



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO
PRÓ-REITORIA DE GRADUAÇÃO
CENTRO MULTIDISCIPLINAR – PAU DOS FERROS
CURSO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

CASSIANO PERIN DE CARVALHO

ESTUDO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DOS MATERIAIS: APLICAÇÃO
AOS COMPOSTOS MOLIBDATOS DE TERRAS RARAS $RE_2(MoO_4)_3$ COM
 $RE = Eu, Tb, Nd \text{ E } Sm$.

PAU DOS FERROS

2017

CASSIANO PERIN DE CARVALHO

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DOS MATERIAIS: APLICAÇÃO
AOS COMPOSTOS MOLIBDATOS DE TERRAS RARAS $RE_2(MoO_4)_3$ COM
 $RE = Eu, Tb, Nd$ E Sm .**

Monografia apresentada a Universidade Federal Rural do Semi-Árido como requisito para obtenção do título de Bacharel em Ciência e tecnologia.

Orientador: Prof. Dr. Lino Martins de Holanda Junior

PAU DOS FERROS

2017

© Todos os direitos estão reservados a Universidade Federal Rural do Semi-Árido. O conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade do (a) autor (a), sendo o mesmo, passível de sanções administrativas ou penais, caso sejam infringidas as leis que regulamentam a Propriedade Intelectual, respectivamente, Patentes: Lei nº 9.279/1996 e Direitos Autorais: Lei nº 9.610/1998. O conteúdo desta obra tomar-se-á de domínio público após a data de defesa e homologação da sua respectiva ata. A mesma poderá servir de base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu (a) respectivo (a) autor (a) sejam devidamente citados e mencionados os seus créditos bibliográficos.

C331e Carvalho, Cassiano Perin de.
ESTUDO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICA DOS
MATERIAIS: APLICAÇÃO AOS COMPOSTOS MOLIBDATOS DE
TERRAS RARAS RE₂(MoO₄)₃ COM RE = Eu, Tb, Nd E
Sm. / Cassiano Perin de Carvalho. - 2017.
47 f. : il.

Orientador: Lino Martins de Holanda Jr.
Monografia (graduação) - Universidade Federal
Rural do Semi-árido, Curso de Ciência e
Tecnologia, 2017.

1. Molibdatos de Terras Raras. 2. Propriedades
magnéticas . 3. Magnetização. I. Holanda Jr, Lino
Martins de, orient. II. Título.

O serviço de Geração Automática de Ficha Catalográfica para Trabalhos de Conclusão de Curso (TCC's) foi desenvolvido pelo Instituto de Ciências Matemáticas e de Computação da Universidade de São Paulo (USP) e gentilmente cedido para o Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal Rural do Semi-Árido (SISBI-UFERSA), sendo customizado pela Superintendência de Tecnologia da Informação e Comunicação (SUTIC) sob orientação dos bibliotecários da instituição para ser adaptado às necessidades dos alunos dos Cursos de Graduação e Programas de Pós-Graduação da Universidade.

CASSIANO PERIN DE CARVALHO

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICA DOS MATERIAIS: APLICAÇÃO
AOS COMPOSTOS MOLIBDATOS DE TERRAS RARAS $RE_2(MoO_4)_3$ COM
 $RE = Eu, Tb, Nd$ E Sm .**

Monografia apresentada a Universidade
Federal Rural do Semi-Árido como requisito
para obtenção do título de Bacharel em
Ciência e tecnologia.

Defendida em: 20 / 10 / 2017.

BANCA EXAMINADORA


Prof. Dr. Lino Martins de Holanda Junior (UFERSA)
Presidente


Prof. Dr. Hidalyn Theodory Clemente Mattos de Souza (UFERSA)
Membro Examinador


Prof. Drª Thatyara Freire de Souza (UFERSA)
Membro Examinador

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus.

Agradeço à minha mãe, Sonia Maria, ao meu pai, Paulino, e minha irmã, Camila, pelo amor e apoio.

Agradeço ao meu orientador, prof. Dr. Lino Martins, pela dedicação e paciência demonstrada ao orientar.

Agradeço aos meus Amigos Dhiogo, Joyce Teodoro, Leonésio e Viviane Mirela pelo prazer da convivência.

RESUMO

Neste trabalho desenvolvemos estudos sobre as propriedades magnéticas dos compostos do tipo $RE_2(MoO_4)_3$, onde $RE = Tb, Nd, Eu$ e Sm . Para tal fim, utilizamos os dados obtidos por meio de magnetômetro com detector SQUID, para temperaturas variando no intervalo de $300K$ à $2K$, mantidas a campo magnético de $0.2T$, como também, para campos magnéticos variando no intervalo de $-7T$ à $7T$, mantidas a temperatura de $10K$. O estudo das propriedades magnéticas dos materiais é essencial para o desenvolvimento científico e tecnológico, sendo inúmeras as aplicações que utilizam das propriedades magnéticas inerentes dos materiais. Em especial os compostos do tipo $RE_2(MoO_4)_3$, onde $RE = Tb, Nd, Eu$ e Sm , apresentam propriedades peculiares de interesse, além de serem materiais de desenvolvimento recente, tornando seu estudo particularmente interessante. Observamos neste trabalho que o $Tb_2(MoO_4)_3$ e o $Nd_2(MoO_4)_3$ apresentam comportamento Antiferromagnético. Enquanto o $Eu_2(MoO_4)_3$ e o $Sm_2(MoO_4)_3$ apresentaram comportamento incompatível com a Lei de Curie-Weiss.

Palavras-chave: Molibdatos de Terras Raras. Propriedades magnéticas. Magnetização.

ABSTRACT

In this work we have developed studies on the magnetic properties of the compounds $RE_2(MoO_4)_3$, where $RE = Tb, Nd, Eu$ and Sm . For this purpose, we use the data obtained from magnetometer with SQUID detector, for temperatures ranging from 300K to 2K, maintained into magnetic field of 0.2T, as well as for magnetic fields ranging from -7T to 7T, maintained at a temperature of 10K. The study of the magnetic properties of the materials is essential for the scientific and technological development, being numerous the applications that use of magnetic properties inherent of the materials. In particular, the compounds of the type $RE_2(MoO_4)_3$, where $RE = Tb, Nd, Eu$ and Sm , presents peculiar properties of interest, besides being recently developed materials, tornig their study particularly interesting. We observe in this work that the $Tb_2(MoO_4)_3$ and the $Nd_2(MoO_4)_3$ presents Antiferromagnetic behavior. While $Eu_2(MoO_4)_3$ and $Sm_2(MoO_4)_3$ presented behavior incompatible with the Curie-Weiss Law.

Keywords: Rare Earth Molybdates. Magnetic properties. Magnetization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: <i>Spin</i> do elétron.....	14
Figura 2: Momento orbital do elétron.....	15
Figura 3: Comportamento dos momentos em materiais diamagnéticos.....	17
Figura 4: Comportamento dos momentos em materiais paramagnéticos.....	19
Figura 5: O comportamento da susceptibilidade magnética, com relação a temperatura, no caso do paramagnetismo.....	22
Figura 6: Comportamento dos momentos em materiais ferromagnéticos, na ausência de campo externo aplicado.....	23
Figura 7: Comportamento da susceptibilidade, com relação à temperatura, no caso ferromagnético.....	24
Figura 8: Regiões de domínio.....	25
Figura 9: Curva de histerese.....	25
Figura 10: Distribuição dos momentos em materiais antiferromagnéticos.....	26
Figura 11: Comportamento da susceptibilidade, com relação a temperatura, no caso antiferromagnetismos.....	28
Figura 12: Células Unitárias das Redes de Bravais.....	30
Figura 13: diagrama de estado para supercondutores.....	32
Figura 14: Magnetômetro com detector SQUID.....	36
Figura 15: Susceptibilidade em função da temperatura para os compostos em estudo.....	37
Figura 16: Susceptibilidade em função da temperatura para $Tb_2(MoO_4)_3$	38
Figura 17: Magnetização em função do campo magnético aplicado para $Tb_2(MoO_4)_3$	39
Figura 18: Susceptibilidade em função da temperatura para $Nd_2(MoO_4)_3$	40
Figura 19: Magnetização em função do campo magnético aplicado para $Nd_2(MoO_4)_3$	41
Figura 20: Susceptibilidade em função da temperatura para $Eu_2(MoO_4)_3$	42

Figura 21: Magnetização em função do campo magnético aplicado para $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$43

Figura 22: Magnetização em função do campo magnético aplicado para $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$44

Figura 23: Susceptibilidade em função da temperatura para $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$44

SUMÁRIO

1. Introdução.....	8
2. Problematização.....	10
3. Justificativa.....	11
4. Objetivos.....	12
4.1. Objetivo geral.....	12
4.2. Objetivos específicos.....	12
5. Revisão teórica.....	13
5.1. Momentos atômicos.....	13
5.2. Propriedades magnéticas dos materiais.....	16
5.2.1. Diamagnetismo.....	16
5.2.2. Paramagnetismo.....	18
5.2.3. Ferromagnetismo.....	23
5.2.4. Antiferromagnetismo (ATM)	26
5.3. Íons de Terras Raras.....	28
5.4. Redes cristalinas.....	29
5.5. Os supercondutores.....	31
5.6. Compostos REMO.....	33
6. Metodologia.....	35
6.1. Magnetômetro com detector SQUID.....	35
7. Resultados e discussões.....	37
7.1. Composto $Tb_2(MoO_4)_3$	37
7.2. Composto $Nd_2(MoO_4)_3$	39
7.3. Composto $Eu_2(MoO_4)_3$	41
7.4. Composto $Sm_2(MoO_4)_3$	43
8. Conclusão.....	45
Referências.....	46

1. Introdução

As propriedades da magnetita (Fe_3O_4), um minério de ferro extraído da Magnésia região da Turquia, de atrair pequenos fragmentos de Ferro era de conhecimento dos gregos na antiguidade, sendo os mecanismos responsáveis por tais propriedades ainda desconhecidos, mas especulados pelas diversas correntes de pensamento filosófico [14].

A primeira aplicação do magnetismo e das propriedades magnéticas foi a bússola, utilizada para orientação principalmente em alto mar, e cuja os dados sobre a descoberta não é consensual, mas parte considerável admite ter sido inventada pelos chineses em 1100 a.c.[14]. A bússola consiste em uma agulha imantada (pequeno ímã) que está livre no plano horizontal para mover-se. Desta forma a agulha fica orientada de acordo com a direção do campo magnético terrestre, de tal forma que o polo sul da agulha aponta para polo norte da Terra e polo norte da agulha para polo sul da Terra. William Gilbert foi o primeiro, em 1600, a propor que a Terra funcionaria como um imenso ímã [10].

Após intensos esforços para obter monopolos magnéticos (partículas de polo norte ou sul isoladas), sem resultado favoráveis, foi assumido como verdade experimental que tais partículas não existem. Portanto nas escalas dimensionais estudadas pelos homens somente existem dipolos magnético [10].

Atualmente as aplicações do magnetismo (e das propriedades magnéticas dos materiais) podem ser encontradas em todos os ambientes de atividades humanas, trazendo benefícios reais. E vão desde instrumentos de armazenamento de dados e informações como fitas magnéticas, discos rígidos, entre outros. Até aparelhos de entretenimento como DVD player, CD player, computadores e celulares, dentre outros.

São muitos os materiais utilizados na fabricação de aparelhos eletrônicos os quais exploram diretamente as propriedades magnéticas desses materiais. Dentre eles, os compostos de Terras Raras (série dos Lantanídeos) se destacam pelo seu magnetismo intrínseco, presente em quase todos os elementos e pelo forte campo magnético apresentado como, por exemplo, no caso do Neodímio. Os elementos de Terras Raras compõem um grupo de quinze elementos que possuem a camada $4f^n$

incompleta, que inicia com o Lantânio (número atômico 57) e termina com o Lutécio (número atômico 71). Tais elementos apresentam tendência a perder os três elétrons externos, formando íons que os caracterizam, quando dispostos em materiais, pelo intenso acoplamento Spin-Órbita e baixa interação com o campo cristalino do material hospedeiro [7].

