



SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS INÉDITOS RCuBiSb ($\text{R}=\text{Pr}, \text{Gd}$)

Palavras-Chave: [[Síntese de monocristais]], [[magnetismo]], [[Efeitos de campo elétrico cristalino]]

Autores/as:

HENRIQUE BAZANELLA PIZZI [IFGW]

GABRIEL SILVA FREITAS [IFGW]

MARIA HELENA CARVALHO [IFGW]

SAMUEL GOMES DE MERCENA [IFGW]

Prof.^a Dr.^a PASCOAL JOSÉ GIGLIO PAGLIUSO (orientador) [IFGW]

INTRODUÇÃO:

Neste trabalho sintetizamos monocristais de $\text{RCuBi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}$ ($\text{R}=\text{Gd}, \text{Pr}, \text{Nd}$) e realizamos diversas medidas a fim de caracterizar as propriedades estruturais e magnéticas dos nossos compostos. Analisamos através de uma modelação teórica como os parâmetros de campo elétrico cristalino evoluíram no sistema. Usamos como base de comparação para nossos compostos trabalhos anteriores sobre as famílias RCuBi_2 ($\text{R}=\text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) [1] e $\text{CeCuBi}_{2-x}\text{Sb}_x$ [2], e destacamos as alterações que ocorreram devido a substituição química de bismuto por antimônio no sistema.

Este trabalho é a continuação de outro projeto com o mesmo nome, em que não foi possível concluir devido o afastamento das atividades presenciais em 2020. No período do projeto anterior realizamos a síntese e caracterização de compostos com $\text{R}=\text{Gd}$, da fase espúria de GdBi presente nos cristais, e simulações com o modelo teórico citado. Na parte atual, além de finalizar os experimentos no composto proposto de praseodímio, estendemos nosso trabalho para o composto de neodímio.

METODOLOGIA:

Os monocristais foram sintetizados através do método de fluxo metálico. Este é um método excelente para se formar cristais de qualidade, especialmente se um dos metais apresenta um ponto de fusão baixo. Preparamos em um cadinho os elementos que irão constituir o composto na estequiometria desejada. O cadinho é selado sob vácuo em tubo de quartzo, e então, utiliza-se um forno e a uma rampa de temperaturas que favoreça a formação dos cristais. A partir de certa temperatura o metal com ponto de fusão mais baixo, entra em estado líquido, chamamos esse metal de fluxo. O fluxo então passa a envolver e interagir com os outros elementos, formando ligações. Após determinado período retiramos o tubo com o fluxo ainda em estado líquido, que é separado

dos cristais por meio de uma centrifuga. Finalmente, sob temperatura ambiente selecionamos os cristais formados para armazená-los.



Figura 1: Cristais de $\text{PrCuBi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}$ sintetizados no trabalho

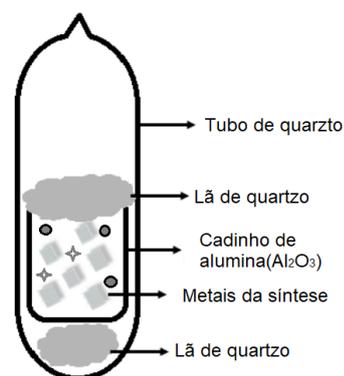


Figura 2: Preparação da amostra no processo de fluxo

Caracterizamos a estrutura dos cristais através de medida de difração de raios X, o equipamento usado foi um difratômetro de raios-X na configuração Bragg-Bentano. Previamente selecionamos alguns dos cristais formados para serem pulverizados formando um pó. Sob o pó da nossa amostra refletimos radiação em raios-X de maneira a obter um difratograma. Analisando o difratograma com o programa GSAS-II, conseguimos inferir qual é a estrutura cristalina e estimar a concentração dos elementos químicos presentes na amostra.

