

Dissertação de Mestrado

Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Física “Gleb Wataghin”

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES
MAGNÉTICAS DE NOVOS COMPOSTOS
INTERMETÁLICOS DE TERRAS RARAS**

Eduardo Matzenbacher Bittar

Orientador

Dr. Pascoal J. G. Pagliuso

Campinas, 2006.

Dissertação de Mestrado

Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Física “Gleb Wataghin”

ESTUDO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE NOVOS COMPOSTOS INTERMETÁLICOS DE TERRAS RARAS

Eduardo Matzenbacher Bittar

Orientador

Dr. Pascoal J. G. Pagliuso

Tese apresentada ao Instituto de Física “Gleb Wataghin”
da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos
requisitos para a obtenção do título de Mestre.

Campinas, 28 de março de 2006.

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP

B548e	<p>Bittar, Eduardo Matzenbacher Estudo das propriedades magnéticas de novos compostos intermetálicos de terras raras / Eduardo Matzenbacher Bittar. – Campinas, SP : [s.n.], 2006.</p> <p>Orientador: Pascoal José Giglio Pagliuso. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física “Gleb Wataghin”.</p> <p>1. Novos compostos intermetálicos. 2. Íons de terras raras – Propriedades magnéticas. 3. Teoria de campos cristalinos. I. Pagliuso, Pascoal José Giglio. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física “Gleb Wataghin”. III. Título.</p> <p>(vsv/ifgw)</p>
-------	---

- **Título em inglês:** Magnetic properties of a new series of rare-earth based intermetallic compounds
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
 1. New intermetallic compounds
 2. Rare earth ions – Magnetic properties
 3. Crystal field theory
- **Área de concentração:** Física da matéria condensada
- **Titulação:** Mestre em física
- **Banca examinadora:**
Prof. Pascoal José Giglio Pagliuso
Prof. Eduardo Miranda
Profª Elisa Maria Baggio Saitovitch
- **Data da defesa:** 28.03.2006



100
40



Secretaria de Pós-Graduação - Tel: (19) 3788-5305 FAX: (19) 3788-4142

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE MESTRADO DE **EDUARDO MATZENBACHER BITTAR – RA 029123**, APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN” DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 28/03/2006.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Pascoal José Giglio Pagliuso (Orientador do Candidato)
DEQ/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Eduardo Miranda – DFMC/IFGW/UNICAMP

Profª. Drª. Elisa Maria Baggio Saitovitch – CBPF/RJ

Agradecimentos

- Aos meu pais, pelo apoio e incentivo dados em todos momentos.
- Ao meu orientador Prof. Dr. Pascoal Pagliuso, por sua grande motivação em fazer pesquisa, pelos ensinamentos e por todo suporte dado a este trabalho.
- Ao Prof. Dr. Carlos Rettori pelas valiosas discussões.
- Ao doutorando Oscar Agüero pela ajuda com as medidas de difração de raios X.
- Ao Prof. Dr. Eduardo Miranda pelo modelo de campo médio e ao Dr. Daniel Garcia por seu auxílio com o modelo de campo médio e pelas conversas sobre magnetismo e campo cristalino.
- Aos pós-doutorandos Leticie Mendonça Ferreira, Gerivaldo Duque e Ricardo Urbano, por toda ajuda no aprendizado das técnicas experimentais e nas discussões sobre Física.
- Aos meus colegas Leandro Bufaiçal e Wellington Iwamoto.
- Ao Celso Alves dos Santos e Zairo Mendes Crispim pelo suporte técnico dado a este trabalho.
- A todos grupos de pesquisa que se interessaram pelos problemas Físicos que surgiram a partir dos novos materiais sintetizados neste trabalho.
- A meus amigos de Porto Alegre e àqueles que conheci em Campinas.
- À FAPESP pelo apoio financeiro que permitiu este trabalho.

Resumo

Primeiramente sintetizados por Remeika *et al.*, para $M = \text{Rh}$, em 1980, os compostos intermetálicos ternários do tipo $\text{R}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$, onde $\text{R} =$ íon de terra rara e $\text{M} =$ metal de transição (por exemplo, Rh , Ir e Co), cristalizam-se em uma estrutura cúbica. Apesar de possuírem uma estrutura cristalina relativamente simples, esses sistemas apresentam uma série de propriedades físicas interessantes que resultam da combinação de interações microscópicas fundamentais tais como: interações magnéticas tipo RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida), efeitos de campo cristalino, acoplamento elétron-fónon e efeito Kondo. Dentro dessas séries, podemos encontrar, por exemplo, materiais supercondutores, férmions pesados, metais com ordenamentos magnéticos e paramagnéticos.

Neste trabalho descrevemos o processo de síntese e as propriedades físicas para a série inédita com $\text{M} = \text{Co}$, que apesar de possuir suas estruturas catalogadas, jamais teve suas propriedades físicas reportadas (ao menos que tenhamos conhecimento).

Monocristais de $\text{R}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$, onde $\text{R} = \text{La}$, Ce , Pr , Nd e Gd , foram crescidos pela técnica de fluxo metálico. A estrutura cristalina desses compostos intermetálicos foi determinada por difração de raios X. Eles se cristalizam em uma estrutura cúbica tipo $\text{Yb}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$, grupo espacial Pm-3n , que apresenta 40 átomos por célula unitária. Medidas de susceptibilidade magnética, calor específico e resistividade elétrica foram realizadas nesses monocristais. Esses compostos ordenam-se antiferromagneticamente em baixas temperaturas ($T_N < 15 \text{ K}$) para $\text{R} = \text{Nd}$ e Gd , enquanto o $\text{Pr}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ é paramagnético até 2 K. O composto de $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ apresenta um comportamento tipo férmion pesado e o $\text{La}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ é um paramagneto de Pauli que sofre uma transição supercondutora em 2,3 K. Através de um modelo de campo médio (desenvolvido por colaboradores) que considera interações magnéticas entre primeiros vizinhos e efeitos de campo cristalino cúbico, ajustou-se simultaneamente as curvas de susceptibilidade magnética e calor específico obtendo-se os parâmetros A_4 e A_6 que caracterizam o potencial do campo cristalino cúbico para a série de intermetálicos $\text{R}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$. Observou-se que estes parâmetros independem da terra rara, sofrendo variação apenas para o composto de Ce .

Abstract

Firstly synthesized by Remeika *et al.*, for $M = \text{Rh}$, in 1980, the intermetallic compounds $\text{R}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$, where $\text{R} = \text{rare-earth ion}$ and $\text{M} = \text{transition-metal}$ (for example, Rh , Ir and Co), crystallizes with a cubic structure. These compounds include, for instance, superconducting materials, heavy-fermions, magnetic materials and paramagnetic metals. Complex magnetic ordering, crystalline electrical field effects (CEF) and Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) magnetic interaction are interesting physical phenomena found in systems of these family, despite of their simple cubic structure. These facts make this series an excellent class of compounds to explore the interplay between these physical properties.

In this work we describe the synthesis process and the physical properties of a novel series of $\text{R}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ for $\text{M} = \text{Co}$ and $\text{R} = \text{La}$, Ce , Pr , Nd and Gd .

$\text{R}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ single crystals were grown from metallic flux. Measurements of X-ray diffraction, magnetic susceptibility, heat capacity and electrical resistivity were performed. They crystallize in a cubic $\text{Yb}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ type structure, space group Pm-3n , which has 40 atoms per unit cell. These compounds order antiferromagnetically at low temperature ($T_N < 15 \text{ K}$) for $\text{R} = \text{Nd}$ and Gd , while $\text{Pr}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ is paramagnetic down to 2K. The $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ compound display heavy fermion behavior at low temperature and $\text{La}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ is a Pauli paramagnetic which superconducts at 2.3 K. With a mean field model (developed by collaborators) which considers magnetic interactions for the first neighbors and a cubic CEF, we fit simultaneously the magnetic susceptibility and heat capacity data obtaining the CEF parameters A_4 and A_6 that characterize the CEF potential for the $\text{R}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ intermetallic series. We observed that these parameters are rare-earth independents, being the Ce-base compound the only exception.

Índice

Agradecimentos	iv
Resumo	v
Abstract	vi
1 Introdução	1
2 Fundamentação Teórica	5
2.1 Compostos Intermetálicos	5
2.2 Magnetismo em Sólidos	7
2.2.1 Paramagnetismo	8
2.2.2 Ferro e Antiferromagnetismo	10
2.3 Terras Raras	12
2.3.1 O íon de terra rara	15
2.4 Efeitos de Campo Cristalino	16
2.4.1 Campo Cristalino Cúbico	18
2.5 Interações Magnéticas em Metais de Terras Raras	20
2.5.1 Interação RKKY	20
2.5.2 Influência do Campo Cristalino	22
3 Técnicas Experimentais	24
3.1 Crescimento de monocristais por fluxo metálico	24
3.1.1 Exemplos	25
3.2 Medidas Magnéticas	27
3.3 Calor Específico	29
3.4 Resistividade Elétrica DC	30

4	Síntese e Resultados	32
4.1	Síntese	32
4.2	Caracterização Estrutural	33
4.3	Sistema $R_3Co_4Sn_{13}$	37
4.3.1	$La_3Co_4Sn_{13}$ ($J = 0$)	37
4.3.2	$Ce_3Co_4Sn_{13}$ ($J = \frac{5}{2}$)	38
4.3.3	$Pr_3Co_4Sn_{13}$ ($J = 4$)	41
4.3.4	$Nd_3Co_4Sn_{13}$ ($J = \frac{9}{2}$)	44
4.3.5	$Gd_3Co_4Sn_{13}$ ($J = \frac{7}{2}$)	45
5	Análise e Discussões	48
5.1	Síntese	48
5.2	Resistividade	48
5.3	Efeitos de Campo Cristalino e Interações Magnéticas	49
5.3.1	$Nd_3Co_4Sn_{13}$	51
5.3.2	$Pr_3Co_4Sn_{13}$	54
5.3.3	$Ce_3Co_4Sn_{13}$	56
5.3.4	$Gd_3Co_4Sn_{13}$	60
5.3.5	Conclusões	61
5.4	Escalonamento de de Gennes	62
6	Considerações Finais	64
A	Cálculo da Hamiltoniana para um Campo Cristalino Cúbico	67
B	Resolução da Hamiltoniana de um Campo Cristalino Cúbico para o Ce	72
C	Cálculo da anomalia de Schottky	75
D	Artigos Decorrentes desta Dissertação	77
	Referências Bibliográficas	78

Lista de Figuras

2.1	Diagrama de fases binário Bi-Ce.	6
2.2	Curva da inversa da susceptibilidade magnética em função da temperatura no caso de: (a) antiferromagnetismo, (b) paramagnetismo e (c) diamagnetismo.	12
2.3	Variação da magnetização de saturação abaixo, e a inversa da susceptibilidade magnética acima de T_c no caso de ferromagnetismo.	12
2.4	Densidade de carga radial para os elétrons $4f$, $5s$, $5p$ e $6s$ do Gd^+ . Figura extraída da referência [15].	14
2.5	Níveis de energia do Nd^{3+} . Figura extraída da referência [16].	17
2.6	Densidade de carga (camada f) do estado Γ_1 do Pr em um campo cristalino cúbico.	18
2.7	Diagrama de níveis para o Nd ($J = \frac{9}{2}$). Figura extraída da referência [19].	20
2.8	Variação da constante de acoplamento J_{RKKY} , de um gás de elétrons livres na vizinhança de um momento magnético na origem, $r = 0$	21
2.9	Situações que podem ocorrer para um íon não-Kramers. J_{RKKY} demarca a escala de energia dessa interação em comparação com o esquema de níveis do CEF.	22
2.10	Temperatura de Néel normalizada ($T_{N,Isot} = KJ(J + 1)/3$) em função de $\langle J_Z^2 \rangle / J(J + 1)$ para vários parâmetros de CEF. No caso de $J = 5/2$ os dados mostram parâmetros de CEF em que o momento magnético está no plano ab , enquanto para os outros spins a magnetização é paralela ao eixo c . Figura extraída da referência [23].	23
3.1	Diagrama de fases binário Ce-Sb.	26
3.2	Diagrama de fases binário Ce-Sn.	27

3.3	Esquema do Magnetômetro SQUID contendo os seu principais componentes: 1 - Suporte de amostra; 2 - Mecanismo para girar a amostra; 3 - Mecanismo para o transporte da amostra; 4 - Visor; 5 - Sensor de nível de hélio; 6 - Magneto supercondutor; 7 - Impedância de fluxo (para controle de temperatura); 8 - Cápsula do sensor SQUID; 9 - Espiras de detecção; 10 - Gabinete do Dewar; 11 - Dewar. Figura extraída da referência [26].	28
3.4	Esquema da montagem da amostra para medida de calor específico.	29
4.1	Montagem das amostras e detalhe do tubo de quartzo.	33
4.2	Tratamento térmico usado para a síntese dos compostos $R_3M_4Sn_{13}$	33
4.3	(A) Centrífuga utilizada na extração mecânica do fluxo. (B) Cadinho após remoção do fluxo.	34
4.4	Cristal típico da família 3-4-13, ilustrado na foto por um cristal de $Eu_3Ir_4Sn_{13}$, obtido via técnica de fluxo metálico.	34
4.5	Esquema da estrutura cristalográfica do material $R_3M_4Sn_{13}$, composto de poliedros de Sn (amarelo), R (verde) e M (azul).	35
4.6	Difratograma de raios-X do composto $Ce_3Co_4Sn_{13}$. Curva experimental (vermelho), curva calculada (preto), diferença (azul).	35
4.7	Difratograma de raios-X da série de compostos do tipo $R_3Co_4Sn_{13}$	36
4.8	Parâmetro de rede em função do número atômico para a série de compostos do tipo $R_3Co_4Sn_{13}$	37
4.9	Dependência da susceptibilidade magnética com a temperatura para o composto $La_3Co_4Sn_{13}$	38
4.10	Dependência de C_p/T com a temperatura para o composto $La_3Co_4Sn_{13}$	38
4.11	Dependência da resistividade elétrica com a temperatura para o composto $La_3Co_4Sn_{13}$	39
4.12	Dependência da susceptibilidade magnética e sua inversa com a temperatura para o composto $Ce_3Co_4Sn_{13}$	39
4.13	Dependência de C_p/T e C_m/T com a temperatura para o composto $Ce_3Co_4Sn_{13}$	40
4.14	Detalhe do pico em 20 K no calor específico magnético dividido pela temperatura no composto $Ce_3Co_4Sn_{13}$	41
4.15	Dependência da resistividade elétrica com a temperatura para o composto $Ce_3Co_4Sn_{13}$	42
4.16	Dependência da susceptibilidade magnética e sua inversa com a temperatura para o composto $Pr_3Co_4Sn_{13}$	42

4.17	Dependência de C_p/T e C_m/T com a temperatura para o composto $\text{Pr}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$.	43
4.18	Dependência da resistividade elétrica com a temperatura para o composto $\text{Pr}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$.	43
4.19	Dependência da susceptibilidade magnética e sua inversa com a temperatura para o composto $\text{Nd}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$.	44
4.20	Dependência de C_p/T e C_m/T com a temperatura para o composto $\text{Nd}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$.	45
4.21	Detalhe do pico em 35 K no calor específico magnético dividido pela temperatura no composto $\text{Nd}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$.	45
4.22	Dependência da resistividade elétrica com a temperatura para o composto $\text{Nd}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$.	46
4.23	Dependência da susceptibilidade magnética e sua inversa com a temperatura para o composto $\text{Gd}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$.	46
4.24	Dependência de C_p/T e C_m/T com a temperatura para o composto $\text{Gd}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$.	47
4.25	Dependência da resistividade elétrica com a temperatura para o composto $\text{Gd}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$.	47
5.1	Dependência da resistividade elétrica com a temperatura para os compostos tipo $\text{R}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$.	49
5.2	Susceptibilidade magnética e o melhor ajuste obtido para o composto $\text{Nd}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$.	51
5.3	C_m/T e o melhor ajuste obtido para o composto $\text{Nd}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$.	52
5.4	Configuração de níveis a partir do ajuste para o composto $\text{Nd}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$.	52
5.5	Diagrama de níveis para um campo cristalino cúbico com $J = \frac{9}{2}$. Figura extraída da referência [19].	53
5.6	Entropia magnética em função da temperatura para o composto $\text{Nd}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$.	54
5.7	Susceptibilidade magnética e o melhor ajuste obtido para o composto $\text{Pr}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$.	55
5.8	C_m/T e o melhor ajuste obtido para o composto $\text{Pr}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$.	56
5.9	Configuração de níveis a partir da simulação para o composto $\text{Pr}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$.	56
5.10	Diagrama de níveis para um campo cristalino cúbico com $J = 4$. Figura extraída da referência [19].	57
5.11	Entropia magnética em função da temperatura para o composto $\text{Pr}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$.	57
5.12	Susceptibilidade magnética e o melhor ajuste obtido para o composto $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$.	58
5.13	C_m/T e ao melhor ajuste obtido para o composto $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$.	58
5.14	Configuração de níveis a partir da simulação para o composto $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$.	59
5.15	Entropia magnética em função da temperatura para o composto $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$.	59
5.16	Entropia magnética em função da temperatura para o composto $\text{Gd}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$.	60

5.17	Dependência do $ \theta_{CW} $ e de T_N em função da terra rara e o fator de de Gennes.	63
B.1	Representação dos autovetores como Γ s.	73
B.2	Diagrama de níveis para o Ce ($J = \frac{5}{2}$).	74

Lista de Tabelas

2.1	Configuração eletrônica dos átomos das terras raras.	13
2.2	Configuração eletrônica dos íons 3+ das terras raras	14
2.3	Equivalência de L	16
2.4	Configuração estado fundamental dos íons 3+ das terras raras	17
2.5	Valores de B_4 e B_6 conforme o tipo de coordenação do CEF cúbico.	19
4.1	Parâmetro de rede para a série de compostos do tipo $R_3Co_4Sn_{13}$	36
5.1	Parâmetros de CEF extraídos para a série $R_3Co_4Sn_{13}$. A_4 e A_6 foram calculados usando-se os valores de B_4 e B_6 obtidos da simulação dos dados de susceptibilidade magnética e calor específico.	61
A.1	Valores de D_4 e D_6 conforme o tipo de coordenação do CEF cúbico.	70
A.2	Operadores de Stevens.	71
A.3	Valores de B_4 e B_6 conforme o tipo de coordenação do CEF cúbico.	71

Capítulo 1

Introdução

Séries de compostos que apresentam a ocorrência de fenômenos físicos interessantes em materiais estruturalmente relacionados, constituem uma excelente oportunidade para se estudar sistematicamente a inter-relação entre tais fenômenos e suas origens microscópicas. Não raramente, a riqueza e a multiplicidade de fenômenos físicos de interesse têm sua manifestação associada com estruturas cristalinas complexas, de mais baixa simetria, em classes de compostos que invariavelmente são de difícil síntese, principalmente na forma monocristalina. Portanto, encontrar uma série de compostos com estrutura mais simples, que pode ser crescida na forma monocristalina e com fácil reprodutibilidade, e onde vários fenômenos físicos de interesse ocorrem, é sempre um desafio dentro da ciência de materiais.

Compostos intermetálicos ternários do tipo $R_3M_4Sn_{13}$, onde R = íon de terra rara e M = metal de transição (por exemplo, Rh, Ir e Co), vêm sendo estudados sistematicamente, desde de sua descoberta, por apresentarem uma grande diversidade de propriedades físicas. Primeiramente sintetizados por Remeika *et al.* [1], para $M = Rh$, em 1980, essa série de intermetálicos inclui supercondutores, férmions pesados e metais magnéticos e paramagnéticos.

Os compostos de $R_3M_4Sn_{13}$ (que passaremos a chamar de 3-4-13) se cristalizam em uma estrutura cúbica, grupo espacial $Pm\bar{3}n$, que apresenta 40 átomos por célula unitária [2]. Supercondutividade, ordenamento magnético, efeitos de campo cristalino (CEF - Crystalline Electrical Field) e interações magnéticas tipo RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida) são fenômenos físicos interessantes encontrados em sistemas dessa família, apesar de apresentarem uma estrutura cúbica relativamente simples.

Exemplos de compostos dos sistemas intermetálicos 3-4-13 incluem, materiais supercondutores Tipo-II, por exemplo, $Ca_3Rh_4Sn_{13}$ ($T_c \sim 8,2$ K) e $Yb_3Rh_4Sn_{13}$ ($T_c \sim 8$ K) [1]. Uma outra peculiaridade desses materiais é que ambos apresentam o chamando efeito pico (“peak

effect”) em baixas temperaturas e para campos magnéticos abaixo de H_{c2}^1 , que se caracteriza por um pico irreversível na curva da magnetização em função do campo [3, 4].

Também existem sistemas tipo férmions pesados como o $\text{Ce}_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$ ($\gamma = 670$ mJ/mol-Ce.K²) [5], que exhibe dois picos, um em 0,6 K e outro em 2 K, no calor específico [6]. Medidas de susceptibilidade magnética indicam que a anomalia em 0,6 K é devido a um ordenamento antiferromagnético. A análise do coeficiente Hall, da resistividade elétrica e do parâmetro de rede, que mostram um desvio estreito em 2 K, assinalam que a transição em 2 K envolve uma mudança na estrutura de banda, acompanhada por uma expansão do parâmetro de rede, abaixo da temperatura de transição [7].

Exemplos de materiais antiferromagnéticos são o $\text{Eu}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ ($T_N = 12$ K), $\text{Eu}_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$ ($T_N = 10$ K), onde esse último apresenta possíveis flutuações de valência entre Eu^{2+} e Eu^{3+} , com uma transição de fase adicional perto de 50 K; e o $\text{Sm}_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$ ($T_N = 5,8$ K), que tem valência Sm^{3+} estável [5]. Podemos também citar alguns metais paramagnéticos, como o $\text{Pr}_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$ ($\theta_{CW} = -15$ K) e $\text{Nd}_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$ ($\theta_{CW} = -9$ K) que obedecem a lei de Curie-Weiss e não apresentam ordem magnética até 1,8 K [5].

Dentre outras variantes dos sistemas 3-4-13, existem os compostos a base de In, que incluem o composto supercondutor convencional $\text{La}_3\text{Pt}_4\text{In}_{13}$ ($T_c = 3,3$ K) e o composto $\text{Ce}_3\text{Pt}_4\text{In}_{13}$ que se ordena antiferromagneticamente em 0,95 K [8]. Em T_N pode-se estimar um $\gamma \sim 1000$ mJ/mol-Ce.K², indicando que o composto é também um férmion pesado ($T_K = 5$ K). Esses resultados sugerem que as escalas de energia das interações RKKY e Kondo estão próximas. Ao contrário do esperado pelo modelo “Doniach Kondo necklace”², uma pressão hidrostática aplicada favorece a temperatura do ordenamento magnético com $dT_N/dP = +23$ mK/kbar. Portanto, o composto $\text{Ce}_3\text{Pt}_4\text{In}_{13}$ fornece um interessante contra-exemplo para sistemas Kondo com $T_K \approx T_N$, onde a pressão aplicada favorece T_K ao custo do estado magnético ordenado.

Enquanto a maioria dos compostos 3-4-13 apresentam caráter metálico, com a resistividade elétrica diminuindo com a temperatura, estudos da resistividade elétrica para compostos do tipo $\text{R}_3\text{Ru}_4\text{Ge}_{13}$ (R = Nd, Dy, Ho, Er, Lu e Y) mostraram comportamento tipo semicondutor. Somente para R = Yb a resistividade tem comportamento metálico. Nenhum dos compostos se ordenam magneticamente acima de 1,5 K, provavelmente devido ao alto valor

¹ H_{c2} é o campo crítico a partir do qual o composto supercondutor Tipo-II, deixa de ser supercondutor.

²O modelo “Doniach Kondo necklace” permite entender qualitativamente a resposta à pressão para compostos de Ce. Nesse modelo, um sistema com ordem magnética e alto valor de γ deveria apresentar dT_N/dP negativa, pois a pressão deveria aumentar mais drasticamente a interação intra-site dominada pelo efeito Kondo, que tenderia a compensar os momentos localizados, e diminuir T_N .

da distância R-R e a baixa densidade de portadores. As amostras de Lu e Y da série sofrem uma transição supercondutora em 2,3 K e 1,8 K, respectivamente, que é de certa forma surpreendente devido ao comportamento semicondutor da resistividade desses compostos no estado normal [9].

Apesar dos diferentes fenômenos físicos encontrados nesses materiais, não há nenhum estudo sistemático de como as propriedades físicas desses compostos evoluem dentro de uma mesma série para diferentes terras raras (por exemplo, se as temperaturas de ordem escalam de acordo com o fator de de Gennes). Ou até mesmo, o que muda para um mesmo composto quando o metal de transição, por exemplo $M = \text{Rh}$, é substituído por $M = \text{Ir}$, ou quando o Sn é substituído por In. Identificar quais séries apresentam supercondutores com maiores T_c ou materiais antiferromagnéticos com maiores T_N ou quais apresentam instabilidades eletrônicas, e entender porque esses fenômenos acontecessem de forma mais pronunciada em algumas séries, são temas de trabalho que jamais foram abordados na literatura. Além do mais, algumas variantes com estruturas cristalinas catalogadas, como $\text{R}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ para $M = \text{Co}$, ainda não tiveram suas propriedades estudadas.

Neste trabalho descrevemos o processo de síntese e as propriedades físicas para a série inédita $\text{R}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ para $M = \text{Co}$, e acompanhamos a evolução das propriedades físicas dentro dessa série para diferentes terras raras.

Nosso artigo publicado no periódico *Physica B*, volume 359-361 (2005), é o primeiro relato na literatura das propriedades dos sistemas $\text{R}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ ($\text{R} = \text{La}$ e Ce) [10].

Esta dissertação está dividida em seis capítulos. No Capítulo 2 abordamos alguns aspectos teóricos necessários para a análise e interpretação de nossos resultados. Esse capítulo inclui uma revisão sobre materiais intermetálicos e magnetismo em sólidos (diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo e antiferromagnetismo). Também abordamos algumas características dos átomos de terras raras e efeitos de campo cristalino, em especial para um CEF cúbico. A última seção trata das interações magnéticas de íons de terra rara em metais e como elas são influenciadas pelo CEF.

O Capítulo 3 descreve a técnica usada para a síntese dos compostos $\text{R}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ e as principais técnicas experimentais utilizadas na caracterização dos compostos sintetizados neste trabalho, que foram susceptibilidade magnética, calor específico e resistividade elétrica.

No Capítulo 4 apresentamos os resultados experimentais obtidos para as diferentes amostras sintetizadas. A análise e discussão desses resultados são abordados no Capítulo 5 onde utilizou-se um modelo de campo médio (desenvolvido por colaboradores) que considera interações magnéticas entre primeiros vizinhos e efeitos de campo cristalino para se compreen-

der as propriedades encontradas para os compostos da série $R_3Co_4Sn_{13}$ sintetizados.

Por fim, o Capítulo 6 resume os principais resultados obtidos e indica algumas perspectivas futuras para o trabalho.

Nos Apêndices é possível encontrar detalhes de cálculos que envolvem a Hamiltoniana de CEF cúbico e outras importantes equações presentes na dissertação. Também encontram-se listados os artigos decorrentes desta dissertação.

Capítulo 2

Fundamentação Teórica

Neste capítulo iremos introduzir alguns aspectos teóricos necessários para a análise e interpretação de nossos resultados.

2.1 Compostos Intermetálicos

Quando misturamos elementos químicos e obtemos um novo composto com propriedades metálicas, temos uma liga, que pode ter mais de uma fase. Essa mistura pode envolver metais e não-metais, como o aço (liga de Fe e C), que tem duas fases, a ferrita (α -Fe) e a cementita (Fe_3C). Existem também combinações de metais, como Cu e Zn, produzindo o latão, que apresenta diversas propriedades, dependendo da proporção de cada metal na liga.