2. Problemática

As descrições e explicações racionais aos fenômenos naturais dadas pela ciência têm evoluído tanto em termos de complexidade quanto em alcance (aplicabilidade), graças a métodos e equipamentos apropriados e confiáveis sua veracidade. Buscamos esclarecimentos para o seguinte questionamento: Como os materiais Molibidatos de Terras Raras ($RE_2(MoO_4)_3$ com $RE = Eu, Tb, Nd$ e Sm), que apresentam características peculiares, comportam-se na presença de campos magnéticos sob algumas condições de temperatura?

3. Justificativa

O tema em estudo surgiu devido o interesse do autor na descrição matemática dos fenômenos naturais, em especial ao estudo do eletromagnetismo, tendo sempre estado rodeado pelas maravilhas das aplicações, que ocultam belíssimas explicações fundamentadas em conceitos científicos. Em meio aos estudos surge um questionamento instigante: Como os materiais comportam-se na presença de campos magnéticos?

Sem dúvida alguma, essa questão tem influenciado o desenvolvimento da ciência e engenharia de Materiais, assim como a Física. Tais explicações e descrições apresentadas para o comportamento dos materiais em campos magnéticos têm contribuído com o desenvolvimento e aperfeiçoamento de aplicações diversas. Portanto, é de suma importância expor tais explicações.

Tendo em vista as propriedades peculiares dos elementos que compõem o grupo dos Lantanídeos, também conhecidos como Terras Raras, que tem grande potencial para aplicações, foi elaborado o projeto intitulado “Estudo das propriedades magnéticas dos materiais: Aplicação aos Molibdatos de Terras Raras $RE_2(MoO_4)_3$ com $RE = Eu, Tb, Nd$ e Sm .”. Desta forma, espera-se que o presente trabalho possa contribuir na elucidação do comportamento desses Molibdatos de Terras Raras quando expostos a campos magnéticos. Nossos esforços se concentrarão no entendimento do mecanismo microscópico que rege as interações entre íons isolados (ou interagentes) com campos magnéticos em diferentes temperaturas, desde a temperatura ambiente 300K até 4K.

4. Objetivos

4.1 Objetivo geral

- Investigar os fenômenos magnéticos nos materiais (propriedades magnéticas dos materiais), ou seja, o comportamento dos materiais na presença de campos magnéticos (fixos ou variáveis) para temperaturas definidas (fixas ou variáveis).

4.2 Objetivos específicos

- Estudar as propriedades magnéticas dos materiais.
- Estudar os elementos do grupo dos Lantanídeos, também conhecidos como Terras Raras.
- Determinar o comportamento magnético de amostras de Molibdatos de Terras Raras $RE_2(MoO_4)_3$ com $RE = Eu, Tb, Nd$ e Sm .
- Averiguar as possíveis causas de discordância entre o comportamento teórico esperado e o comportamento real da amostra.

5. Revisão teórica

5.1 Momentos atômicos

O estado do átomo é caracterizado por quatro números quânticos. Os quais descrevem os comportamentos dos elétrons:

1. Número quântico principal n que descreve o tamanho do orbital (e a energia no caso de átomos com único elétron). Assume valores inteiros $n = 1, 2, 3, \dots$.
2. Número quântico secundário (ou número quântico de momento angular orbital) l que descreve o momento angular do elétron tendo como referência o núcleo. Assume valores inteiros entre $l = 0, 1, \dots, n - 1$ referidos como s, p, d, f, ...
3. Número quântico magnético orbital m_l que descreve a componente do momento angular orbital (e momento magnético orbital) na orientação de referência. Assume valores inteiros entre $m_l = -n + 1, -n + 2, \dots, 0, \dots, n - 2, n - 1$.
4. Número quântico magnético de Spin m_s que descreve o componente do momento angular de Spin (e momento magnético de Spin) na orientação de referência. Assume valores entre $m_s = \pm \frac{1}{2}$.

Pelo princípio da exclusão de Pauli, dois ou mais elétrons não podem possuir o mesmo conjunto de números quânticos, ou seja, cada elétron possui um estado próprio (distinto dos demais elétrons) [4].

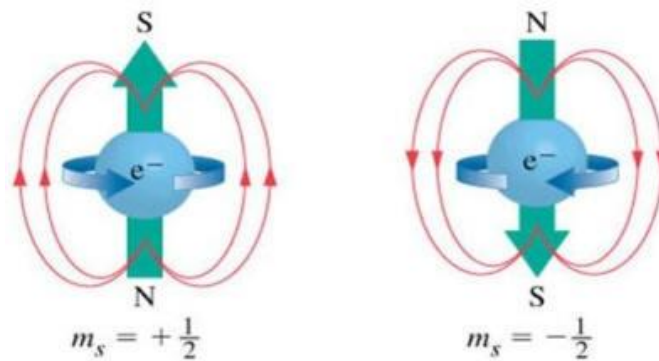
Os elétrons são responsáveis pelas principais propriedades magnéticas dos materiais, devido às duas formas de momento dipolar magnético que possuem quando encontrados dentro dos átomos, são elas:

- 1 - O momento dipolar magnético de Spin $\vec{\mu}_S$ que surge devido ao momento angular de Spin $\vec{S}$, cuja relação é dada pela equação 1

$$\vec{\mu}_S = -\frac{e}{m} \vec{S} \quad (1)$$

onde e é a carga elementar (carga do elétron) e m é a massa do elétron.

Figura 1: *Spin* do elétron.



Fonte: Disponível em: <<http://www.profpc.com.br/n%C3%BAmer19.jpg>>. Acesso em out. 2017.

O momento angular de *Spin* $\vec{s}$, assim como o momento dipolar magnético de *Spin* $\vec{\mu}_s$, não podem ser medidos. É possível determinar apenas a componente em uma direção de referência (componente z), que é uma grandeza quantizada [6]. Tais componentes são dadas pelas equações

$$S_z = m_s \frac{h}{2\pi} \quad (2)$$

e

$$\mu_{sz} = -\frac{e}{m} \frac{h}{2\pi} m_s \quad (3)$$

onde m_s é o número quântico magnético de Spin (pode assumir os valores $m_s = \pm \frac{1}{2}$) e h é a constante de Planck ($= 6,626 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ Kg /s}$).

2 - O momento dipolar magnético orbital $\vec{\mu}_L$ que surge devido ao momento angular orbital $\vec{l}$, cuja relação é dada pela equação

$$\vec{\mu}_L = -\frac{e}{2m} \vec{l} \quad (4)$$

O momento angular orbital $\vec{l}$, assim como o momento dipolar magnético orbital $\vec{\mu}_L$, não podem ser medidos. Apenas é possível determinar a componente em uma direção de referência (componente z), que é uma grandeza quantizada [6]. Tais componentes são dadas pelas equações

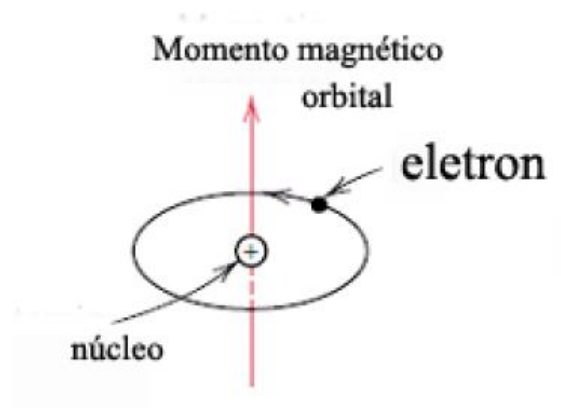
$$L_z = m_L \frac{h}{2\pi} \quad (5)$$

e

$$\mu_{Lz} = -\frac{e}{4m} \frac{h}{\pi} m_L \quad (6)$$

onde m_L é o número quântico magnético orbital.

Figura 2: Momento orbital do elétron.



Fonte: Disponível em: <<http://s3.amazonaws.com/magoo/ABAAAhEMcAC-3.jpg>>. Acesso em out. 2017.

Os momentos (orbital e de *Spin*) dos elétrons individuais combinam-se para gerar os momentos totais do átomo. O momento total orbital e momento total de Spin são dados, respectivamente, pelas equações

$$\vec{L} = \sum \vec{l} \quad (7)$$

e

$$\vec{S} = \sum \vec{s} \quad (8)$$

onde a soma estende-se por todos os elétrons do átomo. Portanto ambos os momentos são nulos para as camadas fechadas, dado que existem contribuições contrárias que se cancelam [4].

O momento total orbital e o momento total de Spin acoplam-se dando origem ao momento total do átomo $\vec{J}$. Os valores de $\vec{L}$, $\vec{S}$ e $\vec{J}$ podem ser determinados utilizando as regras de Hund, como seguem:

1. O valor de $\vec{S}$ é levado ao máximo permitido pelo princípio da exclusão de Pauli.
2. O valor de $\vec{L}$ é levado ao máximo permitido pela regra 1.
3. Se a camada é menos da metade preenchida, então $J = |\vec{L} - \vec{S}|$. Se a camada é mais da metade preenchida, então $J = \vec{L} + \vec{S}$.

O conjunto dos valores possíveis para o momento total $\vec{J}$ é denominado multiplete [4].

5.2 Propriedades magnéticas dos materiais

Os momentos dipolares magnéticos totais dos átomos que compõem determinada amostra de material somam-se, dando origem ao momento magnético da amostra. Sendo dessa forma evidente que o momento magnético da amostra sofre influência devido aos elementos que a formam, como também da orientação desses elementos. Uma grandeza útil na análise magnética dos materiais é a magnetização (M) definida como a soma dos momentos magnéticos por unidade de volume, ou seja,

$$M = \frac{\sum \mu_i}{V} \quad (9)$$

onde μ_i é o momento magnético total do i -ésimo átomo e V é o volume da amostra.

Como a magnetização muda com o campo magnético externo aplicado, define-se precisamente a susceptibilidade magnética (χ) como a taxa de variação instantânea da magnetização com campo magnético aplicado H , dada pela equação

$$\chi = \frac{dM}{dH} \quad (10)$$

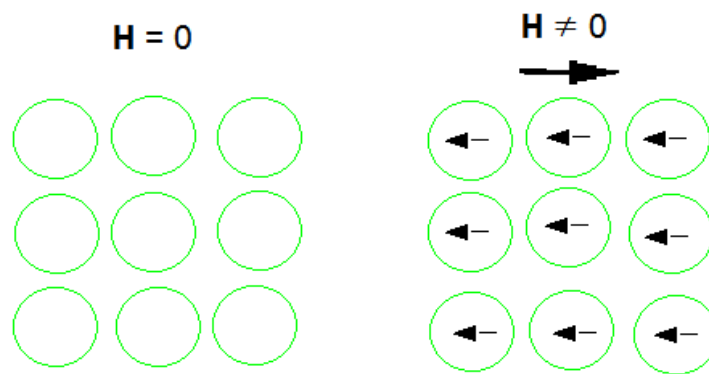
A partir do comportamento da susceptibilidade magnética classificam-se os materiais magnéticos em: diamagnético, paramagnético, ferromagnético (FM) e antiferromagnético (AFM) [2].

5.2.1 Diamagnetismo

Materiais diamagnéticos são caracterizados por possuírem susceptibilidade magnética negativa e pequena, devido à mudança no movimento das cargas que,

segundo a Lei de Lenz, induz um campo magnético atômico no sentido oposto à variação do campo magnético aplicado. Dessa forma, há uma blindagem parcial do campo externo. Tal efeito existe em todos os materiais, no entanto, sua intensidade é extremamente pequena (desprezível) quando comparada com as contribuições das demais propriedades, devido ao alinhamento dos momentos. Portanto, os materiais classificados como diamagnéticos possuem momento atômicos iguais a zero [6].

Figura 3: Comportamento dos momentos em materiais diamagnéticos.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para descrever o comportamento do material diamagnético, considera-se um elétron em movimento circular em torno do núcleo. Quando um campo magnético for aplicado, a frequência angular de rotação (ω) sofrerá alteração [8]. A variação da força centrífuga (de acordo com a equação 11)

$$\Delta F = 2m\omega r \Delta\omega \quad (11)$$

deverá ser igual à variação da força magnética (de acordo com a equação 12)

$$\Delta F = e r H \Delta\omega \quad (12)$$

para manter o equilíbrio.

