

Tese de Doutorado

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Instituto de Física “Gleb Wataghin”

Estudo experimental de três sistemas magnéticos de atual interesse

Por

Nelson Orlando Moreno Salazar

Orientador: Prof. Dr. Gaston Eduardo Barberis

Tese apresentada ao Instituto de Física “Gleb Wataghin”
da Universidade Estadual de Campinas -UNICAMP,
como parte dos requisitos para obtenção do
título de Doutor em Ciências.

Campinas, 20 de outubro do 2000

A meus pais Carlos Ivan e Maria Lirne,
e
a minha esposa Maria da Paz

Agradecimentos

Eu gostaria de agradecer àqueles que contribuíram de alguma forma para que eu tivesse êxito nesta jornada, agora concluída. São algumas destas pessoas:

O Professor Gaston Eduardo Barberis, meu orientador, a quem agradeço sua dedicação e incentivo constante, acompanhamento contínuo da pesquisa e sua abertura em me deixar trilhar outros caminhos.

O Professor Carlos Rettori, pela constante presença, contribuindo com discussões, crédito e confiança em meu trabalho, além de ser um amigo e conselheiro.

Os Professores: Rafael Calvo (da Universidad Nacional del Litoral, Santa Fe, Argentina) pelas discussões e amostras do Cap. 1; Saul B. Oseroff (Universidade Estadual de San Diego, EUA) pelas discussões; Teo Rojo, Maite Insausti e Aintzane Goñi (da Universidad del país Vasco, Espanha) por prover as amostras estudadas nos capítulos 2 e 3.

Os meus colegas e amigos de laboratório. Neles, encontrei apoio, amizade e discussões que sem dúvida contribuíram nesta tese. São eles: Prof. José A. Sanjurjo, Pascoal G. Pagliuso, Eduardo Granado, Mauricio S. Sercheli, Ricardo R. Urbano, Herculano da S. Martinho, Ana L. Brandl e José A. Valdivia. Também incluo aqueles que fazem parte do GPOMS, como Valéria Zandona, Celso Alves e Zairo Crispim pelo auxílio prestado durante o desenvolvimento da tese.

O amigo Juan Carlos Paredes Campoy, pelo auxílio nas medidas de resistividade. Agradeço também a todos os companheiros e colegas do grupo temático que conviveram comigo durante minha vida acadêmica.

Aos compatriotas Jereson, Marlio, Carmen, Luz Elena e Sérgio Tulio. Aos amigos Roberto, Dagoberto, Fábio César, Daniel, Marcos e Raquel. Há muitos outros que aqui não estão citados, mas certamente estão gravadas em minha memória e não faltaram oportunidades para agradecer-lhes pessoalmente.

Resumo

Nesta tese, tem-se estudado três diferentes sistemas magnéticos de atual interesse; (i) Os compostos de $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_{3-x}(\text{PO}_4)_x$ pertencem à família de eletrólitos sólidos que despertam grande interesse por seu grande número de aplicações em dispositivos eletroquímicos de estado sólido. As medidas de magnetização dc/ac , ressonância paramagnética eletrônica, EPR e Mössbauer mostram que esses compostos ordenam antiferromagneticamente a 35.5 K, 33 K, 32 K, 31 K e 29 K para $x = 0, 1, 1.5, 2$ e 3, respectivamente. Abaixo destas temperaturas uma componente ferromagnética fraca que diminui com a temperatura é observada. Esses resultados são explicados pela competição entre duas sub-redes diferentes correspondentes aos sítios Fe(1) e Fe(2). A componente ferromagnética fraca origina-se da compensação incompleta do arranjo colinear dos momentos (weak ferrimagnetism) para $x = 3$ e por um *canting* leve dos momentos magnéticos no estado ordenado (weak ferromagnetism) para os compostos de arsenato. (ii) O sistema biológico do complexo de cobre do aminoácido L-aspártico, Cu(L-asp) que apresenta um comportamento da baixa dimensionalidade como consequência do arranjo dos íons de Cu no aminoácido, é de importância na biofísica. Medidas de magnetização entre 1.8 K e 300 K e calor específico entre 1.5 K e 20 K foram realizadas na amostra policristalina Cu(L-asp). Os dados foram ajustados propondo um comportamento característico de uma cadeia linear alternada antiferromagnética com um acoplamento ferromagnético entre cadeias usando a aproximação de campo médio. Cada íon de Cu acopla-se dentro da cadeia ao Cu da direita com uma interação de troca isotrópica $J_o/k = -5.3$ K, e ao Cu da esquerda com $\alpha J_o/k = -1.5$ K ($\alpha = 0.29$). A interação entre cadeias foi $J'/k = 0.7$ K. (iii)

Foram estudadas as propriedades intrínsecas e extrínsecas da manganita de dupla camada $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ por medidas de EPR e de magnetização *dc*. Encontrou-se um aumento da magnetização, M perto de 300 K, a uma temperatura bem acima de $T_C \sim 125$ K. A altas temperaturas modos ferromagnéticos, FMR, aparecem. De nossa análise conclui-se que o aumento na M e a FMR se deve à presença de fases Ruddlesden-Popper e não a efeitos intrínsecos como foi reportado por outros autores. Além disso, o campo de ressonância da linha de EPR devido à fase $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ apresenta uma anisotropia que depende da temperatura até ~ 450 K. A anisotropia é proporcional a M , independente do conteúdo de fase extrínseca, sendo portanto intrínseca ao sistema.

Abstract

In this thesis, we have studied three different magnetic systems of current scientific interest (i) $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_{3-x}(\text{PO}_4)_x$ compounds belonging to family of the solid electrolytes have attracted a great interest due to its large number of applications in solid state electrochemical devices. The magnetization dc/ac , electron paramagnetic resonance, EPR, and Mössbauer measurements, show that all those compounds order antiferromagnetically at 35.5 K, 33 K, 32 K, 31 K and 29 K for $x = 0, 1, 1.5, 2$ and 3 , respectively. Below these temperatures a component weak ferromagnetic decreasing with the temperature, is observed. Those results are explained by the competition among two different sublattices corresponding to the sites Fe(1) and Fe(2). The weak ferromagnetic component originates from the an incomplete compensation of the arrangement collinear of the moments (weak ferrimagnetism) for $x = 3$ and for a *canting* light of the magnetic moments in the state orderly (weak ferromagnetism) for the compound of arsenate. (ii) The biological system of the compound of copper of the amino acid L-aspartic, Cu(L-asp) that presents a behavior of the low dimensionality as a consequence of the arrangement of the ions of Cu in the amino acid, is of importance in the biophysics. Specific heat, magnetic susceptibility and magnetization measurements were performed in polycrystalline samples of the Cu(L-asp)]. The data were well fitted proposing for Cu(L-asp) a behavior characteristic of an alternating linear chain antiferromagnet. Each $S=\frac{1}{2}$ copper ion is coupled with an isotropic exchange interaction $J_o/k=(-5.3\pm 0.1)$ K with one copper neighbor in the chain, and $\alpha J_o/k = -1.5$ K with the other $\alpha = 0.29$. The interchain ferromagnetic coupling is $J'/k= 0.7$ K. (iii) We have performed EPR and dc magnetization measurements on

bilayer $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ manganite. We found an increase in the magnetization, M , near to 300 K, a temperature well above $T_C \sim 125$ K. We have observed at these high temperatures the appearance of new ferromagnetic resonances, FMR. We conclude that the increase in M and the FMR are due to the presence of extrinsic Ruddlesden-Popper phases and not to intrinsic effects as has been claimed. Furthermore, the resonance field of the EPR line due to $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ phase presents a measurable temperature-dependent anisotropy up to ~ 450 K.

Conteúdo

Agradecimentos	v
Resumo	vi
Abstract	viii
Conteúdo	xii
Lista de Tabelas	xiii
Lista de Figuras	xiv
Apresentação	1
1 Propriedades magnéticas do $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_{3-x}(\text{PO}_4)_x$	
($x = 0, 1, 1.5, 2, 3$)	3
1.1 Introdução	3
1.2 Condutores Iônicos	7
1.3 Seção Experimental	9
1.3.1 Síntese	10
1.3.2 Estudo estrutural por difração de raios X	10
1.4 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$	14
1.4.1 Espectroscopia de EPR	15
1.4.2 Medidas Magnéticas	19
1.4.3 Espectroscopia Mössbauer	25
1.4.4 Discussão	30
1.5 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_{3-x}(\text{PO}_4)_x$ ($x = 0, 1, 1.5, 2$)	34
1.5.1 Medidas de EPR	38
1.5.2 Medidas de Magnetização dc/ac	39

1.5.3	Discussão	46
1.6	Conclusões	49
Bibliografia		51
2	Propriedades Magnéticas do Cu(L-asp)	55
2.1	Introdução	55
2.2	Histórico	56
2.3	Resultados Experimentais	59
2.3.1	Preparação da amostra	59
2.3.2	Dados de difração de raios X	60
2.3.3	Estrutura cristalina e possíveis caminhos de supertroca	60
2.4	Resultados experimentais e discussão qualitativa dos dados	67
2.5	Cadeia Linear Alternada	74
2.6	Modelo do cálculo e procedimentos de ajuste	76
2.7	Discussão	80
2.8	Conclusões	82
Bibliografia		84
3	Manganitas com magnetorresistência colossal	88
3.1	Introdução	88
3.2	Propriedades Gerais	91
3.2.1	Estrutura Tipo Perovskita	92
3.2.2	Compostos $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$	94
3.2.3	Condução por Polaron	96
3.2.4	Interação de Dupla Troca	98
3.2.5	O Efeito Jahn-Teller no Mn^{3+}	104
3.3	Manganita em bicamada $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Mn}_2\text{O}_7$	108
3.3.1	Histórico	108
3.3.2	Técnicas Experimentais	110
3.3.3	Resultados e Discussão	116
3.4	Conclusões	134
Bibliografia		136
A	Técnicas Experimentais	143
A.1	Magnetômetro SQUID	143
A.1.1	RSO (Reciprocating Sample Option)	147
A.2	Equipamento de Medidas PPMS	148

A.2.1	Magnetometria AC/DC:	149
A.2.2	Resistividade DC	152
A.3	Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)	153
A.3.1	Generalidades	154
A.3.2	O Espectrômetro de EPR	155
A.3.3	Princípio de funcionamento	157
	Bibliografia	160
	B Publicações	161

Lista de Tabelas

1.1	Valores típicos de condutividade elétrica.	8
1.2	Dados experimentais e os esperados do $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_{3-x}(\text{PO}_4)_x$	10
1.3	Parâmetros de rede para os compostos $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_{3-x}(\text{PO}_4)_x$ ($x = 0, 1, 1.5, 2, 3$). 12	
1.4	Parâmetros de Mössbauer para os espectros com um único sistema magnético.	27
1.5	Parâmetros de Mössbauer para os espectros com duas subredes magnéticas.	27
1.6	Distâncias de ligação (Å) e ângulos ($^\circ$) do $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_3$	37
2.1	Sumário dos dados cristalográficos para o $\text{Cu}(\text{L-asp})(\text{H}_2\text{O})_2$	61
2.2	Distâncias das ligações hidrogênio (Å) e ângulos (grados) para o $\text{Cu}(\text{L-asp})(\text{H}_2\text{O})_2$. ^{a,b} Dados tomados da ref. [24]	64
3.1	Temperatura de Curie T_C e raios iônicos médios r_m para diversos compostos. Dados obtidos por Jonker e van Santen [2].	95
3.2	Parâmetros sacados do ajuste da lei de Curie-Weiss do inverso da susceptibilidade acima de 450 K. As fórmulas usadas da aproximação de campo molecular são também colocadas.	118

Lista de Figuras

1.1	Espectro de difração de raios X em amostra policristalina da fase $\alpha\text{-Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, à temperatura ambiente.	11
1.2	Evolução dos parâmetros de rede com o conteúdo de fosfato, x , na solução sólida $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_{3-x}(\text{PO}_4)_x$	13
1.3	Estrutura do composto $\alpha\text{-Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, à temperatura ambiente.	15
1.4	Espectro de EPR para a fase $\alpha\text{-Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, em banda X a temperatura ambiente. O ajuste foi feito por meio de uma curva lorentziana.	16
1.5	Espectro de EPR em banda X, para a fase $\alpha\text{-Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, a diferentes temperaturas.	17
1.6	Largura de Linha, ΔH , e intensidade, I , em função da temperatura do sinal de EPR em banda X, para a fase $\alpha\text{-Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$	18
1.7	Susceptibilidade magnética molar em função da temperatura, em um campo magnético de 1 kOe. No destaque a derivada térmica do produto $\chi_m T$ vs. T	20
1.8	Inversa da susceptibilidade magnética molar em função da temperatura em um campo magnético de 1 kOe, para o composto $\alpha\text{-Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. A linha é o ajuste realizado com a lei de Curie-Weiss.	21
1.9	Medidas da susceptibilidade ac como função da temperatura para o composto $\alpha\text{-Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. Ver ref. [34]	22
1.10	Magnetização em função do campo magnético a 25 K.	23
1.11	Magnetização remanente em função da temperatura.	24
1.12	Espectro de Mössbauer da fase $\alpha\text{-Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, a diferentes temperaturas.	25
1.13	Espectro de Mössbauer da fase $\alpha\text{-Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, à temperatura ambiente.	26