Dentre as ligas, temos os compostos intermetálicos que são produzidos a partir de dois ou mais metais, que combinam-se formando um material geralmente estequiométrico. Portanto, um intermetálico binário tem fórmula A_mB_n onde m e n são inteiros [11]. Na figura 2.1 vemos um diagrama de fases binário Bi-Ce, onde temos cinco compostos intermetálicos (Bi_2Ce , BiCe , Bi_3Ce_4 , Bi_3Ce_5 e BiCe_2).

Os compostos intermetálicos podem ser formados através de uma reação peritética ou peritetóide ou por uma transformação em um máximo congruente. As reações peritética e peritetóide envolvem três fases em equilíbrio. Na peritética, mediante resfriamento, uma fase líquida e uma sólida se transformam em uma outra fase sólida, conforme a reação



Já na peritetóide a reação é de estado sólido, onde duas fases sólidas se tornam em uma outra fase sólida.



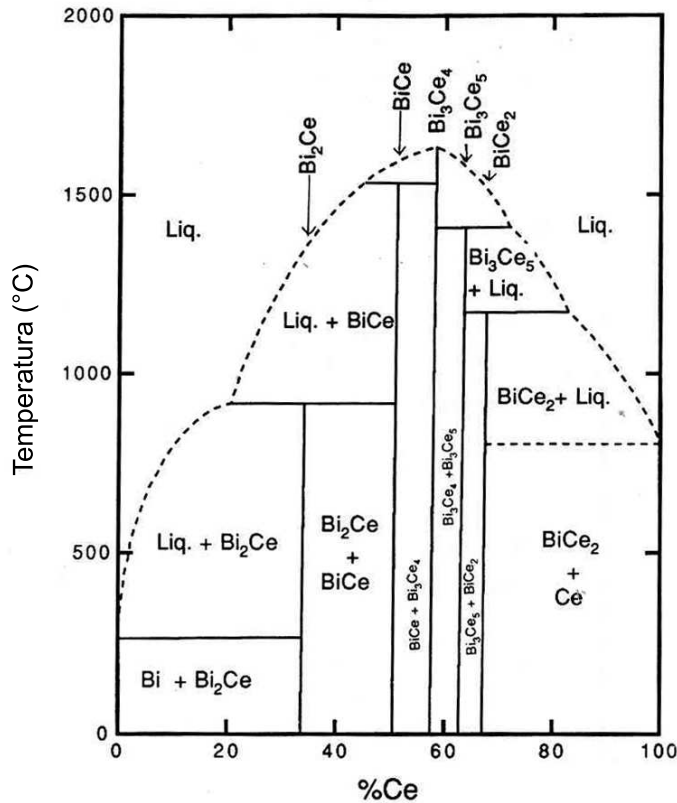


Figura 2.1: Diagrama de fases binário Bi-Ce.

Da figura 2.1 vemos que o composto Bi_2Ce surge a partir de uma reação peritética, onde $\text{Liq.} + \text{BiCe} \rightleftharpoons \text{Bi}_2\text{Ce}$. Já o composto Bi_3Ce_4 cresce a partir de uma fusão congruente.

Esses compostos têm uma estrutura em que os átomos da liga assumem posições específicas na rede cristalina. Podem apresentar propriedades químicas e físicas interessantes, devido à forte ordem interna e presença de ligações metálicas, iônicas e covalentes misturadas. Mecanicamente, podem ser duros ou frágeis.

Compostos intermetálicos são formados de acordo com a estabilidade termodinâmica de certos tipos de estruturas cristalinas. Essa estabilidade pode estar relacionada com fatores geométricos, eletrônicos e eletroquímicos e ligações químicas. Como existem diversas variáveis, a estrutura desses materiais tende estabelecer a maior simetria possível, o maior empacotamento e o maior número de conexões entre os átomos [12].

De acordo com o diagrama de fase binário apresentado acima, pode-se notar a variedade de fases que podem surgir da combinação de elementos metálicos, dependendo da estequiometria e da temperatura de síntese. Esta situação se agrava, no caso de um composto ternário, principalmente quando se procura a síntese de um material inédito, onde tudo que se conhece

são os diagramas binários dos metais constituintes. A sistemática de síntese dos compostos intermetálicos ternários inéditos estudados neste trabalho, e suas dificuldades, serão descritas em detalhe no terceiro capítulo.

2.2 Magnetismo em Sólidos

Diferentes materiais respondem de modos distintos à presença de um campo magnético. Esta diversidade de comportamentos depende da configuração eletrônica dos átomos presentes no material. O spin do elétron, combinado com seu momento angular orbital gera momentos magnéticos atômicos intrínsecos. Na maior parte dos materiais os momentos magnéticos de todos os elétrons são cancelados (mais especificamente naqueles que têm a camada eletrônica completa), mas em alguns casos esse cancelamento não é completo (átomos com camadas parcialmente preenchida), levando à existência de um momento magnético resultante não nulo para cada átomo. Esses momentos magnéticos podem ou não interagir entre si, e caso interajam, eles podem produzir diferentes estados ordenados, dependendo da natureza da interação magnética entre os momentos.

Neste trabalho, dentre os materiais sintetizados, dois comportamentos magnéticos dos sólidos - o paramagnetismo e o antiferromagnetismo - foram observados como contribuição magnética principal, e serão abordados mais detalhadamente nesta seção. Esses comportamentos foram determinados fundamentalmente através de medidas da susceptibilidade magnética em função da temperatura para um campo magnético externo aplicado fixo.

De forma geral, podemos definir a magnetização M adquirida pelo material na presença de um campo magnético como

$$M = \chi H \quad (2.3)$$

onde H é o campo magnético externo aplicado e χ a susceptibilidade magnética. Logo, χ é simplesmente uma medida quantitativa da resposta de um material a um campo magnético aplicado, e assim, a partir do comportamento da susceptibilidade inferimos como um sistema reage a um campo magnético aplicado. Em geral, χ é função de H e da temperatura.

Todos os materiais possuem uma componente diamagnética, isto é, apresentam uma magnetização contrária ao campo aplicado, ou seja, uma susceptibilidade magnética negativa, em geral, independente da temperatura. De uma forma simplificada, a existência de correntes elétricas microscópicas numa substância (embora esta seja globalmente neutra), aliada à Lei de Lenz, explica a ocorrência do diamagnetismo. Esta contribuição diamagnética à susceptibilidade é da ordem de 10^{-5} emu/cm³ e como é, geralmente, pequena comparada a

contribuição paramagnética, iremos desprezá-la nas análises dos nossos dados.

A susceptibilidade diamagnética é dada pela expressão

$$\chi_D = -\frac{\mu_0 N_A Z e^2 \langle r^2 \rangle}{6m} \quad (2.4)$$

onde $\langle r^2 \rangle$ é o valor médio quadrático do raio da órbita atômica e $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ H/m é a permeabilidade¹ do vácuo [13].

2.2.1 Paramagnetismo

Substâncias que, embora não apresentando magnetização espontânea (a campo nulo), magnetizam-se no mesmo sentido do campo aplicado, isto é, têm uma susceptibilidade magnética positiva, são chamadas paramagnéticas. O paramagnetismo só pode ser explicado se considerarmos a existência de momentos magnéticos microscópicos permanentes, associados com o spin e com o momento orbital dos elétrons.

Quando um campo externo é aplicado, os momentos tendem a se alinhar ao campo aplicado, de modo que a magnetização resultante é positiva. Com o aumento da temperatura, há uma tendência de que a orientação dos momentos se torne aleatória pela agitação térmica, ocasionando uma diminuição da susceptibilidade magnética com a temperatura.

Esse paramagnetismo ligado aos íons com elétrons desaparelhados é descrito por uma lei, conhecida como Lei de Curie.

Como primeira aproximação, a susceptibilidade paramagnética χ_p varia inversamente com a temperatura, como descrito pela lei de Curie

$$\chi_p = \frac{C}{T} \quad (2.5)$$

onde C é a constante de Curie. A tendência ao alinhamento encontra oposição na agitação térmica, assim a susceptibilidade paramagnética diminui quando aumenta a temperatura.

Em sólidos a lei de Curie pode ser escrita como

$$\chi_p = \frac{1}{3} \frac{N}{V} \frac{\mu_B^2 p^2}{k_B T} \quad (2.6)$$

onde p , o “número efetivo de magnetons de Bohr”, e é dado por

$$p = g[J(J+1)]^{\frac{1}{2}} \quad (2.7)$$

¹Grau de magnetização de um material em resposta a um campo magnético. A permeabilidade absoluta é representada pelo símbolo μ e dada por $\mu = B/H$, onde B é densidade do fluxo magnético (também conhecido como indução magnética).

e onde J é o momento angular total do íon magnético [14].

O termo g é conhecido como fator de Landé, dado pela expressão

$$g = \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \left[\frac{S(S+1) - L(L+1)}{J(J+1)} \right] \quad (2.8)$$

onde S é o spin e L o momento angular orbital.

Ao graficarmos a inversa da susceptibilidade em função da temperatura, temos uma reta com inclinação $1/C$, passando pela origem.

Se o valor de J (momento angular total) de um átomo magnético é conhecido, podemos calcular o momento magnético efetivo μ_{eff} , em unidades gaussianas, através da equação

$$\mu_{eff} = p = \sqrt{\frac{3k_B}{N_A \mu_B^2} C} = \sqrt{8C} \quad (2.9)$$

Como os elétrons de condução também possuem spin e, portanto, um momento magnético intrínseco, os materiais metálicos possuem uma resposta paramagnética ligado aos elétrons de condução, denominado de paramagnetismo de Pauli. O paramagnetismo de Pauli é essencialmente independente da temperatura. A susceptibilidade magnética desses elétrons é dada por

$$\chi_{Pauli} = \mu_B^2 g(\varepsilon_F) \quad (2.10)$$

onde μ_B é o magneton de Bohr e $g(\varepsilon_F)$ a densidade de estados calculada na energia de Fermi.

Para o elétron livre $g(\varepsilon_F) = mk_F/\hbar^2\pi^2$ e assim

$$\chi_{Pauli} = \left(\frac{\alpha}{2\pi}\right)^2 a_0 k_F \quad (2.11)$$

onde, $\alpha = e^2/\hbar c$, a_0 o raio de Bohr e k_F o raio da esfera de Fermi (ou vetor de onda de Fermi) [14].

O paramagnetismo de Pauli depende da densidade de estados no nível de Fermi, mas é geralmente muito menor do que a contribuição magnética dos spins localizados. Por esse motivo, o paramagnetismo de Pauli também não foi considerado nas análises dos nossos dados.

Nos materiais reais, há muitas situações em que a lei de Curie não é estritamente obedecida. Uma fonte de desvios pode ser devido às transições entre os níveis eletrônicos dos íons magnéticos, desdobramento de campo cristalino, por exemplo. Outra fonte possível é a interação magnética que pode ocorrer entre íons paramagnéticos. Essa interação não só desloca a curva da origem, mas também altera sua forma. Portanto, é necessário uma expressão mais geral para susceptibilidade magnética, conhecida como a lei de Curie-Weiss, descrita na subseção abaixo.

2.2.2 Ferro e Antiferromagnetismo

No paramagnetismo os momentos magnéticos são tratados como independentes e seguem a lei de Curie (equação 2.5). Porém, quando momentos magnéticos interagem entre si, essa interação tem que ser levada em conta, pois ela modifica a resposta magnética do sistema. Uma maneira simples de considerar essas interações é através da aproximação de campo médio - desenvolvida por P. Weiss - que postula a existência de um campo interno H_m proporcional à magnetização

$$H_m = \lambda M \quad (2.12)$$

onde, a interação de cada momento magnético atômico entre todos os outros vizinhos é substituída por um campo médio de origem “molecular”, dado por λM , adicionado ao campo externo aplicado.

Para altas temperaturas, podemos, então, substituir o campo externo por este campo total, e usar os resultados do paramagnetismo já conhecidos. Assim,

$$M = \chi_p(H_{ext} + \lambda M) \quad (2.13)$$

Como,

$$M(1 - \lambda\chi_p) = \chi_p H_{ext} \quad (2.14)$$

temos que,

$$\frac{M}{H_{ext}} = \frac{\chi_p}{1 - \lambda\chi_p} = \chi \quad (2.15)$$

Logo, a partir da lei de Curie (equação 2.5) obtemos a expressão

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_{CW}} \quad (2.16)$$

onde $\theta_{CW} = \lambda C$.

A equação 2.16 é conhecida como a lei de Curie-Weiss e determina o comportamento no estado paramagnético de compostos que apresentam interações magnéticas entre os momentos magnéticos.

A partir de θ_{CW} é possível determinar a interação de troca J através da equação

$$\theta_{CW} = \lambda C = 2zJC \quad (2.17)$$

onde z é o número de coordenação.

Quando

- (a) $\theta_{CW} > 0$ temos uma interação ferromagnética com $\lambda > 0$, caracterizado por um deslocamento da lei de Curie em um gráfico de χ e χ^{-1} em função da temperatura para a direita;
- (b) $\theta_{CW} < 0$ temos uma interação antiferromagnética com $\lambda < 0$, caracterizado por um deslocamento da lei de Curie em um gráfico de χ e χ^{-1} em função da temperatura para a esquerda.

O θ_{CW} é obtido empiricamente do gráfico da inversa da susceptibilidade em função da temperatura. A intersecção da reta com o eixo da abscissa não é exatamente na origem, como no paramagnetismo, mas sim em θ_{CW} . Seu valor é melhor avaliado quando $T \geq 10\theta_{CW}$, dado que a curvatura de χ^{-1} usualmente se torna aparente em baixos valores de T [13].

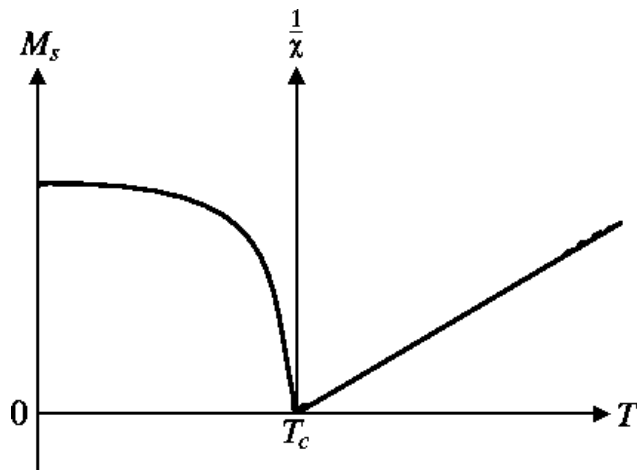
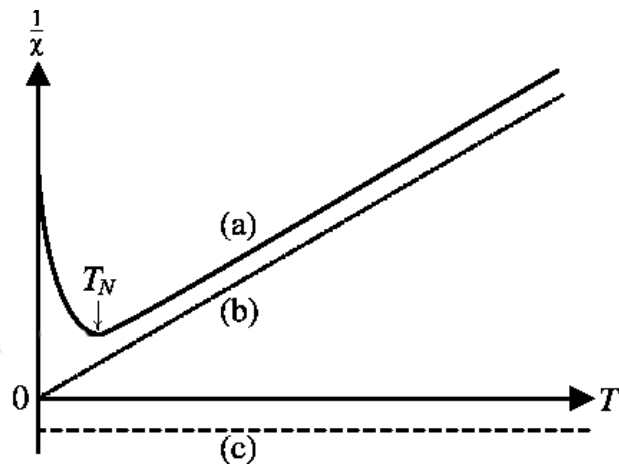
Quando essas interações magnéticas tornam-se mais fortes que a agitação térmica, o sistema de spins passa de um estado paramagnético para um estado ordenado magneticamente.

Materiais ferromagnéticos se distinguem por exibir uma ordem de longo alcance que alinha paralelamente os momentos magnéticos e uma magnetização espontânea, não nula a campo zero, para $T < T_c$ (T_c - temperatura de Curie). À medida que a temperatura decresce, aproximando-se de θ_{CW} , a curva de χ^{-1} afasta-se da reta, cortando o eixo T numa temperatura T_c ($< \theta_{CW}$). A susceptibilidade diverge nessa temperatura, indicando o estabelecimento de ordem ferromagnética. Para temperaturas menores que T_c , a magnetização do material tende a sua magnetização de saturação, quando todos os momentos magnéticos presente no material apontam na mesma direção.

O estado ordenado dos materiais antiferromagnéticos se caracteriza por apresentar momentos magnéticos antiparalelos, isto é, pode-se dividir o arranjo cristalino de íons magnéticos em duas sub-redes interpenetrantes, com os momentos magnéticos de cada sub-rede orientados em sentidos opostos. A temperatura de ordem é chamada de temperatura de Néel (T_N), em homenagem a Louis Néel, físico francês, que em 1936 deu uma das primeira explicações do antiferromagnetismo. Abaixo de T_N a lei de Curie-Weiss não é válida e para compostos antiferromagnéticos sem anisotropia a susceptibilidade tende a diminuir após a ordem. Pois quanto menor a temperatura, mais momentos magnéticos estarão antiparalelos, reduzindo a magnetização global. Considerando-se a anisotropia, a susceptibilidade magnética antiferromagnética é praticamente constante abaixo de T_N quando o campo magnético é aplicado na direção perpendicular à direção do ordenamento antiferromagnético.

As figuras 2.2 e 2.3 ilustram as principais susceptibilidades magnéticas apresentadas nessa seção.

Ferro e antiferromagnetismo são transições de fase que causam uma mudança brusca da



entropia, na temperatura de ordem, pois com o ordenamento há uma diminuição da desordem do sistema. Essa mudança da entropia aparece relacionada com um pico estreito no calor específico.

2.3 Terras Raras

Para se compreender as propriedades físicas dos compostos sintetizados neste trabalho é necessário se familiarizar com algumas propriedades dos átomos de terras raras.

Os átomos de terra rara apresentam configuração eletrônica conforme a tabela 2.1, onde

se observa que têm a camada $4f$ parcialmente preenchida.

Z	R
Lantânio (La)	57 $[Xe]5d^16s^2$
Cério (Ce)	58 $[Xe]4f^15d^16s^2$
Praseodímio (Pr)	59 $[Xe]4f^36s^2$
Neodímio (Nd)	60 $[Xe]4f^46s^2$
Promécio (Pm)	61 $[Xe]4f^56s^2$
Samário (Sm)	62 $[Xe]4f^66s^2$
Európio (Eu)	63 $[Xe]4f^76s^2$
Gadolínio (Gd)	64 $[Xe]4f^75d^16s^2$
Térbio (Tb)	65 $[Xe]4f^96s^2$
Disprósio (Dy)	66 $[Xe]4f^{10}6s^2$
Hólmio (Ho)	67 $[Xe]4f^{11}6s^2$
Érbio (Er)	68 $[Xe]4f^{12}6s^2$
Túlio (Tm)	69 $[Xe]4f^{13}6s^2$
Itérbio (Yb)	70 $[Xe]4f^{14}6s^2$
Lutécio (Lu)	71 $[Xe]4f^{14}5d^16s^2$

Tabela 2.1: Configuração eletrônica dos átomos das terras raras.

Devido a essa camada $4f$ parcialmente preenchida, os átomos de terras raras exibem comportamento paramagnético em altas temperaturas, podendo manifestar alguma ordem magnética a mais baixas temperaturas. Isso os torna elementos interessantes para obtenção de novos compostos com propriedades magnéticas interessantes.

Íons de terras raras em sólidos, geralmente apresentam valência $3+$. Eles exibem a configuração eletrônica do átomo de xenônio (Xe), e portanto têm as camadas eletrônicas internas completas, mais elétrons na camada $4f$, incompleta. Ver a tabela 2.2.

Esses elétrons $4f$ - que determinam os estados eletrônicos de interesse - encontram-se bem localizados no interior do íon e são parcialmente blindados a efeitos do ambiente externo pelas camadas $5s^25p^6$ [15], conforme ilustrado na figura 2.4. Portanto, os elétrons $4f$ das terras raras, como primeira aproximação, comportam-se como em átomos livres.

Z	R ³⁺
La 57	[Xe]
Ce 58	[Xe]4f ¹
Pr 59	[Xe]4f ²
Nd 60	[Xe]4f ³
Pm 61	[Xe]4f ⁴
Sm 62	[Xe]4f ⁵
Eu 63	[Xe]4f ⁶
Gd 64	[Xe]4f ⁷
Tb 65	[Xe]4f ⁸
Dy 66	[Xe]4f ⁹
Ho 67	[Xe]4f ¹⁰
Er 68	[Xe]4f ¹¹
Tm 69	[Xe]4f ¹²
Yb 70	[Xe]4f ¹³
Lu 71	[Xe]4f ¹⁴

Tabela 2.2: Configuração eletrônica dos íons 3+ das terras raras

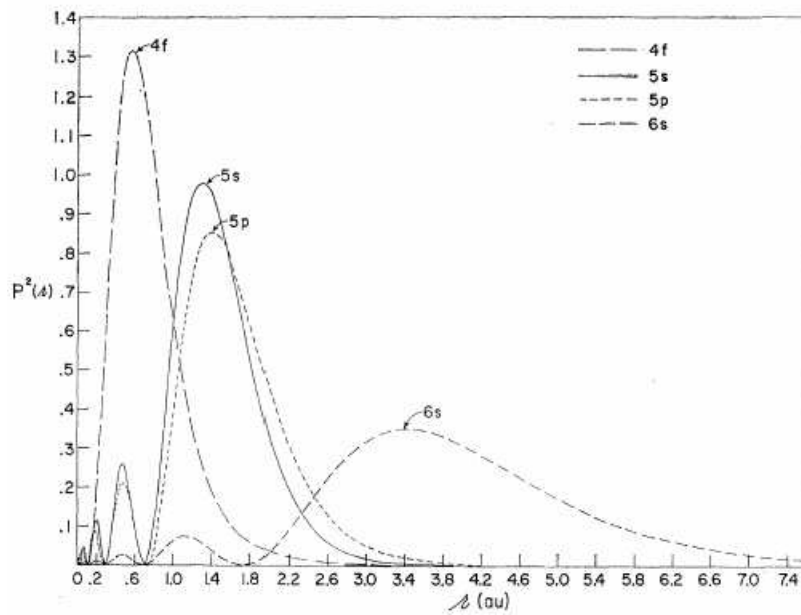


Figura 2.4: Densidade de carga radial para os elétrons 4f, 5s, 5p e 6s do Gd³⁺. Figura extraída da referência [15].

2.3.1 O íon de terra rara

Para os íons de terra rara livres, as quatro interações dominantes são, em ordem de magnitude:

- i) Interação coulombiana dos elétrons com os elétrons e com o núcleo
- ii) Interação spin-órbita
- iii) Interação hiperfina nuclear
- iv) Interação quadrupolar nuclear

A equação 2.18 mostra o Hamiltoniana para um íon de terra rara livre. O primeiro termo deve-se à energia cinética dos elétrons, o segundo à interação coulombiana dos elétrons com os elétrons e com o núcleo e o terceiro à interação spin-órbita.

$$\mathbf{H} = \sum_k \frac{\mathbf{P}_k^2}{2m} + \left(\sum_{j < k} \frac{e^2}{r_{jk}} - \sum_k \frac{Ze^2}{r_k} \right) + \left(\frac{e^2}{2m_e c^2} \frac{1}{R^3} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \right) + \dots \quad (2.18)$$

Abaixo vemos mais detalhadamente as contribuições do segundo e terceiro termos da Hamiltoniana.

· Interação coulombiana

Responsável pelas interações eletrostáticas atrativa entre núcleo e os elétrons (primeiro termo) e repulsiva entre os elétrons (segundo termo).

$$\mathbf{H}_C = - \sum_k \frac{Ze^2}{r_k} + \sum_{j < k} \frac{e^2}{r_{jk}} \quad (2.19)$$

· Interação Spin-Órbita

Surge pela interação entre o momento magnético intrínseco do elétron, relacionado com spin \mathbf{S} , com o campo magnético gerado pelo movimento do elétron em torno do núcleo, relacionado com o momento angular \mathbf{L} .

$$\mathbf{H}_{SO} = \frac{e^2}{2m_e c^2} \frac{1}{R^3} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \quad (2.20)$$

Considerando que a interação spin-órbita é suficientemente grande, o momento angular total é dado pelo acoplamento entre \mathbf{L} e \mathbf{S} , descrito pelo número quântico \mathbf{J} .

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \quad (2.21)$$

Como para as terras raras as interações acima são suficientemente grandes, o estado fundamental dos íons de terra rara é dado pela regra de Hund, descrita abaixo:

1. O estado de mais baixa energia tem o maior S possível
2. O estado de mais baixa energia tem o maior L possível
3. $J = |L - S|$, quando a camada é menos que a metade preenchida e $J = L + S$, quando a camada é mais que a metade preenchida

Historicamente, o estado fundamental é descrito pelo símbolo $(2S+1)X_J$, onde o momento angular L é dado por uma letra conforme a tabela 2.3.

L	$=$	0	1	2	3	4	5	6
X	$=$	S	P	D	F	G	H	I

Tabela 2.3: Equivalência de L

Assim, aplicando a regra de Hund para os íons de terra rara, temos como estado fundamental, para cada íon, o estado exposto na tabela 2.4.

A figura 2.5 ilustra a ação das interações coulombiana e spin-órbita na quebra da degenerescência dos estados eletrônicos do íon livre. Após considerarmos a repulsão eletrônica entre os elétrons temos o spin e o momento angular do estado fundamental, e o acoplamento spin-órbita dita o momento angular total de mais baixa energia.

2.4 Efeitos de Campo Cristalino

Nesta seção vamos apresentar os efeitos de campo cristalino cúbico em compostos intermetálicos a base de terras raras.

Quando colocamos um íon livre em um sólido, mais especificamente em um sólido cristalino, ele sente a presença de outros íons dispostos nos pontos da rede cristalina. Os íons vizinhos geram um campo eletrostático que modifica densidade de carga do íon (figura 2.6), que no íon livre tem característica esférica. Esse campo eletrostático criado pelas cargas dos átomos vizinhos, é conhecido como campo elétrico cristalino (CEF - Crystalline Electrical Field). Como veremos em detalhe, o campo cristalino quebra a degenerescência do momento angular total $(2J + 1)$ da maioria das terras raras.

Z	Estado Fundamental
La 57	1S_0
Ce 58	$^2F_{5/2}$
Pr 59	3H_4
Nd 60	$^4I_{9/2}$
Pm 61	5I_4
Sm 62	$^6H_{5/2}$
Eu 63	7F_0
Gd 64	$^8S_{7/2}$
Tb 65	7F_6
Dy 66	$^6H_{5/2}$
Ho 67	5I_8
Er 68	$^4I_{15/2}$
Tm 69	3H_6
Yb 70	$^2F_{7/2}$
Lu 71	1S_0

Tabela 2.4: Configuração estado fundamental dos íons 3+ das terras raras

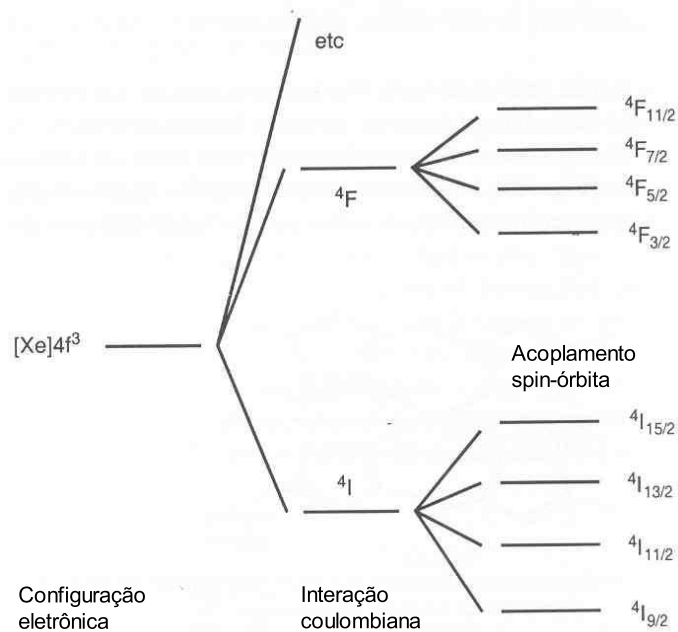


Figura 2.5: Níveis de energia do Nd^{3+} . Figura extraída da referência [16].