Nas expressões acima m é massa do elétron, e é a carga do elementar e r é o raio da trajetória. Igualando as equações 11 e 12, obtemos

$$\omega = \frac{eH}{2m} \quad (13)$$

A partir do resultado anterior é possível obter a corrente induzida i devido à aplicação do campo magnético. Corrente é definida como a carga que atravessa uma seção por unidade de tempo, com isso, ficamos com

$$i = (-Ze) \left(\frac{1}{2\pi} \frac{eH}{2m} \right) \quad (14)$$

onde Z é o número atômico.

Com isso, o momento magnético do átomo, induzido pela corrente, é encontrado multiplicando a corrente pela área percorrida pelo elétron, resultando na expressão

$$\mu = - \frac{Ze^2 H}{4m} r^2 \quad (15)$$

Sendo n o número de átomos por unidade de volume da amostra e considerando a distribuição esférica, tem-se que $x^2 = y^2 = z^2$, como $r^2 = x^2 + y^2$ e $\rho^2 = x^2 + y^2 + z^2$, logo $r^2 = \frac{2}{3} \rho^2$. Com as considerações conclui-se que a susceptibilidade de um material diamagnético é descrita pela equação 16

$$\chi = - \frac{nZe^2}{6m} \rho^2 \quad (16)$$

este resultado é conhecido como equação de Langevin tendo como principal característica a não dependência com a temperatura [8].

5.2.2 Paramagnetismo

Paramagnetismo é uma característica magnética apresentada por alguns materiais, no qual o momento magnético dos átomos que o compõe é diferente de zero. Na ausência de campo externo aplicado, os momentos estão arbitrariamente distribuídos e dessa forma, o momento total da amostra é zero. Os materiais paramagnéticos também são caracterizados pela ausência de interação magnética entre os momentos dos átomos e o campo interno gerado pelos demais átomos [2].

No paramagnetismo, os momentos atômicos orientam-se na direção do campo externo aplicado (ver figura 4), devido ao princípio de minimização da energia $-\vec{\mu} \cdot \vec{H}$, acarretando numa susceptibilidade positiva. Em contrapartida, a temperatura T tende a desordenar esses momentos. Portanto, no cálculo da magnetização devem-

se levar em conta ambas as contribuições e, para tanto, utilizaremos métodos de Mecânica Estatística, como a função de partição canônica

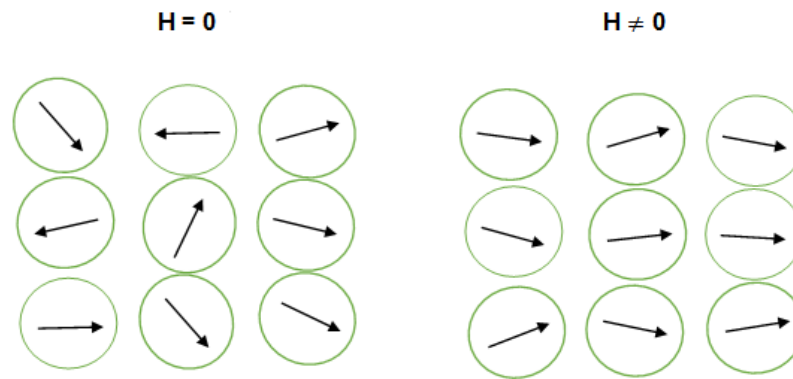
$$Z = \sum_{m=-J}^J e^{\frac{E}{k_B T}} \quad (17)$$

para descrever esse fenômeno levamos em consideração a energia

$$E = g \mu_B H m \quad (18)$$

nessas expressões m é a componente de $\vec{\mu}_J$ na direção do campo H , μ_B é o Magneton de Bohr, g é o fator de Landé e k_B é a constante de Boltzmann.

Figura 4: Comportamento dos momentos em materiais paramagnéticos.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir da função de partição canônica é possível calcular o momento magnético médio ($\bar{\mu}$) pela equação

$$\bar{\mu} = g \mu_B \frac{\sum_{m=-J}^J m e^{\frac{g \mu_B H m}{k_B T}}}{\sum_{m=-J}^J e^{\frac{g \mu_B H m}{k_B T}}} \quad (19)$$

Podemos calcular a magnetização (M) a partir da contribuição média dos momentos magnéticos dos N átomos (considerados idênticos) pela equação

$$M = N g \mu_B \frac{\sum_{m=-J}^J m e^{\frac{g \mu_B H m}{k_B T}}}{\sum_{m=-J}^J e^{\frac{g \mu_B H m}{k_B T}}} \quad (20)$$

Reescrevendo o numerador dessa expressão em termos de derivadas,

$$\sum_{m=-J}^J (g\mu_B m) e^{\frac{g\mu_B H m}{k_B T}} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial Z}{\partial H}, \quad (21)$$

de tal forma que, pela regra da cadeia, podemos reescrever a magnetização M como

$$M = \frac{N}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial H}. \quad (22)$$

Fazendo $n = \beta g\mu_B H$ e reescrevemos a função partição Z em sua forma explícita

$$Z = e^{-nJ} + e^{-n(J-1)} + \dots + e^{nJ}, \quad (23)$$

vemos que Z é a soma dos $(2J + 1)$ primeiros termos de uma progressão geométrica (PG), cujo primeiro termo é $a_1 = e^{-nJ}$ e a razão é e^n . Logo, a função de partição é dada pela equação

$$Z = \frac{e^{-nJ} - e^{n(J+1)}}{1 - e^n}. \quad (24)$$

Multiplicando e dividindo por $e^{\frac{n}{2}}$ (para simplificar a equação 24) obtemos equação

$$Z = \frac{\text{sen}[(J + \frac{1}{2})n]}{\text{sen}(\frac{n}{2})}. \quad (25)$$

Aplicando a regra da cadeia para mudar a variável da operação de diferenciação, obtemos

$$M = N g \mu_B \frac{\partial \ln Z}{\partial n} \quad (26)$$

a qual efetuamos a diferenciação e chegamos na função

$$M = N \mu_B g \left[\left(J + \frac{1}{2} \right) \cotgh \left(J + \frac{1}{2} \right) n - \frac{1}{2} \cotgh \frac{n}{2} \right]. \quad (27)$$

A equação 27 é mais comumente escrita na forma

$$M = N \mu_B g J B_J(n), \quad (28)$$

onde $B_J(n)$ é conhecida como função de Brillouin, ou seja:

$$B_J(n) = \frac{1}{J} \left[\left(J + \frac{1}{2} \right) \cotgh \left(J + \frac{1}{2} \right) n - \frac{1}{2} \cotgh \frac{n}{2} \right] \quad (29)$$

Temos interesse em verificar a magnetização para dois casos distintos. O primeiro ocorre quando $n \gg 1$, ou seja, a energia magnética devido ao campo aplicado é muito superior a energia térmica. Nesse caso, temos que os momentos estarão perfeitamente ordenados na direção do campo aplicado ocorrendo a magnetização máxima denominada magnetização de saturação.

Analisando o comportamento para valores $y \gg 1$, temos que $\cotgh y \cong 1$ e, com isso, a magnetização se reduz a

$$M = g\mu_B NJ. \quad (30)$$

O segundo caso ocorre quando $n \ll 1$, ou seja, a energia térmica é muito superior a energia magnética. Este é o caso mais comumente encontrado em altas temperaturas (próximo a temperatura ambiente). Nesse caso, temos que para $y \ll 1$ os primeiros termos da expansão em série de Taylor (equações 31 e 32) levados em consideração são

$$e^y \cong 1 + y + \frac{1}{2}y^2 + \frac{1}{6}y^3 \quad (31)$$

e

$$e^{-y} \cong 1 - y + \frac{1}{2}y^2 - \frac{1}{6}y^3, \quad (32)$$

e portanto, podemos reescrever $\cotgh y$ como

$$\cotgh y \cong \frac{1}{y} \left(1 + \frac{1}{2}y^2\right) \left(1 + \frac{1}{6}y^2\right)^{-1}. \quad (33)$$

Também por aproximação pelos primeiros termos da série de Taylor, temos

$$\left(1 + \frac{1}{6}y^2\right)^{-1} \cong 1 - \frac{1}{6}y^2, \quad (34)$$

que substituindo na equação 33, nos fornece

$$\cotgh y \cong \frac{1}{y} + \frac{y}{3}. \quad (35)$$

Usando essas aproximações na expressão dada pela equação 27, obtemos a magnetização para um material paramagnético dada por

$$M = \frac{CH}{T}, \quad (36)$$

onde vemos que a magnetização é proporcional ao campo magnético aplicado e inversamente proporcional a temperatura. A constante de Curie (C), é definida como

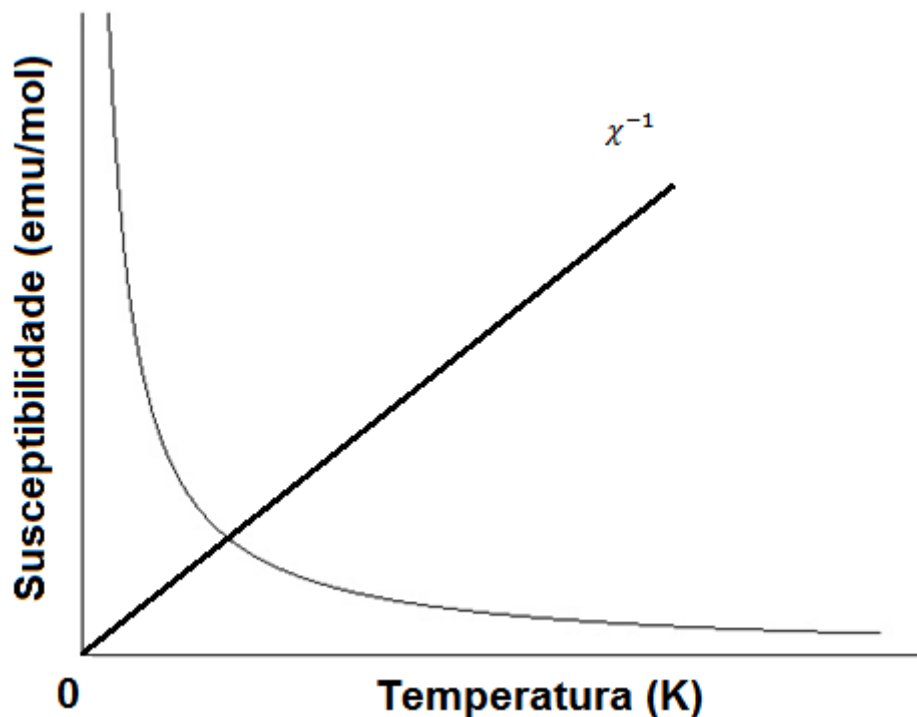
$$C = \frac{Ng^2\mu_B^2J(J+1)}{K_B}. \quad (37)$$

De acordo com a equação 10, a susceptibilidade é dada por

$$\chi = \frac{C}{T}. \quad (38)$$

A equação 38 é o resultado conhecido como Lei de Curie, a qual prevê a susceptibilidade magnética positiva e inversamente proporcional à temperatura e sofre descontinuidade em $T = 0 \text{ K}$ (ver figura 5). A inversa da susceptibilidade magnética χ^{-1} cresce, portanto, linearmente com a temperatura e tende à zero no limite $T = 0 \text{ K}$ [7].

Figura 5: O comportamento da susceptibilidade magnética, com relação a temperatura, no caso do paramagnetismo.



Fonte: Elaborado pelo autor.

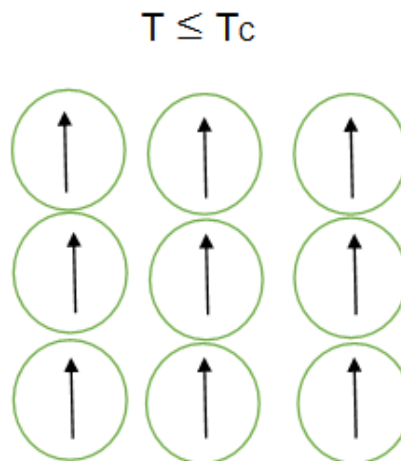
5.2.3 Ferromagnetismo

Nos materiais Ferromagnéticos existem interações entre os momentos magnéticos dos átomos provocando um ordenamento magnético paralelo entre os *Spins*, mesmo na ausência de campo aplicado (ver a figura 6). O campo médio gerado por essas interações é denominado Campo de Troca (B_E), o qual é proporcional à magnetização (equação 39), motivo pelo qual tais materiais possuem momento magnético intrínseco. Em contrapartida, a agitação térmica tende a desorganizar os momentos [8].

$$B_E = \lambda M \quad (39)$$

onde λ é uma constante.