A caracterização magnética foi feita em um magnetômetro do tipo SQUID-VSM, um equipamento em que podemos medir em diferentes temperaturas e campos magnéticos aplicados algumas propriedades das nossas amostras. No caso, obtivemos a suscetibilidade magnética e magnetização em função do campo até um módulo de 7 T. A suscetibilidade medida sob baixo campo já nos permite inferir o comportamento do material para certas temperaturas: paramagnéticos, ferromagnético ou até mesmo antiferromagnético. Através de um ajuste de Curie-Wiess para altas temperaturas (maiores que 100 K) podemos inferir qual é o íon magnético mais significativo na resposta magnética comparando o momento magnético efetivo com valores da literatura dos íons terra rara no estado puro. Dada a magnetização em função do campo e suscetibilidade, conseguimos fazer uma análise através de ajustes do nosso modelo teórico [3] e buscar descrever as mudanças e propriedades do sistema através dele. O processo de ajustes consiste em, através de simulações dessa hamiltoniana, encontrar os melhores parâmetros que descrevem propriedades físicas semelhantes às encontradas. Esse programa busca otimizar nossos parâmetros até que nossas curvas calculadas se sobreponham nas curvas encontradas experimentalmente. Durante este processo é importante analisar constantemente as soluções encontradas e verificar se são soluções com sentido físico.

Por fim realizamos medidas de calor específico em função da temperatura. O intuito dessas medidas é caracterizar as possíveis transições de fase dos cristais em baixas temperaturas. Caso

uma mudança de fase ocorra, como os momentos magnéticos dos átomos da rede se alinharem, deveríamos observar uma descontinuidade, por exemplo, um pico na curva de calor específico sob certa temperatura. Afim de destacar as possíveis descontinuidades e caracterizar as propriedades dos compostos ineditamente sintetizados, apresento as medidas realizadas durante esta iniciação científica.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Os refinamentos de Rietveld estão representados a seguir. Neles encontramos a resposta dos cristais com a estrutura cristalina que desejaríamos encontrar, e uma pequena presença de uma fase de bismuto puro, vindo do fluxo metálico remanescente. O grupo espacial é o $P4/nmm$. No composto de gadolínio os parâmetros de rede encontrados foram $a=4.463(7) \text{ \AA}$, e $c=9.675(4) \text{ \AA}$. No composto de praseodímio os parâmetros foram $a=4.542(3) \text{ \AA}$, e $c=9.863(7) \text{ \AA}$. No composto de neodímio os parâmetros foram $a=4.451(4) \text{ \AA}$, e $c=9.796(9) \text{ \AA}$.

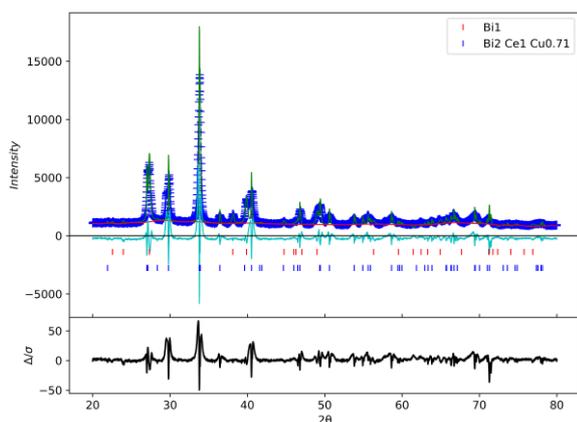


Figura 3: Difração de raios-X e ajuste da amostra com neodímio

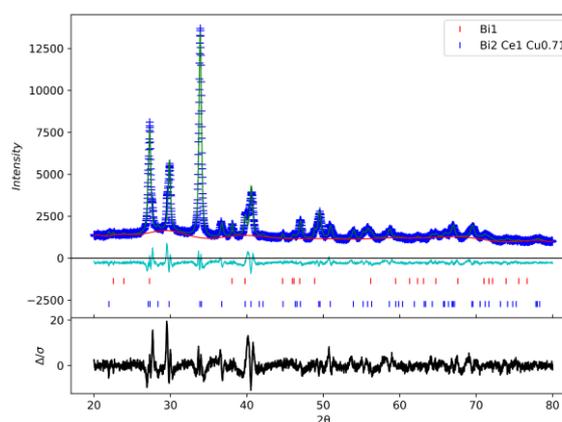


Figura 4: Difração de raios-X e ajuste da amostra com praseodímio

Os seguintes dados são referentes a suscetibilidade magnética obtida para duas direções cristalinas da simetria tetragonal de nossos compostos, eixo-c e plano-ab. Apresentamos também em linhas solidas em vermelho, os ajustes realizados utilizando o modelo teórico discutido acima.