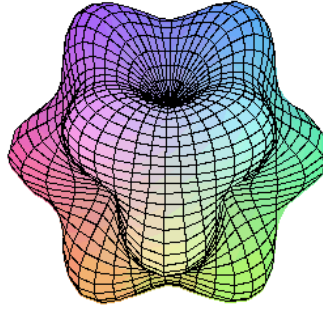


Figura 2.6: Densidade de carga (camada f) do estado Γ_1 do Pr em um campo cristalino cúbico.

Efeitos de campo cristalino são importantes para os íons dos elementos de metais de transição, lantanídeos e actinídeos, embora a ação desse efeito seja bastante diferente para metais de transição e lantanídeos e actinídeos.

Os elétrons $4f$ das terras raras estão bem localizados no interior do íon, sendo parcialmente blindados a efeitos do ambiente externo pelas camadas $5s^25p^6$. Por isso, o CEF é pequeno comparado ao acoplamento spin-órbita ($\lambda\mathbf{L}\cdot\mathbf{S}$). Portanto, \mathbf{J} é um bom número quântico que tem sua degenerescência $(2J+1)$ quebrada pelo CEF, produzindo um *splitting* de energia [17, 18].

No entanto, diferentemente das terras raras, íons de metal de transição não possuem blindagem dos elétrons $3d$ e o campo cristalino atua como uma perturbação maior que o acoplamento spin-órbita. Portanto, portam-se como se o momento angular fosse igual a zero ($\mathbf{L} = 0$ - *quenching* do momento angular) e \mathbf{J} não é um bom número quântico para esses casos, pois o magnetismo desses íons é praticamente de spin.

2.4.1 Campo Cristalino Cúbico

Existem três configurações de cargas vizinhas comumente encontradas, dando um campo cristalino cúbico:

- i) Cargas dispostas nos vértices de um octaedro
- ii) Cargas dispostas nos vértices de um cubo
- iii) Cargas dispostas nos vértices de um tetraedro

A Hamiltoniana do CEF cúbico é dada por:

$$H_{CEF} = B_4(O_4^0 + 5O_4^4) + B_6(O_6^0 - 21O_6^4) \quad (2.22)$$

onde B_4 e B_6 são dados pela tabela 2.5.

Tipo de coordenação	$B_4 = A_4 \langle r^4 \rangle \beta$	$B_6 = A_6 \langle r^6 \rangle \gamma$
Cubo	$-\frac{7}{18} \frac{Ze^2}{R^5} \langle r^4 \rangle \beta$	$+\frac{1}{9} \frac{Ze^2}{R^5} \langle r^6 \rangle \gamma$
Octaedro	$+\frac{7}{16} \frac{Ze^2}{R^5} \langle r^4 \rangle \beta$	$+\frac{3}{64} \frac{Ze^2}{R^5} \langle r^6 \rangle \gamma$
Tetraedro	$-\frac{7}{36} \frac{Ze^2}{R^5} \langle r^4 \rangle \beta$	$+\frac{1}{18} \frac{Ze^2}{R^5} \langle r^6 \rangle \gamma$

Tabela 2.5: Valores de B_4 e B_6 conforme o tipo de coordenação do CEF cúbico.

Os operadores $O_n^m(\mathbf{J})$ são os operadores equivalentes de Stevens e são tabelados [19, 20]. Os coeficientes B_4 e B_6 são fatores que determinam a escala do *splitting* do campo cristalino. São funções lineares de $\langle r^4 \rangle$ e $\langle r^6 \rangle$ - o raio médio na quarta e sexta potência dos elétrons magnéticos - e de β que é uma constante para termos de quarta ordem e γ para termos de sexta ordem, que dependem de J . A_4 e A_6 são chamados de parâmetros de campo cristalino e caracterizam o potencial do CEF, pois independem do J .

O cálculo para obter a Hamiltoniana para um CEF cúbico acima, a partir do formalismo de cargas pontuais (PCM) pode ser visto no Apêndice A.

Podemos reescrever a Hamiltoniana acima (equação 2.22) em função de $F(4)$ e $F(6)$, que representam os elementos comuns a todas as matrizes:

$$H_{CEF} = B_4 F(4) \frac{O_4}{F(4)} + B_6 F(6) \frac{O_6}{F(6)} \quad (2.23)$$

onde,

$$O_4 = [O_4^0 + 5O_4^4] \text{ e } O_6 = [O_6^0 - 21O_6^4] \quad (2.24)$$

Definindo,

$$B_4 F(4) = Wx \quad (2.25)$$

$$B_6 F(6) = W(1 - |x|) \quad (2.26)$$

onde, W é um fator de escala e $-1 < x < +1$. Temos a Hamiltoniana definida conforme Lea, Leask e Wolf [19]:

$$H_{CEF} = W \left[x \left(\frac{O_4}{F(4)} \right) + (1 - |x|) \left(\frac{O_6}{F(6)} \right) \right] \quad (2.27)$$

Se diagonalizarmos a Hamiltoniana de CEF (equação 2.27) podemos obter um diagrama de níveis que prediz o esquema dos níveis de energia para cada J (figura 2.7). Um exemplo da diagonalização, para o caso do Ce ($J = 5/2$), é dado no Apêndice B.

Embora em todo o cálculo para obtenção da Hamiltoniana para um CEF cúbico (equação 2.22) tenha-se levado em conta apenas cargas pontuais, os compostos são na realidade bem mais complexos. Nos sistemas reais, a presença de elétrons de condução, efeitos de

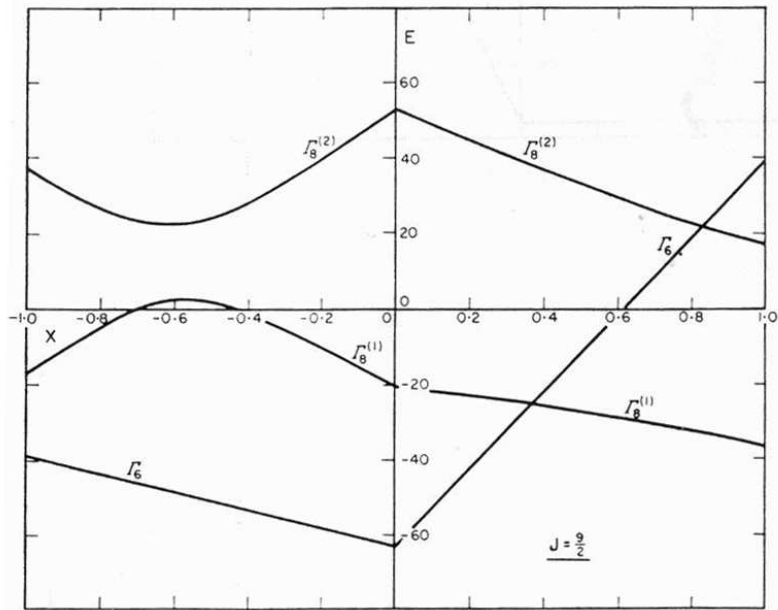


Figura 2.7: Diagrama de níveis para o Nd ($J = \frac{9}{2}$). Figura extraída da referência [19].

blindagem e compensação eletrônica são relevantes na criação do potencial cristalino. Porém, pode-se considerar que esses desvios simplesmente alteram os valores das cargas pontuais efetivas [21], ou seja, mudam apenas os valores de A_4 e A_6 sem modificar a simetria do potencial cristalino.

2.5 Interações Magnéticas em Metais de Terras Raras

Para terras raras em metais a interação magnética dominante é a interação RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida), mediada pelos elétrons de condução. E são os detalhes da magnitude das interações magnéticas que determinam o tipo e a temperatura do ordenamento magnético. Porém, efeitos de campo cristalino influenciam bastante essas interações, podendo favorecer ou até mesmo frustrar a ordem magnética.

2.5.1 Interação RKKY

Como os momentos magnéticos dos íons de terra rara estão relacionados com a camada $4f$, que como vimos anteriormente está bem localizada no interior do íon e blindada pelos orbitais $5s$ e $5p$, em geral, a interação direta entre os momentos vizinhos é pequena, principalmente para compostos com parâmetros de rede relativamente grandes ($\gtrsim 10 \text{ \AA}$). No entanto, para

vários metais de terras raras observa-se ordem magnética, e em alguns compostos ordem até 300 K. Isso ocorre porque há um mecanismo indireto de interação, chamado de interação RKKY, que permite uma forte interação de troca, de longo alcance. A interação RKKY tem caráter oscilatório e atua em distâncias relativamente grandes, sendo capaz de originar diversos tipos de ordenamentos [17].

A interação RKKY acopla indiretamente os momentos magnéticos através da polarização dos elétrons de condução. O íon magnético induz uma polarização dos spins dos elétrons de condução, e esta polarização dos spins itinerantes é sentida pelos momentos dos outros íons magnéticos na vizinhança, gerando um acoplamento indireto. Por isso a interação é dependente da densidade dos elétrons de condução.

Um coeficiente de acoplamento J_{RKKY} caracteriza a interação, e é dado por

$$J_{RKKY} = -\frac{9\pi}{8} n_c^2 \frac{J^2}{\varepsilon_F} \frac{1}{r^3} \left[2k_F \cos(2k_F r) - \frac{\sin(2k_F r)}{r} \right] \quad (2.28)$$

onde n_c é a densidade dos elétrons de condução e J é a interação de troca entre os momentos magnéticos dos momentos localizados e os elétrons de condução [22].

J_{RKKY} oscila entre valores positivos e negativos e possui longo alcance, mas seu módulo decresce com o aumento da distância do íon magnético, conforme ilustrado na figura 2.8. Portanto, dependendo da separação entre os íons, o acoplamento magnético pode ser ferro ou antiferromagnético.

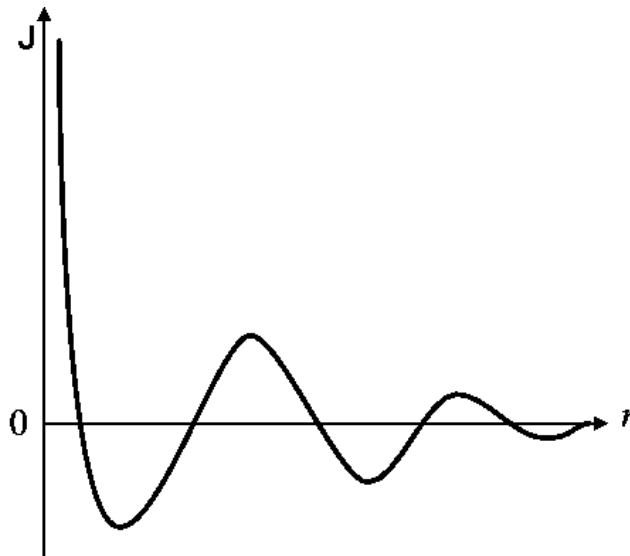


Figura 2.8: Variação da constante de acoplamento J_{RKKY} , de um gás de elétrons livres na vizinhança de um momento magnético na origem, $r = 0$.

2.5.2 Influência do Campo Cristalino

Íons que possuem J semi-inteiro pela regra de Kramers² têm necessariamente, no mínimo, um estado dubleto, provocado pelo splitting de campo cristalino. E por isso, efeitos de CEF não podem gerar um estado não-magnético como estado fundamental para terras raras Kramers.

Porém, íons não-Kramers, que possuem J inteiro podem ter um singleto no estado fundamental, associado com um estado de spin igual a zero ($S = 0$). Como as interações magnéticas são dependentes de momentos magnéticos, estados com $S = 0$ não apresentam qualquer acoplamento.

Na figura 2.9 vemos algumas situações que podem ocorrer para um íon não-Kramers. No caso (A) temos um estado singleto (Γ_1) no fundamental, um não-singleto ($\Gamma_{\neq 1}$) como estado excitado e a escala de energia J_{RKKY} é menor que a energia de separação entre os níveis, não permitindo que haja qualquer ordenamento magnético nesse composto. Em (B) manteve-se a configuração do níveis, mas a escala de energia J_{RKKY} é maior que a energia de separação e assim o estado não-singleto pode acoplar. Se em (A) atuar um CEF que inverta a configuração de níveis, temos (C), que por ter um estado não-singleto no fundamental - mesmo com um J_{RKKY} não muito grande - ordena magneticamente.

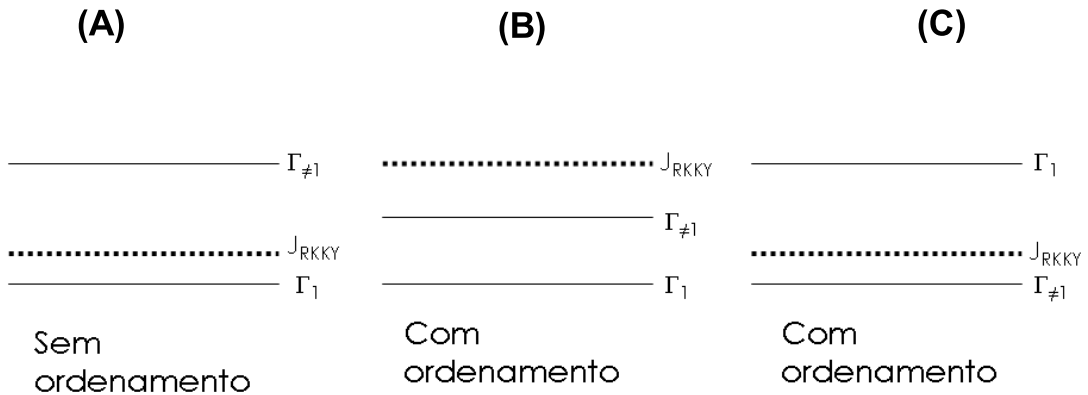


Figura 2.9: Situações que podem ocorrer para um íon não-Kramers. J_{RKKY} demarca a escala de energia dessa interação em comparação com o esquema de níveis do CEF.

Para o caso dos íons Kramers, a atuação do campo cristalino sobre o ordenamento magnético não é óbvia, mas qualitativamente é de se esperar que os diferentes estados de

²Na ausência de um campo magnético aplicado, os níveis de um íon com número ímpar de elétrons $4f$ podem ser no máximo separados em níveis que sejam duplamente degenerados [17].

CEF dos íons Kramers, que possuem propriedades de simetria diferentes, acoplam-se de modo distinto.

Substituições químicas ou processos físicos (por exemplo, aplicando-se pressão) mudam o potencial eletrostático e com isso alteram os parâmetros de CEF, no caso cúbico, os valores de A_4 e A_6 e conseqüentemente os valores de B_4 e B_6 na equação 2.22, influenciando o campo cristalino. Portanto, sintonizando o CEF através dessas modificações, pode-se favorecer ou frustrar as interações magnéticas. A figura 2.10, exemplifica o efeito da variação dos parâmetros de um campo cristalino tetragonal, na temperatura de ordenamento antiferromagnético para diferentes terras raras ($J = 5/2$, $J = 9/2$ e $J = 6$). Via simulações variou-se os parâmetros de CEF, com simetria tetragonal, obtendo-se uma variação da temperatura de ordem.

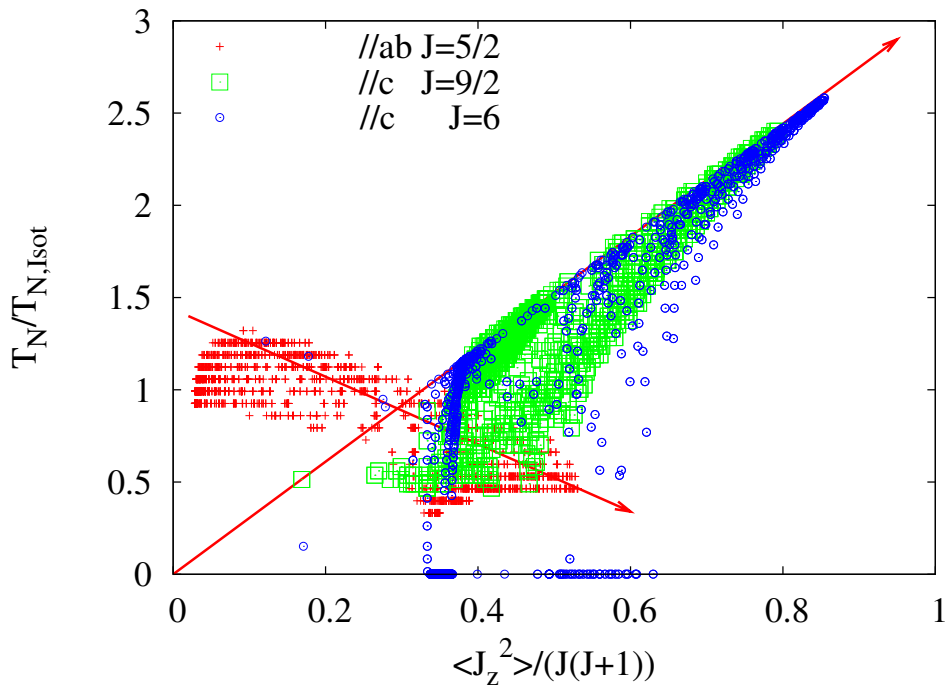


Figura 2.10: Temperatura de Néel normalizada ($T_{N,Isot} = KJ(J+1)/3$) em função de $\langle J_z^2 \rangle / J(J+1)$ para vários parâmetros de CEF. No caso de $J = 5/2$ os dados mostram parâmetros de CEF em que o momento magnético está no plano ab , enquanto para os outros spins a magnetização é paralela ao eixo c . Figura extraída da referência [23].

Capítulo 3

Técnicas Experimentais

Neste capítulo apresentamos uma breve revisão da técnica de crescimento de monocristais por fluxo metálico e descrevemos as principais técnicas experimentais utilizadas neste trabalho.

3.1 Crescimento de monocristais por fluxo metálico

A técnica de crescimento por fluxo metálico resume-se em crescer amostras monocristalinas em um meio com um solvente de baixo ponto de fusão [24, 25]. Ela apresenta duas grandes vantagens, que são

- i) Materiais podem ser crescidos a temperaturas bem abaixo do seu ponto de fusão, produzindo assim materiais com menos defeitos e muito menos tensão térmica. Geralmente, a temperatura de síntese é em torno de 1000 °C.
- ii) Metais fundidos oferecem um ambiente limpo para o crescimento, uma vez que o fluxo de metal fundido geralmente agrega impurezas. Isso faz com que a maioria das impurezas seja eliminada com o fluxo e não se incorporem aos cristais.

Além desses benefícios, a síntese por fluxo metálico é um procedimento que necessita de uma infraestrutura bastante simples, como um forno tubular convencional.

Devido à alta facilidade de oxidação da maioria dos metais, um método eficaz para se manter um ambiente propício para o crescimento do monocristal é selar os materiais em um tubo de quartzo. No processo, os reagentes são colocados em um cadinho de alumina (Al_2O_3), que em geral é inerte ao estado fundido. Os materiais com maior ponto de fusão são colocados no fundo para que os compostos com baixo ponto de fusão, ao fundirem, incorporem-nos ao estado fundido.

Alguns metais que funcionam bem como fluxo são o Al (alumínio), Ga (gálio), In (índio), Sn (estanho), Pb (chumbo), Sb (antimônio) e Bi (bismuto). Quando o cristal desejado contém um dos constituintes como fluxo potencial, há maiores chances de sucesso no crescimento. Um bom começo para a escolha do fluxo e a estequiometria dos reagentes, são os diagramas de fases binários, embora muitas vezes outros fatores, além dos contidos nos diagramas, contribuem no processo. Entretanto, às vezes, é necessário otimizar as condições de crescimento sem se ater a detalhes dos diagramas de fases.

Uma desvantagem da técnica é que nem sempre é possível encontrar um fluxo metálico apropriado para crescer o composto desejado. Também, dependendo da escolha do fluxo, ele pode entrar no cristal como impureza. Outro problema são as inclusões de fluxo, devido ao crescimento do cristal em torno de uma gota do fluxo. E para evitar esse caso deve-se tomar cuidado com a taxa de crescimento. É também um inconveniente da técnica o excesso de nucleação que ocorre por uma rápida taxa de resfriamento, produzindo cristais pequenos.

Existem dois diferentes procedimentos para remoção do fluxo, o químico e o mecânico. No processo químico utiliza-se o princípio da corrosão galvânica¹, onde usa-se reagentes que atacam apenas o fluxo, deixando intacto o composto crescido. O método mecânico é realizado por uma centrífuga, onde o fluxo deve estar ainda fundido. Durante a centrifugação ele é filtrado e separado dos cristais.

A partir da técnica de crescimento por fluxo metálico se obtém bons cristais em um tempo relativamente curto. Em geral, o tratamento térmico dura por volta de sete dias e o que determina esse tempo é a taxa de resfriamento, que deve ser lenta o suficiente para permitir o crescimento de cristais grandes, com morfologia bem definida e livres de defeitos.

3.1.1 Exemplos

Aqui vamos exemplificar alguns casos de crescimento de compostos intermetálicos pela técnica de fluxo metálico [25].

Ao olharmos para o diagrama de fases Ce-Sb (figura 3.1) vemos cinco compostos intermetálicos: Ce_2Sb , Ce_5Sb_3 , Ce_4Sb_3 , $CeSb$ e $CeSb_2$. O composto de $CeSb_2$ não pode ser sintetizado pelo simples resfriamento de uma mistura estequiométrica, pois não funde con-

¹A corrosão galvânica se caracteriza pelo contato de dois metais ou ligas que possuem diferentes composições em um meio corrosivo, gerando uma diferença de potencial. Essa diferença faz com que haja um fluxo de elétrons do material menos nobre para o material mais nobre, ou seja, o metal menos resistente torna-se anódico e o mais resistente catódico. O mais inerte, o cátodo, irá corroer com uma taxa de corrosão inferior aquela que ele iria corroer se estivesse sozinho no meio. Contudo, o menos inerte, o ânodo, irá corroer a uma taxa de corrosão bem superior aquela que ele iria corroer se permanecesse sozinho no meio.

gruentemente. CeSb_2 pode, no entanto, crescer em um excesso de Sb. Por exemplo, a partir de uma mistura inicial de 10% at. de Ce em 90% at. de Sb aquecida a 1175°C e lentamente resfriada até 750°C . Ce_2Sb cresce de maneira similar, com excesso de Ce (10-15% at. de Sb) aquecido a 1175°C e resfriado a 900°C .

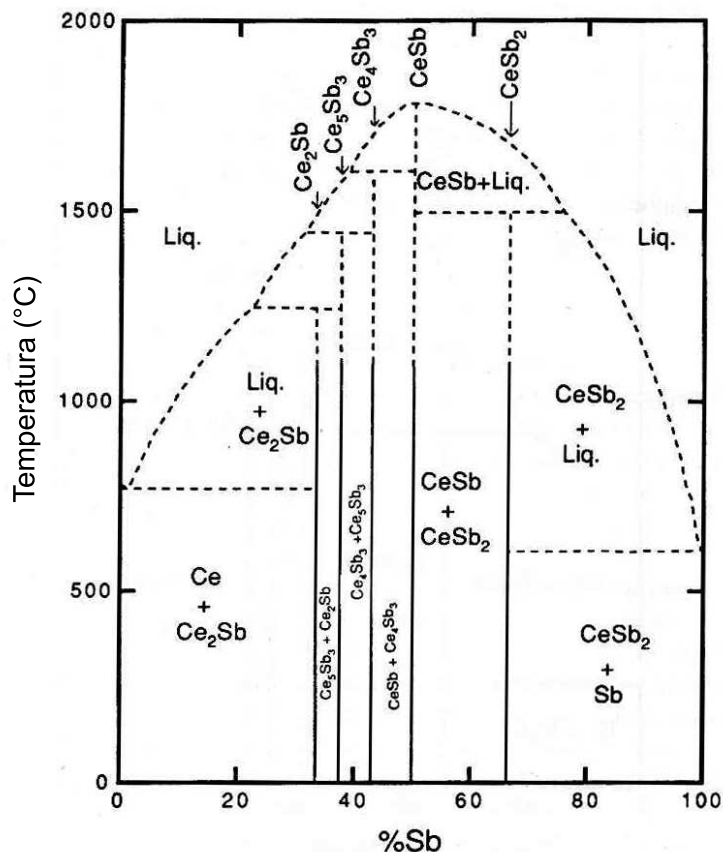


Figura 3.1: Diagrama de fases binário Ce-Sb.

CeSb é o único composto no diagrama de fases Ce-Sb que funde congruentemente, tendo o maior ponto de fusão, bem acima de 1400°C . Isso torna difícil crescer monocristais de CeSb pelos métodos usados para o CeSb_2 e o Ce_2Sb . Porém, ao colocar Ce : Sb : Sn em uma razão atômica de 5 : 5 : 95 (5% at. com respeito ao Sn com o Sb implicitamente seguindo o Ce) e aquecendo até 1150°C , depois resfriando até 750°C , obtém-se monocristais de CeSb . Entretanto, uma pequena quantidade de Sn, indesejada, é aprisionada na superfície. O motivo para remoção do excesso em 750°C , ao invés de temperaturas mais baixas, permitida pelo fluxo de Sn, é que a mais baixas temperaturas o composto CeSn_3 começa a aparecer, concorrendo com a fase desejada. Isso é evidente observando o diagrama de fases binário Ce-Sn (figura 3.2), onde em 5% at. de Ce em 95% at. de Sn a fase CeSn_3 surge em 750°C .

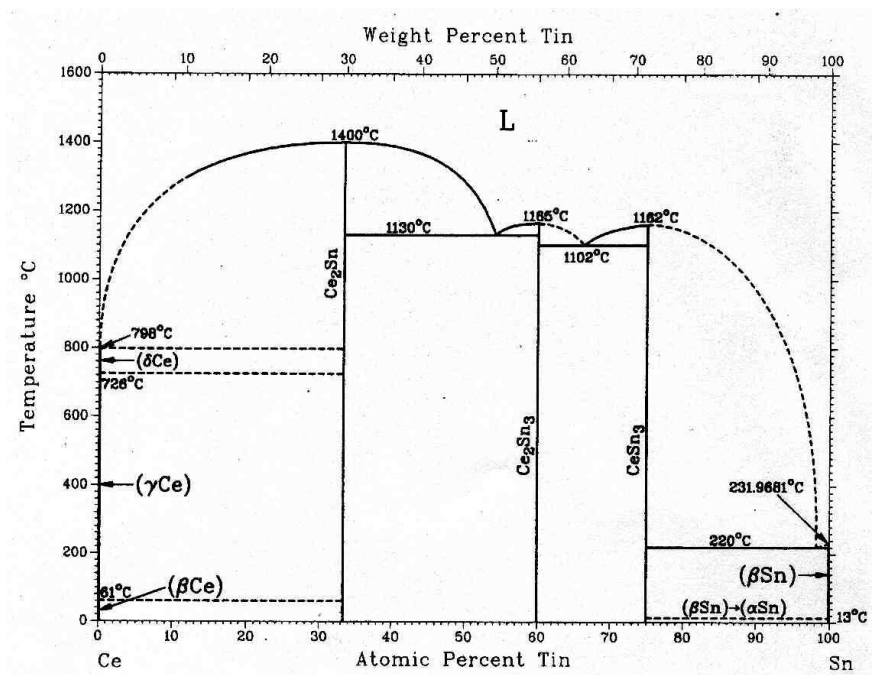


Figura 3.2: Diagrama de fases binário Ce-Sn.

