

Por outro lado, um material antiferromagnético é composto por duas estruturas ordenadas com os momentos magnéticos alinhados em sentidos opostos abaixo da temperatura de transição antiferromagnética, conhecida como Temperatura de Néel (T_N), como pode ser visto na Figura 4).

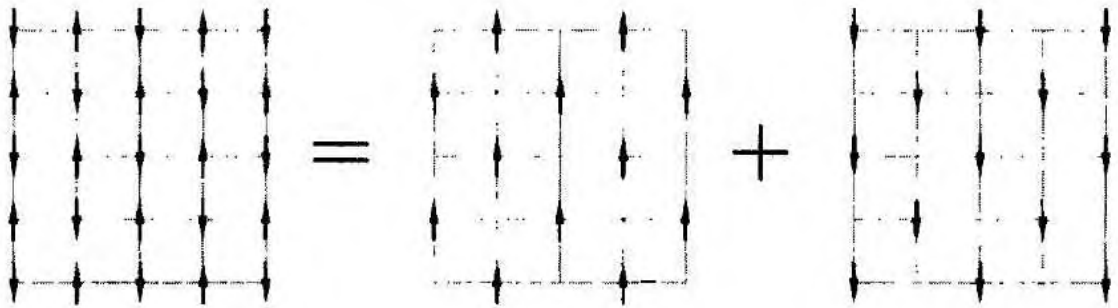


Figura 4 – Ordenamento antiferromagnético, retirado de (BLUNDELL, 2001).

Na Figura 4, sobre a estrutura com momentos magnéticos que apontam para cima, além do campo interno $H_{int} = \lambda M$ há também um campo proporcional à

magnetização da estrutura de momentos que apontam para baixo, e que tem a forma:

$$H_{\uparrow} = -|\lambda|M_{\downarrow}. \quad (1.20)$$

O mesmo raciocínio se aplica à outra estrutura, na qual aparecerá o campo:

$$H_{\downarrow} = -|\lambda|M_{\uparrow}, \quad (1.21)$$

Inserindo estes termos na relação 1.18 teremos:

$$M_{\uparrow} = \frac{C'}{T}(H_{ext} + \lambda M_{\uparrow} + \lambda M_{\downarrow}) \quad (1.22)$$

$$M_{\downarrow} = \frac{C'}{T}(H_{ext} + \lambda M_{\downarrow} + \lambda M_{\uparrow}), \quad (1.23)$$

onde $C' = \frac{C}{2}$ (consideramos que cada estrutura contém $N/2$ íons). Como $|M_{\uparrow}| = |M_{\downarrow}| = M$, pode-se mostrar que

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_C}. \quad (1.24)$$

Na Figura 5 estão representados os comportamentos da magnetização e da inversa da susceptibilidade magnética em função da temperatura para sistemas ferro e antiferromagnéticos.

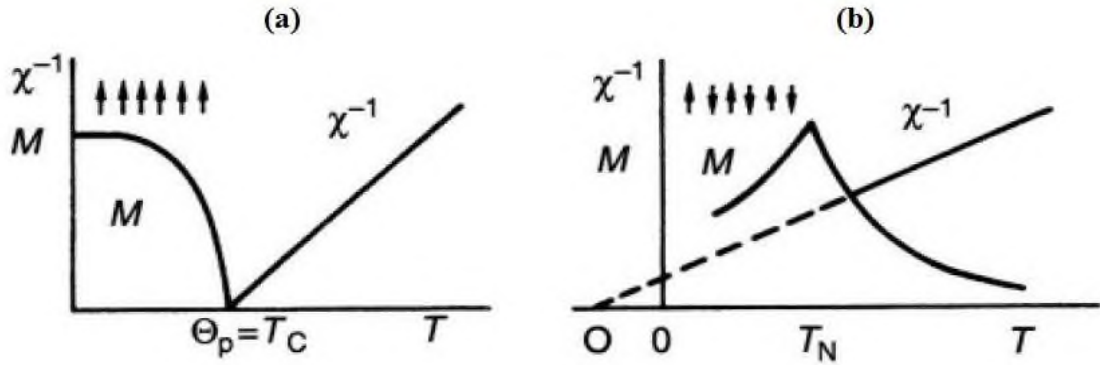


Figura 5 – Dependência da magnetização e inversa da susceptibilidade magnética com a temperatura em sistemas (a) ferromagnéticos e (b) antiferromagnéticos, retirado de Buschow e Boer (2003).

1.5 Terras raras

Os metais de terra rara correspondem aos grupos dos lantanídeos e dos actinídeos, que se caracterizam pelo preenchimento progressivo dos orbitais $4f$ e $5f$, respectivamente. Os lantanídeos agrupam os elementos que vão do Cério ($Z = 58$) ao Lutécio ($Z = 71$) e apresentam a estrutura do Xenônio ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$) com

mais dois ou três elétrons ($6s^2$ ou $5d^16s^2$). Os actinídeos agrupam os elementos que vão do Tório ($Z = 90$) ao Laurêncio ($Z = 103$) e apresentam a estrutura do Radônio ($1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^64d^{10}4f^{14}5s^25p^65d^{10}6s^26p^6$) com mais dois ou três elétrons ($7s^2$ ou $6d^17s^2$).

Lantanídeo	Z	R	R^{3+}
Cério (Ce)	58	$[\text{Xe}]4f^15d^16s^2$	$[\text{Xe}]4f^1(^2F_{5/2})$
Praseodímio (Pr)	59	$[\text{Xe}]4f^36s^2$	$[\text{Xe}]4f^2(^3H_4)$
Neodímio (Nd)	60	$[\text{Xe}]4f^46s^2$	$[\text{Xe}]4f^3(^4I_{9/2})$
Promécio (Pm)	61	$[\text{Xe}]4f^56s^2$	$[\text{Xe}]4f^4(^5I_4)$
Samário (Sm)	62	$[\text{Xe}]4f^66s^2$	$[\text{Xe}]4f^5(^6H_{5/2})$
Európio (Eu)	63	$[\text{Xe}]4f^76s^2$	$[\text{Xe}]4f^6(^7F_0)$
Gadolínio (Gd)	64	$[\text{Xe}]4f^75d^16s^2$	$[\text{Xe}]4f^7(^8S_{7/2})$
Térbio (Tb)	65	$[\text{Xe}]4f^96s^2$	$[\text{Xe}]4f^8(^7F_6)$
Disprósio (Dy)	66	$[\text{Xe}]4f^{10}6s^2$	$[\text{Xe}]4f^9(^6H_{5/2})$
Hílmio (Ho)	67	$[\text{Xe}]4f^{11}6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{10}(^5I_8)$
Érbio (Er)	68	$[\text{Xe}]4f^{12}6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{11}(^4I_{15/2})$
Túlio (Tm)	69	$[\text{Xe}]4f^{13}6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{12}(^3H_6)$
Itérbio (Yb)	70	$[\text{Xe}]4f^{14}6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{13}(^2F_{7/2})$
Lutécio (Lu)	71	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^16s^2$	$[\text{Xe}]4f^{14}(^1S_0)$

Tabela 1 – Configuração eletrônica do átomo e do íon $3+$ dos lantanídeos, retirado de Wybourne (1965).

Nas Tabelas 1 e 2 são apresentadas as configurações eletrônicas dos átomos neutros de terras raras e dos seus íons R^{3+} com o termo do estado fundamental.

Actinídeo	Z	R	R^{3+}
Tório (Th)	90	$[\text{Rn}]6d^27s^2$	$[\text{Rn}]5f^1(^2F_{5/2})$
Protactínio (Pa)	91	$[\text{Rn}]5f^26d^17s^2$	$[\text{Rn}]5f^2(^3H_4)$
Urânio (U)	92	$[\text{Rn}]5f^36d^17s^2$	$[\text{Rn}]5f^3(^4I_{9/2})$
Netúnio (Np)	93	$[\text{Rn}]5f^46s^17s^2$	$[\text{Rn}]5f^4(^5I_4)$
Plotônio (Pu)	94	$[\text{Rn}]5f^67s^2$	$[\text{Rn}]5f^5(^6H_{5/2})$
Amerício (Am)	95	$[\text{Rn}]5f^77s^2$	$[\text{Rn}]5f^6(^7F_0)$
Cúrio (Cm)	96	$[\text{Rn}]5f^76d^17s^2$	$[\text{Rn}]5f^7(^8S_{7/2})$
Berkélio (Bk)	97	$[\text{Rn}]5f^86d^17s^2$	$[\text{Rn}]5f^8(^7F_6)$
Califórnio (Cf)	98	$[\text{Rn}]5f^{10}7s^2$	$[\text{Rn}]5f^9(^6H_{15/2})$
Einstênio (Es)	99	$[\text{Rn}]5f^{11}7s^2$	$[\text{Rn}]5f^{10}(^5I_8)$
Férmio (Fm)	100	$[\text{Rn}]5f^{12}7s^2$	$[\text{Rn}]5f^{11}(^4I_{15/2})$
Mendelévio (Md)	101	$[\text{Rn}]5f^{13}7s^2$	$[\text{Rn}]5f^{12}(^3H_6)$
Nobélio (No)	102	$[\text{Rn}]5f^{14}7s^2$	$[\text{Rn}]5f^{13}(^2F_{7/2})$
Laurêncio (Lw)	103	$[\text{Rn}]5f^{14}6d^17s^2$	$[\text{Rn}]5f^{14}(^1S_0)$

Tabela 2 – Configuração eletrônica e estado fundamental dos Actinídeos e e seus íons $3+$, retirado de Wybourne (1965) e Bittar (2006).

Em um íon livre de terra rara podemos destacar as seguintes interações:

- interação coulombiana entre os elétrons e entre o núcleo e,

- interação *spin*-órbita,

e a Hamiltoniana desse íon é expressa como:

$$H = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \left(\sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_i \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \left(\frac{e^2}{2m_e c^2 R^3} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \right), \quad (1.25)$$

e no segundo membro, o primeiro termo corresponde à energia cinética dos elétrons, o segundo e o terceiro termos correspondem à energia potencial eletrostática entre os elétrons e entre os elétrons e o núcleo, respectivamente, e o último termo corresponde à interação entre o *spin* do elétron e o momento magnético/campo magnético gerado pelo seu movimento orbital em torno do núcleo (relacionado com seu momento angular).