1.14	Dependência com a temperatura dos campos hiperfinos para os dois sextetos Mössbauer observados na fase α - $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, magnéticamente ordenada.	29
1.15	Espectro de Mössbauer da fase α - $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, a 4.2 K.	30
1.16	Caminhos de troca magnéticos para as duas diferentes subredes de ferro, Fe(1) e Fe(2), na fase α - $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$	31
1.17	Estrutura do composto $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_3$. Tomada da ref [34]	35
1.18	Visão dos dois octaedros FeO_6 cristalograficamente diferentes na estrutura do a) $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_3$ e b) $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. Ver ref [34]	36
1.19	Espectro de EPR em banda X, para a fase α - $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_3$, a diferentes temperaturas.	39
1.20	Largura de linha ΔH em função da temperatura do composto $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_{3-x}(\text{PO}_4)_x$ ($x = 0, 1, 1.5, 2$).	40
1.21	Susceptibilidade magnética em função da temperatura dos compostos $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_{3-x}(\text{PO}_4)_x$ ($x = 0, 1, 1.5, 2$).	41
1.22	Inversa da Susceptibilidade molar em função da temperatura dos compostos $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_{3-x}(\text{PO}_4)_x$ ($x = 0, 1, 1.5, 2$).	42
1.23	Dependência da susceptibilidade ac com a temperatura para os compostos $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_{3-x}(\text{PO}_4)_x$ ($x = 0, 1, 1.5, 2$). As linhas cheias e tracejadas são guias para os olhos.	43
1.24	Magnetização como função do campo magnético a 25 K para os compostos $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_{3-x}(\text{PO}_4)_x$ ($x = 0, 1.5, 2$).	44
1.25	Magnetização espontânea em função da temperatura. As amostras $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_{3-x}(\text{PO}_4)_x$ ($x = 0, 1.5, 2$) foram previamente esfriadas com um campo de 1 kOe.	45
2.1	Esquema mostrando o ácido aspártico, asp.	62
2.2	Projeção ORTEP do $\text{Cu}(\text{L-asp})(\text{H}_2\text{O})_2$ mostrando o esquema de numeração dos átomos, o ambiente do átomo de cobre e a molécula de aspartato. O átomo de Cu obtido desde o começo por uma translação de c inclui-se para clarear o caminho da interação de troca entre os cobres. Ver ref [24]	63

2.3	Projeção das cadeias ao longo do eixo c mostrando as interações de uma cadeia com as quatro cadeias vizinhas. Ver ref [28]	65
2.4	Conexões entre as cadeias. (a) átomos de cobre a 4.999 Å; (b) átomos de Cobre a 5.23 Å; (c) átomos de Cobre a 5.36 Å.	66
2.5	Diagrama de troca entre os íons de cobre no Cu(L-asp). Os quatro tipos de caminhos de supertroca são mostrados. Como foi discutido no texto, as diferentes magnitudes relativas destes parâmetros produzem diferentes comportamentos magnéticos.	68
2.6	Contribuição magnética ao calor específico molar como uma função de T para o Cu(L-asp). Aqui $R = Nk = 8.3145$ J/mol K. As linhas sólidas são o melhor ajuste dos dados obtidos com o modelo da cadeia de spins de Heisenberg alternado, incluindo o acoplamento entre cadeias. A linha pontilhada corresponde à predição do modelo BH (ref. 10) para uma cadeia de spins uniforme, e foi incluída para comparação. Ver ref [28]	69
2.7	Dados da susceptibilidade molar dc magnéticos de Cu(L-asp), medido a 0.1 T no intervalo de temperatura entre 1.8 e 40 K. Os dados de pontos são corrigidos pela contribuição diamagnética. A linha sólida dá o melhor ajuste global aos dados obtidos com o modelo da cadeia de spins de Heisenberg alternada, incluindo o acoplamento entre as cadeias. A linha tracejada é obtida como explicado no texto, ignorando as interações entre as cadeias J' . A linha pontilhada corresponde à predição do modelo BF (ref. 10) para uma cadeia de spins uniforme, e ela foi incluída para comparação.	70
2.8	Curva dos dados do inverso da susceptibilidade dc . A linha sólida dá o melhor ajuste dos dados à lei de Curie-Weiss, com os valores de C e θ incluídos na figura.	72
2.9	Dados de magnetização molar para o Cu(L-asp) como uma função de campo magnético aplicado para temperaturas diferentes. A linha sólida dá o melhor ajuste global aos dados obtidos com o modelo de cadeias de spins de Heisenberg alternado, incluindo o acoplamento entre as cadeias.	73

2.10	Diagrama ilustrando as interações na cadeia de spins linear alternada segundo a Hamiltoniana da Eq. 2.2	75
2.11	Valores calculados como uma função de α usando as Eqs.2.3 e 2.4 e a Hamiltoniana da Eq. 2.2 para as cadeias de 14 spins. (a) Valor máximo para o calor específico (c_{max}/R); O valor experimental de c_{max}/R para o Cu(L-asp) é indicado pela área tracejada horizontal. Os dois possíveis valores de α que explicam o valor do pico observado de $c(T)$ na Fig. 2.7 são indicados como linhas tracejadas verticais; (b) Posição $x_{max} = kT_{max}/ J_o $ deste pico, como uma função do parâmetro de alternância α . (c) Posição $x_{max} = kT_{max}/ J_o $ onde o valor máximo de $x_{max}T$ acontece. (d) Valores de $\chi_{max}T_{max}k/Ng^2\mu_B^2$. Nos painéis b, c, e d, os possíveis valores de J_o e g obtidos dos dados experimentais usando as curvas calculadas, são $\alpha = 0.34$ e $\alpha = -0.46$	78
2.12	Diagrama ilustrando as interações na cadeia de escadas de spins	82
3.1	Estrutura perovskita ideal. O cátion A, de raio iônico maior, situa-se nos vértices do cubo enquanto que o cátion B, de raio iônico menor, localiza-se no centro do cubo.	93
3.2	Diagrama de separação de energias do orbital 3d quando submetido a um campo cristalino de simetrias esférica, octaédrica e ortorrômbica, respectivamente. Os níveis foram preenchidos com 4 elétrons de acordo com a regra de Hund, ilustrando o caso do íon de Mn^{3+} . Note que o estado menos simétrico é o de mais baixa energia.	104
3.3	Estruturas esquemáticas da seqüência dos compostos de camadas $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$. (a) compostos ABO_3 ($n = \infty$) (b) compostos $A_2B_2O_7$ ($n = 2$) com estrutura do tipo $Sr_3Ti_2O_7$, e (c) compostos A_2BO_4 ($n = 1$) com estrutura do tipo K_2NiF_4	112
3.4	Dependência da temperatura da resistividade (a) e a magnetização para membros da família de perovskitas de camadas $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ com $n = 1, 2$ e ∞	114

3.5	Estruturas esquemáticas da seqüência do compostos de camadas $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ com ($n = 2$).	115
3.6	A magnetização, M vs T medida a 3 Oe com $H // [a, b]$ para as amostras S_1, S_2 e S_3 . No destaque M vs T para a região de alta T . Note que o aumento súbito de M ocorre a diferentes T para S_1, S_2 e S_3 , $\sim 280, 330$ e 340 K respectivamente. A 200 K a M é de aproximadamente uma ordem de magnitude menor para S_1 (o valor menor de M informado na literatura) que em S_2	117
3.7	Ciclos de histerese para as amostras S_1, S_2 e S_3 com $H //$ ao plano $[a, b]$. No destaque, os laços para $H //$ ao eixo c das amostras S_1 e S_2 . Note a diferença na escala H para $H // [a, b]$ e $H // c$. A contribuição paramagnética tem sido subtraída em todos os casos.	119
3.8	Dependência com a temperatura da magnetização da amostra S_1 para ambas orientações de $H = 3$ kOe. No destaque a curva da inversa da susceptibilidade, $\chi^{-1}(T)$, da amostra S_1 para $H //$ ao eixo c	120
3.9	Dependência com a temperatura do corrimento da ressonância, $H_r^{EPR} - H_{g=2}$, para $H // a$ (símbolos abertos) $H // c$ (símbolos fechados), para as amostras S_1, S_2 e S_3	121
3.10	Varição angular da linha de EPR de H_r^{EPR} para as amostras S_1, S_2 e S_3 a 230 K, $H // c$ ($\alpha = 0^\circ$), $H // a$ ($\alpha = 90^\circ$). A linha sólida é uma guia para os olhos.	122
3.11	Dependência linear do corrimento da ressonância $H_r^{EPR} - H_{g=2}$, para $H // a$ (símbolos abertos) $H // c$ (símbolos fechados), para as amostras S_1 e S_2	124
3.12	Varição angular do corrimento da ressonância, $H_r^{EPR} - H_{g=2}$, para S_1 , a duas frequências em 230 K. A linha sólida é um guia para os olhos.	125

3.13	Os espectros de EPR para S_1 com $H // a$ são dados para vários T . As linhas de ressonância com $g \approx 2$ para 280 K e 240 K têm sido apagadas para incluir o destaque. O destaque da I vs T da linha de EPR e da FMR. A intensidade integrada I da linha FMR tem sido multiplicada por um fator de 3500. As linhas sólidas são guias para os olhos. O destaque não mostra a saturação da I da linha de EPR abaixo de ~ 110 K.	126
3.14	Espectros de EPR da amostra S_2 com $H // a$ para varias temperaturas T . Note que as linhas FMR aparecem a mais altas T que na amostra S_1 e a intensidade relativa na ressonância $g = 2$ é maior que em S_1 (ver Fig. 3.13).	128
3.15	Espectros de EPR a 296 K para as amostras S_1 , S_2 e S_3 com $H // c$. Notar que a I de FMR da S_3 relativa as amostras S_1 e S_2 é bem maior.	130
3.16	Espectros de EPR a 296 K para as amostras S_1 , S_2 e S_3 com $H // a$	130
3.17	Dependência angular de H_r para a linha FMR (quadrados fechados) e EPR (triângulos fechados) para S_1 a 270 K, $H // c$ $\alpha = 0^\circ$, $H // a$ $\alpha = 90^\circ$. O destaque mostra a dependência com T de H_r para $H // a$ (símbolos abertos) e $H // c$ (símbolos fechados). As linhas sólidas são um guia para o olho. .	131
3.18	Na parte superior, a variação angular da linha FMR e na parte inferior, variação angular do corrimento da ressonância, $H_r^{FMR} - H_{g=2}$, para S_1 , a duas frequências em 230 K. A linha sólida é um guia para os olhos.	132
A.1	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 - 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 - Computador; 19 - Monitor. Fonte: adaptado de MPMS-5 System Manual, 1990.	145

A.2	Esquema do sistema de detecção do Magnetômetro SQUID (modo RSO). A escala vertical corresponde à voltagem de saída e a escala horizontal à posição da amostra.	147
A.3	Conjunto de bobinas do sistema de detecção do Magnetômetro AC/DC PPMS.	150
A.4	Câmara da amostra do PPMS.	153
A.5	Efeito de um campo magnético sobre a energia de um elétron desemparelhado.	154
A.6	Típico espectrômetro de EPR.	156
A.7	Esquema de blocos de um espectrômetro de RPE. A imagem no monitor do computador representa o <i>dip</i> da cavidade.	157

Apresentação

O grupo de pesquisa de Propriedades Ópticas e Magnéticas dos Sólidos (GPOMS) do Instituto de Física da UNICAMP, tem implementado várias técnicas para estudar e caracterizar diversos sistemas magnéticos. Dentro deles os sistemas de elétrons fortemente correlacionados. As técnicas utilizadas são, a de ressonância paramagnética eletrônica, EPR, magnetização, susceptibilidade magnética *ac*, resistividade elétrica *dc/ac*, espectroscopia Raman e raios X.

Nesta tese se estudaram três sistemas magnéticos de atual interesse através das técnicas mencionadas acima, mais outras feitas por colaboradores externos ao Instituto de Física. Eles mantêm uma forte cooperação com o nosso grupo. São eles: O grupo do prof. Teo Rojo do departamento de química inorgânica da universidade do país Vasco em Bilbao, Espanha que proporcionou as amostras estudadas no primeiro capítulo; o grupo do prof. Rafael Calvo, da Faculdade de Bioquímica e Ciências Biológicas (CONICET-UNL) em Santa-Fe, Argentina. Ele proporcionou a amostra estudada no segundo capítulo. e interagiu especialmente nos ajustes dos dados experimentais e na elaboração dos manuscritos frutos deste trabalho; os profs. Saul B. Oseroff da Universidade Estadual de San Diego, EUA e o Dr. John Sarrao do laboratório nacional de Los Alamos, EUA. A amostra estudada no terceiro capítulo foi preparada em Los Alamos e os trabalho discutidos com o prof. Oseroff. .