O procedimento acima exemplifica a metodologia que deve ser seguida para a síntese de monocristais pelo método de fluxo. Obviamente, a metodologia se torna mais complexa e menos exata, quanto maior o número de elementos, principalmente na tentativa de compostos inéditos.

3.2 Medidas Magnéticas

Medidas de susceptibilidade magnética DC foram realizadas em função da temperatura para campos magnéticos constantes para todas as amostras. Na presença de um campo magnético constante, o valor de equilíbrio do momento magnético resultante da amostra, que determina sua magnetização global, foi obtido em função da temperatura. Para todas as amostras, a partir da dependência do momento magnético com a temperatura, obteve-se a susceptibilidade magnética em emu/mol, dividindo-se a curva obtida pela massa da amostra, e pelo campo magnético aplicado, e multiplicando o resultado pelo peso atômico do composto.

O equipamento utilizado nas medidas de magnetização DC apresentadas neste trabalho é um Magnetômetro MPMS-5 (Magnetic Property Measurement System) produzido pela *Quantum Design* (figura 3.3), que permite medições entre 1,9 e 400 K para campos entre -5 T e 5 T. Equipado com um forno especial, pode atingir até 800 K como temperatura máxima.

Este Magnetômetro comercial funciona com um sensor SQUID (Dispositivo Supercondutor de Interferência Quântica - Superconducting Quantum-Interference Device).

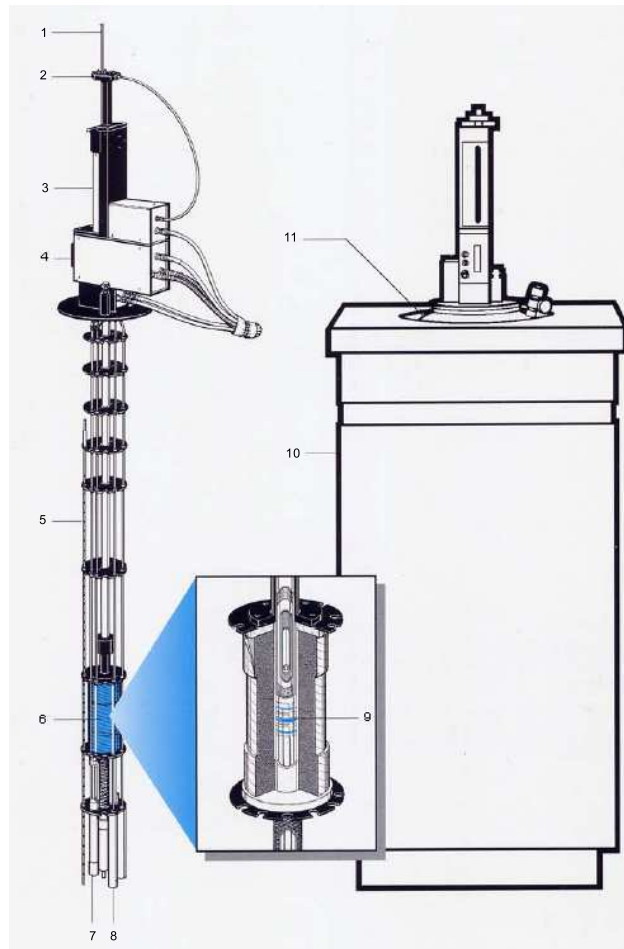


Figura 3.3: Esquema do Magnetômetro SQUID contendo os seu principais componentes: 1 - Suporte de amostra; 2 - Mecanismo para girar a amostra; 3 - Mecanismo para o transporte da amostra; 4 - Visor; 5 - Sensor de nível de hélio; 6 - Magneto supercondutor; 7 - Impedância de fluxo (para controle de temperatura); 8 - Cápsula do sensor SQUID; 9 - Espiras de detecção; 10 - Gabinete do Dewar; 11 - Dewar. Figura extraída da referência [26].

O momento magnético é medido pelo método indutivo, onde move-se a amostra através de espiras supercondutoras com junções Josephson. Isso causa variações de fluxo magnético através das junções, que geram uma supercorrente que é proporcional ao momento magnético da amostra². Ela é então conduzida por fios supercondutores ao sensor SQUID, que age ba-

²O efeito indutivo da variação de fluxo magnético afeta a corrente de forma precisamente mensurável, permitindo determinar a variação de fluxo e, portanto, o momento magnético da amostra.

sicamente como um conversor de corrente-tensão extremamente sensível; e pela comparação com um sinal de uma amostra com um momento conhecido (geralmente Paládio) o equipamento é capaz de fornecer o valor para a magnetização do material. O sensor SQUID permite medições de momento com extrema exatidão e sensibilidade ($> 10^{-6}$ emu).

O campo magnético externo é aplicado por um magneto supercondutor, constituído por uma bobina supercondutora que no modo permanente, produz um campo bastante estável na posição da amostra.

3.3 Calor Específico

A opção de calor específico utilizada nesta dissertação é uma das opções de uma plataforma PPMS-9 (Physical Property Measurement System) da *Quantum Design*. O magneto supercondutor é capaz de produzir campos no intervalo de -9 T à 9 T com um sistema de controle de temperatura que permite medidas sobre um intervalo de 1,8 K à 350 K. Um sistema de He3 da própria *Quantum Design*, acoplado ao PPMS-9, permite medidas a mais baixas temperaturas, até 0,3 K.

O calor específico à pressão constante é definido como

$$C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p \quad (3.1)$$

onde Q é o calor fornecido ao sistema e T a temperatura.

A amostra é montada sobre uma plataforma localizada no centro do suporte (denominado de *puck*), com seu lado mais plano voltado para baixo, utilizando-se de uma fina camada de graxa que garante o contato térmico. Existem quatro contatos térmicos: dois para o banho térmico, um para o termômetro e outro para o aquecimento (figura 3.4).

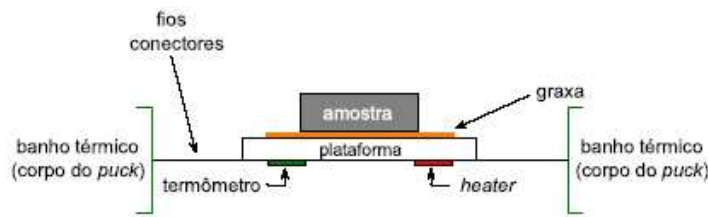


Figura 3.4: Esquema da montagem da amostra para medida de calor específico.

O calor específico a pressão constante medido pelo equipamento é obtido através da técnica de relaxação térmica, onde é controlado o calor fornecido ou retirado da amostra, enquanto a mudança resultante na temperatura é monitorada.

Durante a medida, uma quantidade conhecida de calor é aplicada com potência constante durante um tempo fixo e então esse período de aquecimento é seguido de um período de resfriamento de mesma duração. Nesse processo, a variação de temperatura é monitorada, podendo, então, escrevermos

$$C_{Total} \frac{dT}{dt} = -K_w(T - T_b) + P(t) \quad (3.2)$$

onde, K_w é a condutividade térmica do *puck*, T_b é a temperatura do banho térmico e $P(t)$ a potência aplicada.

A solução dessa equação é do tipo exponencial, $e^{t/\tau}$, e a partir da constante de tempo se obtém o calor específico total, $\tau = C_{Total}/K_w$. Uma medida prévia (a *addenda*) é realizada com o *puck* sem a amostra e posteriormente subtraída da medida com a amostra para se obter o calor específico do material.

3.4 Resistividade Elétrica DC

Assim como para medidas de calor específico, as medidas de resistividade elétrica usou-se a plataforma PPMS-9 (Physical Property Measurement System) da *Quantum Design*. O intervalo de temperatura possível para as medidas encontra-se entre 1,8 K e 350 K. Com um sistema de He3 da própria *Quantum Design*, acoplado ao PPMS-9, pode-se chegar a temperaturas de até aproximadamente 0,3 K. O magneto supercondutor é capaz de produzir campos no intervalo de -9 T à 9 T.

A plataforma do PPMS possui as opções de resistividade através do uso de fontes de corrente ac e dc. Neste trabalho, as medidas de resistividade foram realizadas utilizando-se corrente contínua, que atravessa a amostra e mede-se então a queda de tensão. A fonte de corrente tem resolução de 0,02 μ A e corrente máxima de 5 mA. Na opção ac, a fonte tem a capacidade de fornecer corrente com frequência entre 1 Hz e 1 kHz.

As amostras foram preparadas na configuração de quatro pontas, que permite eliminar os efeitos da resistência dos contatos na medida da resistividade da amostra, com os contatos de corrente nas extremidades e os de tensão internamente.

As distâncias entre os contatos foi mantida razoavelmente a mesma, de tal forma que para determinar a resistividade da amostra, basta calcular o fator geométrico da amostra, que nesse caso é simplesmente, a distância entre os contatos de tensão l e a área seccional A por onde passa a corrente I . A resistividade ρ é então determinada por

$$\rho = \frac{V A}{I l} \quad (3.3)$$

onde V é a queda de potencial medida e I é a corrente através da amostra.

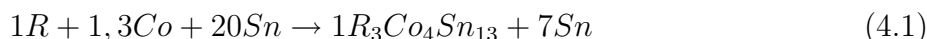
Capítulo 4

Síntese e Resultados

O processo de síntese e os resultados experimentais das medidas realizadas nos compostos intermetálicos da série $R_3Co_4Sn_{13}$ ($R = La, Ce, Pr, Nd$ e Gd) estão descritos neste capítulo.

4.1 Síntese

Neste trabalho, os compostos do tipo 3-4-13 foram sintetizados usando-se a técnica de fluxo metálico, com excesso do reagente Sn funcionado como fluxo, conforme a reação abaixo, que foi a que proporcionou a formação de uma fase única 3-4-13 com cristais de excelentes dimensões, chegando a aproximadamente $0,5 \times 0,5 \times 0,5 \text{ cm}^3$.



Os reagentes, nas proporções indicadas acima, foram colocados em cadinhos de alumina, e posteriormente selados a vácuo em um tubo de quartzo, conforme ilustrado na figura 4.1. Para evitar que haja quebra do tubo devido a diferenças na expansão térmica entre ele e o cadinho, coloca-se lã de quartzo entre eles. Também coloca-se em cima do cadinho, que posteriormente servirá como filtro na remoção mecânica do fluxo.

O tratamento térmico utilizado está ilustrado na figura 4.2. A partir da temperatura ambiente, aqueceu-se a $200^\circ\text{C}/\text{h}$ até 1100°C , permanecendo nessa temperatura por duas horas, e depois resfriou-se a $5^\circ\text{C}/\text{h}$ até 650°C . Nessa etapa, os tubos de quartzo mantiveram-se na posição vertical.

Esse tratamento térmico e a proporção estequiométrica da equação 4.1 foram estabelecidos através das análises dos diagramas binários dos metais constituintes, e otimizado após uma série de tentativas realizadas previamente pelo orientador Prof. Dr. Pascoal Pagliuso.



Figura 4.1: Montagem das amostras e detalhe do tubo de quartzo.

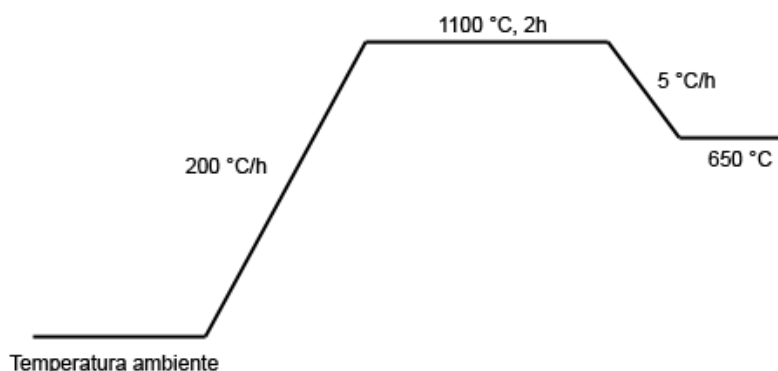


Figura 4.2: Tratamento térmico usado para a síntese dos compostos $R_3M_4Sn_{13}$

Ao atingir 650°C , os cristais de 3-4-13 já estão formados, mas a temperatura ainda está acima do ponto de fusão do fluxo de Sn. Então, o tubo é retirado do forno, sendo invertido na centrífuga e rapidamente centrifugado. Isso força com que o fluxo, ainda líquido, passe pela lâ de quartzo, deixando os cristais no cadinho (figura 4.3).

A partir da técnica de crescimento por fluxo metálico, obtém-se cristais com morfologia bem definida, conforme mostrado na figura 4.4.

4.2 Caracterização Estrutural

Para a caracterização estrutural dessa série, os monocristais de todos os compostos foram triturados para estudos de difração de raios X. Inicialmente buscou-se a identificação da fase através da comparação dos difratogramas obtidos, com difratogramas da base de dados para compostos 3-4-13. Em seguida, realizou-se um refinamento Rietveld dos difratogramas para a extração dos parâmetros estruturais dos compostos. Os experimentos de raios X e os



Figura 4.3: (A) Centrífuga utilizada na extração mecânica do fluxo. (B) Cadinho após remoção do fluxo.



Figura 4.4: Cristal típico da família 3-4-13, ilustrado na foto por um cristal de $\text{Eu}_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$, obtido via técnica de fluxo metálico.

refinamentos foram realizados com a ajuda do doutorando Oscar Agüero junto ao Grupo de Cristalografia Aplicada e Raios X, IFGW/UNICAMP, da Prof. Iris Torriani.

Os compostos $\text{R}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ cristalizam em uma estrutura cúbica tipo $\text{Yb}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$, grupo espacial $\text{Pm}\bar{3}n$, que apresenta 40 átomos por célula unitária. Dois Sn(1) átomos ocupam as posições 2a (000), seis átomos de terra rara as posições 6d ($\frac{1}{4} \frac{1}{2} 0$), oito átomos de metal de transição as posições 8e ($\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$) e vinte e quatro átomos Sn(2) as posições 24k (Oyz). A estrutura $\text{R}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ pode ser vista como um empacotamento de diferentes poliedros, conforme ilustrado pela figura 4.5: $[\text{RM}_4\text{Sn}(2)_{12}]$ um octaedro cúbico com quatro átomos M adicionais localizados nas faces laterais opostas (CN=16) e um icosaedro $[\text{Sn}(1)\text{Sn}(2)_{12}]$ com espaços tetragonais de dois tipos entre eles: pirâmides com os átomos M nos vértices $[\text{RSn}(2)_4]$ e tetraedros $[\text{RSn}(2)_3\text{M}]$ [2].

A figura 4.6 mostra um difratograma para a amostra $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$. A boa indexação

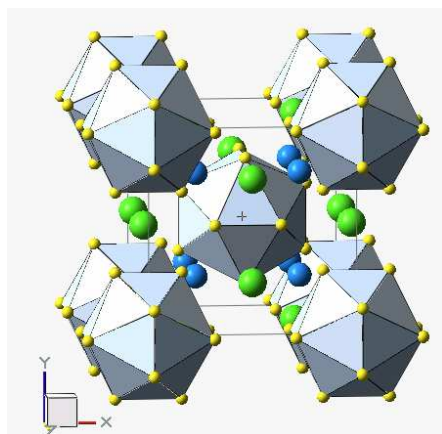


Figura 4.5: Esquema da estrutura cristalográfica do material $R_3M_4Sn_{13}$, composto de poliedros de Sn (amarelo), R (verde) e M (azul).

dos picos está evidente pela diferença (em azul) quase nula entre a curva experimental (em vermelho) e a calculada, esperada para a estrutura cúbica 3-4-13 (em preto).

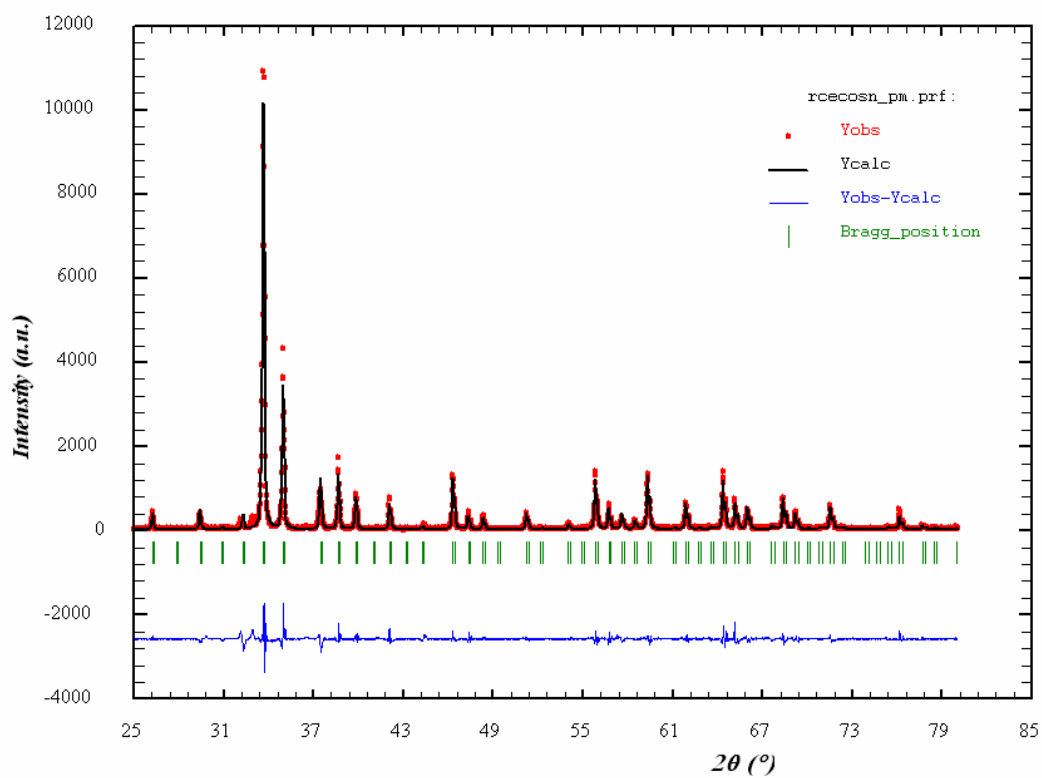


Figura 4.6: Difratograma de raios-X do composto $Ce_3Co_4Sn_{13}$. Curva experimental (vermelho), curva calculada (preto), diferença (azul).

A figura 4.7 mostra os difratogramas de raios X para outras terras raras, e observa-se que todos os compostos mantêm o mesmo padrão de picos, indicando que todos possuem a estrutura do tipo 3-4-13.

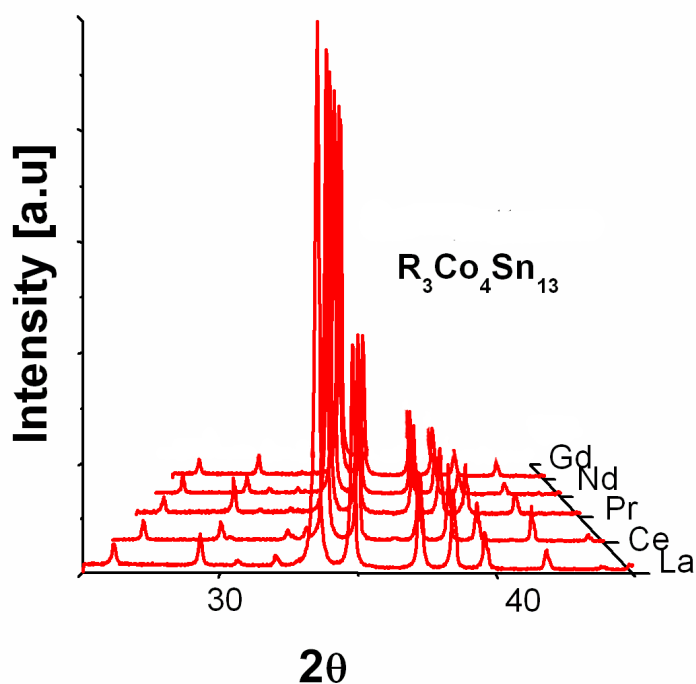


Figura 4.7: Difratograma de raios-X da série de compostos do tipo $R_3Co_4Sn_{13}$.

O parâmetro de rede (tabela 4.1) está graficado na figura 4.8 para a série de compostos do tipo $R_3Co_4Sn_{13}$ em função do número atômico. A evolução do parâmetro de rede ao longo da série diminui com o aumento do número atômico, consistente com a diminuição do raio iônico das terras raras ao longo da série.

R	Parâmetro de Rede (Å)
La	9,637(1)
Ce	9,589(1)
Pr	9,574(1)
Nd	9,558(1)
Gd	9,510(1)

Tabela 4.1: Parâmetro de rede para a série de compostos do tipo $R_3Co_4Sn_{13}$.

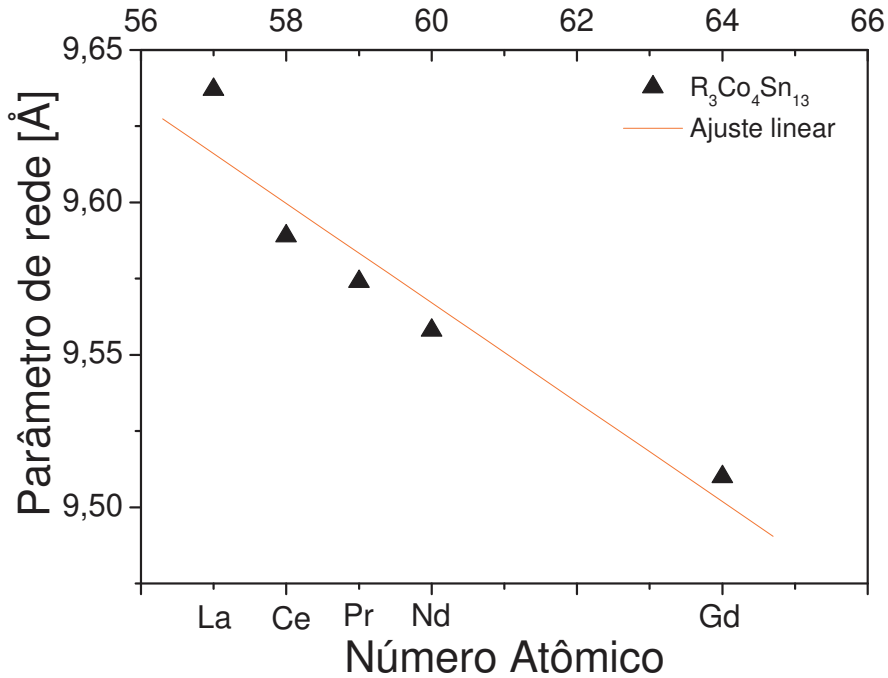


Figura 4.8: Parâmetro de rede em função do número atômico para a série de compostos do tipo $R_3Co_4Sn_{13}$.

4.3 Sistema $R_3Co_4Sn_{13}$

Vamos mostrar separadamente as propriedades físicas obtidas para cada composto sintetizado do sistema $R_3Co_4Sn_{13}$. Apresentaremos medidas de susceptibilidade magnética, calor específico e resistividade elétrica.

O J que aparece ao lado do composto é o momento angular total de cada terra rara.

4.3.1 $La_3Co_4Sn_{13}$ ($J = 0$)

O composto $La_3Co_4Sn_{13}$ apresenta um comportamento do tipo paramagneto de Pauli ($\chi(T) = const.$) até 2,3 K, quando, então, sofre uma transição supercondutora [10]. Esta transição é verificada pelas três propriedades físicas estudadas para esse composto.

Na susceptibilidade magnética, uma transição para um estado diamagnético ocorre para $T_C \sim 2,3$ K (figura 4.9). No calor específico uma anomalia, indicando uma transição de fase, é observada para a mesma temperatura (figura 4.10). Na resistividade elétrica, uma queda da resistência para zero pode ser vista também para $T_C \sim 2,3$ K (figura 4.11).

Esse conjunto de propriedades indubitavelmente identifica o composto $La_3Co_4Sn_{13}$ como um supercondutor volumétrico de $T_C \sim 2,3$ K, mas nenhum estudo das propriedades ou dos parâmetros do estado supercondutor foi realizado até o momento, pois o principal enfoque

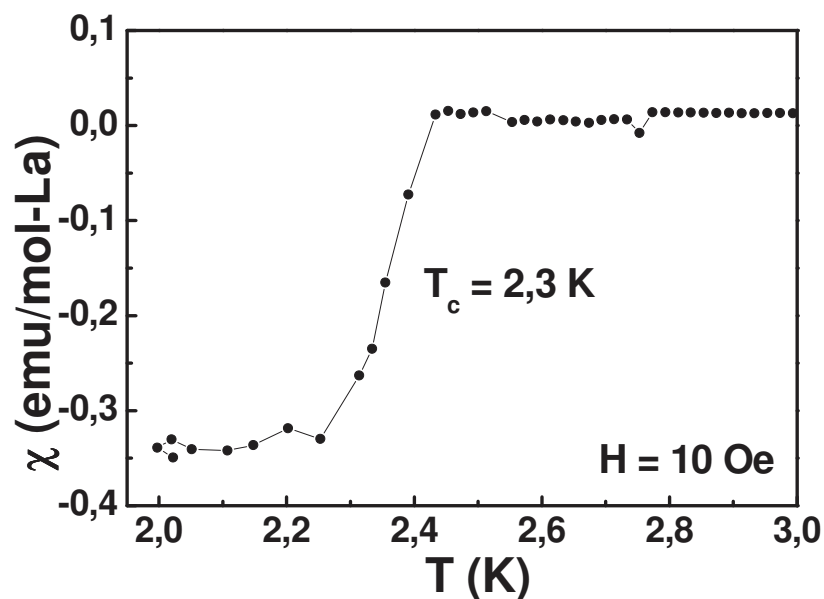


Figura 4.9: Dependência da susceptibilidade magnética com a temperatura para o composto $\text{La}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$.

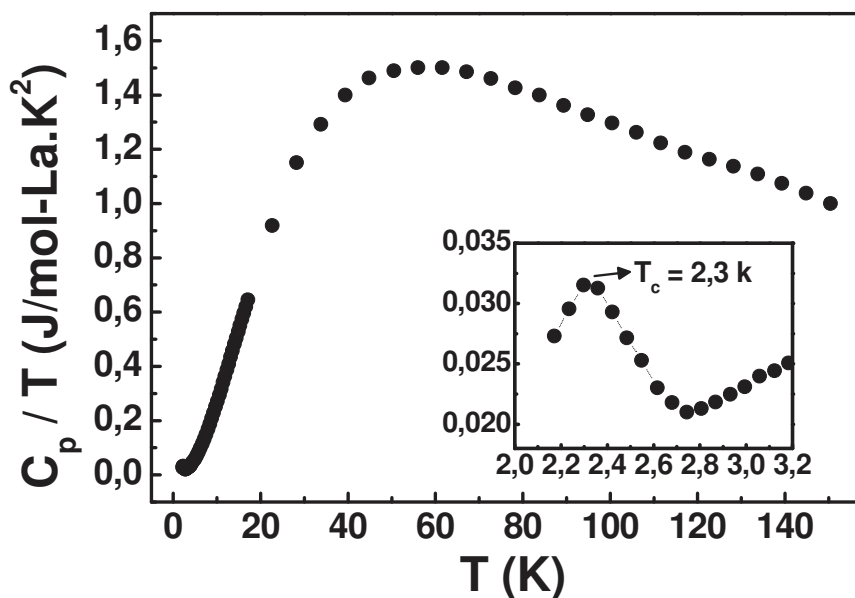


Figura 4.10: Dependência de C_p/T com a temperatura para o composto $\text{La}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$.

deste trabalho é acompanhar a evolução das propriedades magnéticas das terras raras ao longo da série, e o composto de La é não-magnético.