Com os novos resultados da suscetibilidade, fazendo a média policristalina e os ajustes de Curie Weiss é possível comparar o momento magnético teórico dos íons terras raras inclusos [4]. Para o praseodímio encontramos: $\mu_{\text{eff}} = (3.74 \pm 0.03) \mu_B$, para o neodímio: $\mu_{\text{eff}} = (3.77 \pm 0.03) \mu_B$, e anteriormente vimos que no caso com gadolínio: $\mu_{\text{eff}} = (8.23 \pm 0.02) \mu_B$. Comparando com os valores tabelados, mesmo com pequenos desvios, é possível dizer que os respectivos íons estão ditando as interações.

Além de tudo, observamos transições antiferromagnéticas nas temperaturas de $(13 \pm 1) \text{ K}$ para o gadolínio e $(2.9 \pm 0.1) \text{ K}$ para o neodímio, as chamadas temperaturas de Néel. Essas, também observadas nas curvas de calor específico apresentadas abaixo, mostrando concordância

com o resultado das medidas magnéticas. Identificamos o pico do composto de gadolínio na temperatura de $(13.3 \pm 0.2)K$ e o pico da amostra com praseodímio em $(2.5 \pm 0.1)K$.

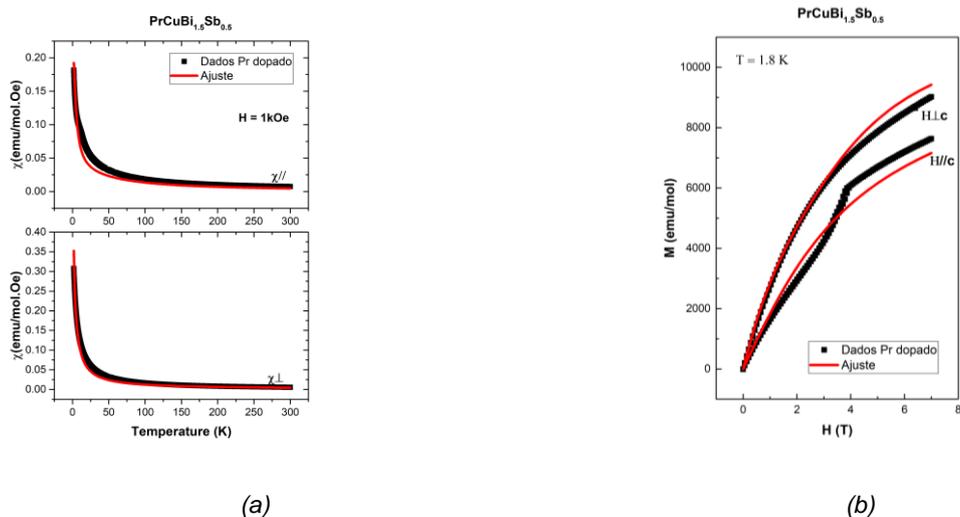


Figura 5: Medidas de susceptibilidade magnéticas (a) e magnetização (b) para diferentes eixos e os ajustes para a amostra com praseodímio

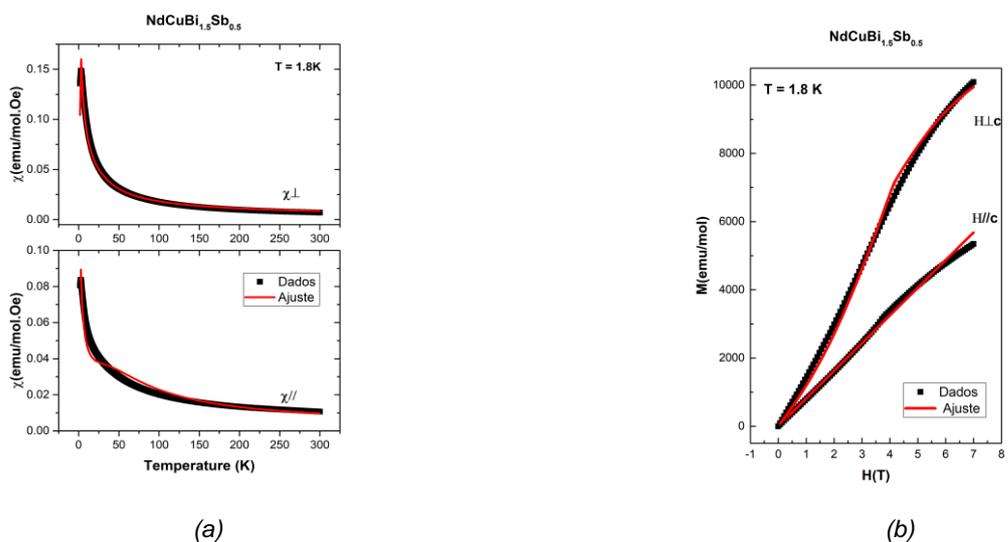


Figura 6: Medidas de susceptibilidade magnéticas (a) e magnetização (b) para diferentes eixos e os ajustes para amostra com neodímio