Assim, esta tese está dividida em três capítulos e dois apêndices. Em cada capítulo se faz uma introdução geral ao tema em questão para posteriormente abordar os nossos resultados. As referências bibliográficas e as conclusões são colocadas em cada capítulo. A distribuição é feita da seguinte maneira:

No primeiro capítulo se estudam os compostos de $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_{3-x}(\text{PO}_4)_x$ pertencem à família de eletrólitos sólidos. A introdução é feita nas duas primeiras seções, a terceira seção descreve a síntese e a estrutura destes compostos. Nas duas últimas seções são dedicadas ao resultados começando pelo fosfato puro.

No segundo capítulo discute-se as propriedades do complexo de cobre do aminoácido L-aspártico, $\text{Cu}(\text{L-asp})$ que apresenta um comportamento da baixa dimensionalidade. Nas duas primeiras seções se faz a introdução e se discutem os resultados de trabalhos prévios. A preparação e estudos de difração de raios X são apresentados na quarta seção e as últimas seções são dedicadas a nossos resultados e as conclusões.

No terceiro capítulo, apresenta-se um estudo das propriedades intrínsecas e extrínsecas em monocristais da dupla camada $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$. Este sistema foi estudado usando técnicas de ressonância paramagnética eletrônica, EPR, e medidas de magnetização dc.

No primeiro apêndice se descrevem brevemente as técnicas experimentais empregadas nesta tese. No segundo apêndice se listam os trabalhos frutos desta tese.

Capítulo 1

Propriedades magnéticas do $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_{3-x}(\text{PO}_4)_x$ ($x = 0, 1, 1.5, 2, 3$)

1.1 Introdução

Os compostos de fórmula geral LiMPO_4 ($M = \text{Mg}$, [1] Co [2] e Ni [3]), apresentam um modelo estrutural que “a priori” pode possibilitar a existência de condutividade iônica. Não obstante, o caráter das ligações Li-O , com distâncias em torno de 2 Å, e a não existência de vacâncias na rede em que o cátion Li possa penetrar, limitam a aparição de mobilidade dos íons Li^+ nesta família de compostos.

Existem diferentes alternativas para o aumento da condutividade iônica nos compostos fosfato. A dopagem com elementos de maior estado de oxidação torna possível diminuir o fator de ocupação dos íons Li^+ nas estruturas, de forma que aparecem posições energeticamente idênticas, alternativamente cheias e vazias. Por outro lado, uma forma de debilitar as ligações Li-O é aumentar o número de coordenação do átomo de lítio[4].

Assim, por exemplo, as fases de fórmula geral $\text{Li}^+\text{M}_2^{4+}(\text{PO}_4)_3^{3-}$, onde M é um metal

de transição tetravalente como Ge, Ti, Sn, Zr, etc.[5, 6, 7], podem alcançar valores de condutividade iônica da ordem de 10^{-3} Scm^{-1} a partir de 400 K. A estrutura destes compostos apresenta duas posições para os íons Li^+ , uma octaédrica distorcida na interseção de três canais de condução e outra situada também, nos mencionados túneis, inserida num poliedro de coordenação formado por oito oxigênios.

Estudos realizados sobre estes compostos têm permitido determinar que à temperatura ambiente, os íons Li^+ ocupam preferencialmente as posições octaédricas. A medida que se incrementa a temperatura, observa-se um progressivo aumento da mobilidade iônica, e simultaneamente, da ocupação dos sítios octacoordenados, junto com uma diminuição da energia de ativação para os saltos iônicos[8]. Alguns componentes desta família apresentam transições de fase reversíveis à diferentes temperaturas, que provocam descontinuidades na evolução térmica da condutividade iônica[9]. Assim também, ensaios de dopagem e substituição realizados sobre esta família de fosfatos, têm dado como resultado um incremento na sua mobilidade iônica, ao substituir uma certa porcentagem do metal tetravalente pelo quádruplo de íons $\text{Li}^+(\text{M}^{4+} \leftrightarrow 4\text{Li}^+)$ [10].

Outro grupo de fosfatos considerados como eletrólitos sólidos são os representados pela fórmula geral, $\text{Li}_3\text{M}_2^{3+}(\text{PO}_4)_3$, onde $\text{M}^{3+} = \text{Fe}, \text{Sc}, \text{In}, \text{Cr}$. Em condições ambientais, sua condutividade iônica não é muito elevada ($\approx 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ para amostras cerâmicas). Porém, com o aumento da temperatura, a subrede que forma os íons Li^+ na estrutura destes compostos experimenta uma série de rearranjos, passando de um ordenamento estático a uma desordem do tipo dinâmica[11]. Assim, se produzem uma ou várias transições de fase, nas quais o esqueleto rígido da estrutura praticamente não se modifica, mas a consequência das quais a condutividade pode-se incrementar

até valores de $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ [12].

Em certos casos, a substituição de elementos distintos na fórmula base tem induzido melhoras na mobilidade dos íons Li^+ . Este é o caso das soluções sólidas $\text{Li}_3\text{M}_2^{3+}(\text{AsO}_4)_{3-x}(\text{PO}_4)_x$ ($\text{M}^{3+} = \text{Fe}, \text{Sc}, \text{In}, \text{Cr}$), onde, para o caso do ferro, tem-se descoberto valores de condutividade em torno de $5 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ a 600 K [13].

Neste sentido, para induzir propriedades de condutividade iônica nos compostos de fórmula LiMPO_4 seria necessário provocar a formação de buracos no interior dos canais da estrutura. Isto poderia originar saltos catiônicos entre as posições cheias e vazias alternantes. Uma opção para criar vacâncias deste tipo, é a substituição parcial de algum elemento por outro com estado de oxidação maior.

Os ensaios preliminares feitos pelo grupo do Prof. Dr. Teo Rojo do Departamento de Química Inorgânica, UPV/EHU em Bilbao, Espanha foram feitos no composto LiNiPO_4 , devido a que um íon magnético como o níquel na estrutura possibilitava a realização de um estudo mais exaustivo sobre a evolução das propriedades físico-químicas das fases resultantes. Eles planejaram uma estratégia para obter distintas fases de fórmula geral $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$, nas quais se substituiria uma quantidade x de íons Ni^{2+} por Fe^{3+} , dando lugar à formação de x vacâncias de lítio nos túneis da estrutura. A escolha do cátion Fe^{3+} como espécie para substituir o Ni^{2+} , realizou-se em base à suposição de semelhança entre as propriedades de reação dos dois íons, por pertencer a mesma série de transição. Contudo, os produtos resultantes obtidos, mediante esta via de síntese, encontravam-se sistematicamente constituídos por uma mistura de fases, entre as quais se destacava o composto $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, cuja porcentagem relativa na amostra aumentava em função da quantidade de Fe^{3+} colocada na preparação. Eles chegaram à conclusão de que o Fe^{3+} incorporado na síntese

pudera repartir-se, dando lugar à fase considerada como impureza, $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, e introduzindo-se na matriz LiNiPO_4 , substituindo unicamente o cátion lítio: $\text{Fe}^{3+} \rightarrow 3 \text{Li}^+$. Assim, se considerou interessante sintetizar o composto $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, como fase única, com o objetivo de analisar, de maneira independente suas propriedades espectroscópicas e magnéticas.

Os compostos $\text{A}_3\text{Fe}_2(\text{XO}_4)_3$ ($\text{A} = \text{Li, Na; X} = \text{P, As}$) são bem conhecidos como condutores iônicos. As estruturas destas fases são relacionadas a dois tipos de estrutura diferentes: Nasicon [14] para as fases de sódio e $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ para os compostos de lítio [12]. Estas estruturas apresentam similar armação $[\text{Fe}_2(\text{XO}_4)_3]$, constituída por octaedros FeO_6 e tetraedros XO_4 compartilhados pelos vértices de oxigênio. Porém, a orientação espacial diferente dos poliedros conduz à mudanças na simetria dos sistemas. Este fato, não afeta as propriedades de condutividade iônica dessas fases, que apresentam valores excelentes em todos os casos, mas permitem a existência de comportamentos magnéticos diferentes e interessantes nesta família de compostos.

O tipo de estrutura $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ apresenta um ferromagnetismo fraco abaixo da temperatura de ordenamento a 28 K. Porém, difração de nêutrons de pó, Mössbauer e estudos magnéticos indicaram que este composto é um antiferromagneto de duas subredes. Cada subrede é composta de íons de ferro cristalograficamente diferentes no grupo espacial monoclinico $\text{P}2_1/\text{n}$. Assim, a componente ferromagnética é um resultado do acoplamento ferrimagnético entre as duas diferentes subredes de ferro [15]. Foi observado um comportamento ferrimagnético semelhante para outro composto relacionado, $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ [16, 17, 18]. Entretanto, $\text{Li}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ [19, 20], sintetizado pela reação de inserção redox topotactica de LiI com $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, não exhibe duas subredes de ferro, mas também mostra um ferromagnetismo fraco abaixo da T_N devido

a um *canting* intrínseco dos momentos magnéticos do ferro [20].

Este capítulo se divide em seis seções. Na primeira seção, se faz uma introdução geral, dizendo a motivação deste estudo e dando uma breve resenha sobre a literatura relacionada a estes compostos. Na segunda seção, introduz ao leitor no conceito de condutividade iônica. As seções em adiante, descrevem os resultados originais nos compostos $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_{3-x}(\text{PO}_4)_x$ ($x = 0, 1, 1.5, 2, 3$) que são a terceira parte deste capítulo. Continuando, na terceira seção descreve-se a síntese e caracterização estrutural por difração de raios X. Na quarta seção são apresentados os resultados das propriedades magnéticas e espectroscópicas do composto $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_2$ que foi o primeiro em ser estudado e posteriormente na quinta seção abordasse os resultados análogos para as fases com $x = 0, 1, 1.5$ e 2 . As conclusões deste capítulo são dadas na sexta seção.

1.2 Condutores Iônicos

A condução elétrica acontece pela migração de longo alcance de elétrons ou íons. Normalmente, a condução por um ou outro tipo de portador de carga predomina, mas em alguns materiais inorgânicos tanto a condução iônica como a eletrônica são apreciáveis no mesmo material.

Em materiais sólidos, normalmente se está interessado na condutividade específica que é a condutividade de um cristal que tem uma cela constante de unidade i.e., unidade de área da seção transversal e unidade de comprimento. Unidades comumente usadas de condutividade específica são $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ e Sm^{-1} onde 1 Siemen, $\text{S} \equiv 1 \text{ohm}^{-1}$.

Tabela 1.1: Valores típicos de condutividade elétrica.

	Material	σ (ohm ⁻¹ cm ⁻¹)
Condução Iônica	Cristais iônicos	$< 10^{-18} - 10^{-4}$
	Eletrólitos sólidos	$10^{-3} - 10^1$
	Eletrólitos fortes (líquidos)	$10^{-3} - 10^1$
Condução Eletrônica	Metais	$10^1 - 10^5$
	Semicondutores	$10^{-5} - 10^2$
	Isolantes	$< 10^{-12}$

Para qualquer material e portador de carga, a condutividade específica é determinada por

$$\sigma = \sum_i n_i e_i \mu_i \quad (1.1)$$

onde n_i é o número de portadores de carga de espécies i , sendo sua carga e_i e a sua mobilidade μ_i . Para elétrons e íons monovalentes o valor da carga é 1.6×10^{-19} C. Condutividades típicas para uma gama de materiais são dadas na Tabela 1.1. Estas condutividades normalmente são dependentes da temperatura e para todos os materiais, menos metais, a condutividade aumenta com o incremento da temperatura. Em metais, σ é mais alta a baixas temperaturas e em alguns metais o fenômeno de supercondutividade acontece perto do zero absoluto.

A migração de íons não acontece para qualquer situação dentro da maioria de sólidos iônicos e covalentes tais como óxidos e haletos. Mais ainda, os átomos tendem ser fixados essencialmente sobre seus sítios na rede e só podem mover-se por defeitos do cristal. Só à temperaturas altas, onde as concentrações de defeitos ficam bastante grandes e os átomos têm muita energia térmica, torna-se apreciável a condutividade. Por exemplo, para o NaCl a ~ 800 °C, exatamente abaixo de seu ponto de fusão, tem valor de $\sim 10^{-3}$ ohm⁻¹cm⁻¹, enquanto que a temperatura ambiente, o NaCl puro é

um isolante.