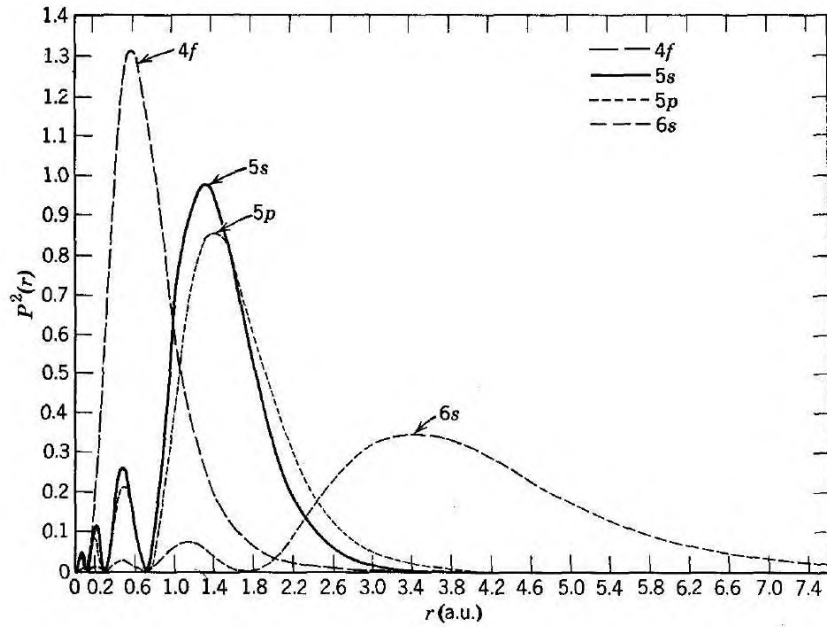


Figura 6 – Distribuição radial $P^2(r)$ dos orbitais $4f$, $5s$, $5p$ e $6s$ do Gd^{3+} , retirado de [Freeman e Watson \(1962\)](#)

Nos sólidos, os íons dos lantanídeos geralmente apresentam a valência $3+$, tendo a configuração do Xe mais a camada $4f$ semipreenchida. Os elétrons $4f$ são os responsáveis pelas propriedades magnéticas desses íon e, como se pode ver na Figura 6, encontram-se blindados de influências externas pelos orbitais $5s$, $5p$ e $6s$. Por este motivo, a ordem de grandeza das interações externas, como aquela com o campo elétrico gerado por íons vizinhos, é bem menor que devido às interações internas: a interação entre os elétrons, entre os elétrons e o núcleo, bem como a interação *spin*-órbita.

1.6 Efeitos de campo cristalino

Todos os estados com o mesmo momento angular J são degenerados no íon livre, independentemente do valor da componente m . Quando fazem parte de compostos cris-

talinos, a degenerescência dos $2J + 1$ estados é quebrada pelo *campo elétrico cristalino*. Dependendo de como os íons vizinhos são organizados na rede cristalina teremos diferentes estados energéticos.

Podemos ilustrar os efeitos de CEF com dois exemplos simples:

- Considere um átomo com momento angular orbital $L = 1$ na origem de um sistema de coordenadas. Para $L = 1$, podemos identificar os orbitais p_x , p_y e p_z , de acordo com sua disposição ao longo dos eixos x , y e z (ATKINS; JONES, 2008), que são degenerados na ausência de íons vizinhos. Se colocarmos duas cargas positivas sobre o eixo z , como na Figura 7, o orbital p_z , por se encontrar mais próximo das cargas positivas, terá menor energia que os orbitais p_x e p_y , que continuarão degenerados. Na Figura 7, as linhas à direita representam as energias dos orbitais na ausência (tracejada) e na presença (contínuas) das cargas positivas (BUSCHOW; BOER, 2003);

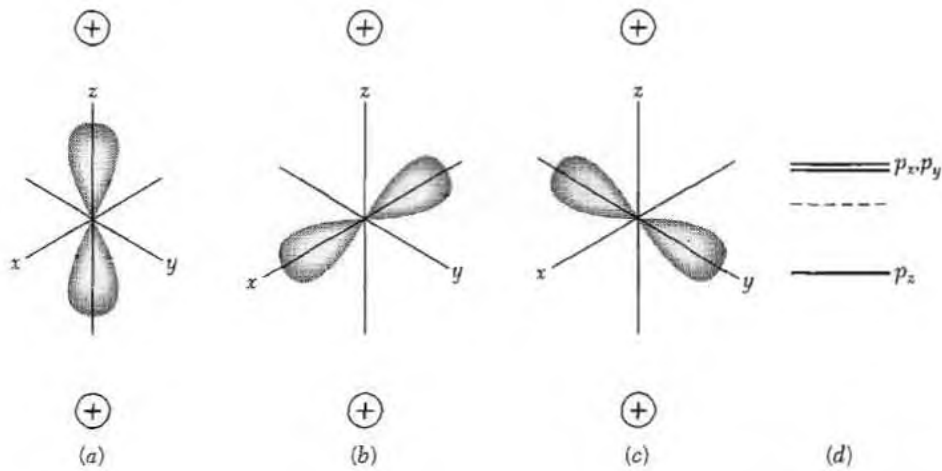


Figura 7 – Orbitais (a) p_z , (b) p_x e (c) p_y na presença de um campo elétrico uniaxial segundo z . Em (d) estão representados os níveis energéticos na presença e na ausência do campo elétrico, retirado de Kittel (2005)

- átomos com momento angular orbital $L = 2$ podem ter seus orbitais sobre o plano xy e dispostos entre ou sobre os eixos, designados por d_{xy} e $d_{x^2-y^2}$, respectivamente, e degenerados na ausência de influências externas. Quando adicionamos íons vizinhos, como na Figura 8, o estado de menor energia será o que não apresenta superposição dos orbitais com as densidades eletrônicas dos íons vizinhos (d_{xy}).

1.6.1 Campo cristalino cúbico

As simetrias de cargas que podem originar um campo cristalino cúbico são:

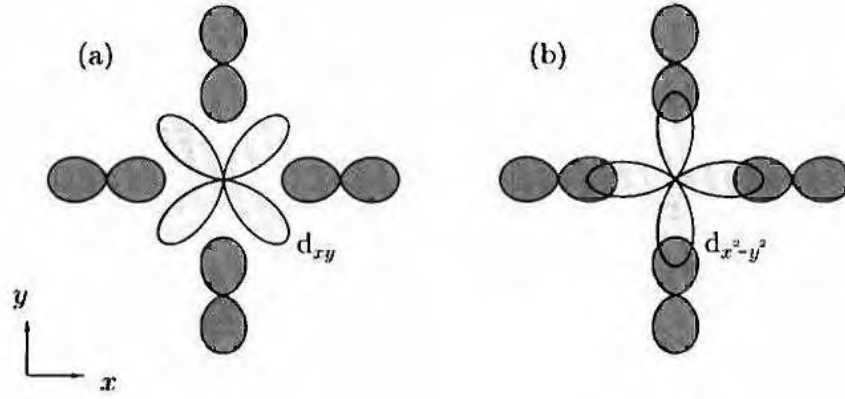


Figura 8 – Orbitais (a) $d_{x^2-y^2}$ e (b) d_{xy} na presença de campo cristalino. $d_{x^2-y^2}$ apresenta maior energia devido à repulsão entre as densidades eletrônicas, retirado de [Blundell \(2001\)](#)

- Octaédrica - cargas dispostas nas faces de um cubo,
- Cúbica - cargas dispostas nos vértices de um cubo,
- Tetraédrica - cargas dispostas em vértices alternados de um cubo.

Usando o formalismo de cargas pontuais, a partir do potencial eletrostático

$$V(r, \theta, \phi) = \sum_j \frac{q_j}{|(\mathbf{R}_j - \mathbf{r})|} \quad (1.26)$$

[Hutchings \(1964\)](#) demonstra que a Hamiltoniana de **CEF** é expressa como:

$$H_{CEF} = B_4^0 [O_4^0 + 5O_4^4] + B_6^0 [O_6^0 - 21O_6^4] \quad (1.27)$$

onde os coeficientes B_n^m dependem do tipo de simetria considerada (Tabela 3) e os O_n^m são os operadores equivalentes de Stevens. No Apêndice A mostramos como os O_n^m são determinados.

	B_4^0	B_6^0
Cúbica	$+\frac{7}{18} \frac{ e q}{d^5} \beta_J \langle r^4 \rangle$	$-\frac{1}{9} \frac{ e q}{d^7} \gamma_J \langle r^6 \rangle$
Octaédrica	$-\frac{7}{16} \frac{ e q}{d^5} \beta_J \langle r^4 \rangle$	$-\frac{3}{64} \frac{ e q}{d^7} \gamma_J \langle r^6 \rangle$
Tetraédrica	$+\frac{7}{36} \frac{ e q}{d^5} \beta_J \langle r^4 \rangle$	$-\frac{1}{18} \frac{ e q}{d^7} \gamma_J \langle r^6 \rangle$

Tabela 3 – Coeficientes B_4^0 e B_6^0 do CEF cúbico.

Os coeficientes B_4^0 e B_6^0 são funções lineares de $\langle r^4 \rangle$ e $\langle r^6 \rangle$ (os valores médios do raio na quarta e na sexta potência dos elétrons desemparelhados/magnéticos), de β_J e γ_J (que dependem de J) e de fatores que dependem somente da simetria das cargas que geram o campo cristalino. Sendo assim, podemos escrever $B_4^0 = A_4^0 \beta_J \langle r^4 \rangle$ e $B_6^0 = A_6^0 \gamma_J \langle r^6 \rangle$.

Como há divergência nos modelos para se calcular $\langle r^4 \rangle$ e $\langle r^6 \rangle$, os coeficientes B_4^0 e B_6^0 são determinados experimentalmente.

Como os efeitos de campo cristalino resultam da competição entre termos de quarta e sexta ordem, podemos investigar estes efeitos em função de um parâmetro de mistura x (LEA; LEASK; WOLF, 1962). Pode-se escrever:

$$H_{CEF} = B_4 F(4) \frac{O_4}{F(4)} + B_6 F(6) \frac{O_6}{F(6)} \quad (1.28)$$

onde $O_4 = [O_4^0 + 5O_4^4]$, e $O_6 = [O_6^0 - 21O_6^4]$, $F(4)$ e $F(6)$ são fatores comuns à todos os elementos das matrizes dos operadores O_4 e O_6 , respectivamente. Define-se

$$B_4 F(4) = Wx \quad (1.29)$$

e

$$B_6 F(6) = W(1 - |x|) \quad (1.30)$$

onde $-1 < x < 1$.

Substituindo as equações 1.29 e 1.30 na 1.28 teremos

$$H_{CEF} = W \left[x \left(\frac{O_4}{F(4)} \right) + (1 - |x|) \left(\frac{O_6}{F(6)} \right) \right], \quad (1.31)$$

onde x é o parâmetro de mistura que determina qual operador afeta mais os níveis energéticos e W é um fator de escala.

Para o Térbio ($J = 6$), elemento de terra rara estudado neste trabalho, o diagrama de níveis de energia (1.31) é representado na Figura 9.

1.7 Interação RKKY

Nos metais de terra rara, os responsáveis pelo magnetismo são os elétrons localizados $4f$. Mesmo para distâncias interatômicas muito maiores que a extensão dos orbitais $4f$ e para temperaturas elevadas pode-se observar ordenamento magnético nos compostos (O'HANDLEY, 2000). Ao interagir com um elétron $4f$, os elétrons de condução se polarizam e comunicam essa polarização ao elétron $4f$ do íon de terra rara vizinho. Esse mecanismo de interação indireta (troca indireta) recebe o nome de interação **Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida** e é baseado no modelo usado para descrever a interação entre o *spin* nuclear e o *spin* dos elétrons dos orbitais s (COLEMAN, 2007).