4.3.2 $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ ($J = \frac{5}{2}$)

O composto $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$, exibe um comportamento paramagnético, obedecendo a lei de Curie-Weiss, até aproximadamente 30 K [10]. Abaixo dessa temperatura há um desvio da lei,

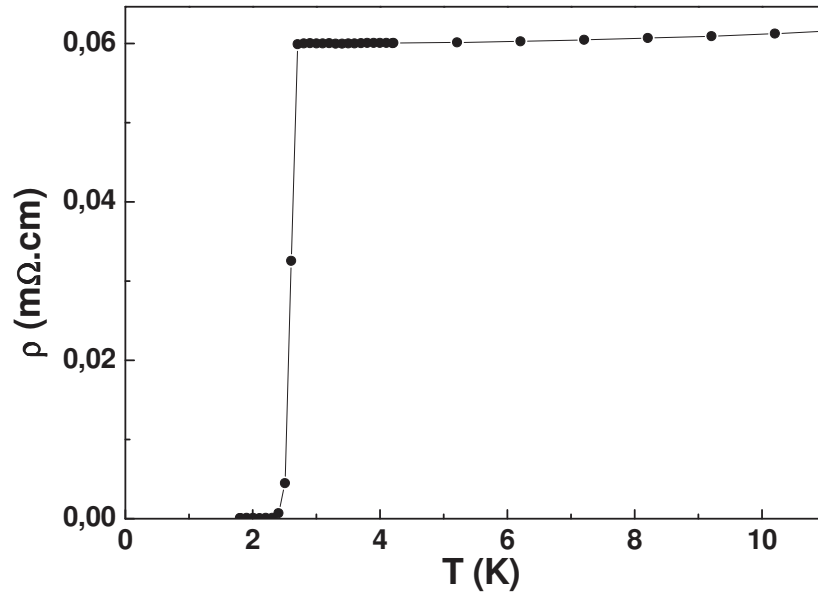


Figura 4.11: Dependência da resistividade elétrica com a temperatura para o composto $\text{La}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$.

evidenciado pela curva inversa da susceptibilidade magnética ($1/\chi$), mostrada na figura 4.12.

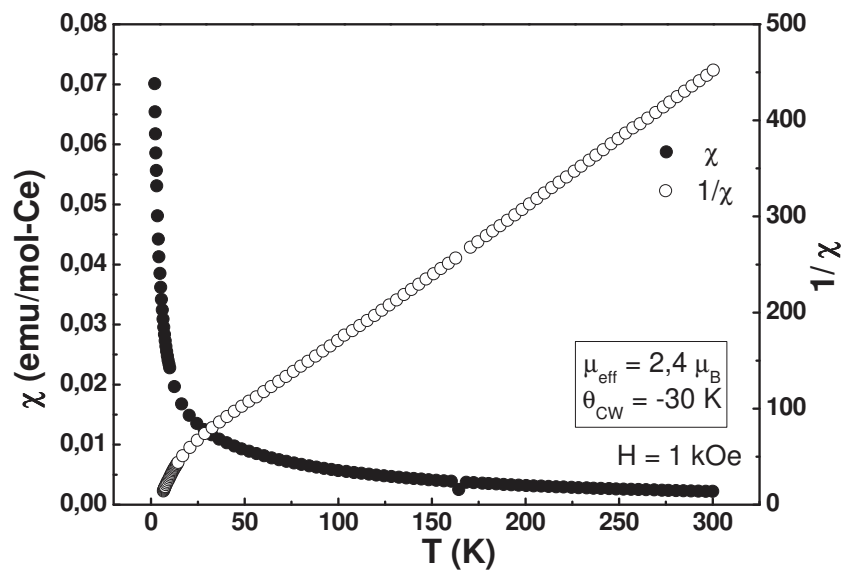


Figura 4.12: Dependência da susceptibilidade magnética e sua inversa com a temperatura para o composto $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$.

Do ajuste da lei de Curie-Weiss (equação 2.16) da curva $1/\chi$, para altas temperaturas, obtemos os seguintes valores para o momento efetivo μ_{eff} (equação 2.9) e θ_{CW}

$$\mu_{eff} = 2,4(1) \mu_B$$

$$\theta_{CW} = -30(5) K$$

onde o valor de μ_{eff} está próximo ao valor teórico para o íon de Ce, $2,54 \mu_B$.

Para baixas temperaturas, analisando-se a curva do calor específico dividido pela temperatura (C_p/T) em função da temperatura (figura 4.13) observa-se um pico largo em torno de 0,6 K.

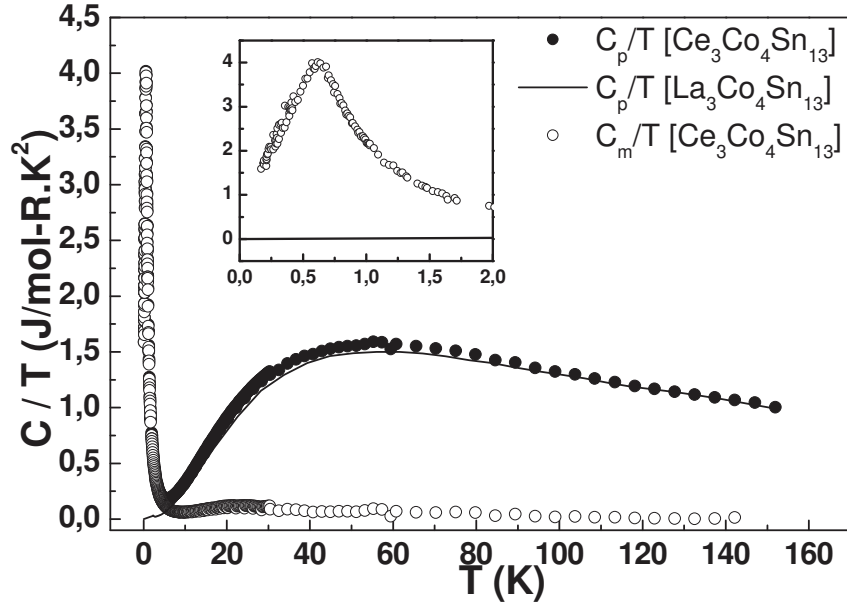


Figura 4.13: Dependência de C_p/T e C_m/T com a temperatura para o composto $Ce_3Co_4Sn_{13}$.

Na figura 4.13 apresentamos também a curva de calor específico magnético dividido pela temperatura (C_m/T) obtido pela subtração do calor específico do $Ce_3Co_4Sn_{13}$ pelo do composto $La_3Co_4Sn_{13}$, usado como referência para a contribuição fonônica ao calor específico do composto de Ce. Assim, subtraindo-se a contribuição fonônica, identifica-se outro pico largo aproximadamente em 20 K (figura 4.14), que não têm características de transições magnéticas, e de fato, não é observada qualquer anomalia na susceptibilidade próxima dessa temperatura.

Quanto às propriedades de transporte, tivemos muita dificuldade em encontrar o comportamento intrínseco da resistividade elétrica do composto $Ce_3Co_4Sn_{13}$. Uma das dificuldades resultava da incorporação de Sn na superfície dos cristais. O Sn é supercondutor a 3,8 K e essa transição se manifestava nos dados através de quebras nas curvas a 3,8 K. Com procedimentos cuidadosos de polimento, conseguimos eliminar a contaminação por Sn, mas mesmo assim observou-se que a resistividade continuava variando de amostra para amostra, com variações de até 300% nos valores absolutos da resistividade. No entanto, os dados revelaram um comportamento qualitativo parecido para todos os cristais, apresentado na figura 4.15, onde vemos um decaimento linear da resistividade com a temperatura até aproximadamente

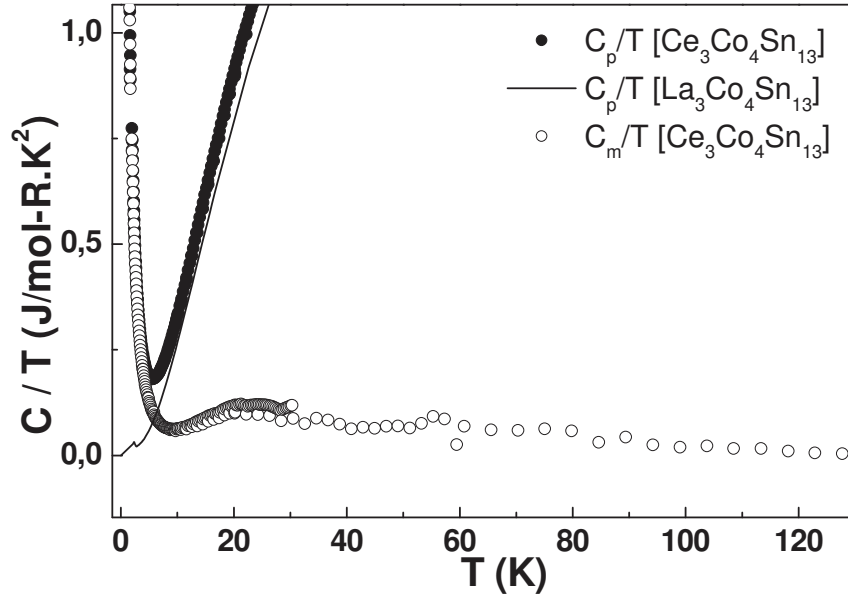


Figura 4.14: Detalhe do pico em 20 K no calor específico magnético dividido pela temperatura no composto $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$.

150 K, seguido de um pequeno aumento até em torno de 20-50 K, onde ocorre a formação de máximo. Para temperaturas mais baixas, a resistividade cresce mais rapidamente até a mínima temperatura medida de 2 K.

4.3.3 $\text{Pr}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ ($J = 4$)

O composto $\text{Pr}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$, tem comportamento paramagnético, não havendo desvio significativo da lei de Curie-Weiss até 2 K, ilustrado na figura 4.16.

Da lei de Curie-Weiss tiramos os seguintes valores para μ_{eff} e θ_{CW}

$$\mu_{eff} = 3,5(1) \mu_B$$

$$\theta_{CW} = -11(3) K$$

onde o valor do momento efetivo concorda com o valor teórico para o íon de Pr, $3,58 \mu_B$.

A figura 4.17 mostra a dependência com a temperatura de C_p/T e C_m/T para o composto de Pr. Um pico largo é observado para $T = 3$ K, com uma forma não-característica de uma transição magnética. Além do mais, na curva da susceptibilidade não observamos nenhuma transição magnética nessa temperatura e portanto, esse pico não pode estar associado a uma ordem magnética.

A figura 4.18 mostra a dependência da resistividade elétrica com a temperatura para o composto de Pr. Esse material apresenta comportamento tipo metálico, com a resistividade

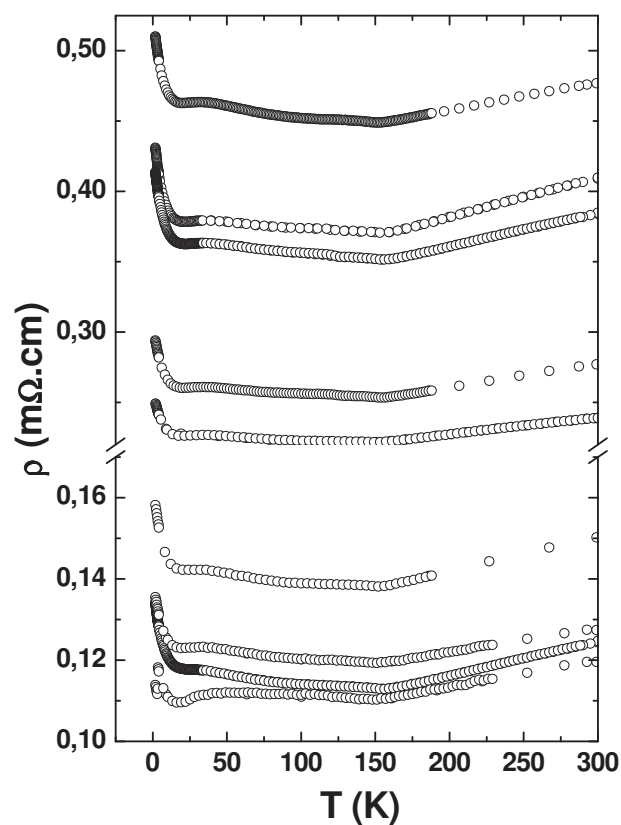


Figura 4.15: Dependência da resistividade elétrica com a temperatura para o composto $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$.

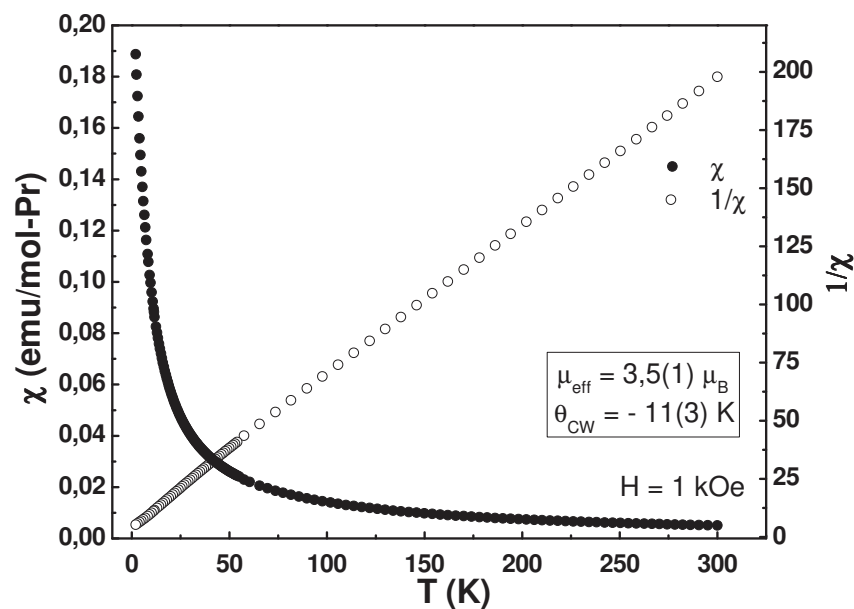


Figura 4.16: Dependência da susceptibilidade magnética e sua inversa com a temperatura para o composto $\text{Pr}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$.

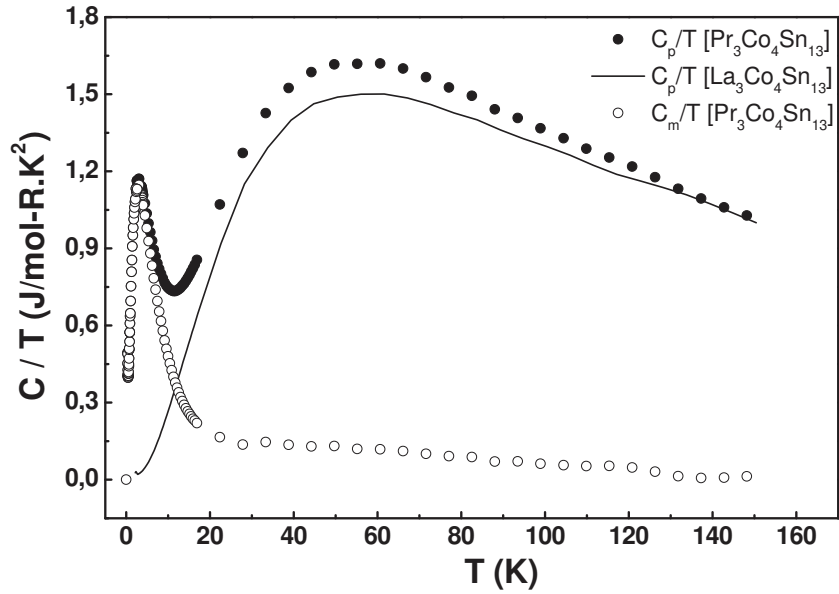


Figura 4.17: Dependência de C_p/T e C_m/T com a temperatura para o composto $\text{Pr}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$.

elétrica diminuindo com o decréscimo da temperatura. Em baixas temperaturas, no entanto, vemos um aumento da resistividade para $T \lesssim 10$ K, possivelmente relacionado com os mesmos fenômenos que estão produzindo o pico em 3 K, observado na medida de calor específico. No caso dessas amostras, eliminado o problema com Sn, as curvas de resistividade foram reprodutíveis, com variações da ordem de 10-20%.

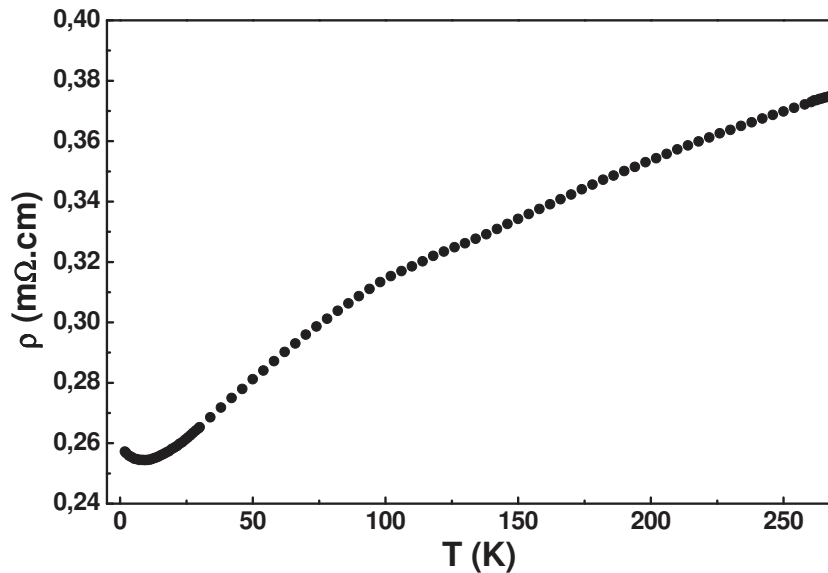


Figura 4.18: Dependência da resistividade elétrica com a temperatura para o composto $\text{Pr}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$.

4.3.4 $\text{Nd}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ ($J = \frac{9}{2}$)

O composto $\text{Nd}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$, exibe comportamento paramagnético até sofrer uma transição antiferromagnética em $T_N = 2,5$ K, ilustrado na figura 4.19.

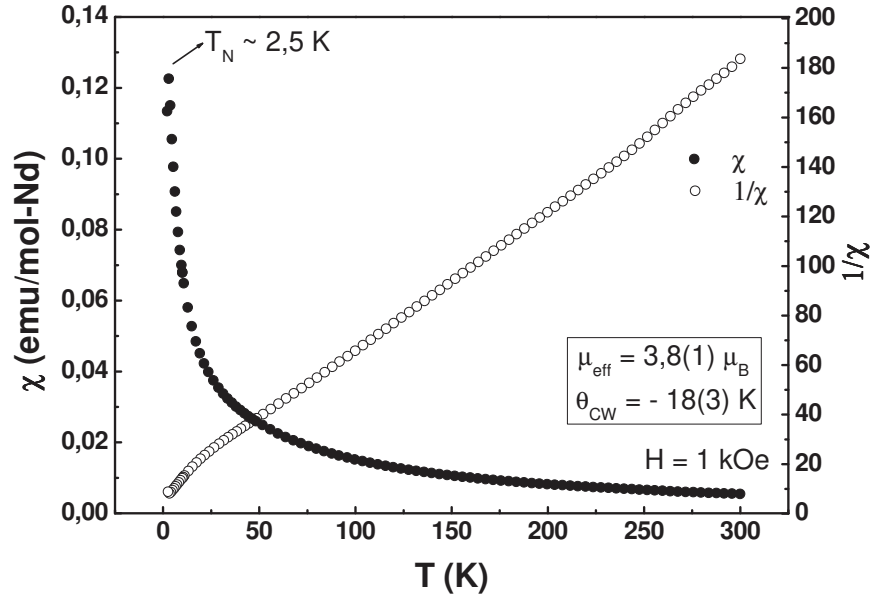


Figura 4.19: Dependência da susceptibilidade magnética e sua inversa com a temperatura para o composto $\text{Nd}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$.

Obtivemos os seguintes valores para μ_{eff} e θ_{CW} do ajuste da lei de Curie-Weiss (μ_{eff}) e θ_{CW}

$$\mu_{eff} = 3,8(1) \mu_B$$

$$\theta_{CW} = -18(3) K$$

onde o valor do momento efetivo é aproximado com o valor teórico para o íon de Nd, $3,62 \mu_B$.

Fazendo a mesma análise do calor específico em função da temperatura que para o caso do Ce, para obtermos o calor específico magnético, observa-se um pico fino em baixas temperaturas, agora típico de uma transição antiferromagnética (figura 4.20) e outro pico largo, não magnético, no calor específico magnético em torno de 35 K (figura 4.21).

A figura 4.22 mostra a dependência da resistividade elétrica com a temperatura. Esse material apresenta comportamento tipo metálico, com a resistência diminuindo com o decréscimo da temperatura. Também para o caso de amostras de $\text{Nd}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$, eliminado o problema com Sn, as curvas de resistividade foram reprodutíveis, com variações da ordem de 10-20%.

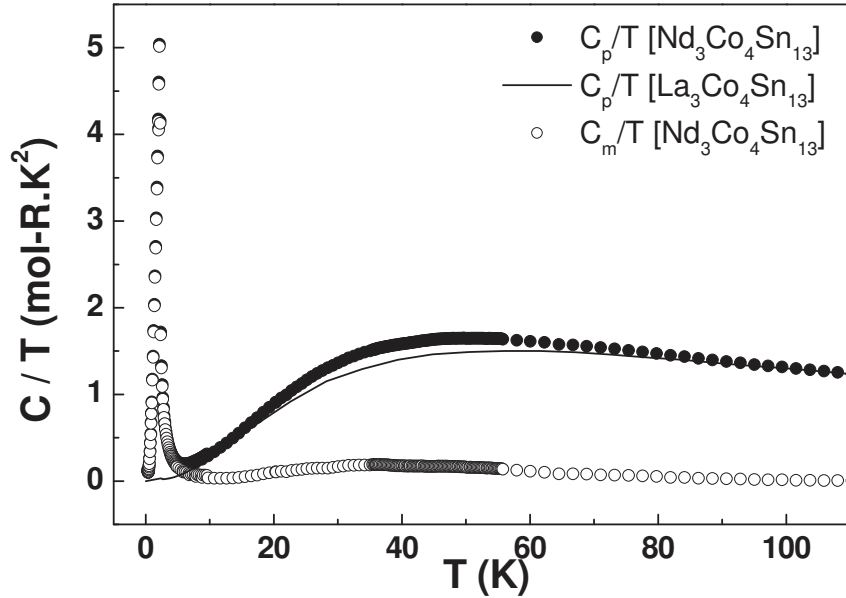


Figura 4.20: Dependência de C_p/T e C_m/T com a temperatura para o composto $\text{Nd}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$.

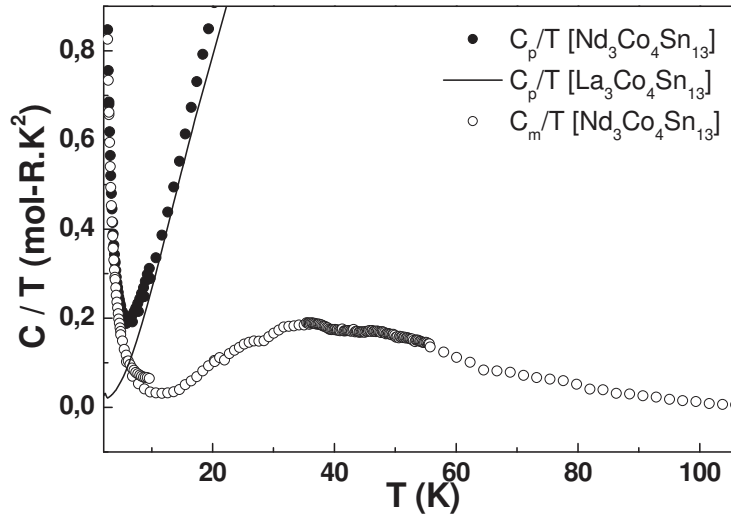


Figura 4.21: Detalhe do pico em 35 K no calor específico magnético dividido pela temperatura no composto $\text{Nd}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$.

4.3.5 $\text{Gd}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ ($J = \frac{7}{2}$)

O composto $\text{Gd}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$, exibe comportamento paramagnético até sofrer uma transição antiferromagnética em $T_N = 14,4$ K, ilustrado na figura 4.23.

Do ajuste da lei de Curie-Weiss da curva $1/\chi$, para altas temperaturas, obtemos os seguintes valores para o momento efetivo e θ_{CW}

$$\mu_{eff} = 7,9(1) \mu_B$$

$$\theta_{CW} = -18(2) K$$

onde o valor de μ_{eff} é aproximado com o valor teórico para o íon de Gd, $7,94 \mu_B$.

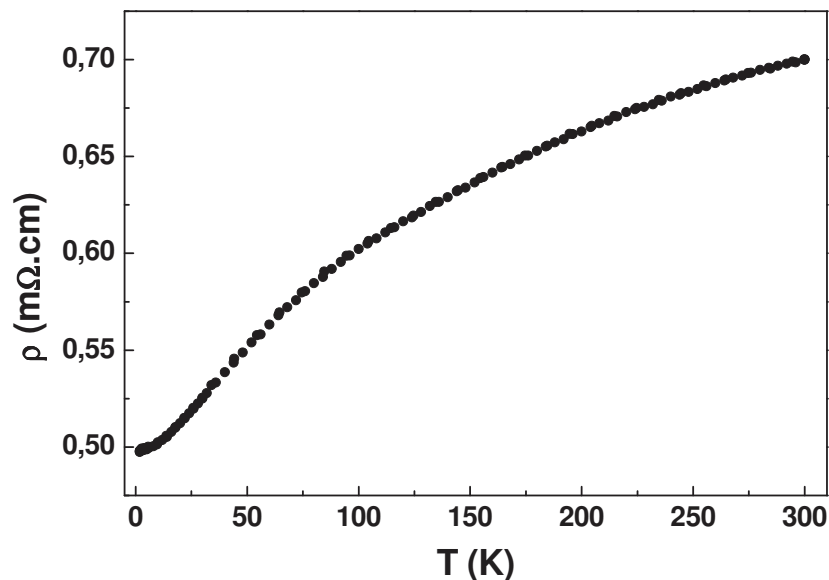


Figura 4.22: Dependência da resistividade elétrica com a temperatura para o composto $\text{Nd}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$.

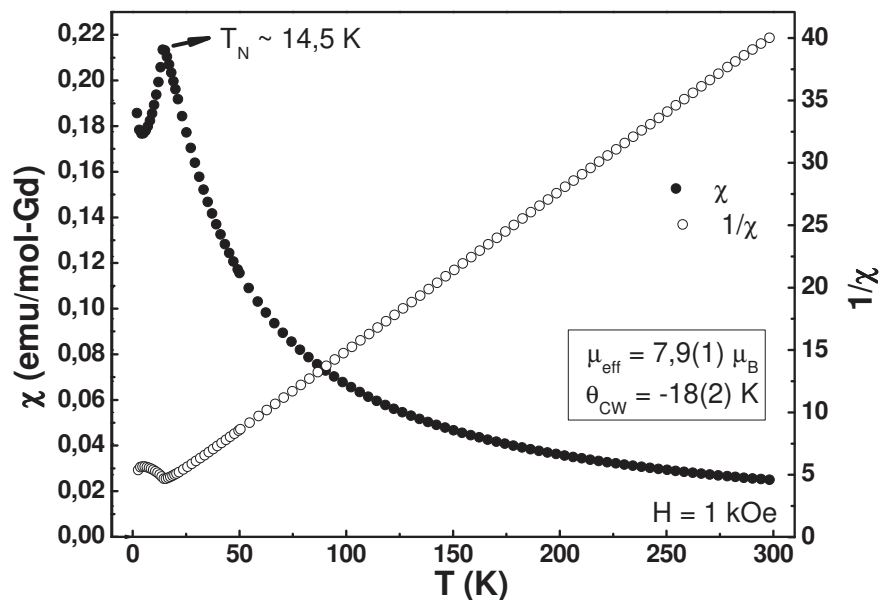


Figura 4.23: Dependência da susceptibilidade magnética e sua inversa com a temperatura para o composto $\text{Gd}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$.