Em contraste, existe um pequeno grupo de sólidos chamados de eletrólitos sólidos, condutores de íons rápidos e condutores superiônicos, em que um dos conjuntos de íons podem mover-se facilmente. Tais materiais têm freqüentemente estruturas de cristal bastante especiais em que há túneis abertos ou camadas pelas quais os íons móveis podem movimentar-se. Os valores da condutividade, por exemplo $10^{-3} \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$, para a migração do íon Na^+ em β -alumina¹ a 25 °C, são comparáveis àqueles observados para eletrólitos líquidos fortes. Há grande interesse atualmente em estudar as propriedades de eletrólitos sólidos, desenvolvendo outros novos e estendendo sua gama de aplicações em dispositivos electroquímicos de estado sólido.

1.3 Seção Experimental

Nesta seção, se descreve a síntese e a caracterização por difração de raios X dos compostos $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_{3-x}(\text{PO}_4)_x$ ($x = 0, 1, 1.5, 2, 3$) utilizados nesta tese. Todos os compostos foram preparados pela Profa. Dra. Aintzane Goñi do grupo do Prof. Dr. Teofilo Rojo do Departamento de Química Inorgânica, UPV/EHU em Bilbao, Espanha. O Prof. Dr. Gaston E. Barberis tem uma forte colaboração com este grupo que proporcionou as amostras, e em conjunto discutiu-se os resultados encontrados, fruto dos quais foram elaborados três comunicações em revistas indexadas da área.

¹ β -Alumina é o nome dado à família de compostos com fórmula geral $\text{M}_2\text{O}.n\text{X}_2\text{O}_3$ onde n pode ter valores entre 5 e 11, M é um cátion monovalente, tal como os alcalinos, Cu^+ , Ag^+ , Ga^+ , In^+ , NH_4^+ , H_3O^+ e X é um cátion tetravalente, Al^{3+} , Ga^{3+} ou Fe^{3+} .

1.3.1 Síntese

Os compostos $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_{3-x}(\text{PO}_4)_x$ ($x = 0, 1, 1.5, 2, 3$) foram preparados mediante síntese em estado sólido. Misturou-se e homogeneizou-se quantidades estequiométricas dos reagentes $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{NH}_4\text{AsO}_4$, $\text{H}_2\text{NH}_4\text{PO}_4$ e $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, se misturaram e homogeneizaram em um almofariz, com auxílio de um pistilo. A mistura resultante se aqueceu a 300 °C durante 1 hora, com o objetivo de decompor o nitrato. Seguidamente, depois de uma segunda homogeneização no almofariz, se calcinou a amostra a 800 °C durante 20 horas, em um forno tubular, e em atmosfera de ar. Os conteúdos de íons metálicos e de fósforo foram confirmados através de análise de espectroscopia de emissão atômica e por plasma acoplado indutivamente. Os resultados da análise em porcentagem são listados na Tabela 1.2. Os valores entre parêntesis correspondem aos requeridos por estequiometria.

Tabela 1.2: Dados experimentais e os esperados do $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_{3-x}(\text{PO}_4)_x$

x	%Li	%Fe	%As	%P
0	3.6(3.79)	20.2(20.33)	40.5(40.92)	
1	4.0(4.12)	22.1(22.10)	29.5(29.65)	5.9(6.13)
1.5	4.2(4.31)	23.2(23.11)	23.2(23.25)	9.6(9.61)
2	4.4(4.51)	24.2(24.21)	16.2(16.24)	13.1(13.43)
3	5.0 (4.99)	27.0 (26.99)		21.8 (22.6)

1.3.2 Estudo estrutural por difração de raios X

Os espectros de difração de raios X das amostras policristalinas $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_{3-x}(\text{PO}_4)_x$ ($x = 0, 1, 1.5, 2, 3$) foram registrados em um difratômetro Siemens D501, usando radiação monocromática $\text{Cu K}\alpha$. Os dados coletados à temperatura ambiente entre 5

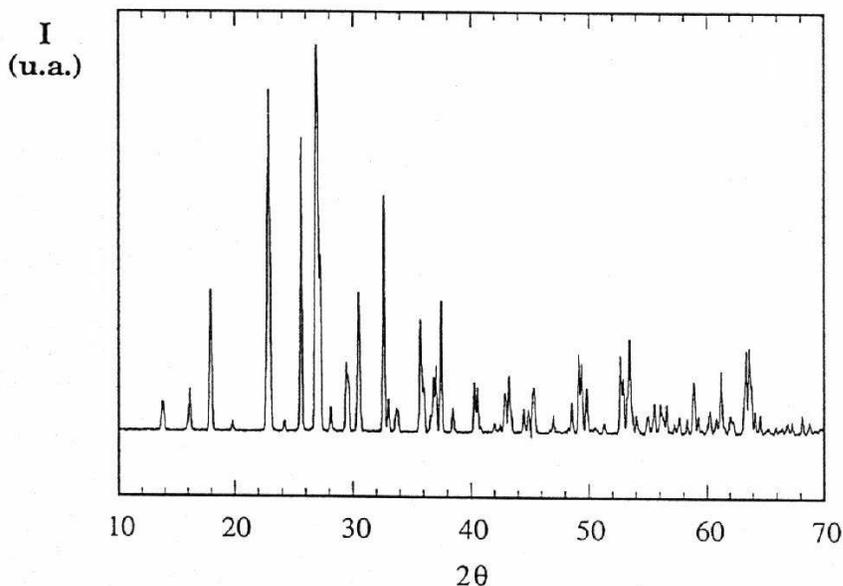


Figura 1.1: Espectro de difração de raios X em amostra policristalina da fase α - $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, à temperatura ambiente.

e 109.5° em 2θ , a cada 0.02° , e durante 20 segundos por passo. As estruturas foram refinadas usando o programa FULLPRO[42] modelando a forma do pico com uma função pseudo-Voigt. Os dados de raios X foram tomados na Universidade do país Vasco em Bilbao Espanha.

O espectro de difração da amostra α - $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, mostrado na Figura 1.1, foi indexado com os parâmetros de rede $a = 8.562(2)$ Å, $b = 12.005(3)$ Å, $c = 8.612(2)$ Å e $\gamma = 90.51(2)^\circ$ usando o grupo espacial $\text{P}2_1/\text{n}$ da referência [22]. O acordo muito bom entre os dados de difração experimentais e teóricos confirmou a identificação do produto como α - $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. Nenhuma impureza foi detectada na amostra por esta técnica.

Os parâmetros estruturais do $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, foram usados como ponto de partida para o refinamento Rietveld. As fases $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_{3-x}(\text{PO}_4)_x$ ($x = 0, 1, 1.5, 2$) são

Tabela 1.3: Parâmetros de rede para os compostos $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_{3-x}(\text{PO}_4)_x$ ($x = 0, 1, 1.5, 2, 3$).

x	a (Å)	b (Å)	c (Å)	γ	V (Å ³)
0	8.608(1)	12.215(1)	8.929(1)	90.76(1)	938.8(1)
1	8.635(2)	12.181(1)	8.807(3)	90.74(1)	926.3(1)
1.5	8.599(2)	12.121(1)	8.764(1)	90.65(2)	913.4(1)
2	8.595(1)	12.090(2)	8.708(1)	90.60(1)	904.8(1)
3	8.562(2)	12.005(2)	8.612(2)	90.51(3)	885.2(1)

isoestruturais com o parente $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. Todos eles cristalizam no grupo espacial $P112_1/n$. Os parâmetros da rede listados na Tabela 1.3 exibem uma variação linear com o grau de substituição do fosfato, x , seguindo a lei de Vergard. Os parâmetros c e o volume da cela decrescem na solução sólida com a substituição gradual de fosfato por arsenato (ver Figura 1.2). Este resultado está em bom acordo com a tendência de diminuição no raio iônico a medida que aumenta o período no grupo 15.

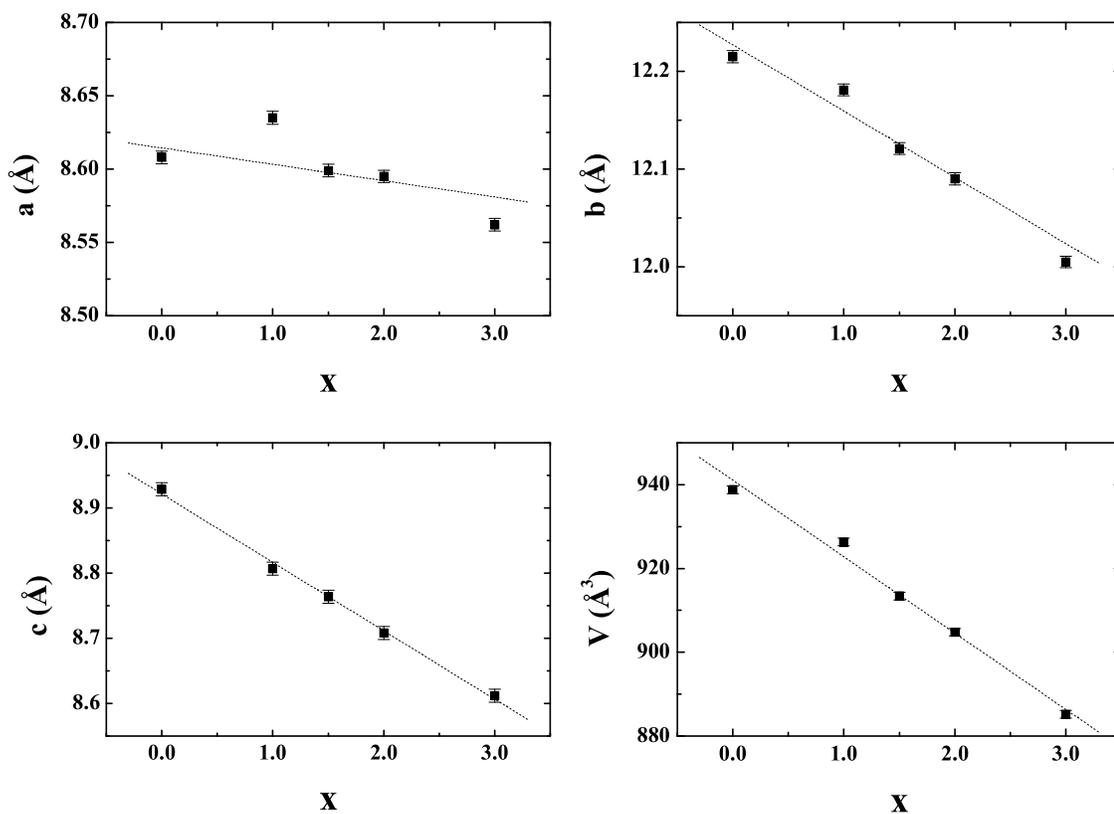


Figura 1.2: Evolução dos parâmetros de rede com o conteúdo de fosfato, x , na solução sólida $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_{3-x}(\text{PO}_4)_x$.

1.4 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$

Como pode-se observar na figura 1.3, a estrutura da fase $\alpha\text{-Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ à temperatura ambiente, consiste em uma armação tridimensional de octaedros de FeO_6 ligeiramente distorcidos e tetraedros de PO_4 que compartilham-se através de vértices de oxigênio [22]. Cada octaedro de FeO_6 está rodeado por seis grupos PO_4 . Cada tetraedro de PO_4 é unido a quatro grupos FeO_6 que formam uma armação heterogênea tridimensional misturada que pode ser descrita pela fórmula geral $\{\text{Fe}_2 [\text{PO}_4]_3\}^{3-}$. Os íons lítio ocupam três diferentes posições cristalográficas na estrutura: uma delas no centro de um tetraedro regular com átomos de oxigênio e as outras duas do tipo bipiramidal trigonal distorcida. Há duas posições cristalográficas independentes para os íons Fe^{3+} na estrutura de $\alpha\text{-Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, e por conseguinte, dois octaedros de FeO_6 ligeiramente diferentes. Os dois octaedros independentes são pseudosimétricos pelo elemento pseudosimétrico $[\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, z]$, mas eles não são exatamente imagens de espelho pelo plano cristalográfico ac . Assim, os dois octaedros independentes de FeO_6 exibem pequenas diferenças nas distâncias e ângulos de ligação. Distribuição semelhante para os íons Fe^{3+} foi encontrada nas estruturas do $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ [23, 24] e $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ [16] compostos relacionados. Nestas condições à temperatura ambiente, o composto não apresenta valores elevados de condutividade.