A interação RKKY tem caráter oscilatório, e dependendo da distância entre íons, pode gerar ordenamento ferromagnético ou antiferromagnético. A Figura 10 ilustra como a polarização de um elétron de condução influencia no ordenamento de momentos magnéticos.

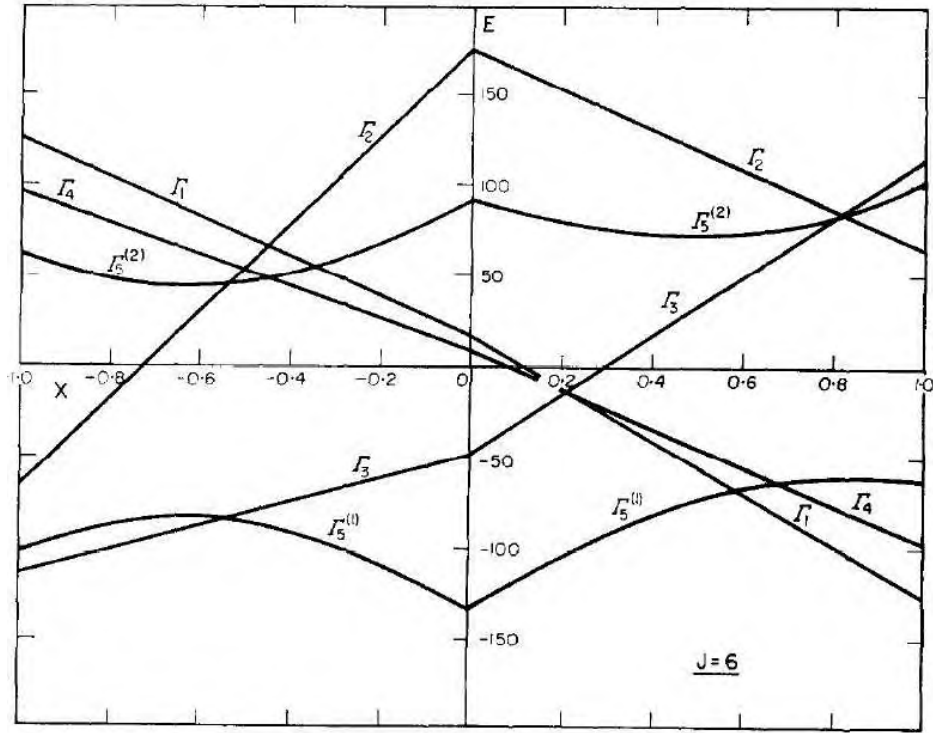


Figura 9 – Níveis de energia para o íon de Tb em um campo cristalino cúbico, retirado de [Lea, Leask e Wolf \(1962\)](#)

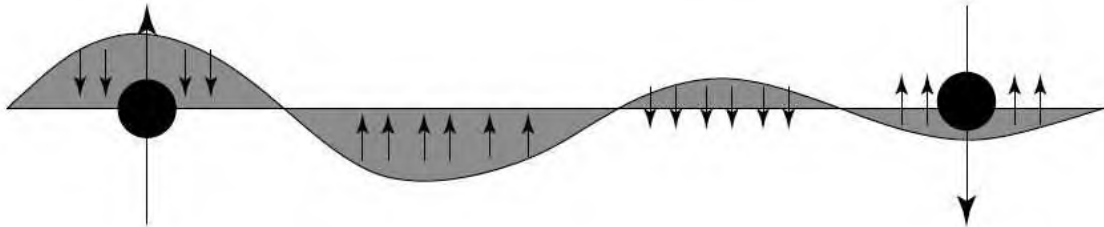


Figura 10 – Polarização da função de onda de um elétron de condução e ordenamento magnético, retirado de [Coleman \(2007\)](#)

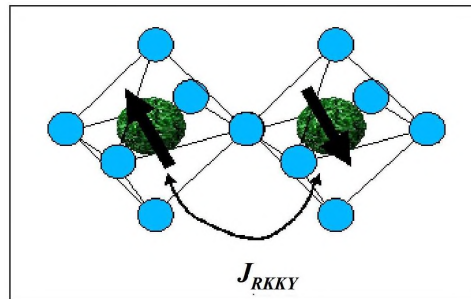


Figura 11 – Interação de troca AFM efetiva entre os íons R^{3+} , com o parâmetro J_{RKKY} , simulando uma interação RKKY. Para isto, o produto interno $\mathbf{J}_i \cdot \mathbf{J}_l$ pode ser aproximado como um campo médio efetivo de todos os íons vizinhos no íon i , da forma $\mathbf{J}_i \cdot \mathbf{J}_l \sim \mathbf{J} \cdot \langle \mathbf{J} \rangle$.

1.8 O modelo de campo médio

O modelo adotado neste trabalho para as simulações de calor específico e susceptibilidade magnética considera a existência de um campo médio e uma interação de troca isotrópica entre primeiros vizinho para os íons de terra rara (PAGLIUSO et al., 2006). Podemos escrever:

$$H = H_{RKKY} + H_{CEF} = -J_{RKKY} \sum_{i,l;i>l} \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{J}_l + \quad (1.32)$$

$$+ \sum_i \left(\sum_{n=2,4,6} B_n^0 O_n^0(\mathbf{J}_i) + \sum_{n=4,6} B_n^4 O_n^4(\mathbf{J}_i) \right),$$

onde, $J_{RKKY} > 0$ representa o parâmetro de troca AFM (Fig. 11) entre íons vizinhos de terra rara R que simula a interação RKKY efetiva de uma forma simples; assim, o efeito pode ser computado calculando-se a média dos efeitos dos primeiros vizinhos:

$$\mathbf{J}_i \cdot \mathbf{J}_l \sim \mathbf{J} \cdot \langle \mathbf{J} \rangle,$$

a soma é feita sobre todos os momento magnéticos e J_{RKKY} é determinado experimentalmente.

2 Técnicas experimentais

Os dados discutidos no trabalho foram obtidos em monocristais da série de compostos intermetálicos $\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x\text{RhIn}_5$ ($0.00 \leq x \leq 0.50$), sintetizados no Grupo de Propriedades Magnéticas e Estruturais dos Sólidos (GPMES - UFU). As medidas de magnetização e capacidade térmica foram coletadas com a infraestrutura do Grupo de Propriedades Ópticas e Magnéticas dos Sólidos (GPOMS), do Instituto de Física “Gleb Wataghin”, da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

2.1 Crescimento de monocristais

Os elementos químicos Tb, Y, Rh e In, com pureza maior que 99.95%, foram misturados em proporção estequiométrica $(1-x):x:1:20$ e sintetizados pela técnica de fluxo metálico (FISCK; REMEIKA, 1989; CANFIELD; FISK, 1992; KANATZIDIS; PöTTGEN; JEITSCHKO, 2005). Os elementos são colocados em um cadinho de alumina com o metal In em excesso e um pedaço de lã de vidro que cobre o conjunto. O cadinho com os elementos são colocados em uma ampola de quartzo, selada a vácuo, e aquecido em um forno tubular até a temperatura de 1100°C (rampa de subida $200^\circ/\text{h}$), e mantido nessa temperatura durante 2 horas. O sistema é resfriado com uma taxa de $10^\circ/\text{h}$ até 650°C , temperatura na qual o In em excesso permanece líquido e os cristais com a fase desejada estão supostamente formados (temperatura de *spinning*). A ampola é retirada rapidamente do forno e colocada em uma centrífuga para facilitar a expulsão do In líquido (LORA-SERRANO, 2006).

2.2 Medidas magnéticas

As medidas de susceptibilidade magnética foram realizadas em um magnetômetro com sensor SQUID (Superconducting Quantum Interference Device - Dispositivo Supercondutor de Interferência Quântica) modelo MPMS-5 da Quantum Design, que permite medições entre 2 e 800 K com campos de 0 até 5 T. As medidas foram feitas no intervalo de temperatura de 2 à 300 K com um campo aplicado de 1kOe.

O sensor do SQUID é uma espira fechada contendo uma ou duas junções Josephson e permite medidas de momento magnético com muita precisão e sensibilidade ($> 10^{-6}\text{emu}$). As amostras são fixadas no interior de um canudo de plástico preso à uma vareta de fibra de carbono, que por sua vez, é acoplada à um sistema de transporte do magnetômetro

responsável pelo movimento vertical desse sistema. A amostra é centralizada em um conjunto de esperas supercondutoras, nas quais serão geradas supercorrentes devido à variação de fluxo magnético durante o movimento da amostra. A supercorrente é levada por fios supercondutores até o sensor do SQUID, que trabalha como um conversor corrente-tensão extremamente sensível, e, pela comparação do sinal de uma amostra de momento conhecido (geralmente Paládio) o equipamento é capaz de fornecer o valor da magnetização do material estudado. Um magneto supercondutor formado por fios supercondutores é responsável por aplicar um campo magnético bem estável na região da amostra ([MARTINHO, 2004](#)). A Figura 12 apresenta um esquema dos principais componentes do MPMS.

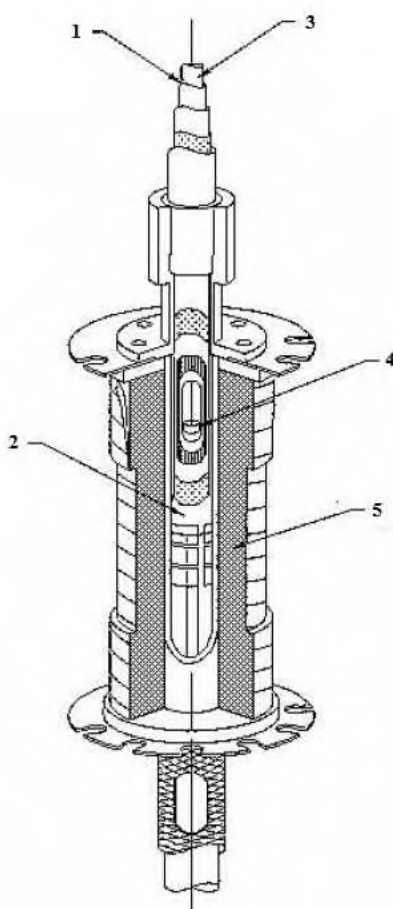


Figura 12 – Principais componentes do MPMS: 1 - Tubo da câmara da amostra; 2 - espiras de detecção; 3 - Espaça da amostra; 4 - Amostra e 5 - Fios supercondutores, retirado de [Martinho \(2004\)](#)

2.3 Medidas de calor específico

As medidas de calor específico foram feitas com a plataforma PPMS (Physical Property Measurement System) da Quantum Design, que tem um magneto supercondutor capaz de gerar campos de 0T a 9T e um controlador de temperaturas que permite medidas no intervalo de 1.9K a 350K.