A análise do calor específico em função da temperatura mostra um pico em torno de 14 K (figura 4.24), relacionado com a transição antiferromagnética caracterizada na medida magnética.

Comparando os dados do calor específico total do $\text{Gd}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ com o do $\text{La}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$, notamos que os dois são bastantes diferentes mesmo para temperaturas altas. Isso provavelmente ocorre porque aparentemente a contribuição fonônica do $\text{La}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ não é mais similar a do composto de Gd.

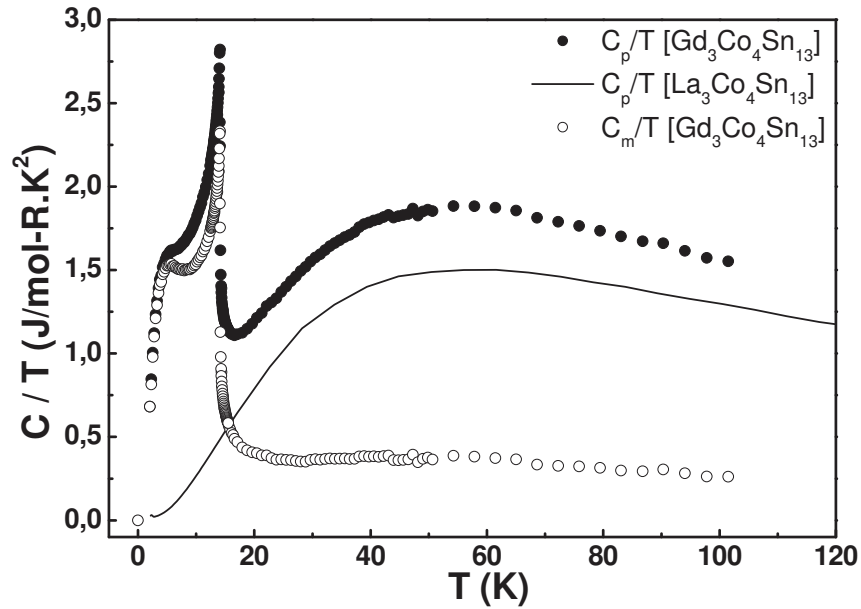


Figura 4.24: Dependência de C_p/T e C_m/T com a temperatura para o composto $\text{Gd}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$.

A figura 4.25 mostra a dependência da resistividade com a temperatura. Em 14,4 K vemos uma mudança na inclinação, associada à transição antiferromagnética.

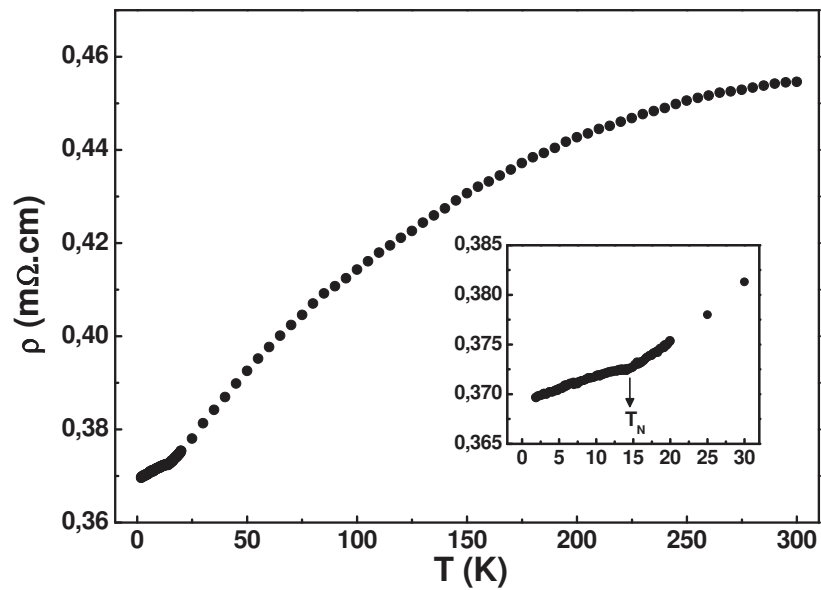


Figura 4.25: Dependência da resistividade elétrica com a temperatura para o composto $\text{Gd}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$.

Capítulo 5

Análise e Discussões

Neste capítulo são discutidos e analisados os resultados experimentais apresentados no capítulo anterior.

5.1 Síntese

Apesar do sucesso da técnica de fluxo metálico para se obter compostos do tipo $R_3Co_4Sn_{13}$, para terras raras com menor número atômico, não se obteve monocristais dessa estequiometria para terras raras com maior número atômico que o Gd. Usando a metodologia descrita no Capítulo 4 para crescer compostos com Er e Tb, obteve-se monocristais com outra fase diferente da 3-4-13. Provavelmente porque, para as terras raras mais pesadas, a estequiometria 3-4-13 esteja deslocada no diagrama de fases ternário R-Co-Sn, necessitando alterar a proporção dos reagentes na equação 4.1 para atingir a fase desejada. O composto com Eu também não cresceu - obtendo-se apenas cristais de $CoSn_3$ - mas possivelmente porque, conforme visto para o $Eu_3Ir_4Sn_{13}$ [5], o íon tende à valência 2+, que é maior que o íon Eu^{3+} , desestabilizando a estrutura 3-4-13 para $M = Co$.

5.2 Resistividade

Para comparação, apresentamos as medidas de resistividade elétrica para todos os compostos $R_3Co_4Sn_{13}$ sintetizados (figura 5.1).

Como podemos observar, para todos os compostos, há apenas uma pequena variação (de 10-30%) de ρ com a temperatura. No entanto, para materiais intermetálicos, livres de defeitos e com alto grau de ordem, essa variação pode chegar a grandes ordens de magnitude. Ou-

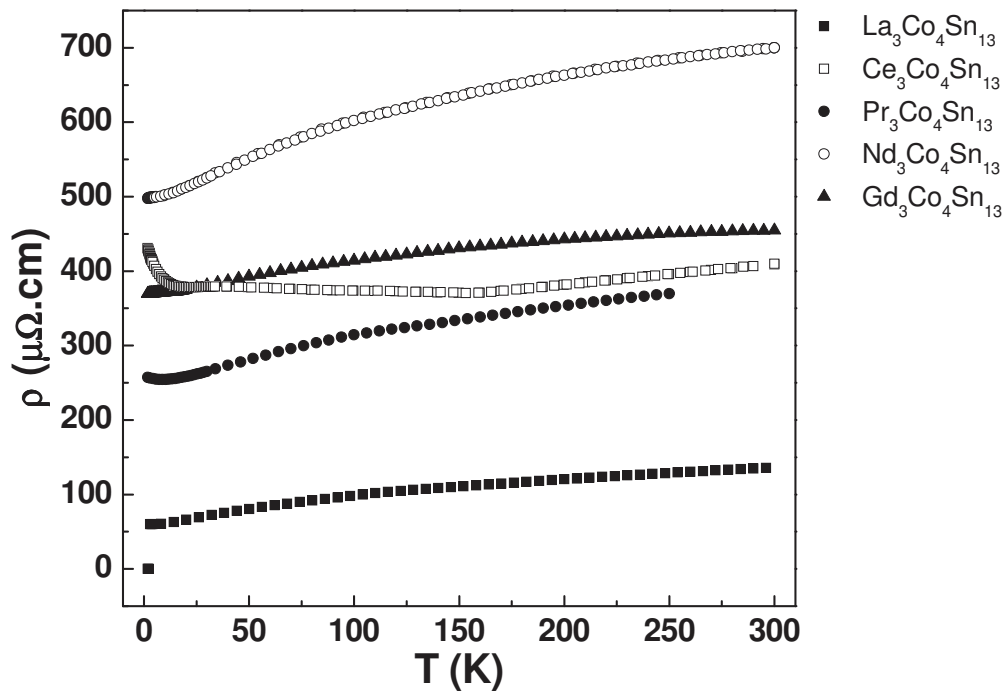


Figura 5.1: Dependência da resistividade elétrica com a temperatura para os compostos tipo $\text{R}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$.

tro aspecto interessante, é que os todos compostos com terras raras magnéticas apresentam resistividade maiores que o composto não magnético de La, indicando a importância do espalhamento magnético para estes compostos. Entretanto, o espalhamento magnético também deve depender da temperatura, e a fraca dependência com a temperatura para a resistividade desses compostos, indica um mecanismo dominante de espalhamento eletrônico independente da temperatura, que gera uma alta resistividade residual a $T = 0$. Tais mecanismos são usualmente associados com efeitos de desordem química, estrutural, presença de defeitos, ordem cristalina ou ainda efeitos de superfície. Mais experimentos são necessários para confirmar as contribuições intrínsecas ou extrínsecas para a resistividade desses compostos, e perante estas dificuldades (em especial, como relatado, para o caso do $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$), não estaremos dentro deste trabalho, fazendo nenhuma análise detalhada ou extraindo parâmetros físicos dos nossos dados de resistividade.

5.3 Efeitos de Campo Cristalino e Interações Magnéticas

Para acompanharmos a evolução das propriedades magnéticas ao longo da série sintetizada para diferentes terras raras e entendermos o comportamento experimental das curvas de calor

específico e susceptibilidade magnética para todos os compostos, é necessário levarmos em conta os efeitos de CEF e das interações magnéticas para cada terra rara.

Como foi discutido nas fundamentações teóricas, os efeitos de campo cristalino influenciam as interações magnéticas podendo aumentar ou diminuir a temperatura de ordem e determinar a orientação dos spins ordenados. Além do mais, a quebra da degenerescência do múltiplo $2J+1$ de cada terra rara pelo efeito de campo cristalino, altera o comportamento das propriedades magnéticas das terras raras também no estado paramagnético, gerando desvios do comportamento Curie-Weiss na susceptibilidade magnética e dando origem à conhecida anomalia de Schottky no calor específico. No Apêndice C encontra-se o cálculo detalhado da origem da anomalia de Schottky.

No entanto, o entendimento completo das propriedades desses compostos intermetálicos de terra rara só pode ser alcançado se as interações magnéticas e os efeitos de campo cristalino forem considerados em conjunto. Isso, em geral, não é uma tarefa fácil, principalmente pela dificuldade em incorporar os detalhes microscópicos das interações RKKY que usualmente são dominantes nestes compostos.

Recentemente, um modelo de campo médio desenvolvido pelo Prof. Dr. Eduardo Miranda e seu Pós-Doutorando Dr. Daniel J. Garcia, do Departamento de Física da Matéria Condensada - IFGW/UNICAMP, obteve sucesso na descrição das propriedades magnéticas de uma outra série de compostos intermetálicos de terras raras do tipo R_mMIn_{3m+2} ($M = Rh, Ir$ e $m = 1, 2$) estudada dentro do nosso grupo [23].

Esse modelo considera apenas as interações magnéticas entre primeiros vizinhos e efeitos de CEF. A Hamiltoniana para o modelo é dada pela equação 5.1.

$$H = K \sum_{\langle i,l \rangle} \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{J}_l + H_{CEF} + g_J \mu_B \mathbf{H} \cdot \mathbf{J} \quad (5.1)$$

onde o termo $g_J \mu_B \mathbf{H} \cdot \mathbf{J}$ é o termo Zeeman que aparece para medidas com campo magnético. $K > 0$ representa uma interação antiferromagnética entre primeiros vizinhos, entre os spins J_i , que simula a interação RKKY de um modo simples.

Resolvendo a equação 5.1 com uma simples aproximação de campo médio ($J_i \cdot J_j \sim J \cdot \langle J \rangle$), tem-se que a Hamiltoniana de interação pode ser escrita como $zKJ \cdot \langle J \rangle$, onde z é o número de primeiros vizinhos.

Para ajustar nossos dados de susceptibilidade magnética (χ) e de calor específico magnético dividido pela temperatura (C_m/T), e assim obter os parâmetros que caracterizam o CEF, utilizou-se esse modelo de campo médio considerando apenas os termos do campo cristalino cúbico (equação 2.22).

A partir do ajuste se extrai os parâmetros J_{RKKY} , B_4 e B_6 , e também a configuração de níveis para cada terra rara. Dos valores de B_4 e B_6 calculamos A_4 e A_6 para os vários compostos.

Começamos nossa análise pelo composto $\text{Nd}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$, por apresentar uma transição antiferromagnética bem caracterizada e possuir o estado fundamental duplete (Γ_6), determinado por Ressonância Paramagnética Eletrônica (REP). Isso restringe a possibilidade de parâmetros de CEF e valores de J_{RKKY} .

5.3.1 $\text{Nd}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$

Os melhores ajustes para χ e C_m/T , para o composto $\text{Nd}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ estão ilustradas nas figuras 5.2 e 5.3, respectivamente.

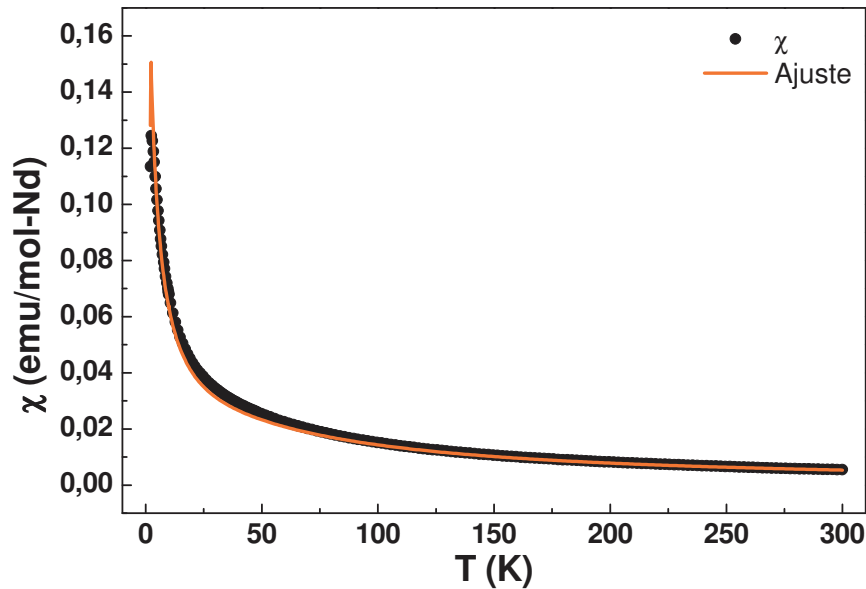


Figura 5.2: Susceptibilidade magnética e o melhor ajuste obtido para o composto $\text{Nd}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$.

Os parâmetros extraídos do melhor ajuste que fornecem a configuração de níveis mostrada na figura 5.4, reproduzem um estado ordenado antiferromagneticamente em torno de 2,3 K e a presença de anomalia de Schottky no calor específico em aproximadamente 40 K, são:

$$J_{RKKY} = 0,66(5) \text{ K}$$

$$B_4 = -0,006(2) \text{ K}$$

$$B_6 = 0,0007(4) \text{ K}$$

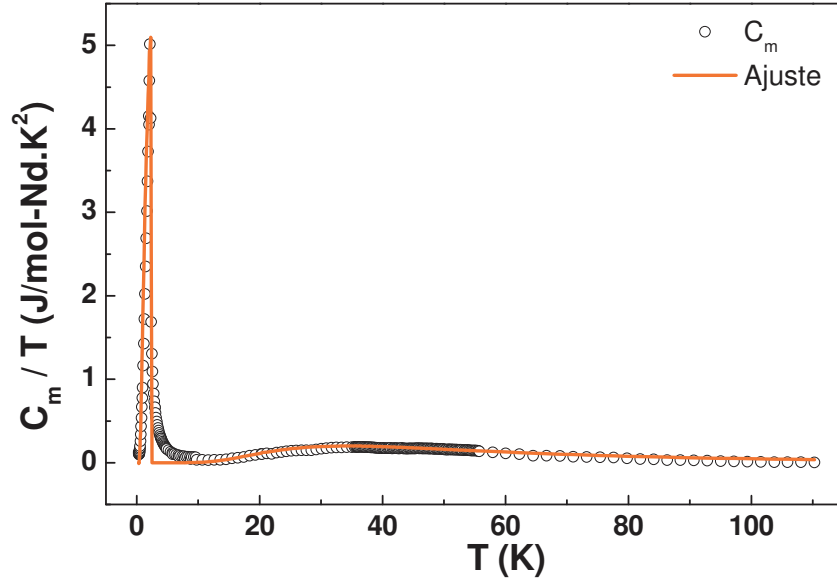


Figura 5.3: C_m/T e o melhor ajuste obtido para o composto $\text{Nd}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$.

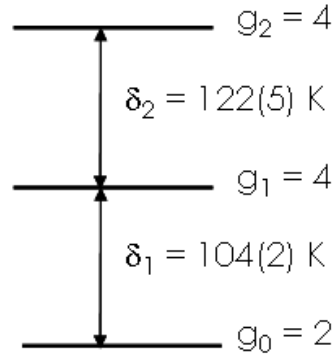


Figura 5.4: Configuração de níveis a partir do ajuste para o composto $\text{Nd}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$.

O δ_m que aparece na configuração de níveis é a diferença de energia entre os níveis m , em kelvin. g_m é a degenerescência do nível.

Sabendo que B_4 e B_6 são dados por

$$B_4 = A_4 \langle r^4 \rangle \beta \quad (5.2)$$

$$B_6 = A_6 \langle r^6 \rangle \gamma \quad (5.3)$$

e que para o Nd, $\beta = -2,9111 \times 10^{-4}$, $\gamma = -37,988 \times 10^{-6}$, $\langle r^4 \rangle = 2,407 a_0^{-4}$ e $\langle r^6 \rangle = 12,396 a_0^{-6}$ [15, 19], podemos calcular A_4 e A_6 .

Portanto, resolvendo as equações 5.2 e 5.3, com os valores de B_4 e B_6 extraídos do ajuste, encontramos

$$A_4 = 8(3) K/a_0^{-4} \text{ e } A_6 = -1,5(5) K/a_0^{-6}$$

Das equações 2.25 e 2.26 podemos determinar W e x a partir das equações abaixo.

$$x = \frac{B_4 F(4)}{B_4 F(4) + B_6 F(6)} \text{ e } W = B_4 F(4) + B_6 F(6) \text{ se } x > 0 \quad (5.4)$$

$$x = -\frac{B_4 F(4)}{B_4 F(4) - B_6 F(6)} \text{ e } W = -B_4 F(4) + B_6 F(6) \text{ se } x < 0 \quad (5.5)$$

Das soluções dessas equações, só pode ser considerado o valor dentro do intervalo $-1 < x < +1$ e com o sinal esperado.

Para o Nd, $F(4) = 60$ e $F(6) = 2520$ [19] e assim, temos os seguintes valores para W e x

$$x = -0,16(3) \text{ e } W = 2,1(3) \text{ K}$$

Observando o diagrama de níveis esperado para $J = \frac{9}{2}$ em um campo cristalino cúbico [19], vemos que o composto está na região da reta em vermelho (figura 5.5), onde a distância entre o segundo ($\Gamma_8^{(2)}$) e primeiro estado excitado ($\Gamma_8^{(1)}$) é aproximadamente igual a distância entre o estado fundamental (Γ_6) e o primeiro estado excitado.

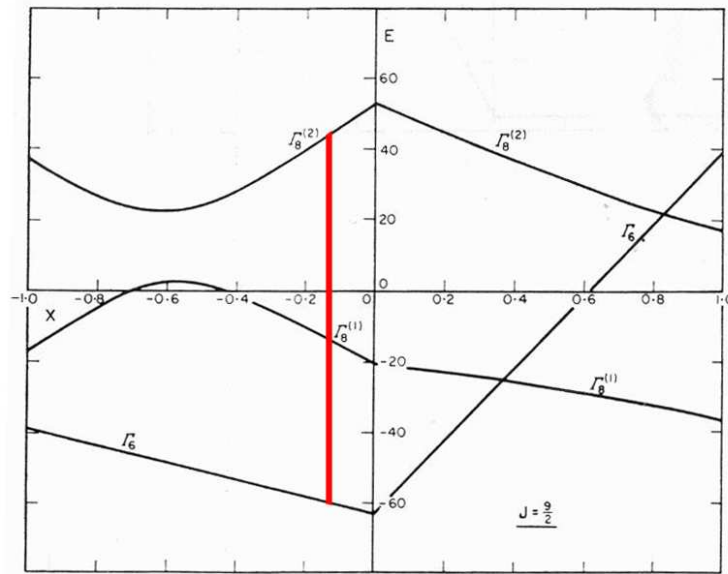


Figura 5.5: Diagrama de níveis para um campo cristalino cúbico com $J = \frac{9}{2}$. Figura extraída da referência [19].

A partir da curva de C_m/T podemos obter a entropia magnética para o composto. Uma vez que o calor específico magnético é definido como

$$C_m = T \frac{\partial S_m}{\partial T} \quad (5.6)$$

Temos que S_m vale

$$S_m = \int_0^T \frac{C_m(T')}{T'} dT' \quad (5.7)$$

Assim, integrando a curva C_m/T em função da temperatura obtemos S_m .

Sabendo que a entropia está relacionada com o número Ω de estados acessíveis ao sistema, em sua definição microscópica, por $S = R \ln \Omega$. Temos que para altas temperaturas, onde todos os níveis estão populados, que o comportamento limite da entropia deve ser $\lim_{T \rightarrow \infty} S = R \ln(2J + 1)$, pois $2J + 1$ é justamente a degenerescência do multipletto J . Para o Nd ($J = 9/2$) $\lim_{T \rightarrow \infty} S = R \ln(10)$.

Calculando a entropia magnética para o composto (figura 5.6), vemos que após a transição magnética, temos a entropia recuperada para o dubleto fundamental e esperamos que esteja totalmente recuperada para altas temperaturas, conforme previsto pelo ajuste ($\delta_2 = 226$ K).

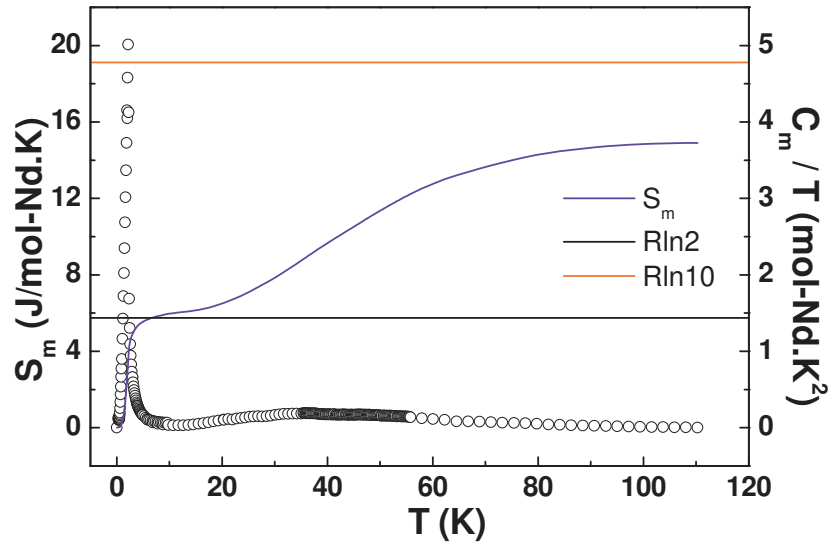


Figura 5.6: Entropia magnética em função da temperatura para o composto $\text{Nd}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$.

5.3.2 $\text{Pr}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$

Da análise do composto de Nd, temos que $A_4 = 8(3) \text{ K}/a_0^{-4}$ e $A_6 = -1,5(5) \text{ K}/a_0^{-6}$. Assumindo que o sinal e a razão entre valores de A_4 e A_6 independem da terra rara, e a partir das equações 5.2, 5.3 e 5.4 ou 5.5, prevemos que para o $\text{Pr}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$

$$x \approx 0,35 \text{ e } W < 0$$

onde para o Pr, $\beta = -7,3462 \times 10^{-4}$, $\gamma = 60,994 \times 10^{-6}$, $\langle r^4 \rangle = 2,822 a_0^{-4}$, $\langle r^6 \rangle = 15,726 a_0^{-6}$, $F(4) = 60$ e $F(6) = 1260$ [15, 19].

Realizando os ajustes das curvas experimentais usando o modelo de campo médio (figuras 5.7 e 5.8), obtivemos a configuração de níveis mostrada na figura 5.9, e que resulta em um composto paramagnético que não se ordena devido a presença de um estado duplete não-magnético (Γ_3). O ajuste consegue reproduzir o pico no calor específico em 3 K sendo esse, portanto, associado a efeitos de CEF. Os parâmetros que proporcionaram o melhor ajuste para os dados experimentais foram:

$$J_{RKKY} = 0,07(2) \text{ K}$$

$$B_4 = -0,01(2) \text{ K}$$

$$B_6 = -0,0002(2) \text{ K}$$

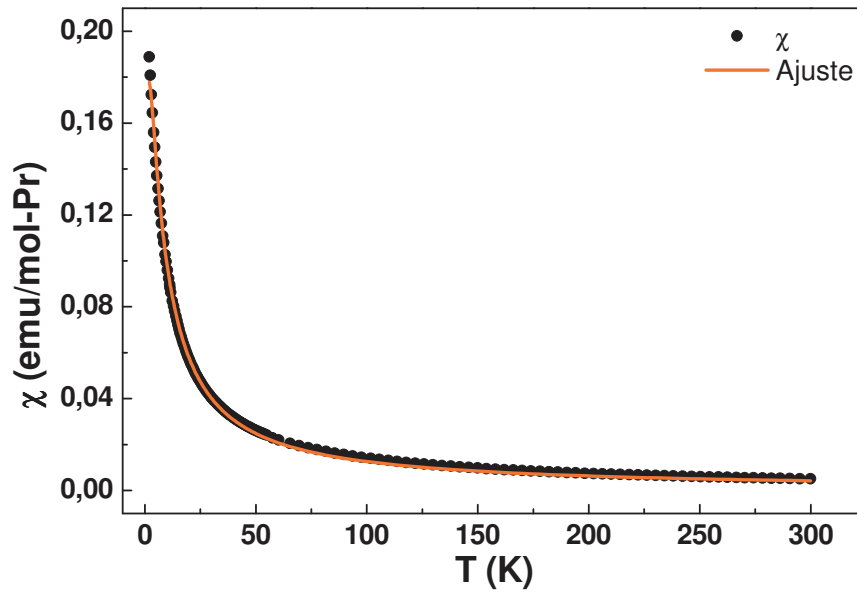


Figura 5.7: Susceptibilidade magnética e o melhor ajuste obtido para o composto $\text{Pr}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$.

Dos parâmetros do ajuste, calculamos os seguintes valores para A_4 , A_6 , W e x

$$A_4 = 5(3) \text{ K}/a_0^{-4} \text{ e } A_6 = -0,2(5) \text{ K}/a_0^{-6}$$

$$x = 0,7(3) \text{ e } W = -0,85(3)$$

Os valores de W e x obtidos dos parâmetros do ajuste estão próximos dos valores estimados, calculados a partir de A_4 e A_6 , extraídos da análise do $\text{Nd}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$.

No diagrama de níveis esperado para $J = 4$ em um campo cristalino cúbico [19], com os valores de W e x da simulação, vemos que o composto está na região da reta em vermelho (figura 5.10). O diagrama está invertido pois $W < 0$.