Não obstante, à temperaturas superiores, acontecem duas transições de fase estruturais, nas quais o esqueleto da estrutura permanece praticamente inalterado, evoluindo apreciavelmente a localização dos íons de Li^+ , para entornos mais favoráveis para a ativação dos saltos iônicos. Apesar do aumento da desordem que experimenta o subsistema dos íons Li^+ , a simetria total da rede aumenta. Deste modo, o $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ exhibe condutividade iônica alta ($10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$) a 573 K e valores energia

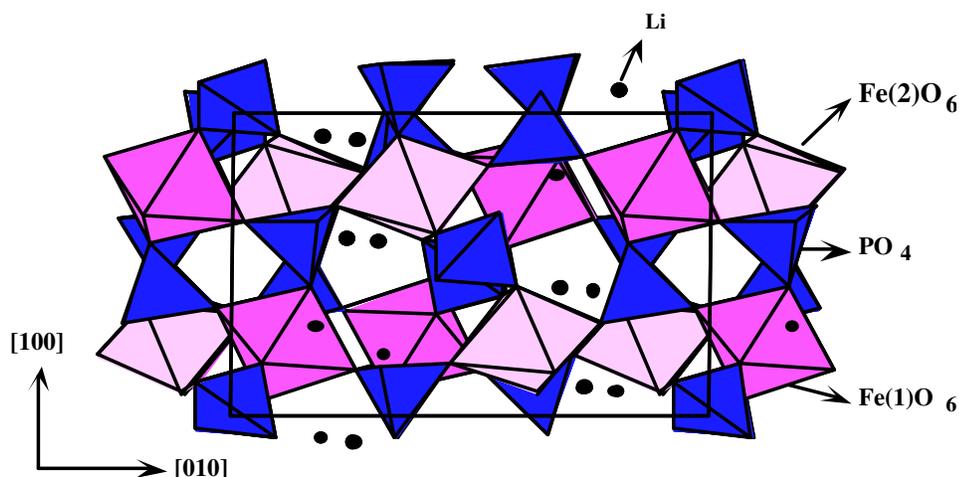


Figura 1.3: Estrutura do composto $\alpha\text{-Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, à temperatura ambiente.

de ativação iônica bastantes baixos (na gama de 0.3-0.6 eV), sendo considerado como pertencente ao grupo dos condutores superiônicos [11]. Além disso, a presença de íons Fe^{3+} na rede cristalina induz a existência de propriedades magnéticas interessantes neste material. Os estudos magnéticos nestas fases [15, 17] revelaram um interessante comportamento ferrimagnético tipo L [25], como resultado do acoplamento magnético entre as duas diferentes subredes de ferro.

1.4.1 Espectroscopia de EPR

Os espectros de ressonância paramagnética eletrônica, EPR², em amostras policristalinas da fase $\alpha\text{-Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ se registraram na banda X, i. e. frequências de 9.4

²EPR é a abreviação em inglês de Electron Paramagnetic Resonance que será usada adiante por ser a abreviatura utilizada na literatura para identificar esta técnica.

GHz, com um espectrômetro Bruker ELEXSYS, usando uma cavidade microonda re-
 tangular com modo de operação TE_{102} à temperatura ambiente (vide Apêndice A).
 A temperatura das amostras foi mudada com um sistema de fluxo de gás Hélio da
 Oxford. Os espectros foram medidos no intervalo de temperatura de 15 a 300 K.

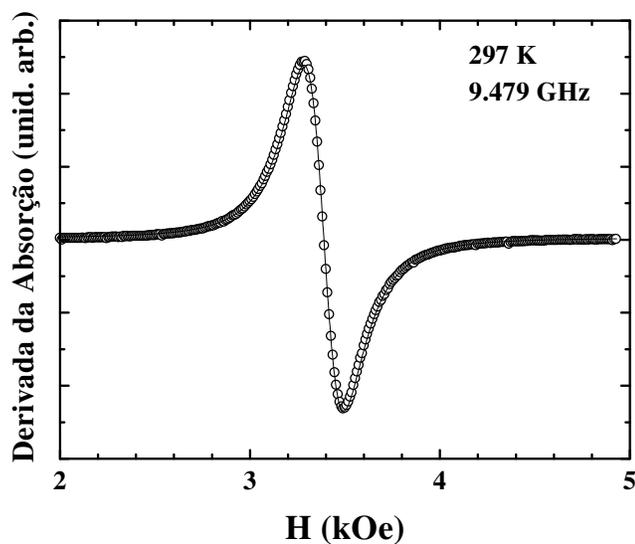


Figura 1.4: Espectro de EPR para a fase $\alpha\text{-Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, em banda X a temperatura ambiente. O ajuste foi feito por meio de uma curva lorentziana.

O sinal de EPR corresponde ao cátion Fe^{3+} , este íon com configuração eletrônica externa $3d^5$, apresenta em um ambiente de campo cristalino fraco, um estado fundamental ${}^6S_{5/2}$. Este termo não desdobra em função da simetria do campo cristalino e dá lugar unicamente ao termo energético 6A_1 , um singleto orbital sem momento angular orbital associado [26]. A não existência de termos excitados que mostram a mesma multiplicidade que o termo fundamental, minimiza também a contribuição de acoplamento spin-órbita à mistura orbital de segunda ordem. Portanto, as propriedades magnéticas do íon Fe^{3+} são devidas fundamentalmente à contribuição de spin,

o que origina valores de g isotrópicos muito próximos a 2.0.

O espectro de EPR para o $\alpha\text{-Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, à temperatura ambiente é isotrópico e mostra um valor de g de 2.00. Como pode ser observado na Figura 1.4, o espectro foi ajustado utilizando a expressão da derivada de uma curva Lorentziana, o qual é próprio de sistemas em que as interações de troca predominam sobre as interações dipolares.

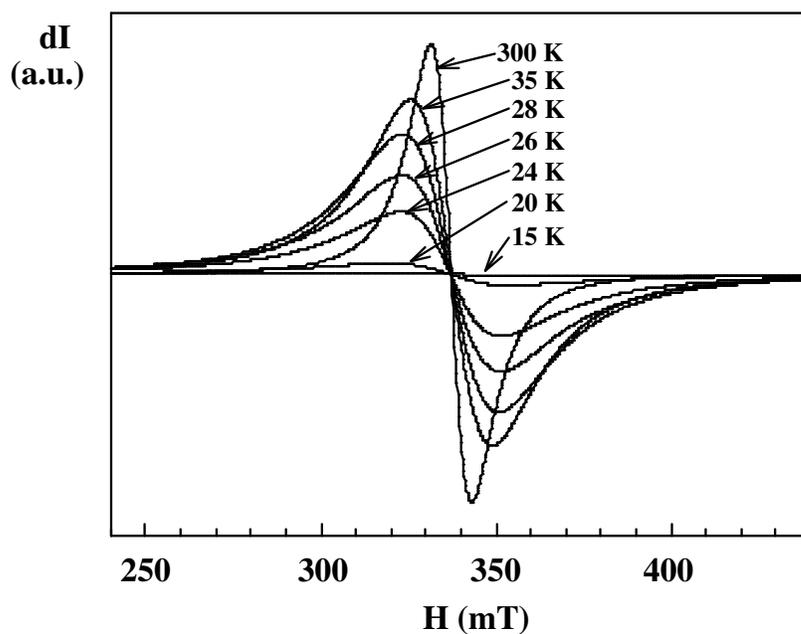


Figura 1.5: Espectro de EPR em banda X, para a fase $\alpha\text{-Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, a diferentes temperaturas.

Na Figura 1.5, pode-se ver a evolução de alguns espectros obtidos entre 300 K e 15 K, à frequências de 9.4 GHz. O valor de g não apresenta uma variação significativa neste intervalo de temperatura. Não obstante, observa-se um alargamento progressivo à medida que a temperatura desce, ao mesmo tempo que a intensidade do sinal (obtida depois de integrar duas vezes o sinal que sai do espectrômetro) cresce.

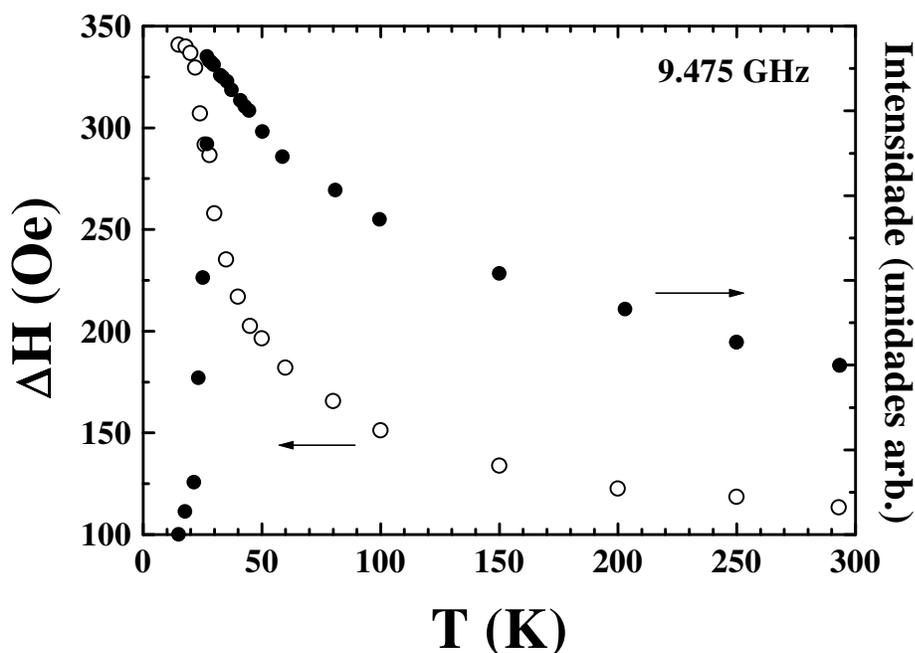


Figura 1.6: Largura de Linha, ΔH , e intensidade, I , em função da temperatura do sinal de EPR em banda X, para a fase $\alpha\text{-Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$.

Na Figura 1.6 mostra-se a evolução térmica da largura de linha obtida do ajuste, junto com a intensidade do sinal de EPR. Como se pode observar, entre 300 K e 100 K, a largura experimenta um ligeiro aumento, depois sofre um forte incremento como pode observar-se da inclinação da curva. O sinal começa a reduzir abruptamente sua

intensidade em torno de 29 K e desaparece finalmente perto de 15 K. Este comportamento permite concluir que, a 29 K se estabelece um ordenamento magnético, onde os íons de ferro se encontram completamente acoplados, e como resultado o sinal de ressonância torna-se imperceptível.

1.4.2 Medidas Magnéticas

As medidas magnéticas foram realizadas em um magnetômetro comercial com detecção de *SQUID* MPMS-5 da *Quantum Design* no intervalo de temperatura de 1.8 K a 300 K, com um campo magnético máximo de 5 T. As medidas de susceptibilidade *ac* foram realizadas em um susceptômetro comercial PPMS da *Quantum Design* a um campo excitador de 1 Oe e a frequências de 5 kHz. Estas técnicas são descritas brevemente no apêndice A.

A susceptibilidade magnética molar como função da temperatura, sob um campo magnético de 1 kOe, é mostrada na Figura 1.7. A curva tem um máximo agudo em 20 K, indicativo de uma ordem antiferromagnética neste composto. O destaque desta figura apresenta um mínimo que determina uma temperatura de Néel, T_N , de 29 K.

A inversa da susceptibilidade magnética molar com a temperatura é mostrada na Figura 1.8, e como pode-se ver, a temperaturas superiores a 200 K obedece a lei de Curie-Weiss. Os valores da constante de Curie molar, C_m , e a temperatura de Weiss, Θ estimados do ajuste são: $C_m = 4.39$ emu K/mol Fe e $\Theta = -55$ K, respectivamente.

A altas temperaturas, o momento magnético efetivo por mol de ferro, calculado a partir da constante de Curie, apresenta um valor de $5.93 \mu_B$. Este valor é bem próximo do valor esperado de $5.92 \mu_B$ que corresponde ao íon Fe^{3+} isolado, em um em torno de campo fraco [26]. As medidas de susceptibilidade *ac* mostram com uma

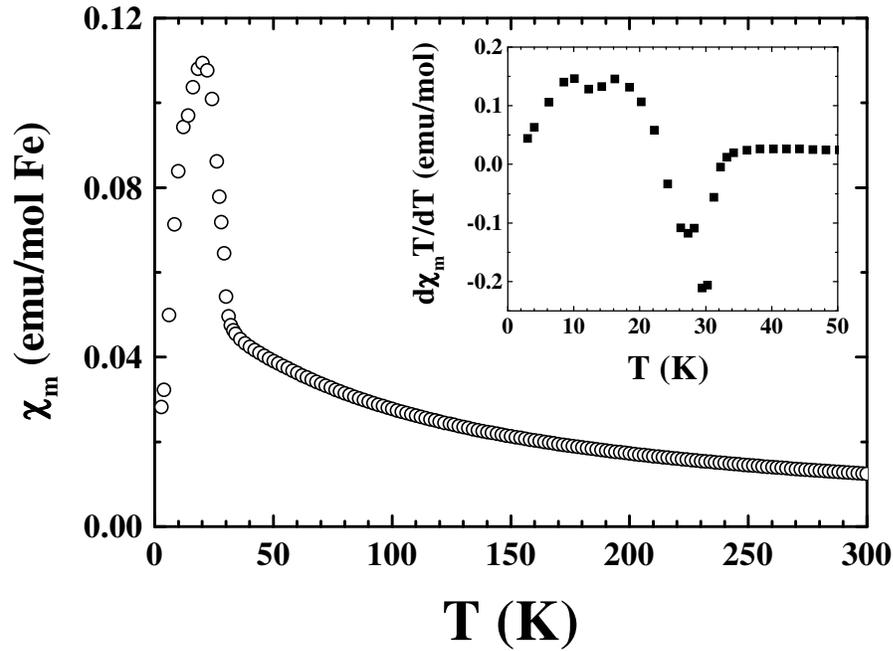


Figura 1.7: Susceptibilidade magnética molar em função da temperatura, em um campo magnético de 1 kOe. No destaque a derivada térmica do produto $\chi_m T$ vs. T .

precisão de décimos de grau que a temperatura de ordenamento magnético ocorre em 29 K (Figura 1.9). A componente ferromagnética que aparece no arranjo magnético é mostrada pelo pico na susceptibilidade imaginária χ''_m que acompanha o pico em χ'_m a 29 K.