As medidas de calor específico à pressão constante $C_P = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_P$ foram realizadas no intervalo de temperatura de 1.9K a 65K usando a técnica de relaxação térmica, que consiste em monitorar as mudanças de temperatura enquanto calor é fornecido ou retirado da amostra. Uma quantidade de calor conhecida é fornecida com uma potência constante durante o período de aquecimento, que é seguido por um período de resfriamento de mesma duração (URBANO, 2004).

A amostra é montada na plataforma de um micro calorímetro, o *Puck*, e o contato térmico é feito através de uma graxa (geralmente Apiezon). Na parte inferior da plataforma estão os contatos do termômetro e do aquecedor, ligados ao *Puck* por fios condutores (Figura 13).

O processo de medidas pode ser descrito pela equação:

$$C_{total} \frac{dQ}{dt} = -K_w(T - T_b) + P(t) \quad (2.1)$$

onde K_w é a condutividade térmica do *Puck*, T_b é a temperatura do banho térmico e $P(t)$ é a potência aplicada. A solução da 2.1 tem a forma $e^{1/\tau}$, e da constante temporal se obtém o calor específico total, $\tau = C_{total}/K_w$. Uma medida é realizada somente com o *Puck* e a graxa, cujo resultado é subtraído das medidas com a amostra para se obter o calor específico do material.

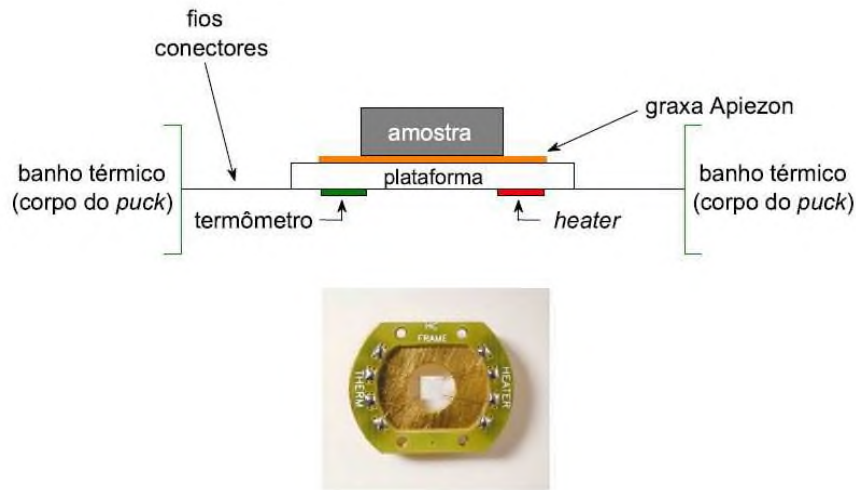


Figura 13 – Esquema experimental para medidas de calor específico, retirado de Urbano (2004).

3 Resultados e discussões

3.1 Medidas de Calor Específico e Susceptibilidade Magnética

As medidas de susceptibilidade magnética em função da temperatura foram realizadas no intervalo de 2K a 300K com campo magnético de 1kOe aplicado nas direções paralela e perpendicular ao eixo cristalográfico c da estrutura tetragonal do sistema intermetálico acima³. Os dados obtidos estão representados na Figura 14 (a)–(f), onde $\chi_{\parallel}$ é a susceptibilidade quando campo é aplicado paralelamente e $\chi_{\perp}$ é a susceptibilidade quando campo é aplicado perpendicularmente. A susceptibilidade magnética é anisotrópica para todos os compostos mas a relação $\chi_{\parallel}/\chi_{\perp}$ mantém-se quase a mesma (2.2, 2.4 e 2.1 para $x = 0, 0.15$ e 0.4 , respectivamente, e 2.7 e 2.9 para $x = 0.3$ e 0.5). As curvas de traço contínuo representam as simulações de campo cristalino (discussão abaixo). Os dados do composto $\text{Tb}_{0.3}\text{Y}_{0.7}\text{RhIn}_5$ foram acrescentados para fins de comparação.

Por outro lado, os dados de calor específico foram coletados no intervalo de 2K a 100K. A contribuição fonônica para o calor específico foi subtraída usando os dados do composto isoestrutural não magnético YRhIn_5 . A contribuição magnética para o calor específico dos compostos com $x = 0.00$, $x = 0.15$, $x = 0.30$, $x = 0.40$, $x = 0.50$ e $x = 0.70$ está representada nos gráficos da Figura 14[(g)–(l)].

A susceptibilidade magnética efetiva de cada composto foi determinada a partir da relação 1.8. A Figura 15 representa o comportamento, mais detalhado (em torno de T_N), de χ_{eff} e C/T em função da temperatura. Observamos que T_N diminui quando a concentração de Y aumenta. Na Figura 16 está representado o comportamento de T_N normalizada pelo valor do TbRhIn_5 ($T_{N,x}/(T_{N,x=0})$). Os dados do composto $\text{Tb}_{1-x}\text{La}_x\text{RhIn}_5$ (LORA-SERRANO et al., 2009b) foram incluídos para comparação. Os valores de $T_N(\chi)$ e $T_N(C/T)$ correspondem às abscissas dos picos das curvas de χ (Figura 15) e dos pontos de inflexão das curvas de C/T (Figura 14 [(f)–(j)]). Observamos que a supressão do estado antiferromagnético para as duas séries tem lugar de maneira não linear com o aumento do dopante, sendo menos abrupta na dopagem com Y.

A dopagem com Y, assim como a dopagem com La, afeta a interação antiferromagnética entre os íons de Tb^{3+} do composto TbRhIn_5 . Como o Y^{3+} substitui o Tb^{3+} , a distância entre os íons magnéticos aumenta e, conseqüentemente, a interação RKKY diminui (seção 1.7). Como os íons de Y^{3+} e Tb^{3+} têm raios iônicos aproximadamente iguais,

³ Devemos salientar que a estrutura cristalina tetragonal, com grupo espacial $P4/mmm$, nesta família não varia com a substituição de Tb por Y.

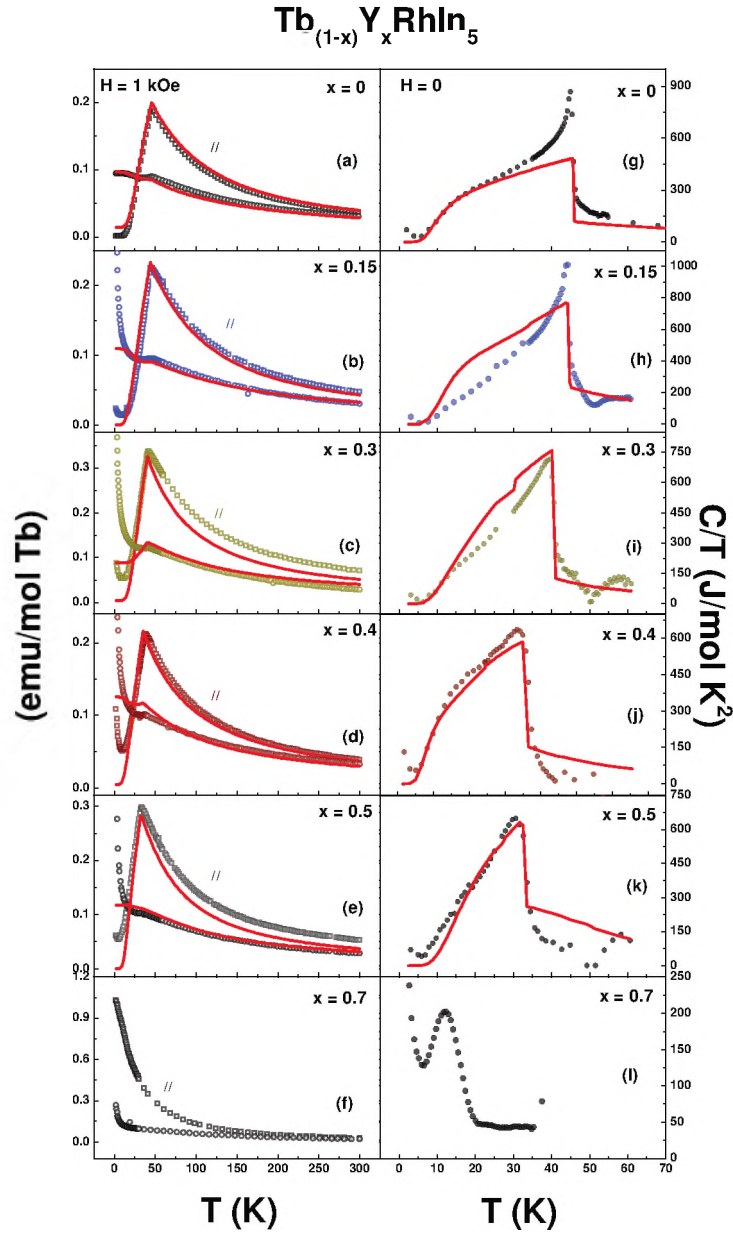


Figura 14 – (a)–(f) Medidas de susceptibilidade magnética em função da temperatura para as concentrações $x = 0.00$, $x = 0.15$, $x = 0.30$, $x = 0.40$, $x = 0.50$ e $x = 0.70$, respectivamente, e de calor específico (C/T) vs. T [(g)–(l)]. As curvas de traço contínuo representam as simulações de campo cristalino. No caso dos dados do composto $\text{Tb}_{0.3}\text{Y}_{0.7}\text{RhIn}_5$ não foi possível ajustá-los com o modelo.

a dopagem não causa alterações significativas nos parâmetros da rede cristalina, o que explica por que a diminuição de T_N e a frustração das interações magnéticas ocorrem de forma menos abrupta em relação aos efeitos da dopagem com Lantânio (LORA-SERRANO et al., 2009b), que tem raio iônico maior que o do Tb. No caso da substituição por La, a distribuição não homogênea de La gera desordem química, provocando competição entre as interações magnéticas dos íons de Tb^{3+} em diferentes sítios e a supressão do ordenamento de longo alcance, o que se manifesta, por exemplo, no alargamento das curvas de calor

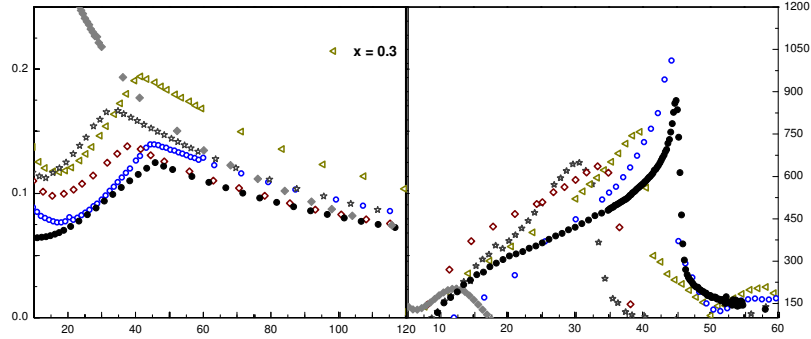


Figura 15 – Detalhe da transição antiferromagnética, nos dados de χ_{eff} vs. T, mostrando a evolução de T_N ao longo da série $Tb_{1-x}Y_xRhIn_5$.