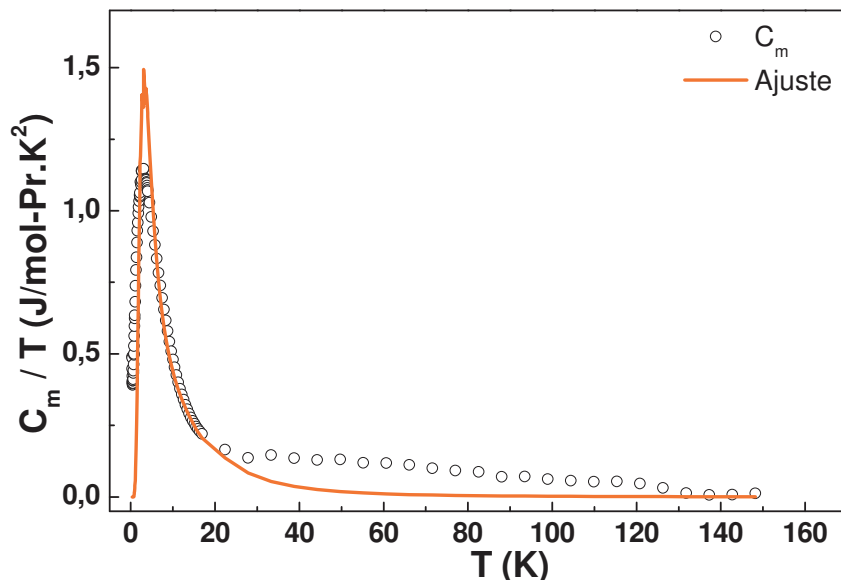


Figura 5.8: C_m/T e o melhor ajuste obtido para o composto $\text{Pr}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$.

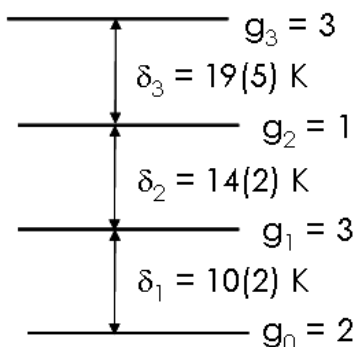


Figura 5.9: Configuração de níveis a partir da simulação para o composto $\text{Pr}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$.

A entropia magnética para o composto está ilustrada na figura 5.11 e é totalmente recuperada para altas temperaturas.

5.3.3 $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$

Como para o Ce, $\beta = 63,492 \times 10^{-4}$, $\gamma = 0$, $\langle r^4 \rangle = 3,455 a_0^{-4}$, $\langle r^6 \rangle = 21,226 a_0^{-6}$ e $F(4) = 60$ [15, 19], e portanto $B_6 = 0$, fica difícil fazer uma estimativa dos valores de W e x . Entretanto, a partir do sinal de A_4 obtido para o Nd, esperamos que

$$Wx = B_4 F(4) > 0$$

e por isso W e x têm o mesmo sinal.

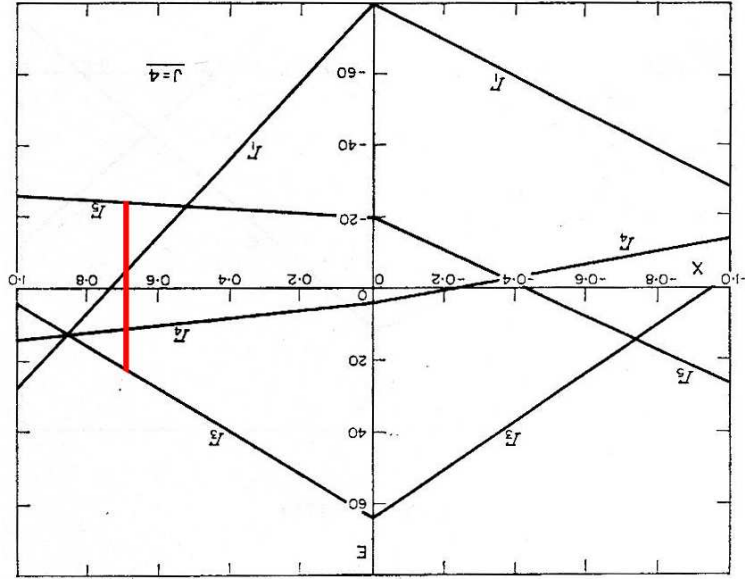


Figura 5.10: Diagrama de níveis para um campo cristalino cúbico com $J = 4$. Figura extraída da referência [19].

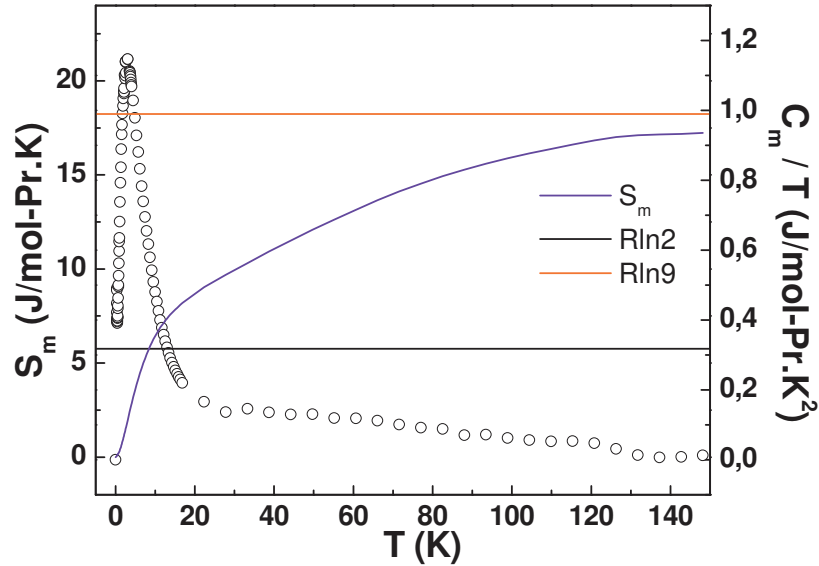


Figura 5.11: Entropia magnética em função da temperatura para o composto $\text{Pr}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$.

Realizando os ajustes das curvas experimentais, com o modelo de campo médio (figuras 5.12 e 5.13), reproduzimos uma transição antiferromagnética em torno de 0,6 K, uma anomalia de Schottky a 20 K. O melhor ajuste nos levou a configuração de níveis mostrada na figura 5.14 e os seguintes parâmetros:

$$J_{RKKY} = 0,50(5) \text{ K}$$

$$B_4 = -0,16(3) \text{ K}$$

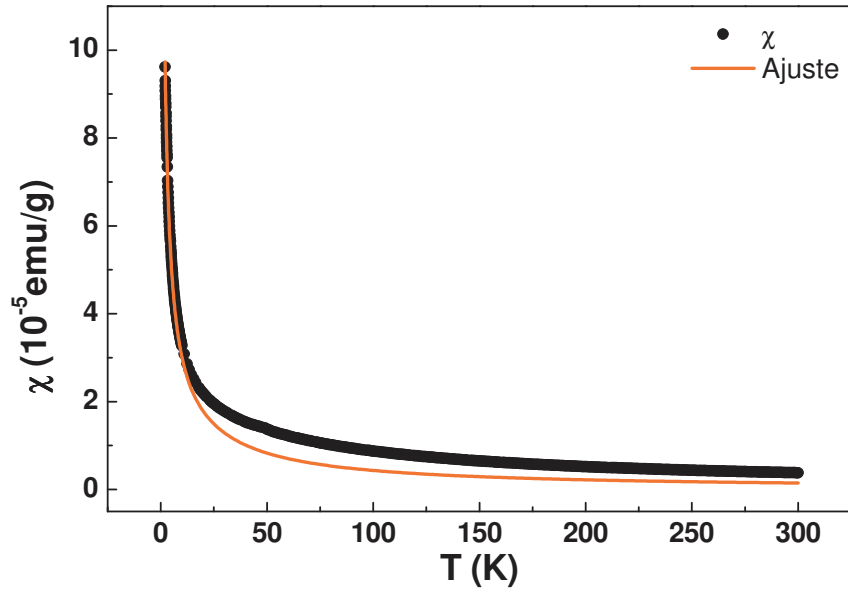


Figura 5.12: Susceptibilidade magnética e o melhor ajuste obtido para o composto $Ce_3Co_4Sn_{13}$.

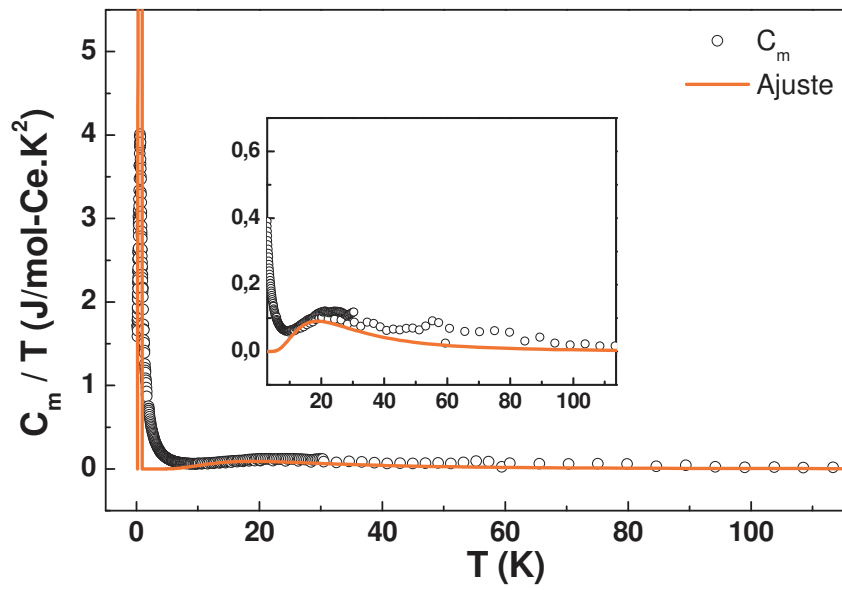


Figura 5.13: C_m/T e ao melhor ajuste obtido para o composto $Ce_3Co_4Sn_{13}$.

Dos parâmetros dos ajustes calculamos os seguintes valores para A_4 , W e x

$$A_4 = -7(3) K/a_0^{-4}$$

$$x = \pm 1 \text{ e } W = \pm 9,6$$

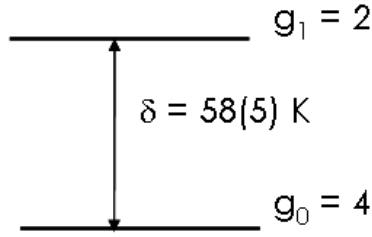


Figura 5.14: Configuração de níveis a partir da simulação para o composto $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$.

Ao contrário do previsto, o valor de A_4 para o Ce é negativo. Isso ocorre porque devem existir algumas contribuições que estão afetando o potencial do CEF do Ce diferentemente das outras terra raras.

Um aspecto importante do caso do Ce é que, apesar do modelo reproduzir um transição magnética a 0,6 K, o pico observado no calor específico é bem mais largo do que o esperado para uma transição magnética e C_p/T tende para um valor alto ($\sim 1.5 \text{ J/mol}\cdot\text{K}^2$) quando a temperatura tende a zero.

Da figura 5.15, vemos que mesmo para altas temperaturas, a entropia para o multiplete total não é atingida. Embora pelo ajuste a entropia deveria estar totalmente recuperada em torno de 60 K.

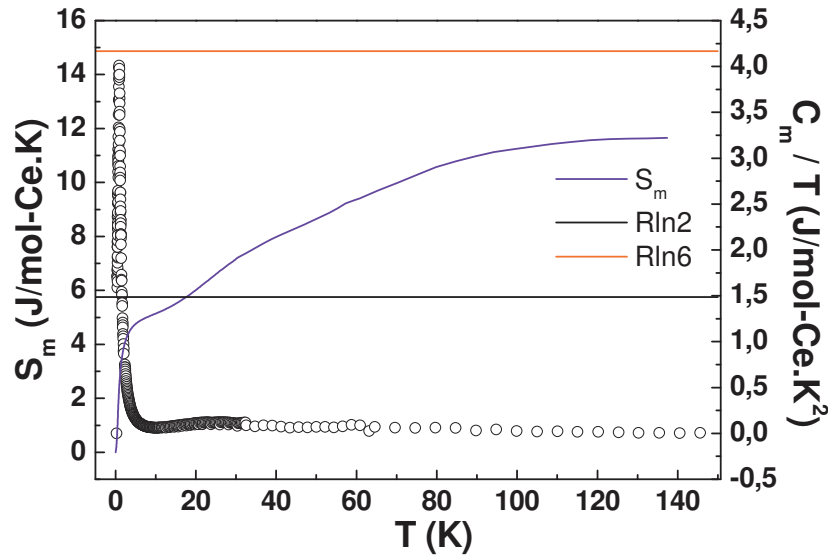


Figura 5.15: Entropia magnética em função da temperatura para o composto $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$.

5.3.4 $Gd_3Co_4Sn_{13}$

O composto de $Gd_3Co_4Sn_{13}$ não apresentam desvios significativos no comportamento de Curie-Weiss ou anomalia no calor específico no estado paramagnético. Esses resultados estão consistentes com o fato de que íon de Gd^{3+} ($S = 7/2$ e $L = 0$) possui simetria esférica com momento angular orbital igual a zero, e portanto os efeitos de campo são muitos pequenos.

Calculando a entropia magnética para o composto (figura 5.16), vemos que para 18 K o sistema tem sua entropia totalmente recuperada, seguido de um aumento linear para altas temperaturas. Isso provavelmente ocorre porque o $La_3Co_4Sn_{13}$ não é um bom composto de referência para a contribuição fonônica para o composto de $Gd_3Co_4Sn_{13}$, indicado pela grande diferença entre os calores específicos a alta temperatura (figura 4.24).

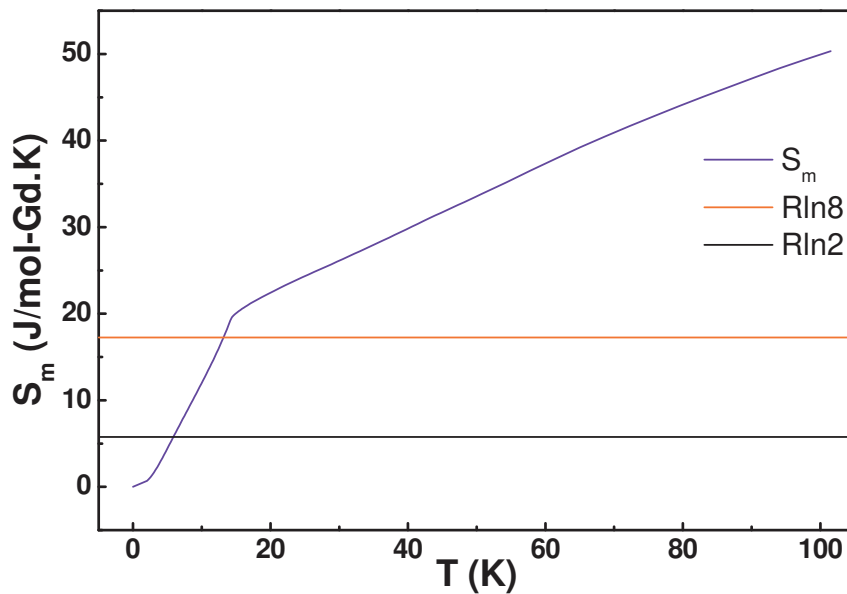


Figura 5.16: Entropia magnética em função da temperatura para o composto $Gd_3Co_4Sn_{13}$.

Para baixas temperaturas, no estado ordenado podemos observar um “ombro” no pico do calor específico que é comumente observado para os compostos de Gd^{3+} e Eu^{2+} antiferromagnéticos. Essas anomalias são comumente associadas à peculiaridades das excitações magnéticas dentro do estado ordenado e/ou mudanças na estrutura magnética [27, 28].

Curiosamente, para a resistividade elétrica do composto $Gd_3Co_4Sn_{13}$, ocorre um aumento do espalhamento magnético dos elétrons, ao contrário do usual decréscimo observado em transições antiferromagnéticas em intermetálicos, associado com a diminuição do espalhamento incoerente dos elétrons. Mas que nesse caso provavelmente está relacionado com a diminuição da densidade de portadores após a transição.

5.3.5 Conclusões

Os picos do calor específico magnético que não são associados a transições magnéticas, dos compostos $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$, $\text{Pr}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ e $\text{Nd}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ são provenientes da contribuição eletrônica dos elétrons $4f$ na presença de efeitos de CEF. Essa contribuição aparece como uma anomalia de Schottky (ver Apêndice C). Como o Gd^{3+} não possui momento angular orbital ($L = 0$), se espera que não haja nenhum efeito associado acima de T_N à depopulação dos níveis de campo cristalino, e realmente não se observa nenhum pico no calor específico magnético que se possa atribuir a esse efeito.

A tabela 5.1 traz os valores de A_4 , A_6 , $|A_4/A_6|$ e Δ_{cc} , que é o *splitting* total de energia, obtidos para os compostos analisados. Para o $\text{Nd}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ e o $\text{Pr}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ A_4 e A_6 têm mesmo sinal e ordem de magnitude comprável, sugerindo que o potencial cristalino não muda de forma significativa de um composto para o outro.

	A_4 (K por a_0^{-4})	A_6 (K por a_0^{-6})	$ A_4/A_6 $	Δ_{cc} (K)
$\text{Nd}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$	8(3)	-1,5(5)	5,3	226(5)
$\text{Pr}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$	5(3)	-0,2(5)	25	43(5)
$\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$	-7(3)	0	-	58(5)

Tabela 5.1: Parâmetros de CEF extraídos para a série $\text{R}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$. A_4 e A_6 foram calculados usando-se os valores de B_4 e B_6 obtidos da simulação dos dados de susceptibilidade magnética e calor específico.

No entanto, para o $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$, notamos uma mudança do sinal de A_4 , que é um indicativo de uma mudança do sinal das cargas efetivas que geram o potencial cristalino. Enquanto a pequena variação de A_4 e A_6 do composto de Pr para o Nd está dentro do esperado para um modelo de cargas pontuais (Apêndice A), onde o valor de A_4 aumenta com a diminuição do parâmetro de rede indo do $\text{Pr}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ para o $\text{Nd}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$.

A inversão do sinal para o $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$, provavelmente está associada a uma mudança na estrutura eletrônica. Nos compostos de Ce, usualmente os elétrons $4f$ podem se hibridizar com os elétrons de condução, participando do estado metálico e dando origem ao comportamento do tipo férmions pesados, como observado em outros compostos de Ce da família 3-4-13 [5, 8]. A interação entre os elétrons de condução e o spin $4f$ do Ce também dá origem ao efeito Kondo que tende a compensar os momentos do íon de Ce. Esse provavelmente também está associado ao comportamento que se manifesta na entropia magnética para esse composto (figura 5.15), que mesmo para altas temperaturas não é totalmente recuperada.

Outro indicativo do efeito Kondo no $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ é que diferentemente de uma transição antiferromagnética clássica, que aparece como um pico estreito no calor específico, o pico em 0,6 K é largo (figura 4.13). Indicando que esse pico poderia, por exemplo, ser uma superposição de uma transição antiferromagnética e um pico Kondo, onde $T_K \approx T_N$, como no composto $\text{Ce}_3\text{Pt}_4\text{In}_{13}$ [8]. Também há indícios de um comportamento típico de férmions pesados para o composto, caracterizado por um alto valor do calor específico eletrônico (γ) quando $C_p/T \rightarrow 0$.

Os valores de A_4 e A_6 encontrados para a série de compostos do tipo $\text{R}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ estão de acordo, em ordem de magnitude, com os valores obtidos para outros sistemas cúbicos, como o RBiPt [29] e o RInNi_4 [30].

5.4 Escalonamento de de Gennes

Um parâmetro interessante para observar como propriedades físicas, tais como transições magnéticas, variam em função de série das terras raras é fazer a análise de de Gennes. O fator de Gennes considera que a evolução das propriedades magnéticas das séries de terras raras devem escalar com o valor da componente de spin (S) do momento angular total da terra rara. No entanto, esse fator não leva em conta efeitos de campo cristalino e Kondo, e/ou dependência espacial e efeitos anisotrópicos no parâmetro de troca efetivo.

A linha sólida na figura 5.17 representa a evolução do fator de de Gennes $(g_j - 1)^2[J(J+1)]$ para o estado fundamental do multiplete J em função da série de terras raras, normalizado pelo Gd ($S = \frac{7}{2}$, $L=0$). Observamos que as temperaturas de transição antiferromagnética (T_N) escalam segundo parâmetro de de Gennes, com exceção do composto de Pr. Inclusive o fator de de Gennes prevê uma transição antiferromagnética em torno de 0,6 K para o composto $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$, conforme a T_N obtida pelo modelo de campo médio, e também de acordo com o ocorrência de um pico largo na mesma temperatura. A ausência de ordenamento magnético para o Pr é explicado pelos efeitos de campo cristalino que geram um estado fundamental não-magnético para esse composto.

Já para os valores experimentais do módulo de θ_{CW} o escalonamento com o fator de de Gennes não tem bom acordo, provavelmente porque os compostos de Pr e Nd possuem efeitos de CEF e no caso do Ce devido a presença do efeito Kondo, além de CEF.

Vale lembrar os valores de θ_{CW} extraídos do ajuste da lei de Curie-Weiss (equação 2.16) são bastante afetados pelos efeitos de CEF, pois foram tirados justamente em intervalos de temperatura da ordem dos *splitting*. No entanto, se obtivermos valores de θ_{CW} a partir

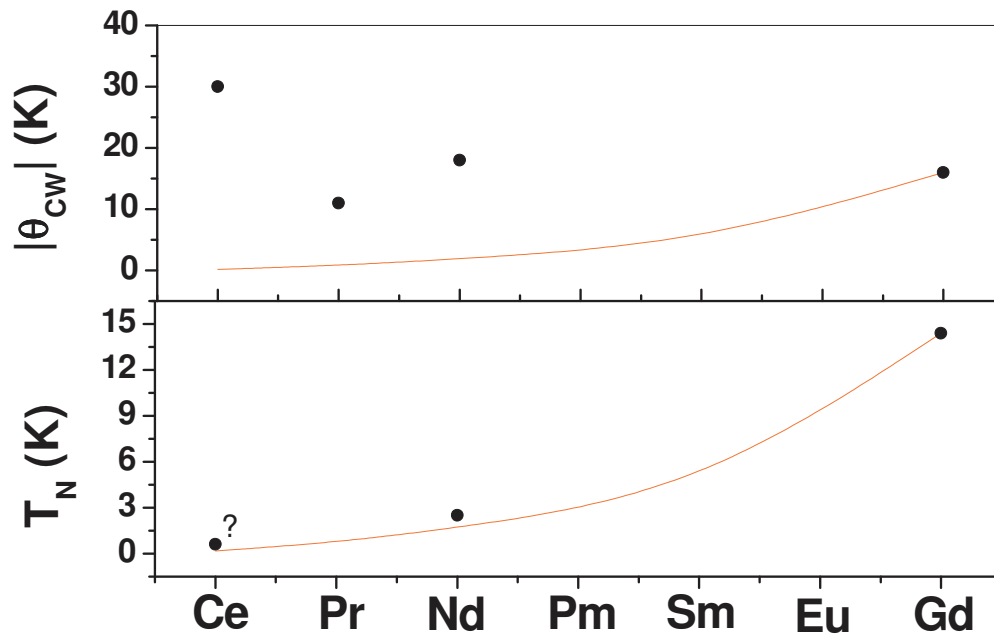


Figura 5.17: Dependência do $|\theta_{CW}|$ e de T_N em função da terra rara e o fator de de Gennes.

do ajuste da lei de Curie-Weiss em temperaturas bem acima do *splitting* total de energia, poderíamos esperar que esses valores escalonem com o fator de de Gennes, a exemplo de T_N .

Capítulo 6

Considerações Finais

Neste trabalho obtivemos sucesso na obtenção de uma nova série de compostos intermetálicos ternários monocristalinos do tipo $R_3Co_4Sn_{13}$, onde $R = La, Ce, Pr, Nd$ e Gd , crescidos a partir de um fluxo de Sn . Esses compostos se cristalizam em uma estrutura cúbica tipo $Yb_3Rh_4Sn_{13}$, grupo espacial $Pm-3n$, que apresenta 40 átomos por célula unitária.

Através de um modelo de campo médio (desenvolvido por colaboradores) que considera interações magnéticas entre primeiros vizinhos e efeitos de campo cristalino cúbico, ajustou-se simultaneamente as curvas de susceptibilidade magnética e calor específico magnético, obtendo-se os parâmetros A_4 e A_6 , que caracterizam o potencial do campo cristalino cúbico, para a série de intermetálicos $R_3Co_4Sn_{13}$. Observou-se que estes parâmetros independem da terra rara - sofrendo variação apenas para o composto de Ce , em que A_4 muda de sinal - e têm valores da mesma ordem de magnitude que os encontrados para outros sistemas cúbicos, como as séries $RBiPt$ e $RInNi_4$. A diferença no sinal A_4 , para o $Ce_3Co_4Sn_{13}$, ocorre provavelmente devido ao efeito Kondo, que altera a configuração eletrônica em volta do íon de Ce , mudando o potencial do CEF e conseqüentemente A_4 .

Dentre os compostos sintetizados temos o $La_3Co_4Sn_{13}$ que é um supercondutor com $T_c \sim 2,3$ K. O composto $Ce_3Co_4Sn_{13}$ é um possível férmion pesado que apresenta uma anomalia em torno de 0,6 K nos dados de calor específico. O modelo de campo médio prevê para o composto uma transição antiferromagnética em torno de 0,6 K, assim como o fator de de Gennes, sendo talvez essa transição uma das origens da anomalia observada nessa temperatura. Pelo cálculo da entropia magnética supomos que há efeito Kondo para esse composto, uma vez que ela não é totalmente recuperada como esperado para altas temperaturas, indicando uma possível compensação do momento pelo efeito.

O $Pr_3Co_4Sn_{13}$ tem suas propriedades bem explicadas por efeitos de campo cristalino, que induz um estado fundamental não magnético e assim tornando-o um paramagnético. Para o

$\text{Nd}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ as propriedades também são determinadas pelo campo cristalino, que impõem um duplete magnético (Γ_6) como estado fundamental, permitindo que o composto se ordene antiferromagneticamente em $T_N = 2,5$ K. Por fim, o composto $\text{Gd}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$, por possuir momento angular orbital igual a zero, não sofre efeitos de campo cristalino e é um metal antiferromagnético com $T_N = 14,5$ K.

A alta resistividade desses compostos, comparada com outros compostos intermetálicos, e sua pequena variação com a temperatura pode indicar a presença de um espalhamento eletrônico dominada por impurezas, defeitos, ou efeitos de superfície. Se esse comportamento da resistividade dos 3-4-13 de Co for confirmado como uma característica intrínseca da família, isso poderia indicar uma baixa densidade de portadores, como em outras famílias 3-4-13 com $M = \text{Ru}$, o que diminuiria a interação RKKY, dando temperaturas de ordem relativamente baixas.

Como perspectivas futuras para este trabalho, podemos citar o estudo do estado supercondutor do composto $\text{La}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ e das propriedades de férmios pesados do composto $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$, por exemplo, em função da pressão, dopagem ou campo aplicado. O composto paramagnético $\text{Pr}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$, de acordo com o esquema de CEF obtido, pode ter uma ordem magnética induzida por campo ou então por sintonia de CEF. Todos esses são possíveis desdobramentos deste trabalho.

Vale a pena mencionar, que muitos dos resultados e análises apresentadas neste trabalho são preliminares, pois tratam de uma família inédita de compostos que foram sintetizados no decorrer dos últimos 18 meses. Vários experimentos adicionais devem ser realizados nessa família, e é difícil construir argumentos físicos sólidos mais concretos à respeito das propriedades físicas desses sistemas, quando não existe uma gama mais ampla de resultados experimentais a disposição ou na literatura.