Figura 6: Comportamento dos momentos em materiais ferromagnéticos, na ausência de campo externo aplicado.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Reescrevemos a magnetização levando em consideração as contribuições do campo de troca para o caso em que $n \ll 1$ e obtemos a equação

$$M = \chi_P (H + B_E), \quad (40)$$

onde χ_P é o equivalente paramagnético da susceptibilidade da amostra (c/T).

Isolando M na equação 40, obtemos

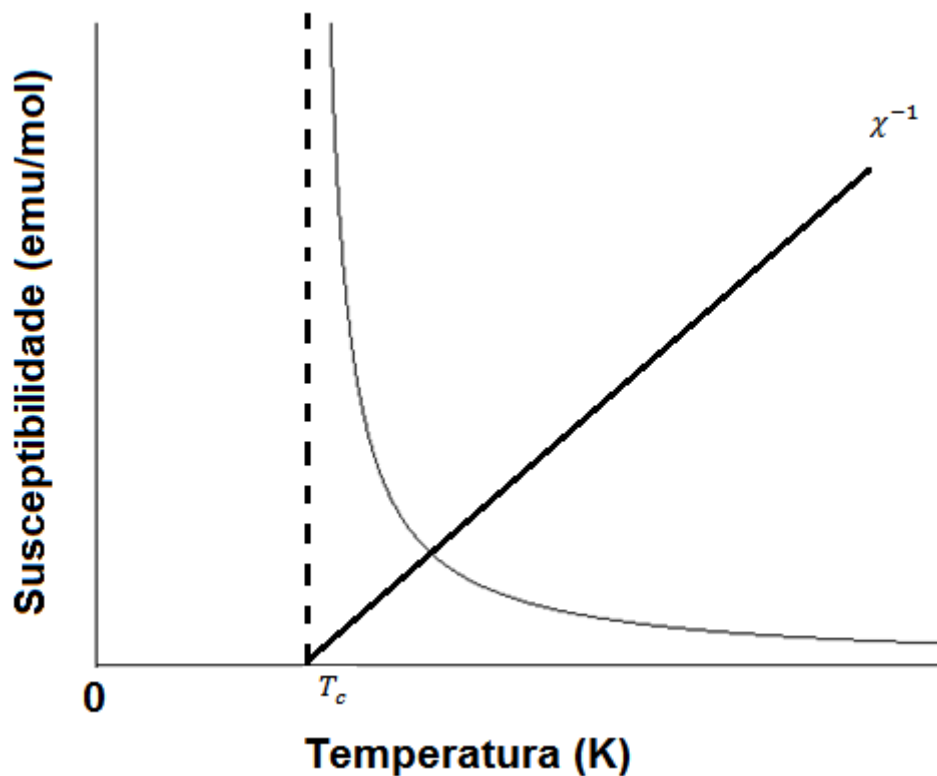
$$M = \frac{cH}{T - c\lambda}, \quad (41)$$

o que, de acordo com a equação 10, resulta na susceptibilidade ferromagnética

$$\chi = \frac{c}{T - T_c}, \quad (42)$$

onde T_c é a temperatura de Curie ($= c\lambda$).

Figura 7: Comportamento da susceptibilidade, com relação à temperatura, no caso ferromagnético.



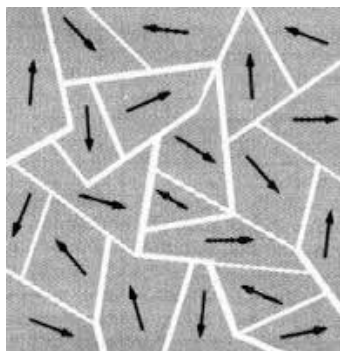
Fonte: Elaborado pelo autor.

A susceptibilidade sofre descontinuidade no limite $T = T_c$. Para temperaturas mais elevadas, a curva apresenta o mesmo comportamento do paramagnetismo (ver figura 7) para temperaturas inferiores, o material apresenta momento magnético mesmo na ausência de campo externo aplicado [8]. A inversa da susceptibilidade χ^{-1} cresce linearmente com a temperatura e intercepta o eixo da temperatura em $T = T_c$.

Na realidade, os materiais ferromagnéticos podem não apresentar momento magnético intrínseco, mesmo para temperaturas $T < T_c$, devido à divisão interna do material em regiões de domínios arbitrariamente distribuídos. Regiões de domínio

são porções do material onde os momentos atômicos tendem a se alinhar na mesma direção (ver figura 8). Dentro do material existem diversos domínios separados por regiões conhecidas como parede de domínio [2].

Figura 8: Regiões de domínio.

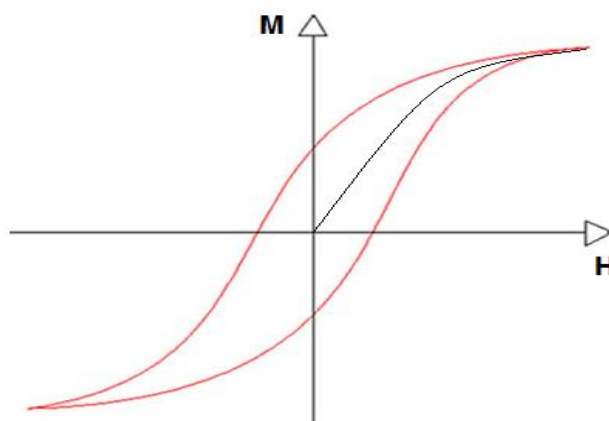


Fonte: Disponível em:

<<http://slideplayer.com.br/3628010/11/images/16/Materiais+ferromagn%C3%A9ticos.jpg>>. Acesso em out. 2017.

Ao aplicarmos um campo magnético externo, os domínios tendem a orientar-se na direção desse campo, movimentando as paredes de domínio e ocasionando crescimento dos domínios nesta direção e, mesmo após a diminuição do campo, o material permanecerá magnetizado. Isso dá origem ao comportamento descrito pela curva de histerese mostrada na figura 9. Como pode ser observado, após a aplicação do campo magnético, o material adquire magnetização espontânea, sendo necessário aplicar outro campo no sentido oposto para desmagnetizar o material [2].

Figura 9: Curva de histerese.



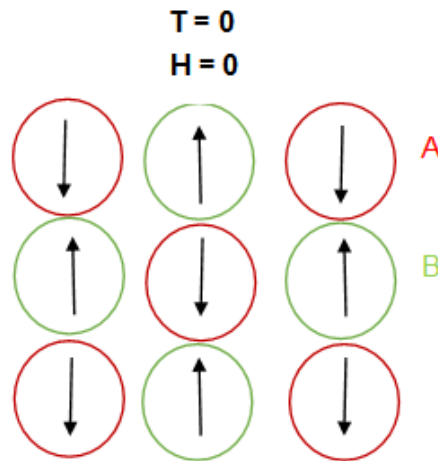
Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2.4 Antiferromagnetismo (AFM)

Existem certos materiais que apresentam susceptibilidade crescente à medida que sua temperatura diminui até certo valor T_N (denominada temperatura de Néel), apresentando valor máximo nesse ponto e, com a diminuição de T além de T_N , há uma queda brusca em $\chi(T)$, indo a zero quando $T \rightarrow 0$. Esse comportamento é devido ao alinhamento antiparalelo dos momentos magnéticos dos átomos. A competição entre ordenamento magnético e agitação térmica conduz o material a uma transição de fase magnética em T_N , portanto, em temperaturas maiores que esse valor, a susceptibilidade decresce devido ao fato de a agitação térmica distribuir aleatoriamente os momentos atômicos (comportamento paramagnético) [2].

A explicação para tal comportamento vem do fato de que os spins, em um material AFM, podem ser vistos como localizados em duas sub-redes A e B, tal que os átomos duma sub-rede têm como vizinhos mais próximos os átomos da outra sub-rede que se encontram dispostos antiparalelamente a ele, como mostrado na figura abaixo.

Figura 10: Distribuição dos momentos em materiais antiferromagnéticos.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Desta forma é possível descrever os campos internos devido à interação dos momentos atômicos (H_A e H_B) como

$$H_A = -RM_B - \Gamma M_A \quad (43)$$

e

$$H_B = -RM_A - \Gamma M_B, \quad (44)$$

onde M_A e M_B são as magnetizações das sub redes A e B, R e Γ são os parâmetros de troca com os primeiros e segundos vizinhos, respectivamente.

Reescrevendo as magnetizações das sub-redes levando em consideração os campos de trocas das sub-redes A e B, para o caso $n \ll 1$, equações

$$M_A = \chi_P(-RM_B - \Gamma M_A + H) \quad (45)$$

e

$$M_B = \chi_P(-RM_A - \Gamma M_B + H), \quad (46)$$

onde χ_P é a susceptibilidade paramagnética equivalente ($= c/T$), levando em consideração apenas o conjunto de átomos de uma sub-rede.

Isolando a magnetização total ($M_T = M_A + M_B$), obtemos

$$M_T = \frac{2cH}{T + [(R + \Gamma)c]} \quad (47)$$

a constante c para uma sub-rede é metade do valor da constante para a amostra como um todo. Assim, podemos reescrever a equação 47 como

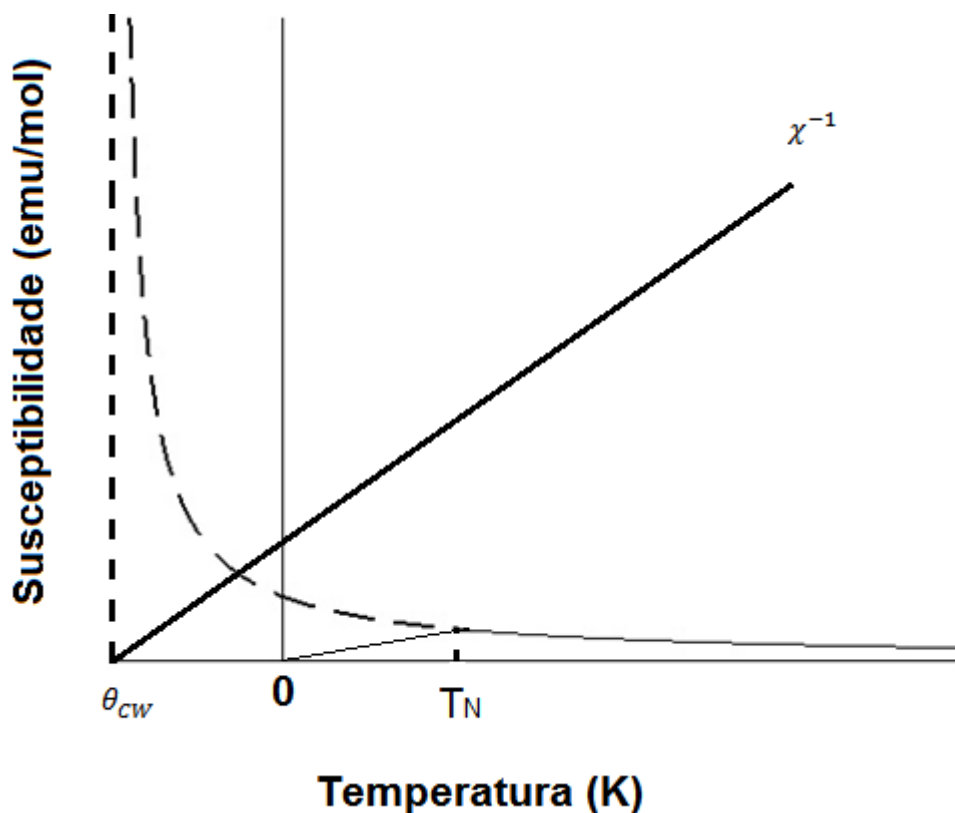
$$M_T = \frac{cH}{T + \theta_{CW}}, \quad (48)$$

onde θ_{CW} é uma constante Curie-Weiss ($= [(R + \Gamma)(c/2)]$).

Aplicando definição de susceptibilidade (equação 10) em 48, obtemos

$$\chi = \frac{2c}{T + \theta_{CW}} \quad (49)$$

Figura 11: Comportamento da susceptibilidade, com relação a temperatura, no caso antiferromagnetismos.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O inverso da susceptibilidade χ^{-1} cresce linearmente com a temperatura e intercepta o eixo das temperaturas em $T = -\theta_{CW}$. Também é de suma importância observar que o comportamento previsto pela equação 48 ocorre para $T > T_N$.