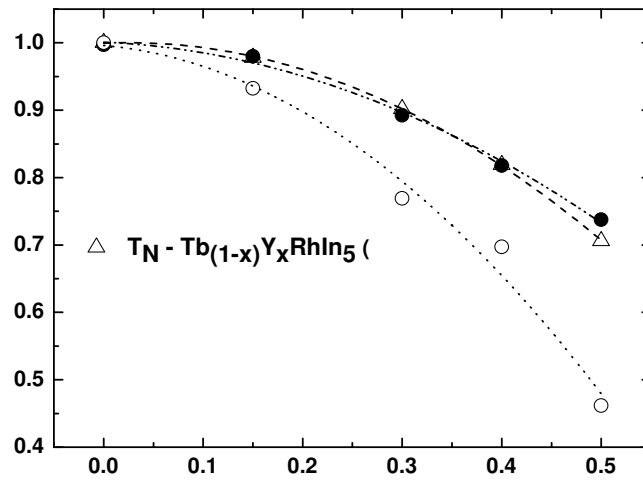


Figura 16 – Evolução de T_N ao longo das séries $Tb_{1-x}Y_xRhIn_5$ e $Tb_{1-x}La_xRhIn_5$.

específico, diferentemente do que ocorre na substituição com Y quando a concentração aumenta, como mostra a Figura 14 (para fins de comparação, favor veja a Figura 2 da Ref. (LORA-SERRANO et al., 2009b)).

Desde a temperatura ambiente, e até as respectivas temperaturas de Néel, todos os compostos exibem comportamento paramagnético, obedecendo à lei de Curie-Weiss. A Figura 17 mostra, como exemplo, as curvas da susceptibilidade magnética e sua inversa para o composto $Tb_{0.6}Y_{0.4}RhIn_5$. Em altas temperaturas, do ajuste da lei de Curie-Weiss,

equação 1.24 , encontramos os valores para o momento efetivo μ_{eff} e θ_{CW} por mol de Tb:

$$\mu_{eff} = 9.9(2)\mu_B$$

$$\theta_{CW} = -45K$$

onde μ_{eff} tem valor muito próximo do valor teórico para o íon de Tb, $9.72\mu_B$ (equação 1.16). Este método foi utilizado para encontrar μ_{eff} e θ_{CW} de todos os compostos estudados. Os resultados se encontram na Tabela 4.

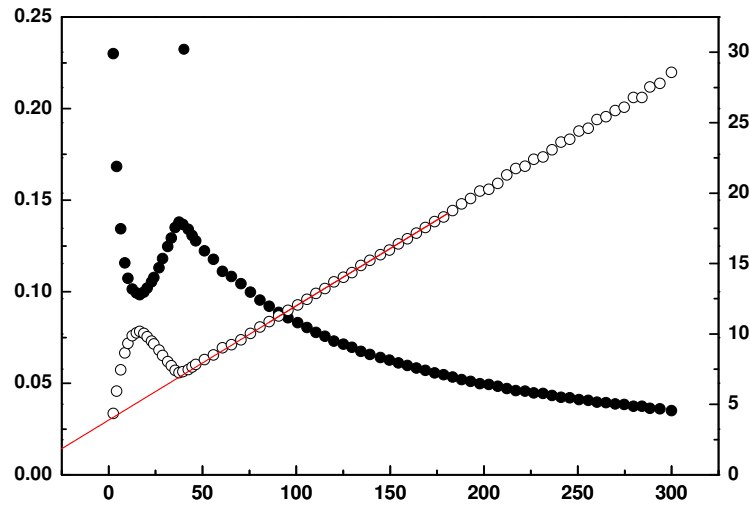


Figura 17 – Dependência com a temperatura da susceptibilidade magnética e sua inversa do composto $Tb_{0.6}Y_{0.4}RhIn_5$.

A partir dos valores negativos de θ_{CW} concluímos que todos os compostos possuem ordenamento antiferromagnético abaixo de T_N . Da Tabela 4, podemos ver que θ_{CW} vai se tornando menos negativo com o aumento da concentração de Y, em correspondência com o decrescimento de T_N .

	T_N^* (K)	θ_{CW}^* (K)	μ_{eff} (μ_B)
$TbRhIn_5$	45.9	-33.9	9.367 ± 0.004
$Tb_{0.85}Y_{0.15}RhIn_5$	44.9	-45.8	9.6 ± 0.1
$Tb_{0.7}Y_{0.3}RhIn_5$	41.4	-28.7	10.3 ± 0.1
$Tb_{0.6}Y_{0.4}RhIn_5$	37.6	-47.8	9.9 ± 0.2
$Tb_{0.5}Y_{0.5}RhIn_5$	32.4	-28.4	9.5 ± 0.2

*A incerteza nos valores de T_N e θ_{CW} é desprezível.

Tabela 4 – Temperatura de Néel, temperatura de Curie e momento magnético efetivo.

3.2 Modelo de campo médio. Efeitos de campo cristalino elétrico

Para entendermos a evolução das propriedades magnéticas e o comportamento das curvas de calor específico e susceptibilidade magnética dos compostos da série $\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x\text{RhIn}_5$ é necessário levar em conta as contribuições dos efeitos de CEF e das interações magnéticas RKKY entre os íons de Tb. Além de influenciar as interações magnéticas (podendo aumentar ou diminuir a temperatura de ordenamento), os efeitos de CEF quebram a degenerescência do multiplete $2J + 1$ do íon de Tb, alterando suas propriedades magnéticas gerando desvios da lei de Curie-Weiss na susceptibilidade magnética no estado paramagnético.

Para analisar os dados de calor específico e susceptibilidade magnética usamos um modelo de campo médio desenvolvido pelo Prof. Dr. Eduardo Miranda, da UNICAMP, e o Dr. Daniel J. Garcia, do Centro Atômico de Bariloche (CAB), que obteve sucesso na descrição das propriedades magnéticas de uma outra série de compostos intermetálicos de terras raras (PAGLIUSO et al., 2006).

O modelo utilizado considera apenas interações magnéticas entre primeiros vizinhos e efeitos de CEF. A Hamiltoniana que o descreve é dada por:

$$H = J_{\text{RKKY}} \sum_{i < j} \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{J}_j + H_{\text{CEF}} + g_J \mu_B \mathbf{H} \cdot \mathbf{J}, \quad (3.1)$$

onde o último termo da equação é o termo de Zeeman que aparece para medidas com campo magnético.

O parâmetro de troca, J_{RKKY} , os parâmetros B_n^m , os níveis de energia do íon de Tb e as curvas que melhor simulam o comportamento da susceptibilidade magnética e do calor específico foram obtidos ajustando os dados experimentais acima com o modelo de campo médio.

As curvas contínuas em vermelho nos gráficos da Figura 14 são as melhores simulações de χ e C/T encontradas. No caso dos dados do composto $\text{Tb}_{0.3}\text{Y}_{0.7}\text{RhIn}_5$ não foi possível ajustá-los com o modelo. Os parâmetros obtidos estão na Tabela 5 e os níveis de energia estão representados na Figura 18.

	J_{RKKY} (K)	B_2^0 (K)	B_4^0 (K)	B_4^4 (K)	B_6^0 (K)	B_6^4 (K)
TbRhIn_5	1.9	-2.2	6.6×10^{-3}	6.4×10^{-2}	-4.5×10^{-5}	2.7×10^{-3}
$\text{Tb}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{RhIn}_5$	1.8	-1.97	-3.9×10^{-3}	9.6×10^{-2}	2.9×10^{-4}	-1.2×10^{-3}
$\text{Tb}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{RhIn}_5$	1.6	-1.7	1.0×10^{-2}	1.1×10^{-1}	-1.9×10^{-4}	-1.3×10^{-3}
$\text{Tb}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{RhIn}_5$	1.5	-2.0	4.0×10^{-3}	1.0×10^{-1}	1.6×10^{-4}	-1.6×10^{-3}
$\text{Tb}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{RhIn}_5$	1.3	-1.1	5.6×10^{-3}	1.5×10^{-3}	1.3×10^{-4}	-6.8×10^{-6}

Tabela 5 – Parâmetro de troca J_{RKKY} e coeficientes do **CEF**.

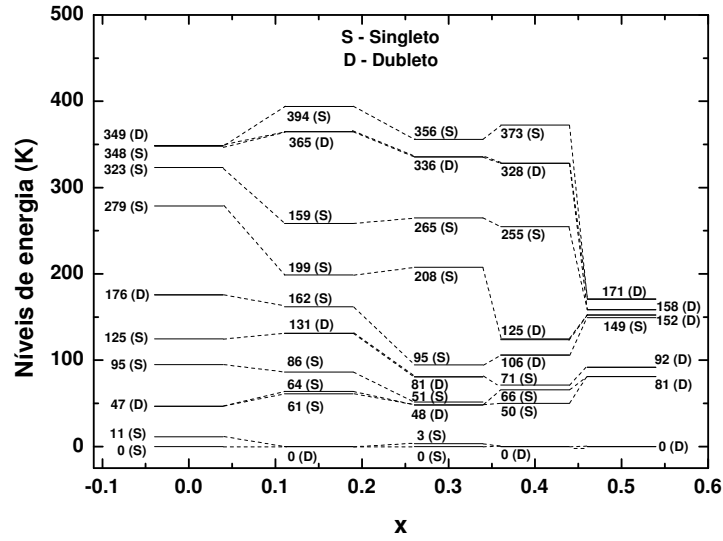


Figura 18 – Desdobramento dos níveis de energia do estado fundamental do multipletto do Tb obtidos das simulações da Figura 14.

Os parâmetros de CEF encontrados por [Lora-Serrano et al. \(2006\)](#) foram usados para a reprodução dos níveis de energia do composto puro TbRhIn₅. Como pode se ver na Figura 18, existe uma evolução sistemática da separação (*splitting*) dos níveis de energia em função da concentração de Y, mais acentuada quando $T < 300\text{K}$.

Na Figura 19 podemos observar a evolução dos parâmetros de CEF (Tabela 5) em função da concentração de Y. Excetando o caso do parâmetro B_4^4 , podemos também visualizar um comportamento sistemático dos parâmetros de CEF. Outras combinações, utilizando outros conjuntos de parâmetros, estão sendo computadas atualmente.

É importante ressaltar que o modelo utilizado leva em conta os efeitos de CEF e interações magnéticas entre primeiros vizinhos. No trabalho de [Pagliuso et al. \(2006\)](#) foi investigada a evolução de T_N : (a) mantendo fixo o valor de J_{RKKY} do TbRhIn₅ e variando os parâmetros de CEF e, alternadamente, (b) mantendo fixos os parâmetros de CEF do TbRhIn₅ e variando J_{RKKY} . Os melhores refinamentos encontrados foram os que tiveram J_{RKKY} e os parâmetros de CEF variados simultaneamente. Isso mostra o quão difícil é analisar separadamente as interações magnéticas e os efeitos de CEF a partir de medidas macroscópicas, como de susceptibilidade magnética e calor específico.