A magnetização em função do campo magnético a 25 K (Figura 1.10) é linear por cima de 1.5 kOe. Uma componente fraca da magnetização remanente de aproximadamente 24.3 emu/mol, e um valor do campo coercivo de 163 Oe são determinados deste gráfico. Considerando este resultado, foram realizadas medidas de magnetização versus a temperatura depois de esfriar com um campo magnético aplicado. A amostra

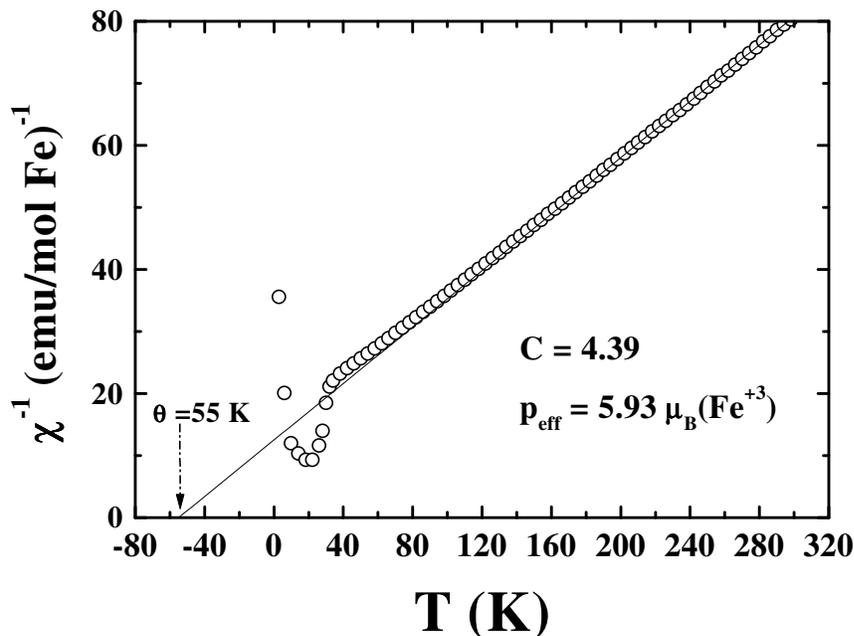


Figura 1.8: Inversa da susceptibilidade magnética molar em função da temperatura em um campo magnético de 1 kOe, para o composto $\alpha\text{-Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. A linha é o ajuste realizado com a lei de Curie-Weiss.

foi esfriada com um campo de 1 kOe desde a região paramagnética em 200 K até diferentes temperaturas abaixo de T_N . Posteriormente foi retirado o campo magnético e se determinou a magnetização até 40 K. A extração do valor máximo dos dados da magnetização de cada curva e sua representação versus a temperatura conduz à curva dada na Figura 1.11. Nesta figura, pode-se observar um rápido incremento da magnetização a $T < 29$ K, alcançando um valor máximo no intervalo de temperatura exatamente abaixo de T_N . Entretanto, a magnetização remanente decresce outra vez com a diminuição da temperatura, se aproximando de zero quando a temperatura tende a 0 K.

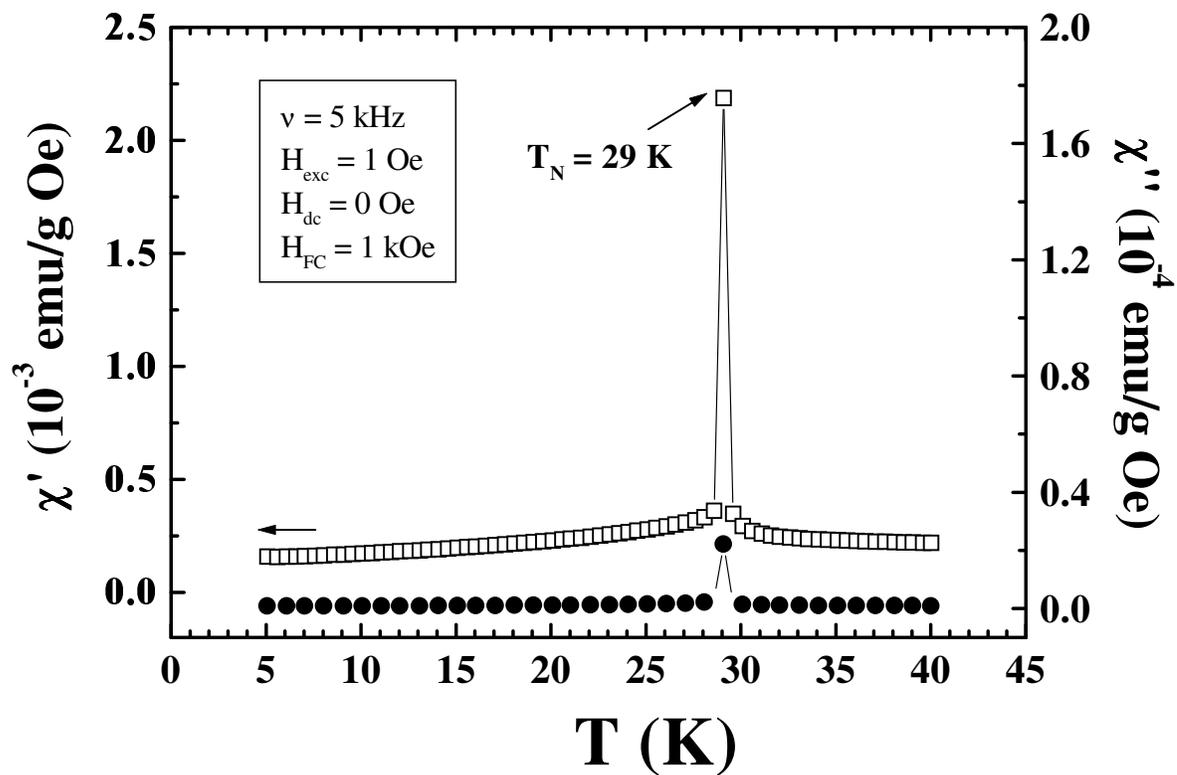


Figura 1.9: Medidas da susceptibilidade *ac* como função da temperatura para o composto $\alpha\text{-Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. Ver ref. [34]

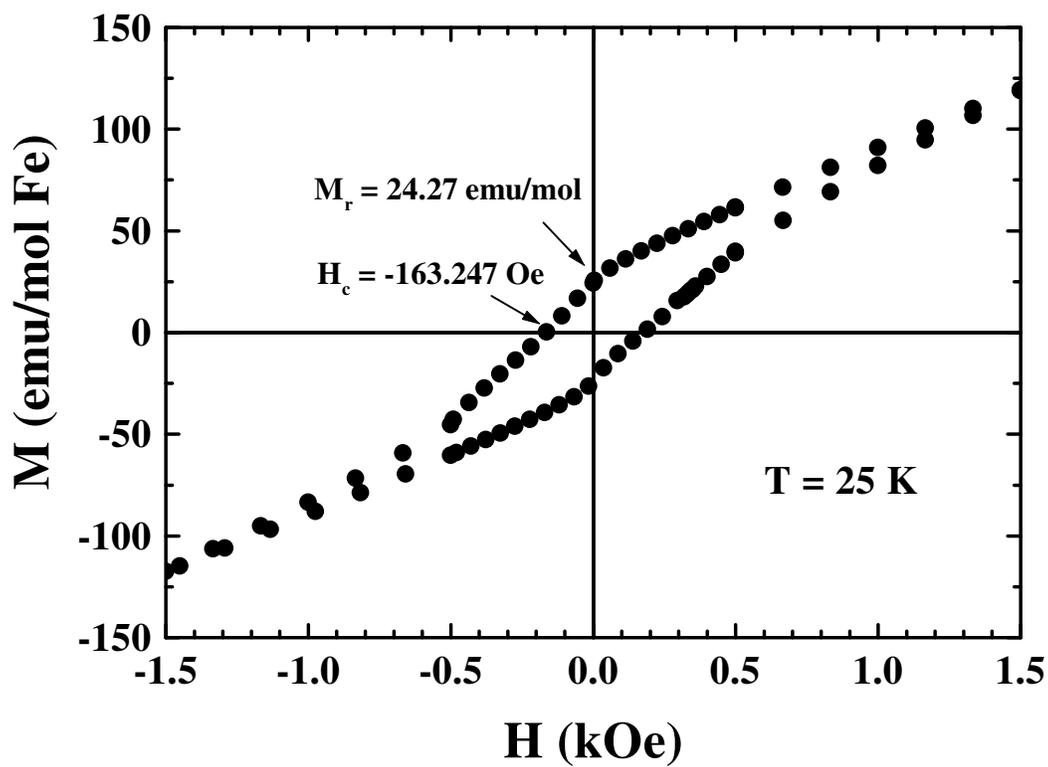


Figura 1.10: Magnetização em função do campo magnético a 25 K.

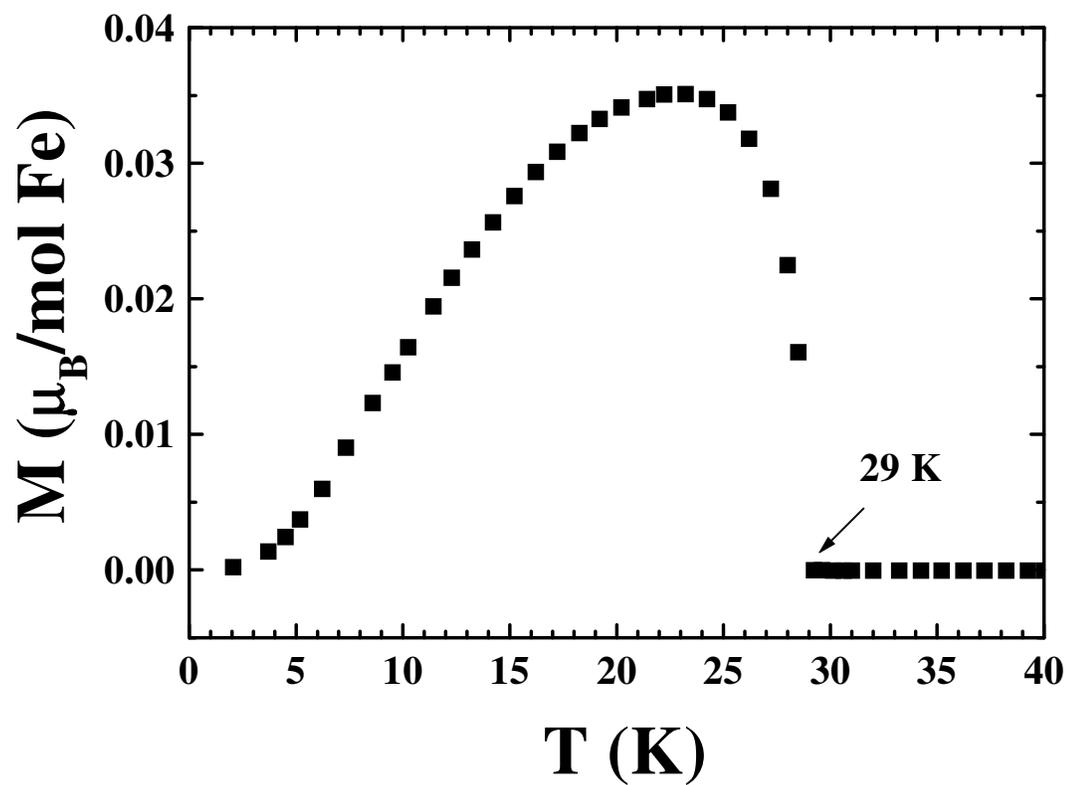


Figura 1.11: Magnetização remanente em função da temperatura.