5.3 Íons de Terras Raras

Os elementos do grupo dos Lantanídeos, também conhecidos como Terras Raras, tem a camada eletrônica $4f^n$ incompleta. Fazem parte deste grupo os quinze elementos começando pelo Lantânio (número atômico $Z = 57$) até Lutécio (número atômico $Z = 71$). A energia dos elétrons $4f^n$ diminui ao longo da série dos Lantanídeos, caindo abaixo da energia de ionização no início da série, o que explica a estabilidade eletrônica da camada $4f^n$ para estes elementos [17].

Os íons de Terras Raras quando dispostos em materiais têm preferência a tornar-se triplamente ionizados, apresentando somente a camada fechada do Xenônio e os

elétrons da camada $4f^n$. Deve-se ressaltar que os elétrons da camada $4f^n$ encontram-se internos as camadas $5s^2 5p^6$ do Xenônio que oferecem blindagem as interações externas [17].

Os íons de Terras Raras, também têm como característica marcante o forte acoplamento Spin-Órbita que relaciona o momento orbital L e o momento de Spin S resultando no momento total J . Portanto, J é um excelente número quântico para descrever as propriedades dos íons de Terras Raras [7].

Os elétrons $4f^n$ sofrem profunda diminuição do raio médio ao longo da série dos Lantanídeos, conhecida como contração dos Lantanídeos, devido a blindagem imperfeita de um elétron $4f^n$ por outro elétron $4f^n$, tais elétrons encontram-se próximos ao núcleo que, ao adquirir prótons ao longo da série, resulta em uma forte atração coulombiana [7].

5.4 Redes cristalinas

Redes cristalinas são distribuições periódicas de pontos no espaço. Sendo os pontos distribuído de tal forma que para qualquer ponto da rede o arranjo é exatamente o mesmo [1].

De forma precisa devem existir três vetores fundamentais não-coplanares $\vec{a}$, $\vec{b}$ e $\vec{c}$, tal que cada ponto da rede está localizado em $\vec{R}$:

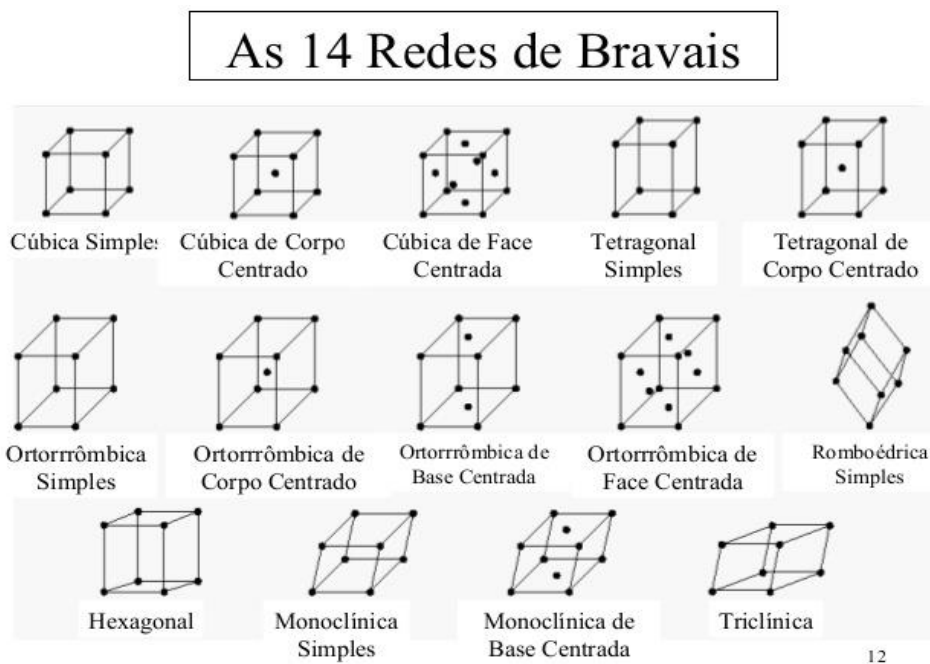
$$\vec{R} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}, \quad (50)$$

onde u , v e w são números inteiros [1]. Onde $\vec{R}$ define a operação de translação para rede.

Também é possível descrever uma rede por meio de células unitárias, que consistem em um conjunto de pontos mínimo que por translações preenche o espaço por completo sem sobrepor-se, gerando a mesma distribuição de pontos da rede. As células unitárias são descritas por seis parâmetros, a saber o comprimento dos eixos a , b e c , e pelos ângulos entre os eixos α (entre b e c), β (entre a e c) e γ (entre a e b) [8].

Existem quatorze tipos de redes fundamentais (ver a figura 12) divididos em sete sistemas cristalinos agrupados de acordo com a célula unitária (ver tabela 1), a saber: triclínico, monoclinico, ortorrômbico, tetragonal, cúbico, trigonal e hexagonal.

Figura 12: Células Unitárias das Redes de Bravais.



Fonte: Disponível em: <<https://image.slidesharecdn.com/estruturacristalina-140730104555-phpapp01/95/estrutura-cristalina-12-638.jpg?cb=1406717235>>. Acessado em out. 2017.

Tabela 1: A relação dos parâmetros de Redes.

Sistema	Parâmetros de Rede
Cúbico	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ortorrômbico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Romboédrico	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$
Monoclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Triclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

Na prática a especificação dos planos cristalinos é de suma importância, os materiais podem apresentar variações em suas propriedades dependendo do plano cristalográfico observado. Existe uma convenção que consiste em encontrar o ponto onde o plano intersecta cada eixo $\vec{a}$, $\vec{b}$ e $\vec{c}$ (pontos x , y e z), pegar o inverso desses valores (inverso $1/x$, $1/y$ e $1/z$) e reduza-os a três valores de mesmo fator (após este passo teremos h , l e k), por último escrevemos entre parênteses (hkl) [8].

Os cristais ideais são formados por conjuntos de átomos (denominado Base) distribuídos periodicamente no espaço. Logo, uma base e uma rede descrevem um cristal ideal. Ressaltamos que os materiais reais apresentam imperfeições na rede cristalina, e na maioria a estrutura cristalina existe em porções diminuta do material (em dimensões atômicas) [8].

5.5 Os supercondutores

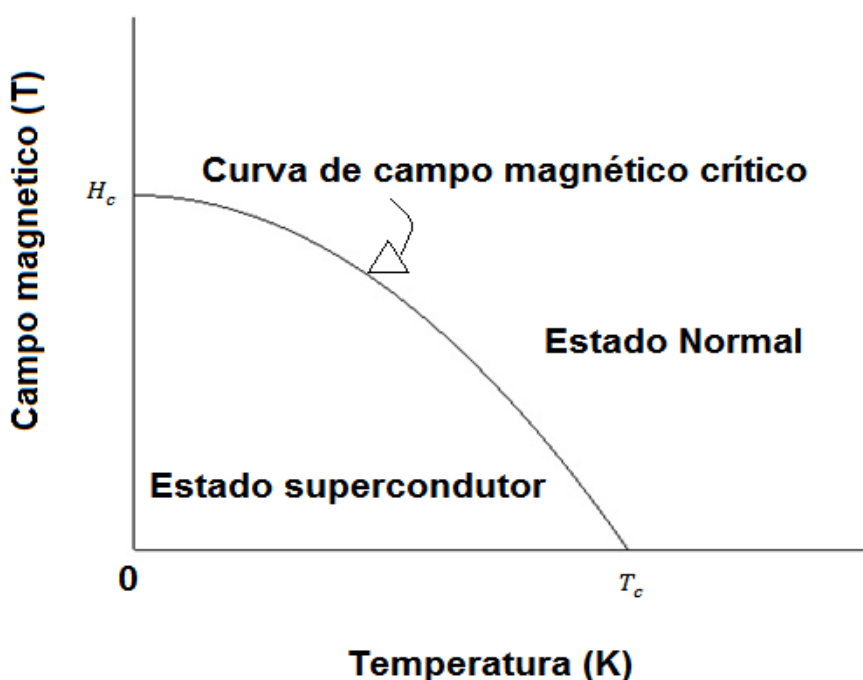
Nesta subseção faremos uma breve discussão sobre os materiais supercondutores. Tal discussão é necessária porque prove os conceitos mínimos e indispensáveis para a compreensão do instrumento utilizado para obtenção dos dados amostrais, o magnetômetro com detector SQUID que analisaremos superficialmente na seção seguinte.

Os materiais apresentam resistência elétrica, devido a existência de imperfeições na rede cristalina e agitação térmica dos íons, que a compõem. Existem, porém, materiais supercondutores que apresentam resistência nula, assim como, também o efeito Meissner, quando submetidos a temperaturas e campos magnéticos suficientemente baixos. O efeito Meissner é característica fundamental do estado supercondutor, o material tornasse um diamagnético perfeito, não permitindo a existência de valores campo magnético total diferente de zero no interior do material [11].

Como ocorrem mudanças abruptas nas propriedades do material, que decorrem da singularidade da função de energia interna do material, temos que a supercondutividade é um estado da matéria. A transição para o estado supercondutor, é termodinamicamente reversível e depende da temperatura e do campo magnético (ver figura 13) [11].

Segundo a Teoria BCS, as propriedades no estado supercondutor são possíveis devido existência de um conjunto de elétrons, que apresentam a capacidade de mover-se livremente no material. Esses elétrons movem-se em duplas e são denominados de pares de Cooper [11].

Figura 13: diagrama de estado para supercondutores.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A interação atrativa entre os elétrons que constituem os pares de Cooper, é possível devido a interação, que ocorre via fônons, dos elétrons com os íons da rede. Fônons são ondas sonoras quantizadas, causadas pela oscilação dos íons da rede cristalina. Nos materiais supercondutores existe uma faixa de frequência de oscilação da rede, que ocasiona a ligação entre elétrons e o consequente surgimento dos pares de Cooper [11].

Os pares de Cooper não sofrem restrições ao movimento, como descrito pelo princípio de exclusão de Pauli. Portanto, os pares de Cooper podem (e apresentam) movimentos ordenados, quando submetidos a forças externas, devido aos campos elétricos e magnéticos. Para deter o movimento ordenado desses elétrons, não é suficiente, a existência de imperfeições na rede cristalina ou possíveis colisões provocadas pela agitação térmica. Motivo pelo qual, o efeito Meissner e a resistividade nula ocorrem [11].

Até o momento discutimos apenas os supercondutores do tipo 1, existe outra classe de supercondutores (os supercondutores do tipo 2). Nos supercondutores do tipo 2, existe uma faixa de valores de campo magnético, para o qual, coexistem porções do material atravessada pelo campo magnético (conhecidos vórtices) e porções ausentes de campos. Os vórtices mantêm-se fixos em locais fixos devido a pinning, que consistem em imperfeições no material. Desta forma, a transição para de estado ocorre gradualmente em relação ao campo magnético aplicado [16].

5.6 Compostos REMO

Os Molibdatos de Terras Raras, compostos do tipo $RE_2(MoO_4)_3$, onde $RE = Pr, Nd, Sm, Eu, Tb$ e Dy , vêm sendo amplamente estudados devido suas propriedades Ferroelétricas e Ferroelásticas, como também por seu desenvolvimento recente (apenas nos últimos anos foi possível o desenvolvimento de amostras com alto grau de pureza). Portanto, as propriedades dos compostos REMO ainda não foram completamente esclarecidas [5].

Os compostos REMO apresentam estrutura do tipo tetragonal em temperatura elevadas (acima de 1000°C), mas sofrem transição para a estrutura ortorrômbica (menos simétrica) em temperaturas inferiores [3].

Em [13], foram estudados monocristais de $Gd_2(MoO_4)_3$ e $Tb_2(MoO_4)_3$, ambos apresentaram comportamento antiferromagnético. Também, foi observado que os valores da magnetização para as amostras divergiram, para diferentes direções do plano cristalino, indicando que os materiais estudados apresentam anisotropia magnética.