Segundo [Hutchings \(1964\)](#), a Hamiltoniana de campo cristalino pode ser expressa como:

$$H_{CEF} = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_4^4 O_4^4 + B_6^0 O_6^0 + B_6^4 O_6^4, \quad (3.2)$$

ou, de forma mais simples, como se pode encontrar também em [Lea, Leask e Wolf \(1962\)](#):

$$H_{CEF} = B_4^0 [O_4^0 + 5O_4^4] + B_6^0 [O_6^0 - 21O_6^4]. \quad (3.3)$$

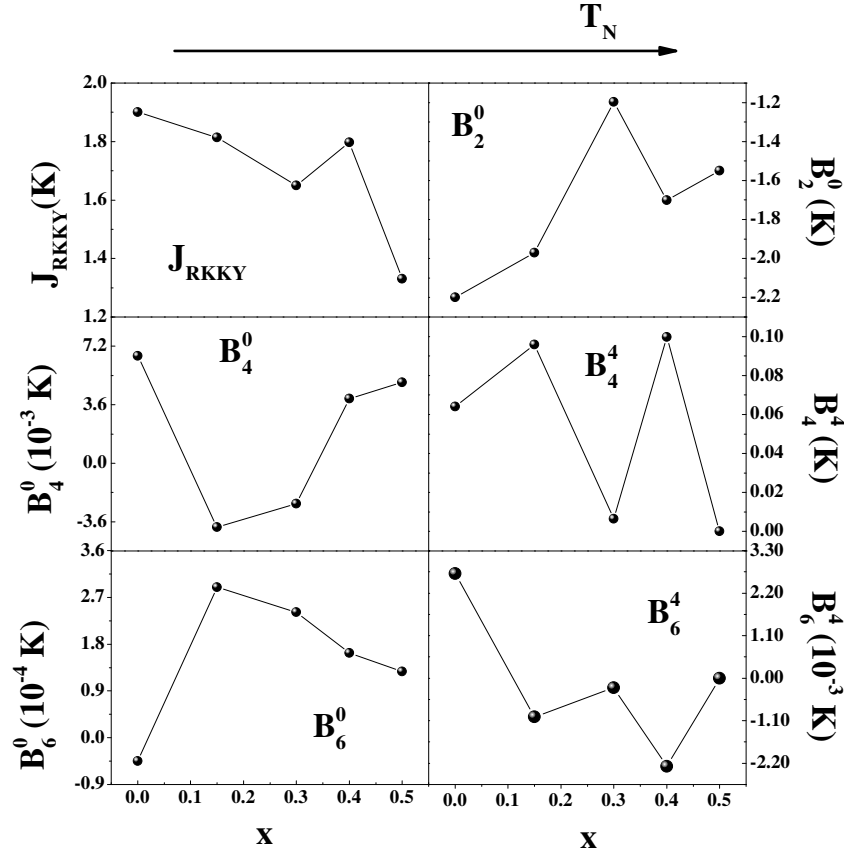


Figura 19 – Evolução dos parâmetros de CEF em função da concentração de Y.

Das relações 3.2 e 3.3 podemos supor que: (a) $B_4^4 = 5B_4^0$ e $B_6^4 = -21B_6^0$ ou (b) $B_4^0 = \frac{B_4^4}{5}$ e $B_6^0 = \frac{-B_6^4}{21}$. Testamos as situações (a) e (b) com os dados do composto $\text{Tb}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{RhIn}_5$ e os parâmetros obtidos das simulações. Os resultados da nova simulação do calor específico estão representados na Figura 20. O modelo de cargas pontuais (HUTCHINGS, 1964) não leva em conta efeitos de blindagem (os elétrons 4f são blindados pelos orbitais 5s, 5p e 6s), mas ainda pode ser considerado como uma boa aproximação e também para encontrar-mos os operadores equivalentes de Stevens.

As ideias discutidas acima sobre o modelo de CEF, aliadas ao fato de que vários conjuntos de parâmetros poderiam ajustar numericamente cada conjunto de dados experimentais (indicando que apenas medidas experimentais de espalhamento de nêutrons inelásticos poderiam nos fornecer o esquema absoluto), permitem-nos afirmar que nossos resultados sugerem, em geral, que há uma evolução dos parâmetros de campo cristalino com o aumento da substituição do íon magnético de terra rara (Tb^{3+}) por um íon não magnético (Y^{3+}), conforme sugerido na referência Pagliuso et al. (2006). De outro lado, a comparação com os resultados da série $\text{Tb}_{1-x}\text{La}_x\text{RhIn}_5$ (LORA-SERRANO et al., 2009b) sugerem que quando substituirmos íons de raios iônicos aproximados (como Tb^{3+} e Y^{3+})⁴ as interações

⁴ Os raios iônicos do Tb^{3+} e La^{3+} , para número de coordenação 8, são 1.18Å e 1.29Å.

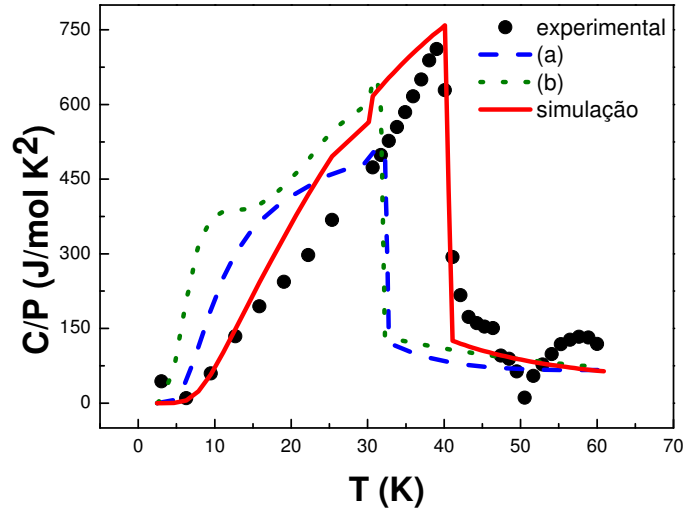


Figura 20 – Simulações do calor específico com novos parâmetros.

magnéticas via RKKY entre Tb^{3+} são menos afetadas que quando a substituição contém íons maiores, como o La^{3+} , em que, além do efeito de diluição magnética (da troca de um íon magnético por um não magnético) podem ter lugar variações locais dos parâmetros da rede, determinando a variação menos trivial da interação RKKY e, conseqüentemente, de T_N . Isto pode ser confirmado através do comportamento dos parâmetros da rede em ambas as séries $\text{Tb}_{1-x}\text{La}_x\text{RhIn}_5$ e $\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x\text{RhIn}_5$, figura 21 à temperatura ambiente. No caso da substituição com Y, as dimensões da rede cristalina não são afetadas, refletindo-se no decrescimento menos acentuado de T_N , conforme vimos na figura 16.

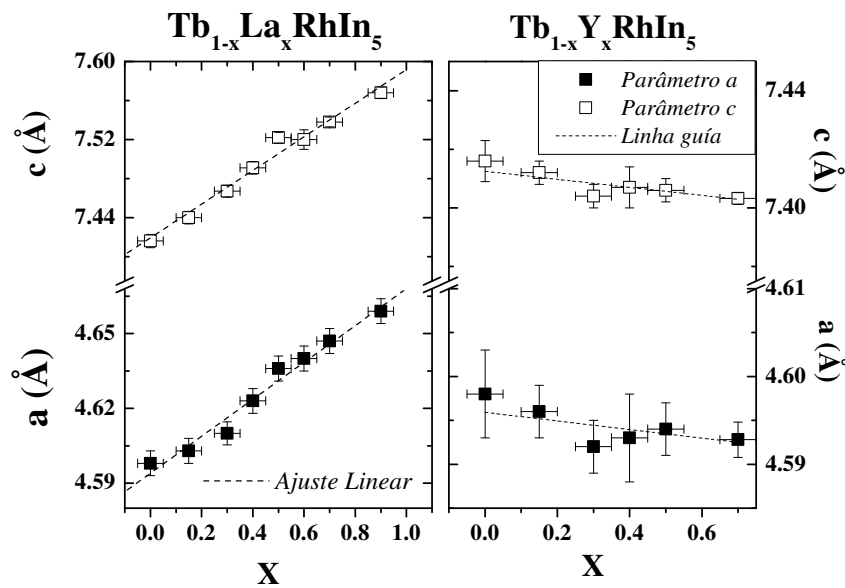


Figura 21 – Parâmetros da rede tetragonal a e c nos sistemas $\text{Tb}_{1-x}\text{La}_x\text{RhIn}_5$ (LORA-SERRANO et al., 2009b) (esquerda) e $\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x\text{RhIn}_5$ em função da concentração de La e Y, respectivamente. As linhas tracejadas representam ajustes lineares dos dados.

4 Conclusão

Neste trabalho investigamos as propriedades magnéticas da série de compostos intermetálicos $\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x\text{RhIn}_5$.

Através de um modelo de campo médio, desenvolvido por colaboradores, foi possível ajustar simultaneamente as curvas de calor específico e susceptibilidade magnética da série, em função da substituição química de Y^{3+} por Tb^{3+} e da temperatura e obter os parâmetros de campo cristalino B_2^0 , B_4^0 , B_4^4 , B_6^0 e B_6^6 e o parâmetro de troca J_{RKKY} .

Observamos que esses parâmetros evoluem de maneira sistemática com a concentração de Y e acompanham a supressão do estado antiferromagnético (diminuição de T_N ao longo da série). A evolução de T_N também não ocorre de forma linear com a concentração Y, de maneira análoga a como acontece em outros sistemas da família RRhIn_5 (R: Terras raras). Comparando com o que foi observado em trabalhos anteriores na série $\text{Tb}_{1-x}\text{La}_x\text{RhIn}_5$, a supressão de T_N na série estudada ocorre de forma menos abrupta. Isto é determinado pela proximidade no tamanho dos raios iônicos dos íons Y^{3+} e Tb^{3+} , diferentemente ao que ocorre quando o La substitui o Tb.

A série aqui estudada é mais simples do ponto de suas propriedades magnéticas se comparada com outras famílias isoestruturais, como $\text{Ce}_{1-x}(\text{La}, \text{Y})_x\text{RhIn}_5$, onde supercondutividade vinculada ao magnetismo tem sido observada, além da coexistência de outras propriedades físicas mais complexas e difíceis de serem interpretadas quando múltiplos efeitos, com as mesmas escalas de energia, têm lugar. A importância de nossos resultados é que, de um lado, eles permitem ser extrapolados ao comportamento das propriedades magnéticas ao longo da série de compostos $\text{Ce}_{1-x}(\text{La}, \text{Y})_x\text{RhIn}_5$ sem ter que considerar os variados efeitos observados nela e, do outro, que a evolução das propriedades magnéticas ao longo de uma série de compostos, à base de terras raras e com fortes correlações eletrônicas, é um tópico interessante de ser abordado dentro da física da matéria condensada.