1.4.3 Espectroscopia Mössbauer

Os espectros de Mössbauer ^{57}Fe da fase $\alpha\text{-Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ foram registrados por L. Fournès em Bordeaux, França desde 298 K até 4.2 K como ilustrado na Figura 1.12. Uma descrição detalhada do aparelho usado pode ser encontrada na referência [27]. As amostras continham menos de 10 mg/cm^3 de ferro natural, para essa concentração os efeitos de alargamento da linha devido ao efeito de espessura não foram observados.

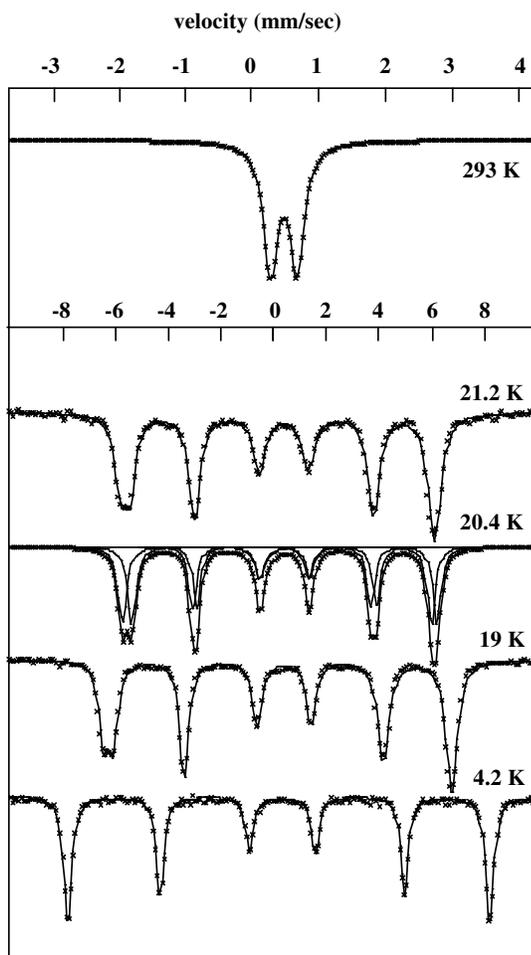


Figura 1.12: Espectro de Mössbauer da fase $\alpha\text{-Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, a diferentes temperaturas.

À temperatura ambiente o espectro no estado paramagnético apresenta um duplo quadrupolar característico do íon Fe de alto spin, situado em uma geometria octaédrica (ver Figura 1.13).

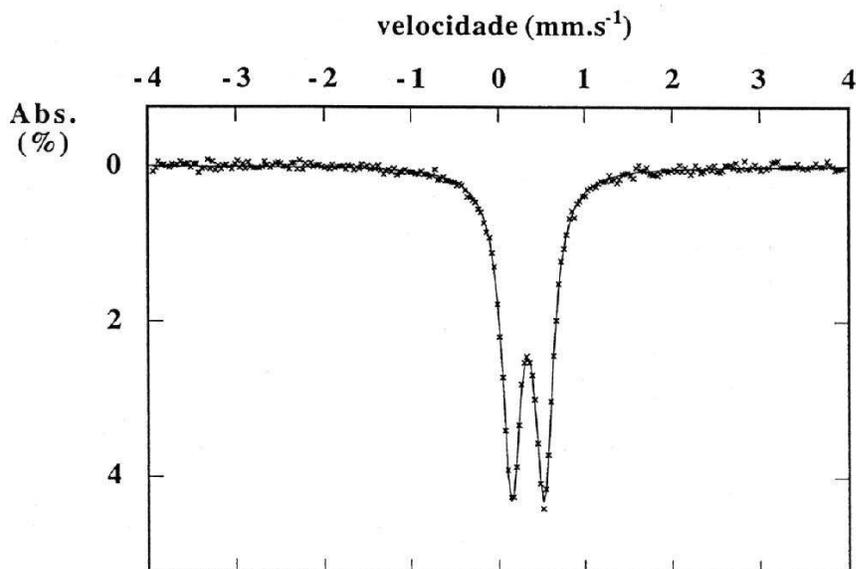


Figura 1.13: Espectro de Mössbauer da fase $\alpha\text{-Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, à temperatura ambiente.

Os dados experimentais foram ajustados de forma satisfatória introduzindo os parâmetros de Mössbauer para uma única fase, com um perfil para cada sinal muito próximo ao de uma curva lorentziana de largura $\Gamma = 0.254(2) \text{ mm s}^{-1}$ com um desdobramento quadrupolar $\Delta = 0.33 \text{ mm s}^{-1}$. O deslocamento isomérico $\delta = 0.38 \text{ mm s}^{-1}$ relativo ao natural $\alpha\text{-Fe}$, encontra-se dentro do intervalo de valores observados para outros fosfatos à temperatura ambiente. Estes parâmetros a 298 K estão em concordância com os reportados para outros compostos relacionados [28, 29] e confirma a existência de algumas distorções no octaedro FeO_6 .

Os dados experimentais de 28 K até 4.2 K indicam que o material está ordenado

Tabela 1.4: Parâmetros de Mössbauer para os espectros com um único sistema magnético.

T (K)	δ (mm s ⁻¹)	B (T)	Γ (mm s ⁻¹)
4.2	0.5546(2)	54.9(4)	0.43(1)
8.0	0.552(8)	53.0(5)	0.42(1)
10.0	0.550(6)	52.7(4)	0.43(1)
12.0	0.548(6)	51.2(4)	0.43(1)
14.0	0.535(8)	49.7(5)	0.42(1)
16.0	0.530(10)	47.3(5)	0.42(1)
17.3	0.531(8)	46.6(5)	0.42(1)
23.5	0.52(1)	32.0(8)	0.42(1)
25.0	0.52(1)	28.9(8)	0.43(1)
26.0	0.50(1)	25.2(8)	0.44(1)
27.0	0.51(1)	19.9(9)	0.45(1)

Tabela 1.5: Parâmetros de Mössbauer para os espectros com duas subredes magnéticas.

T (K)	δ (mm s ⁻¹)	B (T)	Γ (mm s ⁻¹)	A (%)
Subrede 1				
19.0	0.53(1)	43.2(5)	0.42(1)	49.2(4)
20.4	0.53(1)	40.7(5)	0.41(1)	49.8(4)
21.2	0.52(1)	39.0(5)	0.40(1)	49.4(4)
22.8	0.53(1)	35.4(5)	0.40(1)	49.7(4)
Subrede 2				
19.0	0.54(1)	42.0(5)	0.40(1)	50.8(4)
20.4	0.54(1)	39.5(5)	0.40(1)	50.2(4)
21.2	0.53(1)	37.8(5)	0.41(1)	50.6(4)
22.8	0.54(1)	34.2(5)	0.40(1)	50.3(4)

magneticamente nesse intervalo de temperaturas (Tabelas 1.4 e 1.5). Além de que, especialmente entre 22.8 e 19 K, aparece claramente que o material exibe mais sinais que o sexteto magnético típico que resultaria da presença de um único campo hiperfino interno uniforme. De fato, estes espectros são analisados melhor em termos de dois sextetos, que resultam das duas diferentes subredes com deslocamentos isoméricos e quadrupolares essencialmente idênticos, mas campos hiperfinos internos, ligeiramente diferentes. Os parâmetros hiperfinos, larguras de linha e áreas percentuais das duas

componentes magnéticas obtidas dos ajustes são apresentados na Tabela 1.5. A dependência com a temperatura dos dois diferentes campos hiperfinos são mostrados na Figura 1.14.

A diferença entre esse dois campos é mostrada no destaque da Figura 1.14. A diferença máxima no campo hiperfino das duas subredes diferentes é 1.2 T. Estas duas subredes magnéticas podem ser associadas com dois sítios de ferro cristalograficamente diferentes na estrutura. Esta curva exhibe uma tendência análoga para o comportamento observado para a magnetização remanente vs. T (Figura 1.11). Vale enfatizar que o comportamento já foi observado para a $Fe_2(SO_4)_3$ [15] e foi atribuído ao ferromagnetismo fraco que surge da compensação incompleta das subredes acopladas antiferromagneticamente.

Os dados de Mössbauer a 4.2 K (Figura 1.15) podem ser atribuídos a um único espectro magnético com deslocamento isomérico de $\delta = 0.546(6)$ mm s⁻¹ e $B = 54.9(4)$ T. Esses parâmetros são consistentes com aqueles obtidos para outros compostos de fosfato com Fe^{3+} [30, 31]. A temperaturas mais baixas, o campo hiperfino é bem próximo ao valor de saturação esperado de 55.0 T.

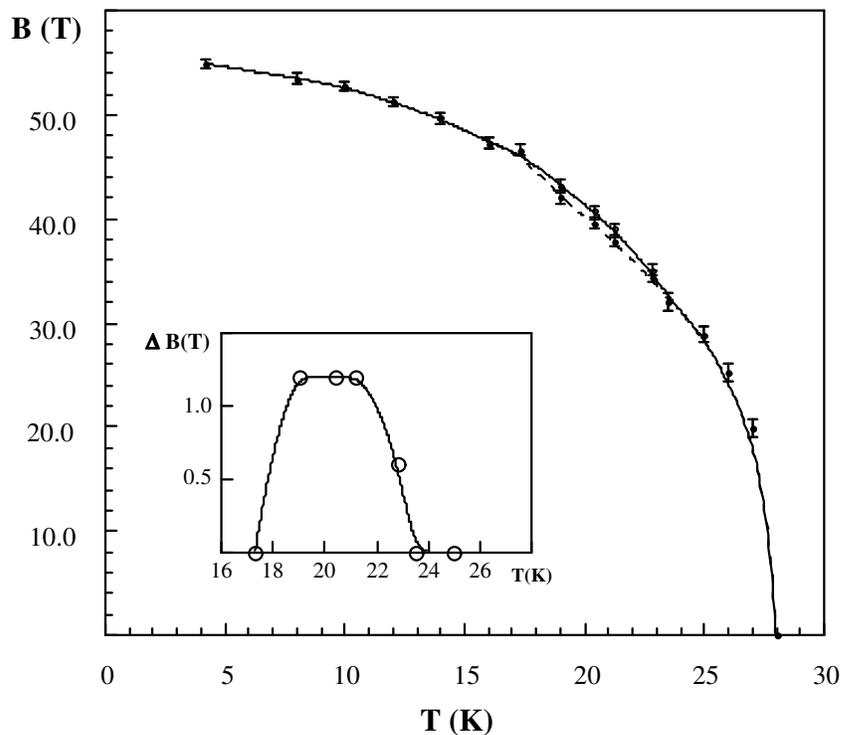


Figura 1.14: Dependência com a temperatura dos campos hiperfinos para os dois sextetos Mössbauer observados na fase α - $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, magneticamente ordenada.

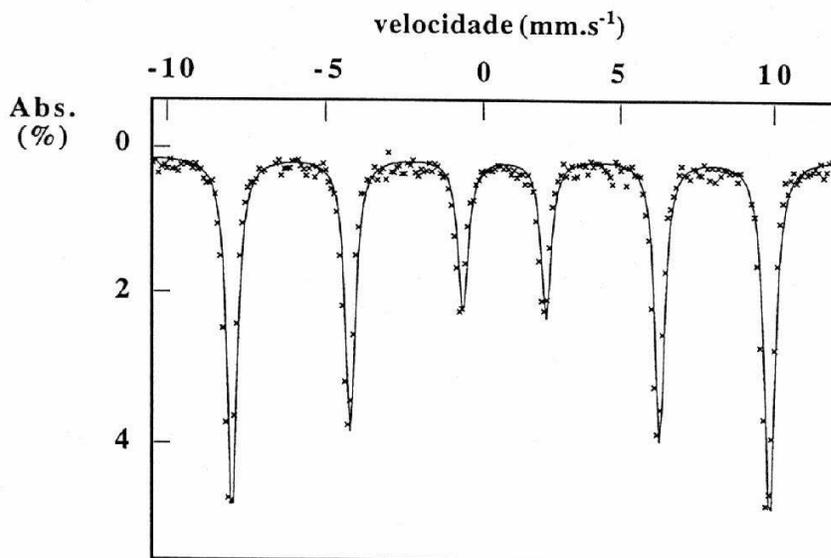


Figura 1.15: Espectro de Mössbauer da fase $\alpha\text{-Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, a 4.2 K.

1.4.4 Discussão

A componente de ferromagnetismo fraco determinada por medidas de magnetização poderia ser explicada, tanto por uma leve inclinação dos momentos magnéticos no estado ordenado *canting* -ferromagnetismo fraco- ou por uma incompleta compensação do arranjo colinear dos momentos - *ferrimagnetismo fraco*-[32]. A primeira explicação poderia originar uma magnetização remanente constante abaixo da temperatura de ordenamento, estando em discordância com os resultados experimentais. Além disso, a hipótese de *canting* não pode explicar, de um modo satisfatório, a existência de dois campos hiperfinos diferentes para os íons de ferro nos espectros de Mössbauer abaixo de T_N .