Em [9], também foi constatado para uma amostra de $Gd_2(MoO_4)_3$, que inversa da susceptibilidade (χ^{-1}) tem comportamento linear para temperaturas superiores a 100K, mas flexiona em direção ao eixo em temperaturas inferiores a 100 K, concordando com o comportamento antiferromagnético. Também, foi observado que os valores da susceptibilidade foram inferiores ao esperado, que foi explicado pela interação com o campo de troca.

Em [12], verificou-se que a polarização elétrica sofre influência do campo magnético aplicado, para uma amostra de $Sm_2(MoO_4)_3$. Efeito explicado pela existência do forte acoplamento spin-orbita, apresentado pelos íons de Terras Raras.

Em [3], foram estudadas amostras de $Gd_2(Mo_{0,9}W_{0,1}O_4)_3$ e $Gd_{1,8}Er_{0,2}(MoO_4)_3$, ambas apresentaram o comportamento previsto pela Lei de Curie.

Portanto, os compostos apresentam comportamento em boa concordância com a teoria das propriedades magnéticas descritas (existem exceções), predominando o comportamento antiferromagnético [5].

6. Metodologia

Com o intuito de desenvolver o entendimento sobre tema em questão, foi necessária uma pesquisa bibliográfica. Para tal fim, foram utilizados diversos livros, artigos científicos e teses que abrangem temas relacionados ao assunto em destaque.

Os dados amostrais foram coletados no instituto de Física Gleb Wataghin da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp), no Laboratório Grupo de Propriedades Óticas e Magnéticas dos Sólidos (GPOMS) e analisado por nós, na UFERSA Campus Pau dos Ferros. Em posse dos dados, foram realizados às análises indispensáveis para a conclusão do tema.

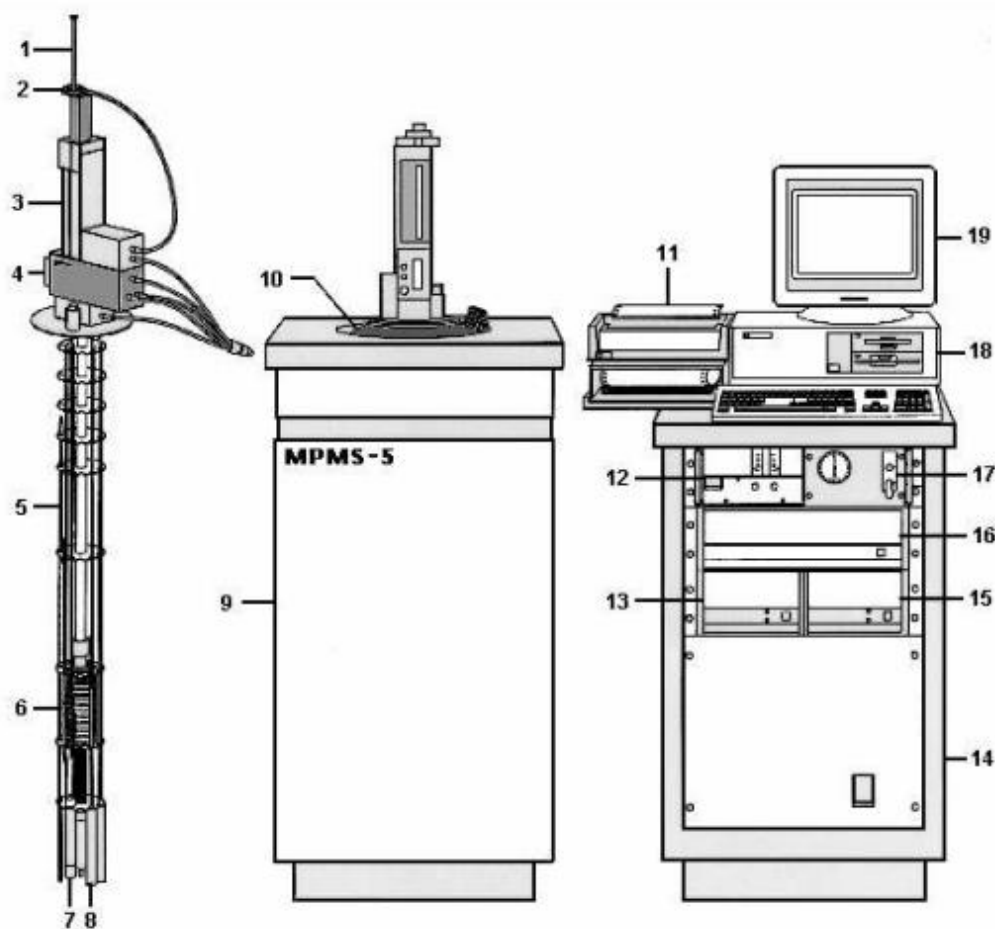
6.1. Magnetômetro com Detector SQUID

O Magnetômetro com detector SQUID é um instrumento de medição do fluxo de campo magnético que possui alta sensibilidade. O seu funcionamento é baseado no efeito Josephson e na quantização de fluxo magnético em supercondutores. No estado supercondutor a corrente atravessa o material sem sofrer resistência, sendo assim, a tensão é nula. Entretanto, existe um valor de corrente limite para o qual o material sai do estado supercondutor e, nesse caso a tensão medida é função do fluxo de campo magnético, resultado conhecido como Efeito Josephson [15].

O elemento detector SQUID é um anel supercondutor com uma ou duas junções Josephson, que consisti numa ligação extremamente fina. Pelo princípio da continuidade, a corrente que atravessa uma junção Josephson é maior do que a corrente que atravessa o restante do material, possibilitando altos valores de corrente para pequenos campos magnético.

Para realizar a medição, o magnetômetro move a amostra na presença de um campo magnético através do elemento detector SQUID, devido a corrente intensa que atravessa a junção Josephson, esse ponto deixa o estado supercondutor, sendo possível medir a tensão que está relacionada a variação de fluxo magnético que atravessa o anel (ver figura 14) [2].

Figura 14: Magnetômetro com detector SQUID.



Fonte: BUFAÍÇA, 2010, p. 60.

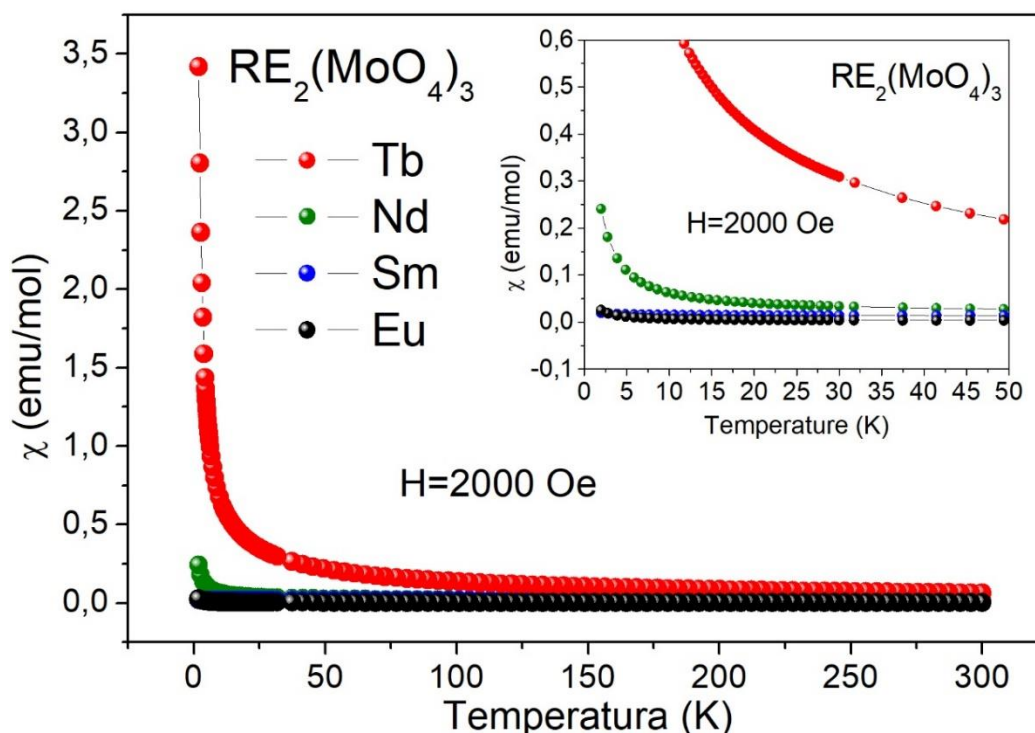
Componentes:

1 – Suporte da amostra; 2 – Mecanismo para girar a amostra; 3 – Mecanismo para transporte da amostra; 4 – Visor; 5 – Sensor de nível de hélio; 6 – Magneto supercondutor; 7 – Impedância de fluxo; 8 – Cápsula do sensor SQUID; 9 – Gabinete do Dewar; 10 – Dewar; 11 – Impressora; 12 – Fonte do magneto; 13 – Controlador de temperatura; 14 – Gabinete; 15 – Unidade de distribuição de potência; 16 – Controlador Geral; 17 – Unidade de controle de fluxo de gás; 18 – Computado; 19 – Monitor.

7. Resultados e discussões

Nesta seção serão apresentados, analisados e discutidos os dados experimentais obtidos para os compostos $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ e $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$. Ao compararmos o comportamento da susceptibilidade magnética em relação a temperatura, dos diferentes compostos em estudos (Ver a figura 15), notamos que o $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$ tende a magnetizar-se em temperaturas mais elevadas, indicando que esse composto sofre magnetização mais facilmente.

Figura 15: Susceptibilidade em função da temperatura para os compostos em estudo.

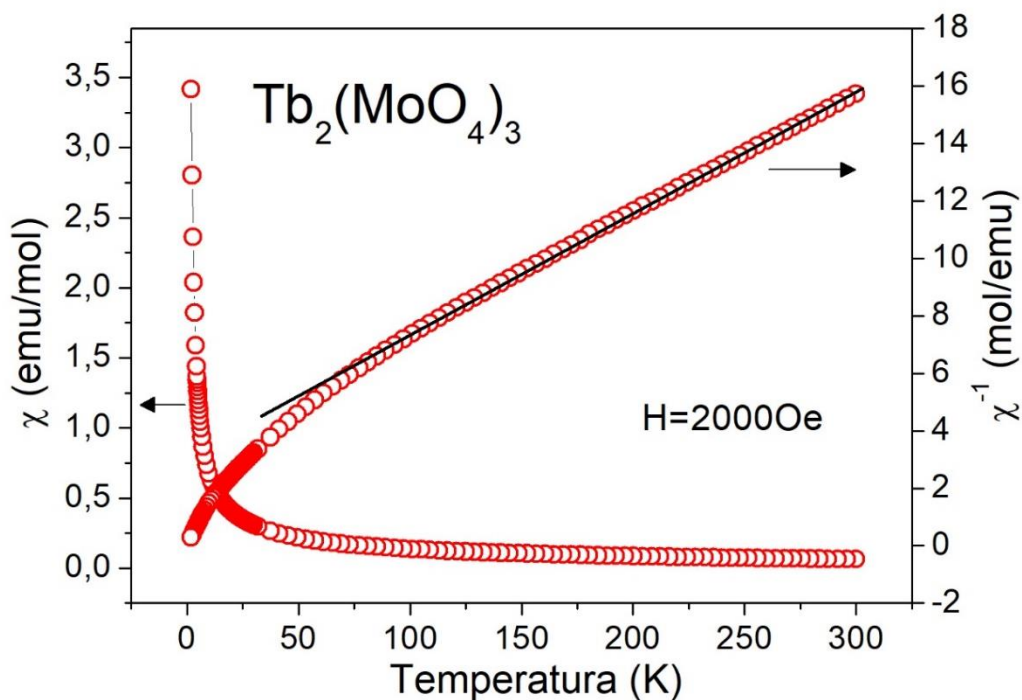


Fonte: Imagem cedida pelo orientador.

7.1 Composto $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$

Ao analisarmos o comportamento da χ^{-1} com relação de T , para o composto $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$ (ver figura 16), observemos que para valores pequenos de n , a χ^{-1} cresce linearmente com a T , concordando com a teoria de Curie-Weiss. Extrapolando essa reta, verificamos que essa intercepta o eixo das temperaturas em $T = -80\text{K}$ ($\theta_{CW} = 80\text{K}$), portanto manifesta comportamento antiferromagnético como esperado para íons de Terras Raras.