Referências

- ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Física do Estado Sólido*. 4. ed. [S.l.]: Cengage Learning, 2011. Citado na página 7.
- ATKINS, P.; JONES, L. *Chemical Principles: The quest for insight*. 4. ed. [S.l.]: W.H. Freeman and Company, 2008. Citado 2 vezes nas páginas 3 e 12.
- BITTAR, E. M. *Estudo das propriedades magnéticas de novos compostos intermetálicos de terras raras*. Dissertação (Mestrado) — Instituto de Física Gleb Wataghin, UNICAMP, 2006. Citado 2 vezes nas páginas xi e 10.
- BLUNDELL, S. *Magnetism in Condensed Matter*. 1. ed. [S.l.]: Oxford University Press, 2001. Citado 5 vezes nas páginas ix, 5, 6, 8 e 13.
- BUSCHOW, K. H. J.; BOER, R. R. de. *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*. 1. ed. [S.l.]: Kluwer Academic Publishers, 2003. Citado 4 vezes nas páginas ix, 7, 9 e 12.
- CANFIELD, P. C.; FISK, Z. Growth of single crystals from metallic fluxes. *Philosophical Magazine Part B*, 1992. v. 65, n. 6, p. 1117–1123, 1992. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/13642819208215073>>. Citado na página 17.
- COLEMAN, P. *Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials*. [S.l.]: Wiley, 2007. Citado 4 vezes nas páginas ix, 2, 14 e 15.
- FISCK, Z.; REMEIKA, J. P. Growth of single crystals from molten metal fluxes. In: GSCNEIDER, J. K. A.; EYRING, L. (Ed.). *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth*. [S.l.]: Elsevier Science Publishers B.V., 1989. v. 12, p. 53–70. Citado na página 17.
- FOOT, C. J. *Atomic Physics*. 1. ed. [S.l.]: Oxford University Press, 2005. Citado 2 vezes nas páginas ix e 5.
- FREEMAN, A. J.; WATSON, R. E. Theoretical investigation of some magnetic and spectroscopic properties of rare-earth ions. *Phys. Rev.*, 1962. American Physical Society, v. 127, p. 2058–2075, Sep 1962. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.127.2058>>. Citado 2 vezes nas páginas ix e 11.
- GARCIA, F. A. et al. Coexisting on-center and off-center Yb³⁺ sites in Ce_{1-x}Yb_xFe₄P₁₂ skutterudites. *Phys. Rev. B*, 2009. American Physical Society, v. 80, p. 052401, Aug 2009. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.80.052401>>. Citado na página 2.
- GRIFFITHS, D. J. *Introduction to Quantum Mechanics*. [S.l.]: Prentice Hall, 1995. Citado na página 3.

HUTCHINGS, M. Point-charge calculations of energy levels of magnetic ions in crystalline electric fields. In: SEITZ, F.; TURNBULL, D. (Ed.). Academic Press, 1964, (Solid State Physics, v. 16). p. 227 – 273. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0081194708605172>>. Citado 5 vezes nas páginas 13, 25, 26, 33 e 36.

KANATZIDIS, M. G.; PÖTTGEN, R.; JEITSCHKO, W. The metal flux: A preparative tool for the exploration of intermetallic compounds. *Angewandte Chemie International Edition*, 2005. WILEY-VCH Verlag, v. 44, n. 43, p. 6996–7023, 2005. ISSN 1521-3773. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/anie.200462170>>. Citado na página 17.

KITTEL, C. *Introduction to Solid State Physics*. 8. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc., 2005. Citado 2 vezes nas páginas ix e 12.

LEA, K.; LEASK, M.; WOLF, W. The raising of angular momentum degeneracy of *f*-electron terms by cubic crystal fields. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1962. v. 23, n. 10, p. 1381 – 1405, 1962. ISSN 0022-3697. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022369762901920>>. Citado 5 vezes nas páginas ix, 14, 15, 25 e 38.

LORA-SERRANO, R. *Determinação de estruturas magnéticas de novos compostos intermetálicos*. Tese (Doutorado) — Instituto de Física Gleb Wataghin, UNICAMP, 2006. Citado 2 vezes nas páginas 2 e 17.

LORA-SERRANO, R. et al. Doping effects on the magnetic properties of NdRhIn₅ intermetallic antiferromagnet. *Physica B: Condensed Matter*, 2009. Elsevier B. V., v. 404, p. 3059, Oct 2009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921452609005444>>. Citado na página 2.

LORA-SERRANO, R. et al. La-dilution effects in antiferromagnetic TbRhIn₅ single crystals. *Phys. Rev. B*, 2009. American Physical Society, v. 79, p. 024422, Jan 2009. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.79.024422>>. Citado 7 vezes nas páginas x, 2, 20, 21, 22, 26 e 27.

LORA-SERRANO, R. et al. Magnetic structure and enhanced T_N of the rare-earth intermetallic compound TbRhIn₅: Experiments and mean-field model. *Phys. Rev. B*, 2006. American Physical Society, v. 74, p. 214404, Dec 2006. Disponível em: <<http://link-aps-org.ez34.periodicos.capes.gov.br/doi/10.1103/PhysRevB.74.214404>>. Citado 2 vezes nas páginas 2 e 25.

MARTINHO, H. da S. *Estudo dos Fonôns, Magnons e Excitações Eletrônicas em Sistemas Magnéticos e Supercondutores*. Tese (Doutorado) — Instituto de Física Gleb Wataghin, UNICAMP, 2004. Citado 2 vezes nas páginas ix e 18.

O'HANDLEY, R. C. *Modern Magnetic Materials: Principles and applications*. 1. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc., 2000. Citado na página 14.

PAGLIUSO, P. G. et al. Evolution of the magnetic properties and magnetic structures along the $R_mM\text{In}_{3m+2}$ ($R = \text{Ce, Nd, Gd, Tb}$; $M = \text{Rh, Ir}$; and $m = 1, 2$) series of intermetallic compounds. *Journal of applied physics*, 2006. AIP, v. 99, n. 8, p. 08P703–08P703, 2006. Citado 5 vezes nas páginas 2, 16, 24, 25 e 26.

URBANO, R. R. *Propriedades Magnéticas de Sistemas com Elétrons Fortemente Correlacionados: MgB_2 supercondutor, CaB_6 semicondutor e, EuB_6 semi-metálico ferromagnético*. Tese (Doutorado) — Instituto de Física Gleb Wataghin, UNICAMP, 2004. Citado 2 vezes nas páginas [ix](#) e [19](#).

WYBOURNE, B. G. *Spectroscopic Properties of Rare Earths*. 1. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc., 1965. Citado 2 vezes nas páginas [xi](#) e [10](#).

Apêndices

A Cálculo da Hamiltoniana para um campo cristalino cúbico

De acordo com [Hutchings \(1964\)](#), no formalismo de cargas pontuais podemos expressar o campo cristalino através do potencial eletrostático $V(x, y, z)$ em um ponto (x, y, z) devido às cargas q_j localizadas em $\mathbf{R}_j$ como

$$V(x, y, z) = \sum_j \frac{q_j}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}|} \quad (\text{A.1})$$

onde q_j é a j -ésima carga vizinha à distância R_j da origem. Se o íon magnético localizado em (x, y, z) possuir carga q_i , sua energia potencial será

$$W_e = \sum_i q_i V_i = \sum_i \sum_j \frac{q_i q_j}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}_i|} \quad (\text{A.2})$$

Expandindo o potencial [A.1](#) em série de Taylor e reunindo os termos de mesma ordem, podemos expressar a energia potencial [A.2](#) como

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

onde as constantes C_4 e D_6 assumem valores de acordo com a simetria das cargas que produzem o potencial. As simetrias consideradas são:

- Octaédrica - cargas dispostas nas faces de um cubo;
- Cúbica - cargas dispostas nos vértices de um cubo e
- Tetraédrica - cargas dispostas em vértices alternados de um cubo.

Os valores de C_4 e D_6 estão na Tabela 6.

	C_4	D_6
Octaédrica	$+\frac{35qq'}{4R^5}$	$-\frac{21qq'}{2R^7}$
Cúbica	$-\frac{70qq'}{9R^5}$	$-\frac{224qq'}{9R^7}$
Tetraédrica	$-\frac{35qq'}{9R^5}$	$-\frac{112qq'}{9R^7}$

Tabela 6 – Coeficientes C_4 e D_6 para as simetrias octaédrica, cúbica e tetraédrica. R é a distância das cargas vizinhas à origem.

Também podemos expressar o potencial em coordenadas polares usando harmônicos esféricos e definindo ω , o ângulo entre $\mathbf{R}$ e $\mathbf{r}$, em termos de seus ângulos polares (θ_j, ϕ_j) e (θ_i, ϕ_i) . Podemos escrever

$$\frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{r^n}{R^{(n+1)}} P_n^0(\cos \omega) \quad (\text{A.4})$$

onde

$$P_n^0(\cos \omega) = \frac{4\pi}{(2n+1)} \sum_{m=-n}^n (-1)^m Y_n^{-m}(\theta_j, \phi_j) Y_n^m(\theta_i, \phi_i). \quad (\text{A.5})$$

Para evitar partes imaginárias definimos os harmônicos tesserais como

$$\begin{aligned} Z_{n0} &= Y_n^0 \\ Z_{nm}^c &= (1/\sqrt{2}) \left[\frac{(2n+1)(n-m)!}{2(n+m)!} \right]^{\frac{1}{2}} P_n^0(\cos \theta) \frac{\cos m\phi}{\sqrt{\pi}} \\ Z_{nm}^s &= (1/\sqrt{2}) \left[\frac{(2n+1)(n-m)!}{2(n+m)!} \right]^{\frac{1}{2}} P_n^0(\cos \theta) \frac{\sin m\phi}{\sqrt{\pi}} \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

Podemos reescrever A.5 como

$$P_n^0(\cos \omega) = \frac{4\pi}{(2n+1)} \sum_{\alpha} Z_{n\alpha}(\mathbf{r}) Z_{n\alpha}(\mathbf{R}) \quad (\text{A.7})$$

sendo que para cada α existem os termos Z_{n0} , Z_{nm}^c e Z_{nm}^s para todos os m . Com A.4 e A.7 podemos reescrever o potencial V em coordenadas esféricas como

$$V(r, \theta, \phi) = q_j \sum_{n=0}^{\infty} \frac{r^n}{R_j^{(2n+1)}} \left[\sum_{\alpha} \frac{4\pi}{(2n+1)} Z_{n\alpha}(\theta_j, \phi_j) Z_{n\alpha}(\theta, \phi) \right], \quad (\text{A.8})$$

e para k cargas vizinhas

$$V(r, \theta, \phi) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{\alpha} r^n \gamma_{n\alpha} Z_{n\alpha}(\theta, \phi), \quad (\text{A.9})$$

onde

$$\gamma_{n\alpha} = \sum_{\alpha}^k \frac{4\pi}{(2n+1)} q_j \frac{Z_{n\alpha}(\theta_j, \phi_j)}{R_j^{(2n+1)}}. \quad (\text{A.10})$$