Na verdade, essa é uma dificuldade inerente à pesquisa que envolve desenvolvimento de novos materiais. No entanto, é uma filosofia do grupo procurar sempre que possível atrelar suas linhas de pesquisa, e a formação dos estudantes, ao desenvolvimento de novos materiais, em busca propriedades físicas de interesse científico e tecnológico. Essas atividades não são restritas simplesmente a sínteses de materiais, mas sim à criação de materiais inéditos seguindo sistemáticas de variações meticulosamente projetadas a partir de sistemas conhecidos ou de propriedades físicas desejadas. Essa linha de pesquisa define um trabalho independente que pode gerar muita notoriedade com descobertas de novos materiais e ou novos fenômenos físicos nutrindo toda a comunidade científica local. O número de grupos que já estão trabalhando com os compostos 3-4-13 criados dentro deste trabalho, no Brasil e no exterior, serve

como um pequeno exemplo.

Apêndice A

Cálculo da Hamiltoniana para um Campo Cristalino Cúbico

No formalismo de cargas pontuais (PCM), o campo cristalino pode ser expresso através de um potencial eletrostático $V(r, \theta, \phi)$ no ponto (r, θ, ϕ) devido as cargas q_j em R_j dado por

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

onde q_j é definido com sendo a carga no j -ésimo íon a uma distância R_j da origem.

Se o íon magnético possui carga q_i em (r_i, θ_i, ϕ_i) , a energia potencial cristalina devido ao CEF pode ser escrita como:

$$W_C = \sum_i q_i V_i = \sum_i \sum_j \frac{q_i q_j}{|R_j - r_i|} \quad (\text{A.2})$$

Definindo ω como o ângulo entre \mathbf{r} e \mathbf{R} , então o termo $1/|\mathbf{R} - \mathbf{r}|$ pode ser decomposto em uma parte radial e outra angular:

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

onde,

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

Para evitar partes imaginárias, definimos harmônicos tesseral como:

$$Z_{n0} = Y_n^0 \quad (\text{A.5})$$

$$Z_{nm}^c = \left[\frac{2n+1}{2} \frac{(n-m)!}{(n+m)!} \right]^{\frac{1}{2}} P_n^m(\cos\omega) \frac{\cos m\phi}{\sqrt{\pi}} \quad (\text{A.6})$$

$$Z_{nm}^s = \left[\frac{2n+1}{2} \frac{(n-m)!}{(n+m)!} \right]^{\frac{1}{2}} P_n^m(\cos\omega) \frac{\text{sen}m\phi}{\sqrt{\pi}} \quad (\text{A.7})$$

Assim,

$$P_n^0(\cos\omega) = \frac{4\pi}{(2n+1)} \sum_{\alpha} Z_{n\alpha}(\mathbf{r}) Z_{n\alpha}(\mathbf{R}) \quad (\text{A.8})$$

Logo,

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

Onde,

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

Calculamos o potencial em um ponto (r, θ, ϕ) perto de um íon magnético nas três configurações de cargas vizinhas, para um campo cristalino cúbico.

i) Cargas dispostas nos vértices de um octaedro

ii) Cargas dispostas nos vértices de um cubo

iii) Cargas dispostas nos vértices de um tetraedro

Para o caso i):

Os íons vizinhos estão nas posições $(a, 0, 0)$; $(a, \pi, 0)$; $(a, \pi/2, 0)$; $(a, \pi/2, \pi)$; $(a, \pi/2, \pi/2)$ e $(a, \pi/2, 3\pi/2)$.

Porém, sabemos que por propriedades da simetria cúbica, há um limite no número de termos na expansão do potencial, conforme as regras descritas abaixo.

a) Todos termos com $n > 2l$, onde l é o momento orbital do elétron magnético, desaparecem.

b) Operadores da forma Z_{nm} têm elementos de matriz zero entre dois estados $\phi_{l'}$ e $\phi_{l''}$, a menos que $l' + l'' + n = \text{par}$.

c) Operadores da forma Z_{nm} têm elementos de matriz zero entre dois estados $\phi_{l'}^{m'}$ e $\phi_{l''}^{m''}$, a menos que $m = |m' - m''|$.

Portanto, os únicos termos necessários para a expansão do potencial são:

$$Z_{00} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \quad (\text{A.11})$$

$$Z_{40} = \frac{3}{16\sqrt{\pi}} (35\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 3) \quad (\text{A.12})$$

$$Z_{60} = \frac{1}{32} \left(\frac{13}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} (231\cos^6\theta - 315\cos^4\theta + 105\cos^2\theta - 5) \quad (\text{A.13})$$

$$Z_{44}^c = \frac{3}{16} \left(\frac{35}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \text{sen}^4\theta \cos 4\phi \quad (\text{A.14})$$

$$Z_{64}^c = \frac{3}{22} \left(\frac{91}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} (11\cos^2\theta - 1) \text{sen}^4\theta \cos 4\phi \quad (\text{A.15})$$

Assim, da expressão A.10, substituindo os $Z_{n\alpha}(\theta_j, \phi_j)$ pelos valores acima e $R = a$ (parâmetro de rede cúbica), temos:

$$\gamma_{00} = \frac{1}{2} \sqrt{\pi} \frac{q}{a} \quad (\text{A.16})$$

$$\gamma_{40} = \frac{7\sqrt{\pi}}{3} \frac{q}{a^5} \quad (\text{A.17})$$

$$\gamma_{60} = \frac{3}{2} \left(\frac{\pi}{13} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{q}{a^7} \quad (\text{A.18})$$

$$\gamma_{40}^c = \frac{(35)^{\frac{1}{2}}}{3} \frac{q}{a^5} \quad (\text{A.19})$$

$$\gamma_{64}^c = -\frac{3}{2} \left(\frac{7\pi}{13} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{q}{a^7} \quad (\text{A.20})$$

Substituindo os valores acima na expressão A.9:

$$V(r, \theta, \phi) = r^4 \gamma_{40} Z_{40} + r^4 \gamma_{44}^c Z_{44}^c + r^6 \gamma_{60} Z_{60} + r^6 \gamma_{64}^c Z_{64}^c \quad (\text{A.21})$$

onde o termo Z_{00} foi descartado por ser uma constante.

Reescrevendo $V(r, \theta, \phi)$, temos

$$V(r, \theta, \phi) = D'_4 \left(Z_{40} + \sqrt{\frac{5}{7}} Z_{44}^c \right) + D'_6 \left(Z_{60} - \sqrt{7} Z_{64}^c \right) \quad (\text{A.22})$$

onde,

$$D'_4 = \frac{7\sqrt{\pi}}{3} \frac{q}{a^5} r^4 \quad (\text{A.23})$$

$$D'_6 = \frac{3}{2} \left(\frac{\pi}{13} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{q}{a^7} r^4 \quad (\text{A.24})$$

Procedendo o mesmo cálculo para os casos ii) e iii) vemos que o potencial tem exatamente a mesma forma, apenas variando os valores de D'_4 e D'_6 .

Portanto, podemos escrever uma expressão geral para a energia potencial cristalina para uma carga q' em (r, θ, ϕ) em um potencial devido a cargas q , distantes R da origem ($R > r$):

$$W_C = D_4 \left(Z_{40} + \sqrt{\frac{5}{7}} Z_{44}^c \right) + D_6 \left(Z_{60} - \sqrt{7} Z_{64}^c \right) \quad (\text{A.25})$$

Tipo de coordenação	D ₄	D ₆
Cubo	$-\frac{56}{27}\sqrt{\pi}\frac{qq'r^4}{R^5}$	$+\frac{32}{9}\left(\frac{\pi}{13}\right)^{\frac{1}{2}}\frac{qq'r^6}{R^7}$
Octaedro	$+\frac{7}{3}\sqrt{\pi}\frac{qq'r^4}{R^5}$	$+\frac{3}{2}\left(\frac{\pi}{13}\right)^{\frac{1}{2}}\frac{qq'r^6}{R^7}$
Tetraedro	$-\frac{28}{27}\sqrt{\pi}\frac{qq'r^4}{R^5}$	$+\frac{16}{9}\left(\frac{\pi}{13}\right)^{\frac{1}{2}}\frac{qq'r^6}{R^7}$

Tabela A.1: Valores de D₄ e D₆ conforme o tipo de coordenação do CEF cúbico.

onde D₄ e D₆ são dados pela tabela A.1.

A Hamiltoniana é dada por $H = W_c = -|e|\sum_i V(r_i, \theta_i, \phi_i)$, onde $q_i = -|e|$ e a soma é sobre os elétrons magnéticos. Seja, $q' = -|e|$; $D_4^* = D_4/r^4$ e $D_6^* = D_6/r^6$:

$$H = D_4^* \left(r^4 Z_{40} + \sqrt{\frac{5}{7}} r^4 Z_{44}^c \right) + D_6^* \left(r^6 Z_{60} - \sqrt{7} r^6 Z_{64}^c \right) \quad (\text{A.26})$$

Podemos escrever a Hamiltoniana em coordenadas cartesianas, e aplicar o teorema de *Wigner-Eckart*, que permite escrever os operadores cartesianos em operadores de momento angular. Assim, substituindo x , y e z por J_x , J_y e J_z respectivamente e considerando as relações de comutação de J_x , J_y e J_z , obtemos um operador equivalente que mantém as mesmas propriedades sob transformações de rotações que o potencial.

Por exemplo,

$$r^4 Z_{44}^c = \frac{3}{16} \left(\frac{35}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_i (x_i^4 - 6x_i^2 y_i^2 + y_i^4) = \frac{3}{16} \left(\frac{35}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_i \frac{[(x_i + iy_i)^4 + (x_i - iy_i)^4]}{2} \quad (\text{A.27})$$

$$r^4 Z_{44}^c \equiv \frac{3}{16} \left(\frac{35}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \beta \langle r^4 \rangle \frac{1}{2} [J_+^4 + J_-^4] = \frac{3}{16} \left(\frac{35}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \beta \langle r^4 \rangle O_4^4 \quad (\text{A.28})$$

onde,

$$J_{\pm} = J_x \pm iJ_y \quad (\text{A.29})$$

Os operadores $O_n^m(\mathbf{J})$ são os operadores equivalentes de Stevens e são tabelados [19, 20]. Ver tabela A.2.

Logo, a Hamiltoniana fica na forma

$$H = \frac{3}{16} \left(\frac{1}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} D_4^* \beta \langle r^4 \rangle (O_4^0 + 5O_4^4) + \frac{1}{32} \left(\frac{13}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} D_6^* \gamma \langle r^6 \rangle (O_6^0 - 21O_6^4) \quad (\text{A.30})$$

onde, β é uma constante para termos de quarta ordem e γ para termos de sexta ordem que dependem de J , e também são tabelados.

Notação O_n^m	Operadores equivalentes de Stevens
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	$\frac{1}{4}[11J_z^2 - J(J+1) - 38](J_+^4 + J_-^4) + \frac{1}{4}(J_+^4 + J_-^4)[11J_z^2 - J(J+1) - 38]$

Tabela A.2: Operadores de Stevens.

Definindo,

$$B_4 = \frac{3}{16} \left(\frac{1}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} D_4^* \beta \langle r^4 \rangle \quad (\text{A.31})$$

$$B_6 = \frac{1}{32} \left(\frac{13}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} D_6^* \gamma \langle r^6 \rangle \quad (\text{A.32})$$

temos os coeficientes B_4 e B_6 que são fatores que determinam a escala do *splitting* do campo cristalino e são funções lineares de $\langle r^4 \rangle$ e $\langle r^6 \rangle$, o raio médio na quarta e sexta potência dos elétrons magnéticos.

Então a Hamiltoniana do CEF é dada por:

$$H = B_4(O_4^0 + 5O_4^4) + B_6(O_6^0 - 21O_6^4) \quad (\text{A.33})$$

onde, B_4 e B_6 dependem do tipo de coordenação da simetria cúbica e de J (tabela A.3) e os operadores O_n^m também de J (tabela A.2).

Tipo de coordenação	B_4	B_6
Cubo	$-\frac{7}{18} \frac{Ze^2}{R^5} \langle r^4 \rangle \beta$	$+\frac{1}{9} \frac{Ze^2}{R^5} \langle r^6 \rangle \gamma$
Octaedro	$+\frac{7}{16} \frac{Ze^2}{R^5} \langle r^4 \rangle \beta$	$+\frac{3}{64} \frac{Ze^2}{R^5} \langle r^6 \rangle \gamma$
Tetraedro	$-\frac{7}{36} \frac{Ze^2}{R^5} \langle r^4 \rangle \beta$	$+\frac{1}{18} \frac{Ze^2}{R^5} \langle r^6 \rangle \gamma$

Tabela A.3: Valores de B_4 e B_6 conforme o tipo de coordenação do CEF cúbico.

Apêndice B

Resolução da Hamiltoniana de um Campo Cristalino Cúbico para o Ce

Sabendo que a Hamiltoniana de campo cristalino cúbico 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,

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

Para o caso do Ce, que possui $J = 5/2$ e $O_6^0 = O_6^4 = 0$, calculamos os elementos de matrizes conforme abaixo

$$\langle J = \frac{5}{2}; J_z | O_4 | J = \frac{5}{2}; J_z \rangle \quad (\text{B.3})$$

onde, $-\frac{5}{2} \leq J \leq +\frac{5}{2}$.

A matriz obtida é

$$O_4 = \begin{array}{c} \langle J = \frac{5}{2} | \\ \langle J = \frac{3}{2} | \\ \langle J = \frac{1}{2} | \\ \langle J = -\frac{1}{2} | \\ \langle J = -\frac{3}{2} | \\ \langle J = -\frac{5}{2} | \end{array} \begin{array}{cccccc} |J = \frac{5}{2}\rangle & |J = \frac{3}{2}\rangle & |J = \frac{1}{2}\rangle & |J = -\frac{1}{2}\rangle & |J = -\frac{3}{2}\rangle & |J = -\frac{5}{2}\rangle \\ 60 & 0 & 0 & 0 & 60\sqrt{5} & 0 \\ 0 & -180 & 0 & 0 & 0 & 60\sqrt{5} \\ 0 & 0 & 120 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 120 & 0 & 0 \\ 60\sqrt{5} & 0 & 0 & 0 & -180 & 0 \\ 0 & 60\sqrt{5} & 0 & 0 & 0 & 60 \end{array} \quad (\text{B.4})$$

Diagonalizando a matriz acima, obtemos

Autovalores $\{-4, -4, 2, 2, 2, 2\}$

Autovetores normalizados $\frac{1}{\sqrt{6}} (|\frac{5}{2}\rangle - \sqrt{5}|\frac{3}{2}\rangle)$, $\frac{1}{\sqrt{6}} (|\frac{1}{2}\rangle - \sqrt{5}|\frac{3}{2}\rangle)$,
 $-\frac{1}{\sqrt{6}} (|\frac{3}{2}\rangle + \sqrt{5}|\frac{5}{2}\rangle)$, $|\frac{1}{2}\rangle$, $-|\frac{1}{2}\rangle$, $\frac{1}{\sqrt{6}} (|\frac{3}{2}\rangle + \sqrt{5}|\frac{5}{2}\rangle)$

Da diagonalização da matriz temos, então, um estado duplamente degenerado com autovalor “-4”, e outro com degenerescência igual a quatro, com autovalor “2”.

Os autovetores podem ser descritos como Γ s que representam grupos de simetria (figura B.1).

$$J = \frac{5}{2} \left[\begin{array}{c} \Gamma_7 \left[\begin{array}{c} \frac{1}{\sqrt{6}} \left\{ \left| \frac{5}{2} \right\rangle - \sqrt{5} \left| \frac{3}{2} \right\rangle \right\} \\ \frac{1}{\sqrt{6}} \left\{ \left| -\frac{5}{2} \right\rangle - \sqrt{5} \left| \frac{3}{2} \right\rangle \right\} \end{array} \right] \\ \Gamma_8 \left[\begin{array}{c} -\frac{1}{\sqrt{6}} \left\{ \left| \frac{3}{2} \right\rangle + \sqrt{5} \left| -\frac{5}{2} \right\rangle \right\} \\ \left| \frac{1}{2} \right\rangle \\ -\left| -\frac{1}{2} \right\rangle \\ \frac{1}{\sqrt{6}} \left\{ \left| -\frac{3}{2} \right\rangle + \sqrt{5} \left| \frac{5}{2} \right\rangle \right\} \end{array} \right] \end{array} \right]$$

Figura B.1: Representação dos autovetores como Γ s.

Da Hamiltoniana de CEF definida por Lea, Leask e Wolf (equação 2.27), com $F(4) = 60$ obtemos o diagrama de níveis para o Ce (figura B.2).

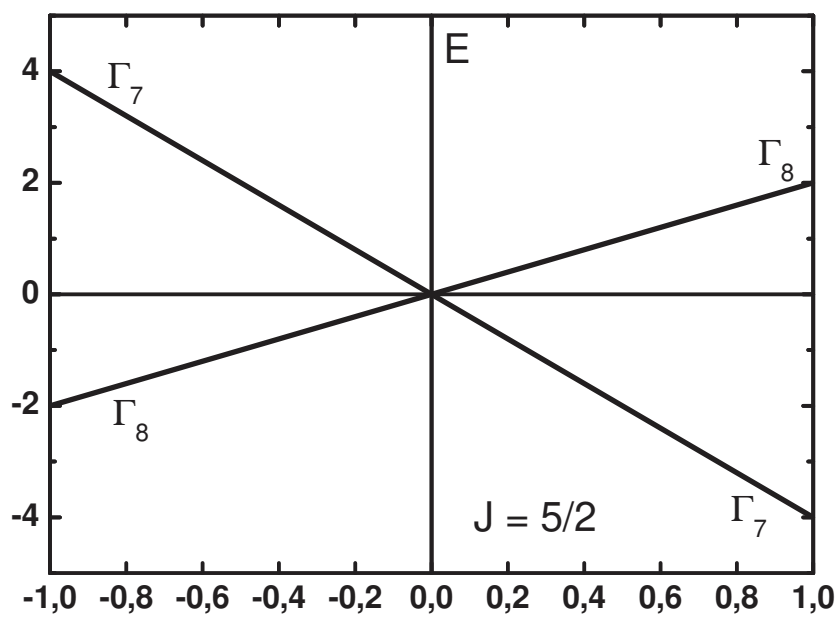


Figura B.2: Diagrama de níveis para o Ce ($J = \frac{5}{2}$).

Apêndice C

Cálculo da anomalia de Schottky

Sabemos que um átomo de terra rara com momento angular total J tem $2J + 1$ possíveis orientações e que em um campo cristalino esse momento tem um número discreto de níveis de energia. O espaçamento desses níveis de energia quantizados, afetam o calor específico. Considerando um sistema de dois níveis separados por Δ , em $T \ll \Delta/k$ o nível superior é praticamente despopulado. Enquanto em $T \gg \Delta/k$ ambos níveis estão igualmente populados. Apenas para intervalos de temperaturas comparáveis com Δ/k ocorrerá transições entre os dois níveis. Essa rápida mudança na energia interna no intervalo, corresponde a um grande calor específico, que tende a zero em altas e baixas temperaturas. Portanto, em medidas de calor específico às vezes se observa uma anomalia, mas que geralmente está sobreposta por outras contribuições, por exemplo, fonônica [31].

Supondo que um sistema tem m níveis, separados do estado fundamental pelas energias $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_m$ e com degenerescências g_1, g_2, \dots, g_m , podemos escrever a função partição Z desse sistema como

$$Z(\beta) = \sum_m g_m e^{-\varepsilon_m \beta} \quad (\text{C.1})$$

onde $\beta = 1/kT$.

Como,

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \quad (\text{C.2})$$

Para um sistema com N partículas independentes, a energia em uma temperatura T é dada por

$$E = \frac{N \sum_{r=0}^m \varepsilon_r g_r e^{-\varepsilon_r \beta}}{\sum_{r=0}^m g_r e^{-\varepsilon_r \beta}} \quad (\text{C.3})$$

Para um sistema de dois níveis

$$E = \frac{N g_1 \varepsilon_1 e^{-\varepsilon_1 \beta}}{g_0 + g_1 e^{-\varepsilon_1 \beta}}$$

O calor específico é obtido pela expressão

$$C = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{\partial \beta}{\partial T} \frac{\partial E}{\partial \beta} \quad (\text{C.4})$$

Então, o calor específico de Schottky para um sistema de dois níveis é

$$C = \frac{N\varepsilon_1^2 g_0}{kT^2 g_1} \frac{e^{\varepsilon_1 \beta}}{[1 + (g_0/g_1)e^{\varepsilon_1 \beta}]^2} \quad (\text{C.5})$$

Se fizermos $\delta = \varepsilon_1/k$, que é a separação de energia em kelvin, temos

$$C = R \left(\frac{\delta}{T} \right)^2 \frac{g_0}{g_1} \frac{e^{\frac{\delta}{T}}}{[1 + (g_0/g_1)e^{\frac{\delta}{T}}]^2} \quad (\text{C.6})$$

onde $R = 8,3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$, g_0 é a degenerescência do estado fundamental, g_1 a degenerescência do estado excitado e δ é o *splitting* de energia em kelvin.

Apêndice D

Artigos Decorrentes desta Dissertação

- E. M. Bittar**, L. Mendonça Ferreira, M. A. Pires, R. R. Urbano, O. E. Agüero, I. Torriani, C. Rettori, P. G. Pagliuso, A. Caytuero, E. F. Chagas, E. Baggio-Saitovich, R. E. Rapp, X. Gratens e N. F. Oliveira. “*Flux Growth synthesis and magnetic characterization of the new series of rare earth intermetallic compound: $R_3Co_4Sn_{13}$* ”, em preparação.
- L. Mendonça Ferreira, **E. M. Bittar**, M. A. Pires, R. R. Urbano, O. Agüero, I. Torriani, C. Rettori, P. G. Pagliuso, A. Caytuero e E. Baggio-Saitovich. “*Antiferromagnetic ordering of divalent Eu in $Eu_3Ir_4Sn_{13}$ intermetallic compound*”, Aceito para publicação em *Physica B*.
- M. A. Pires, L. Mendonça Ferreira, J. G. S. Duque, R. R. Urbano, C. Rettori, O. E. Agüero, I. Torriani, **E. M. Bittar** e P. G. Pagliuso. “*Crystal structure and low temperature physical properties of $Gd_3Co_4Sn_{13}$ intermetallic antiferromagnet*”, Journal of Applied Physics, no prelo.
- C. Israel, **E. M. Bittar**, O. E. Agüero, R. R. Urbano, C. Rettori, I. Torriani, P. G. Pagliuso, N. O. Moreno, J. D. Thompson, M. F. Hundley, J. L. Sarrao e H. A. Borges, “*Crystal structure and low-temperature physical properties of $R_3M_4Sn_{13}$ ($R = Ce, La; M = Ir, Co$) intermetallics*”, Physica B **359-361**, 251-253 (2005).

Referências Bibliográficas

- [1] J. P. Remeika, G. P. Espinosa, A. S. Cooper, H. Barz, J. M. Rowell, D. B. McWhan, J. M. Vandenberg, D. E. Moncton, Z. Fisk, L. D. Wolf, H. C. Hamaker, M. B. Maple, G. Shirane e W. Thomlinson, *Solid State Commun.* **34**, 923 (1980).
- [2] J. L. Hodeau, J. Chenavas, M. Marezio e J. P. Remeika, *Solid State Commun.* **36**, 839 (1980).
- [3] C. V. Tomy, G. Balakrishnan e D. McK. Paul, *Physica C* **280**, 1 (1997).
- [4] C. V. Tomy, G. Balakrishnan e D. McK. Paul, *Phys. Rev. B* **56**, 8346 (1997).
- [5] H. Sato, T. Fukuhara, S. Iwasaki, Y. Aoki, I. Sakamoto, S. Takayanagi e N. Wada, *Physica B* **186-188**, 630 (1993).
- [6] S. Takayanagi, H. Sato, T. Fukuhara e N. Wada, *Physica B* **199-200**, 49 (1994).
- [7] C. Nagoshi, H. Sugawara, Y. Aoki, S. Sakai, M. Kohgi, H. Sato, T. Onimaru, T. Sakakibara, *Physica B* **359-361**, 248 (2005).
- [8] M. F. Hundley, J. L. Sarrao, J. D. Thompson, R. Movshovich, M. Jaime, C. Petrovic e Z. Fisk, , *Phys. Rev. B* **65**, 024401 (2002).
- [9] K. Ghosh, S. Ramakrishnan e Girish Chandra, *Phys. Rev. B* **48**, 10435 (1993).
- [10] C. Israel, E. M. Bittar, O. E. Agüero, R. R. Urbano, C. Rettori, I. Torriani, P. G. Pagliuso, N. O. Moreno, J. D. Thompson, M. F. Hundley, J. L. Sarrao e H. A. Borges, *Physica B* **359-361**, 251 (2005).
- [11] D. A. Porter e K. E. Easterling. *Phase Transformations in Metals and Alloys*. London: Chapman and Hall, 1992.

- [12] A. Iandelli e A. Palenzona. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 2: Alloys and intermetallics*. Editores: K.A. Gschneider Jr. e L. Eying. Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1979.
- [13] R. L. Carlin. *Magnetochemistry*. Heidelberg: Springer-Verlag, 1986.
- [14] N. W. Ashcroft e N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Brooks Cole, 1976.
- [15] A. J. Freeman e R. E. Watson, *Phys. Rev.* **127**, 2058 (1969).
- [16] N. Kaltsoyannis e P. Scott. *The f elements*. New York: Oxford University Press, 1999.
- [17] K. N. R. Taylor e M. I. Darby. *Physics of Rare Earth Solids*. London: Chapman and Hall, 1972.
- [18] G. Burns, *J. Chem. Phys.* **42**, 377 (1965).
- [19] K. R. Lea, M. J. M. Leask e W. P. Wolf, *J. Phys. Chem. Solids* **23**, 1381 (1962).
- [20] M. T. Hutchings, *Solid State Phys.* **16**, 227 (1964).
- [21] G. Williams e L. L. Hirst, *Phy. Rev.* **185**, 407 (1962).
- [22] H. Tsunetsugu, M. Sigrist e K. Ueda, *Rev. Mod. Phys.* **69**, 809 (1997).
- [23] P. G. Pagliuso, D. J. Garcia, E. Miranda, E. Granado, R. Lora Serrano, C. Gilles, J. G. S. Duque, R. R. Urbano, C. Rettori, J. D. Thompson, M. F. Hundley e J. L. Sarrao, *J. Appl. Phys.* *aceito para publicação*.
- [24] Z. Fisk e J. P. Remeika. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 12*. Editores: K.A. Gschneider Jr. e L. Eying. Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1989.
- [25] P. C. Canfield e Z. Fisk, *Philos. Mag. B* **65**, 1117 (1992).
- [26] M. McElfresh. *Fundamentals of Magnetism and Magnetic Measurements - Featuring Quantum Design's Magnetic Property Measurement System*. Quantum Design, 1994.
- [27] M. Bouvier, P. Lethuillier e D. Schmitt, *Phys. Rev. B* **43**, 13137 (1991).
- [28] J. A. Blanco, D. Gignoux e D. Schmitt, *Phys. Rev. B* **43**, 13145 (1991).

- [29] P. G. Pagliuso, C. Rettori, M. E. Torelli, G. B. Martins, Z. Fisk, J. L. Sarrao, M. F. Hundley e S. B. Oseroff, Phys. Rev. B **60**, 4176 (1999).
- [30] P. G. Pagliuso, J. D. Thompson, J. L. Sarrao, M. S. Sercheli, C. Rettori, G. B. Martins, Z. Fisk, e S. B. Oseroff, Phys. Rev. B **63**, 144430 (2001).
- [31] E. S. R. Gopal. *Specific Heat at Low Temperature*. Nova Iorque: Plenum Press, 1966.