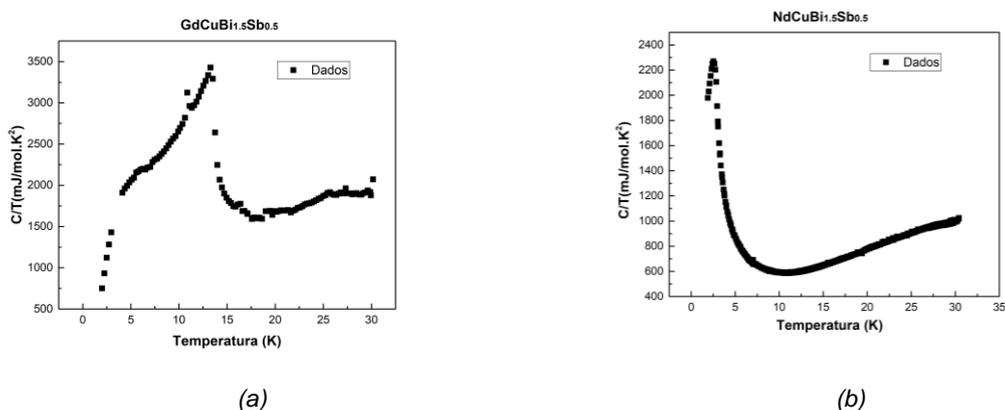


Figura 7: Razão entre calor específico e temperatura das amostras com transição

CONCLUSÕES:

Referente ao processo de síntese é possível concluir que alcançamos os compostos desejados. Os últimos cristais sintetizados apresentavam boa qualidade, e a estrutura cristalina esperada. As medidas de difração de raios X confirmam uma rede cristalina de acordo com a estrutura da célula antes da dopagem, dessa maneira podemos supor que ocorreu a substituição de antimônio (Sb) nos sítios dos átomos de bismuto (Bi).

Quando realizamos comparações com os parentes não dopados dos compostos[1] observamos diversas mudanças interessantes: uma T_N emergente para o neodímio, uma T_N atenuada para o praseodímio, antes registrada aproximadamente em 4.2 K e nenhuma agora até 2 K. Observando os parâmetros de rede, vemos um padrão de um aumento do parâmetro “c” com a dopagem, e a diminuição do parâmetro “a” com a dopagem. Outra característica que se destaca é a troca do eixo de fácil magnetização para ambos compostos sintetizados nesta etapa do projeto, ao qual vinculamos as mudanças do ambiente cristalino em torno do íon magnético. Mudanças desse tipo já foram encontradas em sistemas semelhantes ao deste trabalho como os do CeCuBi₂ para diferentes dopagens de Sb [2]. Contudo neste outro caso, outros efeitos se tornavam relevantes devido a presença dos íons de cério, ainda, uma possível explicação eram os efeitos de CEC. Por isso, a intenção desse trabalho foi contribuir para essa última conclusão utilizando outras terras raras, onde esperava-se obter a mesma influência de CEC nas propriedades magnéticas dos compostos, uma vez que não tínhamos alguns dos efeitos observados no Ce. Além disso, reportamos as propriedades destes compostos inéditos e seu processo de síntese bem-sucedido.

BIBLIOGRAFIA

- [1] JESUS, Camilo Bruno Ramos de. **Evolução das propriedades magnéticas ao longo da série decompostos intermetálicos RTBi₂ (R = Ce, Pr, Nd, Sm, Gd; T = Cu, Au)**. 2016. 125 f. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física Gleb Wataghin, Campinas,SP. Disponível em: <http://www.repositorio.unicamp.br/handle/REPOSIP/320980>
- [2] G. S. Freitas, *et al* PRB **102**, 155129 (2020)
- [3] P. G. Pagliuso, *et al*. JAP **99**, 08P703 (2006)
- [4] BUSCHOW, Kurt Heinz Jürgen et al. **Physics of magnetism and magnetic materials**. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2003.
- [5] KITTEL, Charles; MCEUEN, Paul; MCEUEN, Paul. **Introduction to solid state physics**. New York: Wiley, 1996.