Para ilustrar vamos calcular o potencial gerado por cargas nos vértices de um octaéd. As cargas estão localizadas em $(a, 0, 0)$; $(a, \pi, 0)$; $(a, \pi/2, 0)$; $(a, \pi/2, \pi)$; $(a, \pi/2, \pi/2)$ e $(a, \pi/2, 3\pi/2)$ (adotamos $R = a$). Pode-se mostrar que os únicos termos não nulos serão Z_{00} , Z_{40} , Z_{60} , Z_{44}^c e Z_{64}^s , que em coordenadas esféricas são expressos como

$$\begin{aligned}
 Z_{00} &= \frac{1}{2\sqrt{\pi}}; \\
 Z_{40} &= \frac{3}{16\sqrt{\pi}}(35\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 3); \\
 Z_{60} &= \frac{1}{32}\left(\frac{13}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}}(231\cos^6\theta - 315\cos^4\theta + 105\cos^2\theta - 5) \\
 Z_{44}^c &= \frac{3}{16}\left(\frac{35}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}}\sin^4\theta\cos 4\phi; \\
 Z_{64}^s &= \frac{3}{32}\left(\frac{91}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}}(11\cos^2\theta - 1)\sin^4\theta\cos 4\phi.
 \end{aligned} \tag{A.11}$$

Substituindo esses valores na A.9 teremos

$$V(r, \theta, \phi) = r^4\gamma_{40}Z_{40} + r^4\gamma_{44}^cZ_{44}^c + r^6\gamma_{60}Z_{60} + r^6\gamma_{64}^cZ_{64}^c \tag{A.12}$$

onde omitimos o termo Z_{00} por ser uma constante. Podemos reescrever A.12 como

$$V(r, \theta, \phi) = D'_4 \left(Z_{40} + \sqrt{\frac{5}{7}} Z_{44}^c \right) + D'_6 \left(Z_{60} + \sqrt{7} Z_{64}^c \right) \tag{A.13}$$

onde

$$D'_4 = \frac{7\sqrt{\pi}}{3} \frac{q}{a^5} r^4 \tag{A.14}$$

$$D'_6 = \frac{3}{2} \left(\frac{\pi}{13} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{q}{a^7} r^4 \tag{A.15}$$

que para as outras duas simetrias apresenta a mesma forma, difeindo apenas nos valores de D'_4 e D'_6 .

A energia potencial cristalina de uma carga q' em (r, θ, ϕ) em um potencial criado por cargas q , distantes R da origem é expressa como:

$$W_C = D_4 \left(Z_{40} + \sqrt{\frac{5}{7}} Z_{44}^c \right) + D_6 \left(Z_{60} + \sqrt{7} Z_{64}^c \right) \tag{A.16}$$

onde os valores de D_4 e D_6 estão na Tabela 7

	D_4	D_6
Octaédrica	$+\frac{7}{3}\sqrt{\pi}\frac{qq'r^4}{R^5}$	$+\frac{3}{2}\left(\frac{\pi}{13}\right)^{\frac{1}{2}}\frac{qq'r^6}{R^7}$
Cúbica	$-\frac{56}{27}\sqrt{\pi}\frac{qq'r^4}{R^5}$	$+\frac{32}{9}\left(\frac{\pi}{13}\right)^{\frac{1}{2}}\frac{qq'r^6}{R^7}$
Tetraédrica	$-\frac{28}{27}\sqrt{\pi}\frac{qq'r^4}{R^5}$	$+\frac{16}{9}\left(\frac{\pi}{13}\right)^{\frac{1}{2}}\frac{qq'r^6}{R^7}$

Tabela 7 – Coeficientes D_4 e D_6 para as simetrias octaédrica, cúbica e tetraédrica.

Para transformar a A.16 na Hamiltoniana de campo cristalino $H = W_C = -|e| \sum_i V(r_i, \theta_i, \phi_i)$, fazemos $q_i = q' = -|e|$ e $D_4^* = D_4/r^4$ $D_6^* = D_6/r^6$. Reescrevendo temos

$$H = D_4^* \left(r^4 Z_{40} + \sqrt{\frac{5}{7}} r^4 Z_{44}^c \right) + D_6^* \left(Z_{60} + \sqrt{7} Z_{64}^c \right). \quad (\text{A.17})$$

Podemos escrever a Hamiltoniana em coordenadas cartesianas e aplicar o teorema de *Wigner-Eckart*, que permite substituir os operadores x , y e z por operadores J_x , J_y e J_z (HUTCHINGS, 1964). Por exemplo

$$\sum_i (3z_i^2 - r_i^2) \equiv \alpha_J \langle r^2 \rangle [3J_z^2 - J(J+1)] = \alpha_J \langle r^2 \rangle O_2^0 \quad (\text{A.18})$$

onde $r^2 = J(J+1)$.

Os operadores $O_n^m(\mathbf{J})$ são os operadores de Stevens listados por Hutchings (1964).

A Hamiltoniana pode ser escrita como

$$H = \frac{3}{16} \left(\frac{1}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} D_4^* \beta \langle r^4 \rangle (O_4^0 + 5O_4^4) + \frac{1}{32} \left(\frac{13}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} D_6^* \gamma \langle r^6 \rangle (O_4^0 - 21O_6^4) \quad (\text{A.19})$$

onde β e γ são termos de quarta e sexta ordem, respectivamente, dependentes de J .

Podemos reescrever A.19 como

$$H = B_4(O_4^0 + 5O_4^4) + B_6(O_4^0 - 21O_6^4) \quad (\text{A.20})$$

onde os valores de B_4 e B_6 , para cada simetria, são dados na Tabela 8.

	D_4	D_6
Octaédrica	$+\frac{7}{16} \frac{Ze^2}{R^5} \langle r^4 \rangle \beta$	$+\frac{3}{64} \frac{Ze^2}{R^5} \langle r^6 \rangle \gamma$
Cúbica	$-\frac{7}{18} \frac{Ze^2}{R^5} \langle r^4 \rangle \beta$	$+\frac{1}{9} \frac{Ze^2}{R^5} \langle r^6 \rangle \gamma$
Tetraédrica	$-\frac{7}{36} \frac{Ze^2}{R^5} \langle r^4 \rangle \beta$	$+\frac{1}{18} \frac{Ze^2}{R^5} \langle r^6 \rangle \gamma$

Tabela 8 – Coeficientes D_4 e D_6 da Hamiltoniana de CEF para as simetrias octaédrica, cúbica e tetraédrica.

Na tabela 9 apresentamos os operadores de Stevens O_2^0 , O_4^0 , O_4^4 , O_6^0 e O_6^4 .

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

Tabela 9 – Operadores de Stevens.

B Resolução da Hamiltoniana de um campo cristalino cúbico para o Tb

Segundo [Lea, Leask e Wolf \(1962\)](#), a Hamiltoniana de campo cristalino é dada por

$$H = B_4 F(4) \frac{O_4}{F(4)} + B_6 F(6) \frac{O_6}{F(6)} \quad (\text{B.1})$$

onde

$$O_4 = [O_4^0 + 5O_4^4] \text{ e } O_6 = [O_6^0 - 21O_6^4] \quad (\text{B.2})$$

e $F(4)$ e $F(6)$ são termos comuns para todos os elementos de matriz.

Para o Tb, que possui $J = 6$, da diagonalização da matriz dos operadores de campo cristalino encontramos o conjunto de autovalores (177, -80, 22, -3, 63, 118, 139, 118, 63, -3, 22, -80, 177) [Veja Tabela 10 na próxima página].

Tabela 10 – Diagonalização da matriz dos operadores de campo cristalino para o Tb ($J = 6$).

	$ 6\rangle$	$ 5\rangle$	$ 4\rangle$	$ 3\rangle$	$ 2\rangle$	$ 1\rangle$	$ 0\rangle$	$ -1\rangle$	$ -2\rangle$	$ -3\rangle$	$ -4\rangle$	$ -5\rangle$	$ -6\rangle$
$\{6\}$	$66B_2^0$ $+5940B_4^0$ $+166320B_6^0$	0	0	0	$36\sqrt{55}B_4^4$ $+5040\sqrt{55}B_6^4$	0	0	0	0	0	0	0	0
$\{5\}$		$33B_2^0$ $-3960B_4^0$ $-415800B_6^0$	0	0	0	$60\sqrt{66}B_4^4$ $3780\sqrt{66}B_6^4$	0	0	0	0	0	0	0
$\{4\}$	0	0	$6B_2^0$ $-3760B_4^0$ $+60480B_6^0$	0	0	0	$180\sqrt{13}B_4^4$ $+1440\sqrt{13}B_6^4$	0	0	0	0	0	0
$\{3\}$	0	0	0	$-15B_2^0$ $-3240B_4^0$ $+325080B_6^0$	0	0	0	$252\sqrt{10}B_4^4$ $-6300\sqrt{10}B_6^4$	0	0	0	0	0
$\{2\}$	0	0	0	0	$-30B_2^0$ $+660B_4^0$ $+166320B_6^0$	0	0	0	$840B_4^4$ $-30240B_6^4$	0	0	0	0
$\{1\}$	0	0	0	0	0	$-30B_2^0$ $+3840B_4^0$ $-151200B_6^0$	0	0	0	0	0	0	0
$\{0\}$	0	0	0	0	0	0	$-42B_2^0$ $+3040B_4^0$ $-302400B_6^0$	0	0	0	0	0	0
$\{-1\}$	0	0	0	0	0	0	0	$-30B_2^0$ $+3840B_4^0$ $-151200B_6^0$	0	0	0	0	0
$\{-2\}$	0	0	0	0	$840B_4^4$ $-30240B_6^4$	0	0	0	$-30B_2^0$ $+660B_4^0$ $+66320B_6^0$	0	0	0	0
$\{-3\}$	0	0	0	0	0	$252\sqrt{10}B_4^4$ $-6300\sqrt{10}B_6^4$	0	0	0	$-15B_2^0$ $-3240B_4^0$ $+325080B_6^0$	0	0	0
$\{-4\}$	0	0	0	0	0	0	$180\sqrt{13}B_4^4$ $+1440\sqrt{13}B_6^4$	0	0	0	$6B_2^0$ $-3760B_4^0$ $+60480B_6^0$	0	0
$\{-5\}$	0	0	0	0	0	0	0	$60\sqrt{66}B_4^4$ $+3780\sqrt{66}B_6^4$	0	0	0	$33B_2^0$ $-3960B_4^0$ $-415800B_6^0$	0
$\{-6\}$	0	0	0	0	0	0	0	0	$36\sqrt{55}B_4^4$ $+5040\sqrt{55}B_6^4$	0	0	0	$66B_2^0$ $+5940B_4^0$ $+166320B_6^0$