Figura 16: Susceptibilidade em função da temperatura para $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$.

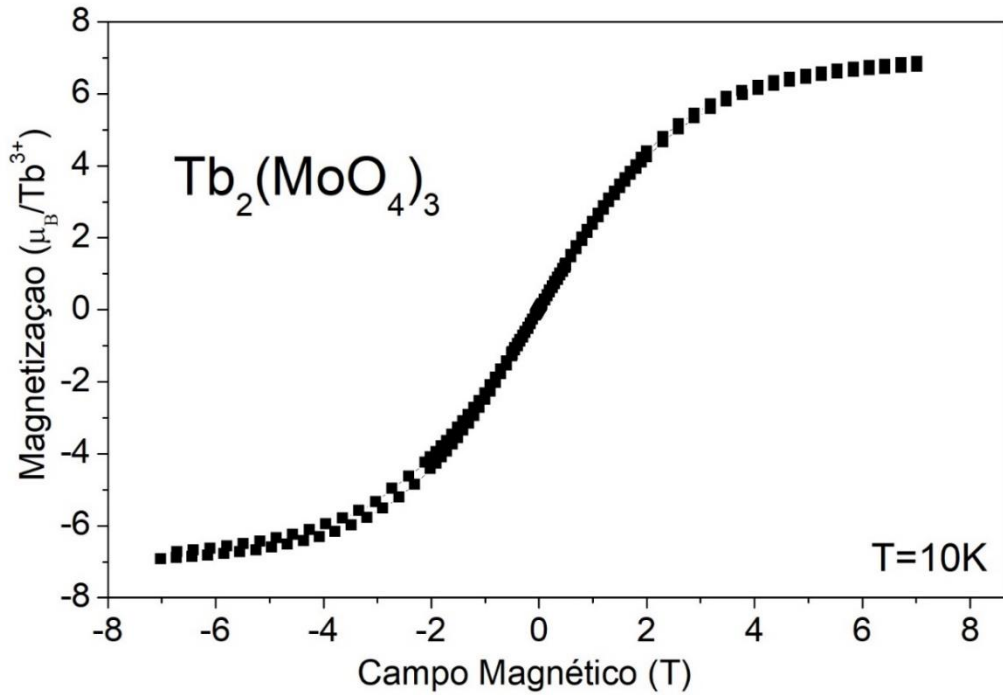


Fonte: Imagem cedida pelo orientador.

Também observamos a ausência de picos no gráfico de χ em relação a T , que é explicada pela baixa temperatura de ordenamento dos íons $T_N \approx (0,44 - 1,60) \text{ K}$, que não está na faixa de temperaturas estudadas.

Ao estudarmos comportamento de M em função de H , para esse composto (ver figura 17), verificamos que M cresce quase linearmente com H , até atingir o valor de saturação, que foi de $6,76 \mu_B/\text{Tb}^{3+}$ valor abaixo do esperado, que era de $9 \mu_B/\text{Tb}^{3+}$. Essa diferença de valores para M pode estar relacionada com a temperatura.

Figura 17: Magnetização em função do campo magnético aplicado para $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$.

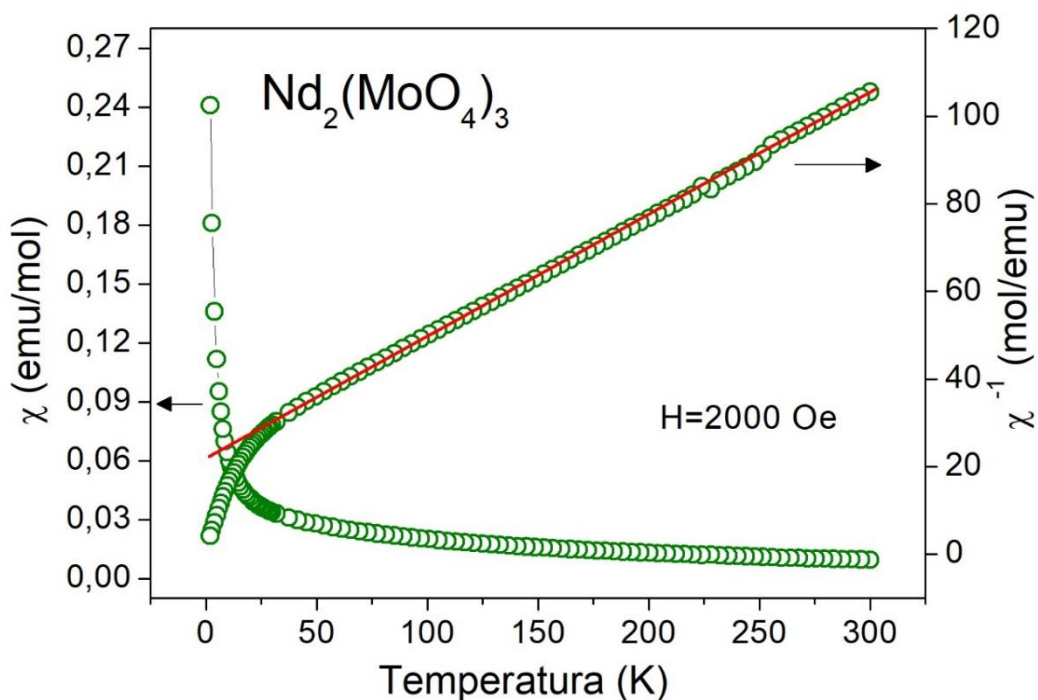


Fonte: Imagem cedida pelo orientador.

7.2 Composto $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$

Ao estudarmos o comportamento da χ^{-1} em função de T , para o composto $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ (ver a figura 18), também percebemos a existência da concordância entre os resultados amostrais e a teoria de Curie-Weiss. Nesse caso, a extrapolação da reta que modela o comportamento da χ^{-1} em relação a T para $n \ll 1$, intercepta o eixo da temperatura em $T = 81\text{K}$ ($\theta_{cw} = 81\text{K}$), portanto manifesta o comportamento antiferromagnético.

Figura 18: Susceptibilidade em função da temperatura para $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$.

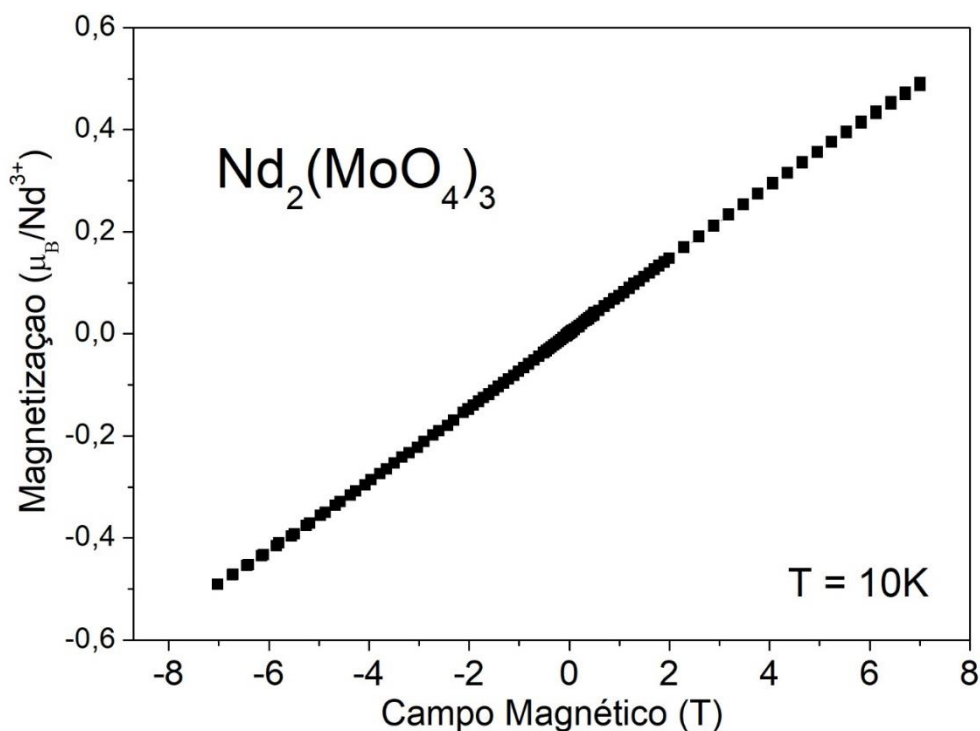


Fonte: Imagem cedida pelo orientador.

Pelo mesmo motivo do $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$, o gráfico de χ em relação a T do $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$, também não apresenta picos.

Ao analisarmos o comportamento de M em relação a H , para esse composto (ver a figura 19), verificamos que M cresce linearmente com H e os valores da magnetização são muito inferiores ao valor de saturação esperado. Esse comportamento parece estar relacionado com o campo aplicado insuficiente para provocar a saturação, assim como também deve influenciar o posicionamento aleatório da amostra.

Figura 19: Magnetização em função do campo magnético aplicado para $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$.

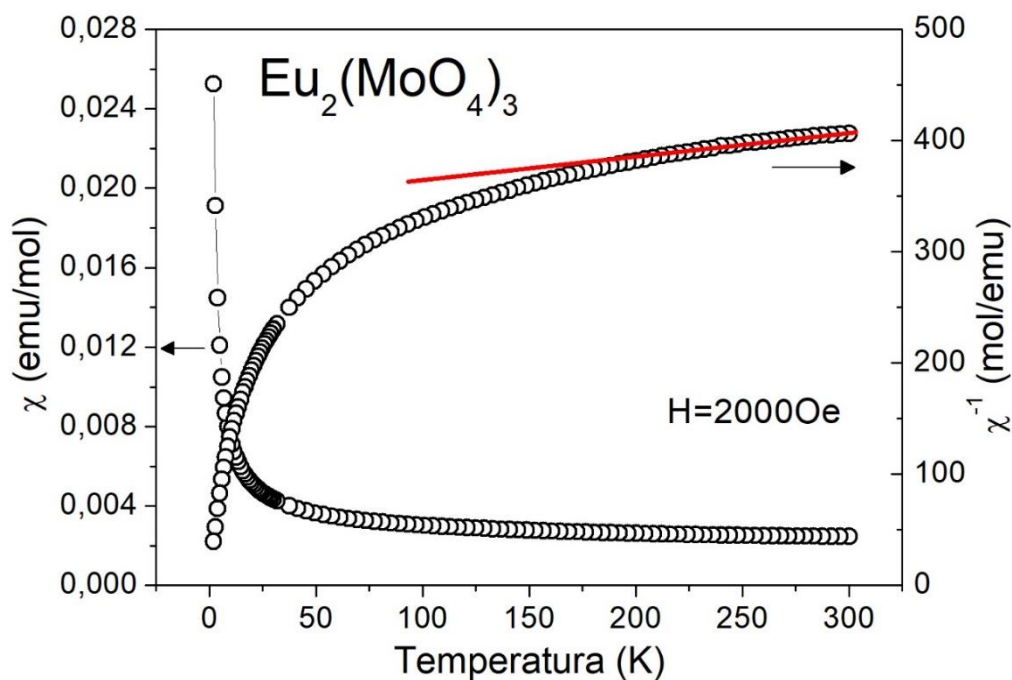


Fonte: Imagem cedida pelo orientador.

7.3 Composto $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$

Verificamos o comportamento anômalo, ao analisarmos o gráfico da χ^{-1} em função a T , para o composto $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ (ver figura 20). Nesse caso, parece existir correlação linear entre χ^{-1} e T para $n \ll 1$, o que poderia sugerir a concordância com a teoria Curie-Weiss. Mas ao extrapolar essa reta, verificamos que essa intercepta o eixo das temperaturas em $T = -1107\text{K}$, valor absurdamente alto. Logo, o $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, não segue a lei de Curie-Weiss.

Figura 20: Susceptibilidade em função da temperatura para $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$.

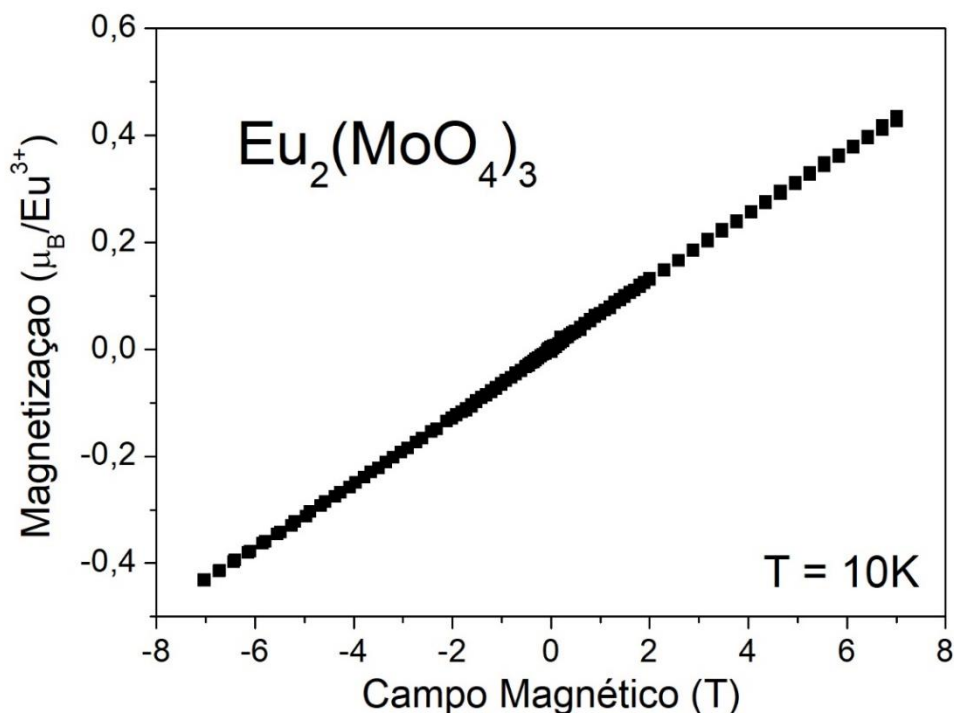


Fonte: Imagem cedida pelo orientador.

Explicamos esse resultado, pelo fato dos íons de Eu^{3+} apresentarem baixa energia de excitação, sendo assim, a energia térmica é suficiente para ocorrer a transição para o estado excitado. As contribuições de possíveis estados excitados não foram levados em consideração na dedução da lei de Curie-Weiss. Portanto, a lei de Curie-Weiss não pode descrever corretamente o comportamento dos íons de Eu^{3+} .

Já o gráfico de M em relação a H , para esse composto (ver figura 21), tem comportamento linear.

Figura 21: Magnetização em função do campo magnético aplicado para $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$.



Fonte: Imagem cedida pelo autor.

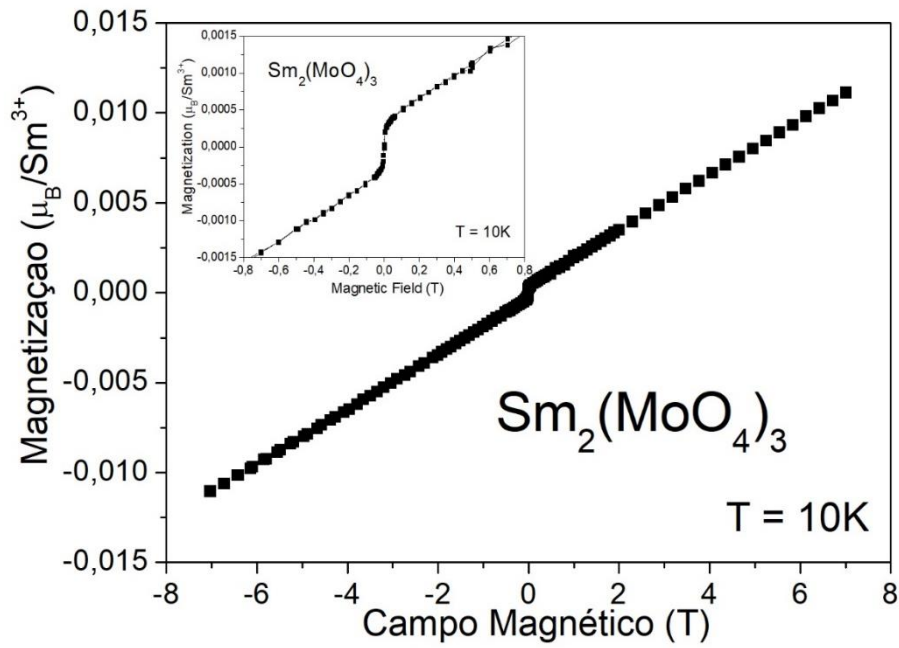
7.4 Composto $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$

O composto $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$, também apresentou comportamento singular. Ao analisarmos a relação entre M e H (ver figura 22), observamos a existência de um salto na magnetização, em desacordo com equação 28.

Ao estudarmos o comportamento χ^{-1} em relação a T , para $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$ (ver figura 23), percebemos que existe correlação linear para altas temperaturas, mas a curva de χ em relação a T apresenta um trecho onde a concavidade é negativa, contrariando a lei de Curie-Weiss.

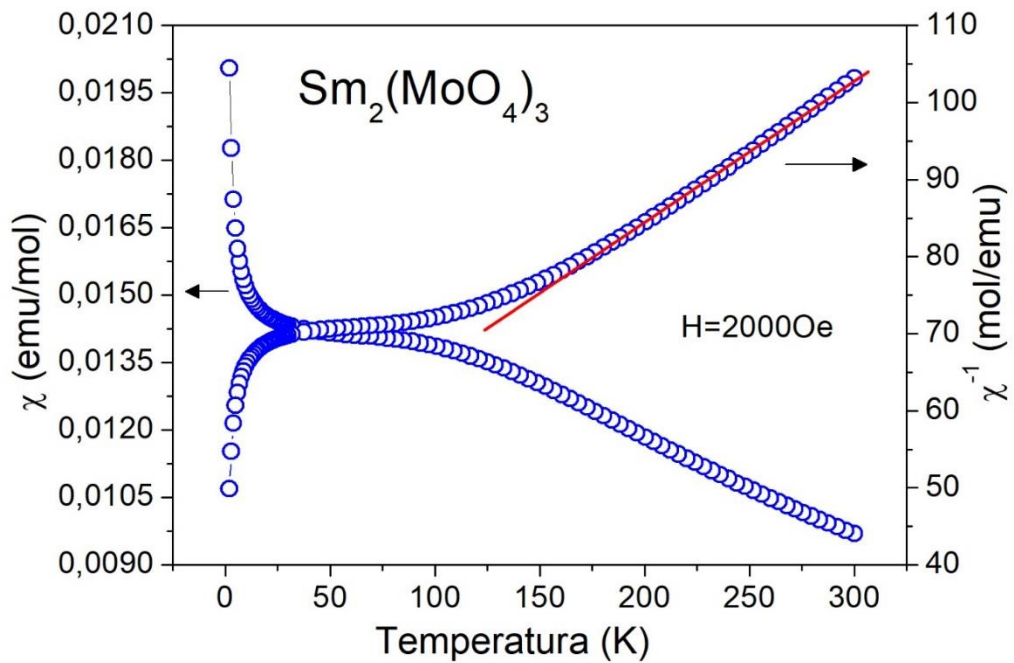
Nesse composto, também existe a possibilidade da contribuição de estados excitados, que não foram levados em consideração na obtenção da lei de Curie-Weiss.

Figura 22: Magnetização em função do campo magnético aplicado para $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$.



Fonte: Imagem cedida pelo orientador.

Figura 23: Susceptibilidade em função da temperatura para $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$.



Fonte: Imagem cedida pelo orientador.

8. Conclusão

Entre os compostos do tipo $RE_2(MoO_4)_3$, estudados no presente trabalho, o $Tb_2(MoO_4)_3$ e o $Nd_2(MoO_4)_3$ apresentaram comportamento compatível com o descrito pela Lei de Curie-Weiss, tendo a característica de material Antiferromagnético, com $\theta_{cw} = 80K$ e $T = 81K$, respectivamente. O $Tb_2(MoO_4)_3$ apresentou magnetização de saturação de $6,76\mu_B/Tb^{3+}$, valor abaixo do esperado. Para os campos aplicados $Nd_2(MoO_4)_3$ não chegou a saturação, provavelmente devido ao campo ser insuficiente ou/e a amostra estar aleatoriamente posicionada.

Enquanto o $Eu_2(MoO_4)_3$ e o $Sm_2(MoO_4)_3$ apresentaram comportamento não previsto pela Lei de Curie-Weiss, devido provavelmente à baixa energia de excitação, portanto dos possíveis estados excitados não considerados no desenvolvimento da Lei de Curie-Weiss. Sendo necessário outros estudos para a compreensão do comportamento apresentado, por esses compostos.

REFERÊNCIAS

- [1] ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Solid States Physics**. New York: Harcourt College Publishers. 1976.
- [2] BUFAIÇAL, L. F. S. **Propriedades Estruturais, Eletrônicas e Magnéticas dos Óxidos $Ca_{2-x}La_xFeIrO_6$, $Sr_{2-x}La_xFeIrO_6$ e $TbMnO_3$** . 2010. 139 f. Tese (Doutorado em física) – Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2010.
- [3] BUFAIÇAL, L. . **Magnetic and Vibrational Properties of $Gd_2(MoW_{0.1}O_4)_3$ and $Gd_{1.8}Er_{0.2}(MoO_4)_3$** . Journal of Magnetism and Magnetic Materials, p. 50-53, 2015.
- [4] BUSCHOW, K. H. J. AND DE BOER, F. R. **Physics of magnetism and magnetic materials**, New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow, Kluwer Academic Publishers. 2004.
- [5] DANTAS, F. K. D.; CARVALHO, C. P.; RAMOS, C. B.; OLIVEIRA, G. B. O.; HOLANDA, L. M. . **INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DOS MOLIBDATOS DE TERRAS RARAS $RE_2(MoO_4)_3$ COM $RE = Eu, Tb, Nd$ E Sm** . In: XXII Encontro de Iniciação à Pesquisa, 2016, Fortaleza. Encontros Científicos 2016. Fortaleza, 2016.
- [6] HALLIDAY, D.; RESNIACK, R. **Fundamentos de Física: Eletromagnetismo**. 8ª ed. Rio de Janeiro: LTC. 2009.
- [7] HOLANDA, L.M. **Ressonância de Spin Eletrônico (ESR) em compostos intermetálicos**. 2014. 139 f. Tese (Doutorado em física) – Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2014.
- [8] KITTEL, C. **Introdução a Física do Estado Sólido**. 5ª ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1978.
- [9] LAL, H. B.; PRATAP, V. . **Magnetic Susceptibility of Heavy Rare-earth Molybdate**. Journal of Materials Science, Vol. 17, p. 377-382, 1982.
- [10] NUSSENZVEIG, H.M. **Física Básica: Eletromagnetismo**. 2ª ed. São Paulo: Blucher, 2015.
- [11] OSTERMANN, F.; FERREIRA, L. M.; CAVALCANTI, C. J. H. **Tópicos de Física contemporânea no Ensino Médio: Um Texto para Professores sobre Supercondutividade**. Revista Brasileira de Ensino De Física, Vol. 20, no. 3, p. 270-288, Setembro 1998.
- [12] PONOMAREV, B. K.; et al. **Magnetoelectric Effect in Samarium Molybdate**. Physics of the Solid State, Vol. 44, no. 1, p. 140-143, 2002.
- [13] PONOMAREV, B. K.; ZHUKOV, A. . **Magnetic and Magnetoelectric Properties of Rare Earth Molybdate**. Physics Research Internacional, Vol. 2012, p. 22.

- [14] RIBEIRO, G.A.P. **As propriedades magnéticas da matéria:** um primeiro contato. Revista brasileira de ensino em física, vol. 22, no. 3, p. 299-305, setembro 2000.
- [15] SAMPAIO, L. C.; et al. **Técnicas de Magnetometria.** Revista Brasileira de Ensino de Física, Vol. 22, No. 3, p. 406-410, Setembro 2000.
- [16] URBANO, R. R. **Propriedades Magnéticas de Sistemas Com Elétrons Fortemente Correlacionados:** MgB_2 supercondutor, CaB_6 semicondutor e, EuB_6 semi-metálico ferromagnético. 2004. 129 f. (Doutorado em física) – Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2004.
- [17] WYBOURNE, B. G. **Spectroscopic Properties of Rare Earths.** New York, London. Sydney, Interscience publishers. 1965.