A existência de um ferrimagnetismo fraco concorda com a análise dos caminhos de troca magnéticos na estrutura. Os cátions Fe^{3+} no composto $\alpha\text{-Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$,

são organizados em dois sítios não equivalentes coordenados octaédricamente, Fe(1) e Fe(2). Há quatro íons Fe^{3+} por cada local independente na cela unitária. Cada íon Fe^{3+} estabelece um esquema complexo de ligações de troca com os íons magnéticos mais próximos (Figura 1.16).

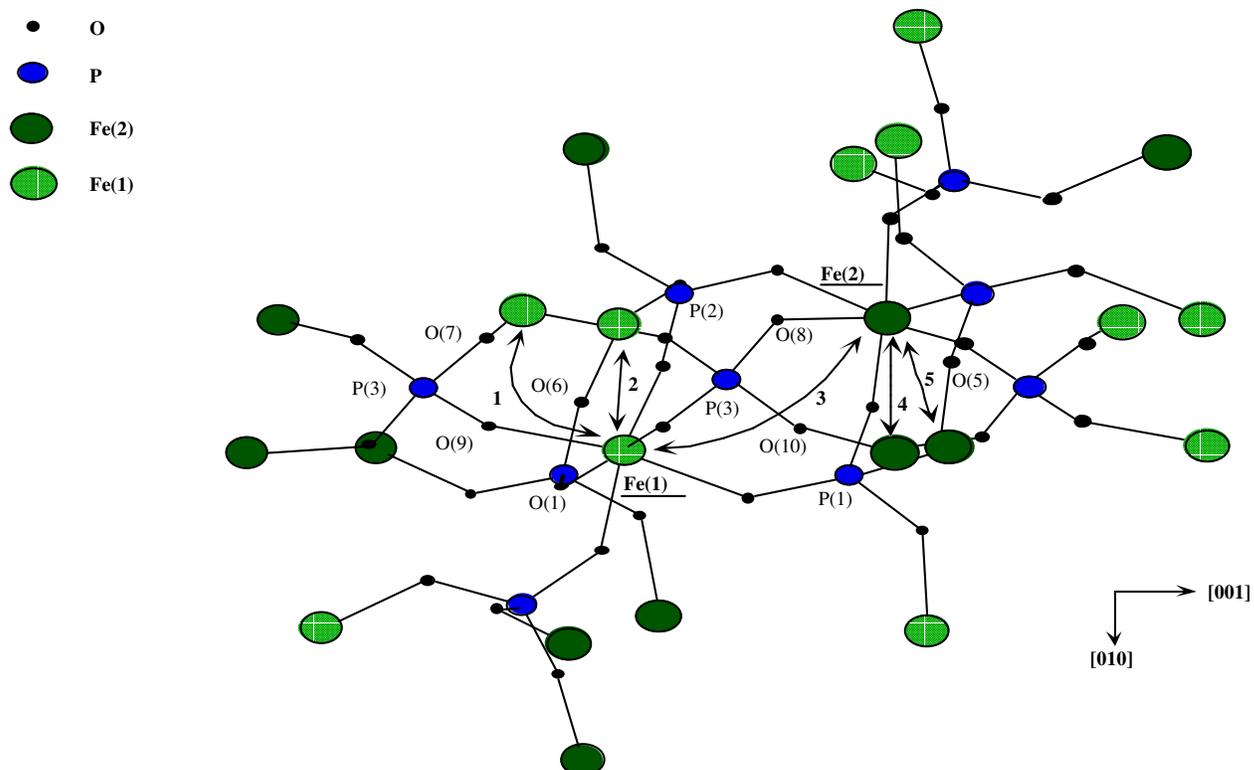


Figura 1.16: Caminhos de troca magnéticos para as duas diferentes subredes de ferro, Fe(1) e Fe(2), na fase $\alpha\text{-Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$.

Os íons de ferro nesta combinação estabelecem as interações por intermédio de grupos de fosfato. Todo Fe^{3+} em cada subrede está conectado com outros quatorze

Fe^{3+} íons por grupos de fosfato, quatro da mesma subrede e o resto de outra. Considerando o local do íon $Fe(1)$: dos quatro vizinhos dois $Fe(1)$ são conectados ao $Fe(1)$ central (sublinhado na Figura 1.16) por dois grupos PO_4 diferentes, caminhos 1 e 2 na Figura 1.16. Como pode ser visto, a interação $Fe(1)$ - $Fe(1)$ acontece por dois caminhos de troca para estes dois íons $Fe(1)$. Os outros dois $Fe(1)$ vizinhos exibem só uma ligação de troca com o íon $Fe(1)$ central. Com relação aos dez caminhos $Fe(2)$ para $Fe(1)$, um deles é conectado ao íon $Fe(1)$ central por três diferentes grupos fosfato, o caminho tem numeração 3 na Figura 1.16. Assim, a interação $Fe(1)$ - $Fe(2)$ nomeada como 3, realiza-se por três caminhos de troca. As interações $Fe(1)$ - $Fe(2)$ com os outros nove íons $Fe(2)$ conectados só acontecem por uma ligação de troca.

Muitos esquemas de ligações similares foram observados para o centro magnético $Fe(2)$ (veja a Figura 1.16): dois caminhos de troca duplos $Fe(2)$ - $Fe(2)$ (indicados como 4 e 5), uma ligação de troca tripla $Fe(2)$ - $Fe(1)$ (indicada como 3), duas únicas interações $Fe(2)$ - $Fe(2)$ e nove únicos caminhos de troca $Fe(2)$ - $Fe(1)$.

As interações duplas e triplas estão ao longo do plano cristalográfico ac . Assim, os acoplamentos magnéticos mais fortes são estabelecidos em duas dimensões, sendo o acoplamento tridimensional relativamente mais fraco.

As distâncias comparativas e ângulos para estes caminhos de supertroca $Fe(1)$ - $Fe(1)$ e $Fe(2)$ - $Fe(2)$ não são exatamente os mesmos, porque os dois independentes octaedros $Fe(1)O_6$ e $Fe(2)O_6$ têm diferenças na distorção e orientação espacial. Deste modo, as distâncias médias das interações $Fe(1)$ - $Fe(1)$ e $Fe(2)$ - $Fe(2)$ são 5.02 Å e 5.26 Å, respectivamente, e os ângulos de supertroca médios são 110.6° e 112.2°. Assim, o valor da constante de acoplamento magnético, J , não seria o mesmo para as duas subredes, implicando dois valores diferentes J_1 e J_2 nas subredes $Fe(1)$ - $Fe(1)$

e Fe(2)-Fe(2), respectivamente. Este fato é confirmado pela presença de dois diferentes sextetos com distintos campos hiperfinos nos espectros Mössbauer. As interações Fe(1)-Fe(2) são antiferromagnéticas dando origem ao caráter ferrimagnético do sistema total, devido a que $J_1 \neq J_2$. Este fato, conduz ao aparecimento de um momento magnético remanente, situado no plano ac , como resultado do acoplamento antiferromagnético das subredes Fe(1) e Fe(2). Assim, a 29 K o ordenamento ferromagnético dentro de cada subrede, e a interação ferrimagnética simultânea entre ambas subredes Fe(1) e Fe(2) seria predominante. Porém, a mais baixas temperaturas, os momentos magnéticos de ambas subredes ferromagnéticas tenderão a saturar ao momento total dos íons Fe^{3+} (aproximadamente $5.4 \mu_B$) e o momento ferromagnético fraco desaparecerá, como observado experimentalmente (vide Figura 1.11).

1.5 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_{3-x}(\text{PO}_4)_x$ ($x = 0, 1, 1.5, 2$)

As fases $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_{3-x}(\text{PO}_4)_x$ ($x = 0, 1, 1.5, 2$) são isoestruturais com o parente $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. Todos eles cristalizam no grupo espacial $\text{P}112_1/\text{n}$. A estrutura do $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_3$ pode ser descrita como uma armação tridimensional de octaedros FeO_6 e tetraedros AsO_4 compartilhados pelos vértices (Figura 1.17). Os íon de lítio estão distribuídos em três sítios diferentes do cristal na estrutura, enchendo os vazios dentro do arsenato férreo e compensando a carga negativa. Há duas posições de ferro independentes na estrutura deste composto, $\text{Fe}(1)$ e $\text{Fe}(2)$, que conduzem à existência de dois octaedros FeO_6 diferentes (Figura 1.18). Estes compostos foram sintetizados por Jose Luis Mesa e Aintzane Goñi do departamento de química inorgânica da UPV/EHU em Bilbao, Espanha.

A Figura 1.18a mostra o ângulo de inclinação entre ambos octaedros de ferro independentes na estrutura. Para comparação na Figura 1.18b pode ver-se a disposição dos dois poliedros FeO_6 no composto $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. Como pode ser observado, no composto de fosfato ambos octaedros independentes são quase simétricos relacionados por um plano de deslizamento em ac . Porém, esta pseudosimetria está ausente no caso do composto de arsenato, principalmente devido à orientação espacial diferente dos poliedros.

Com respeito aos grupos do arsenato, podem ser observados na estrutura de $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_3$ três tetraedros de arsenato independentes distorcidos. As distâncias As-O e os ângulos O-As-O apresentam uma gama extensiva de valores (veja Tabela 1.6). Estas distorções podem ser atribuídas ao fato de que todos os vértices de oxigênio no tetraedro $(\text{AsO}_4)^{3-}$ pertencem a diferentes octaedros FeO_6 .

Os íons de lítio na estrutura deste composto são quatro-coordenados a átomos de

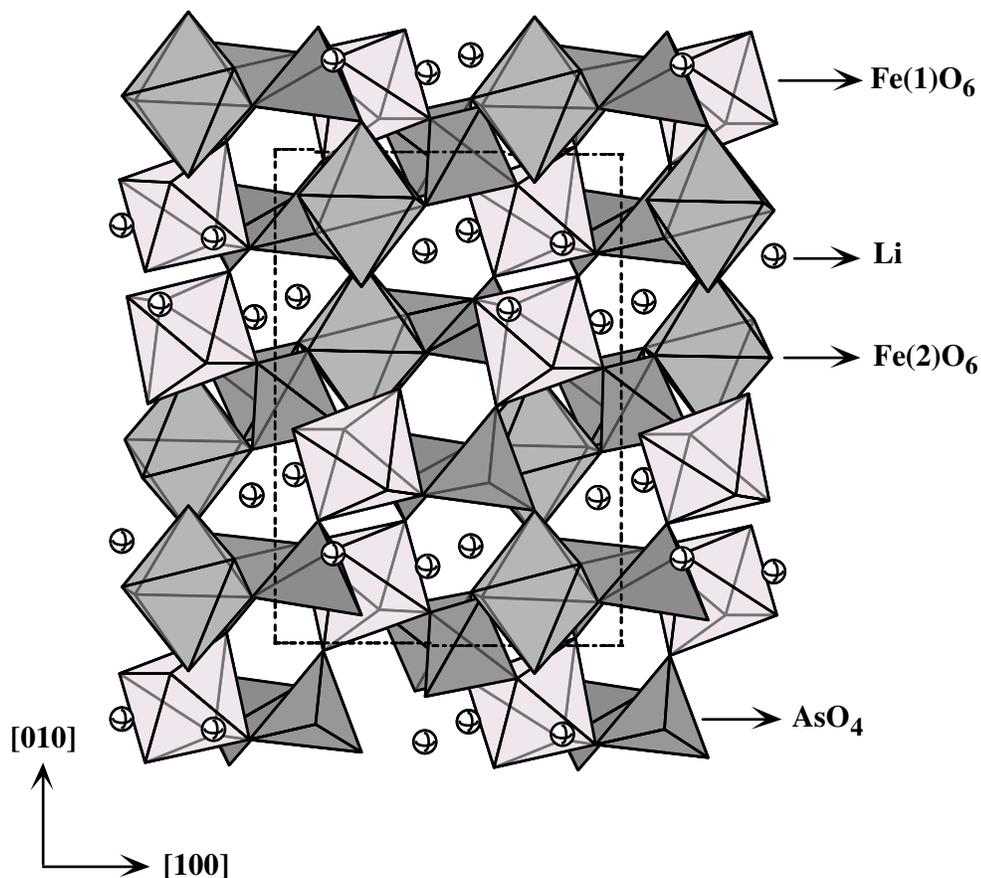


Figura 1.17: Estrutura do composto $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_3$. Tomada da ref [34]

oxigênio com quatro diferentes distâncias Li-O para cada caso (Tabela 1.6). O valor do ângulo O-Li-O está afastado totalmente de 109° e, por conseguinte o poliedro LiO_4 não pode ser considerado como um tetraedro regular. É interessante notar que os locais de lítio na estrutura do relacionado fosfato $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, a temperatura ambiente, são bastante diferentes. No último composto, dois dos íons de lítio são cinco-coordenados e localizados dentro de bipiramides trigonais.

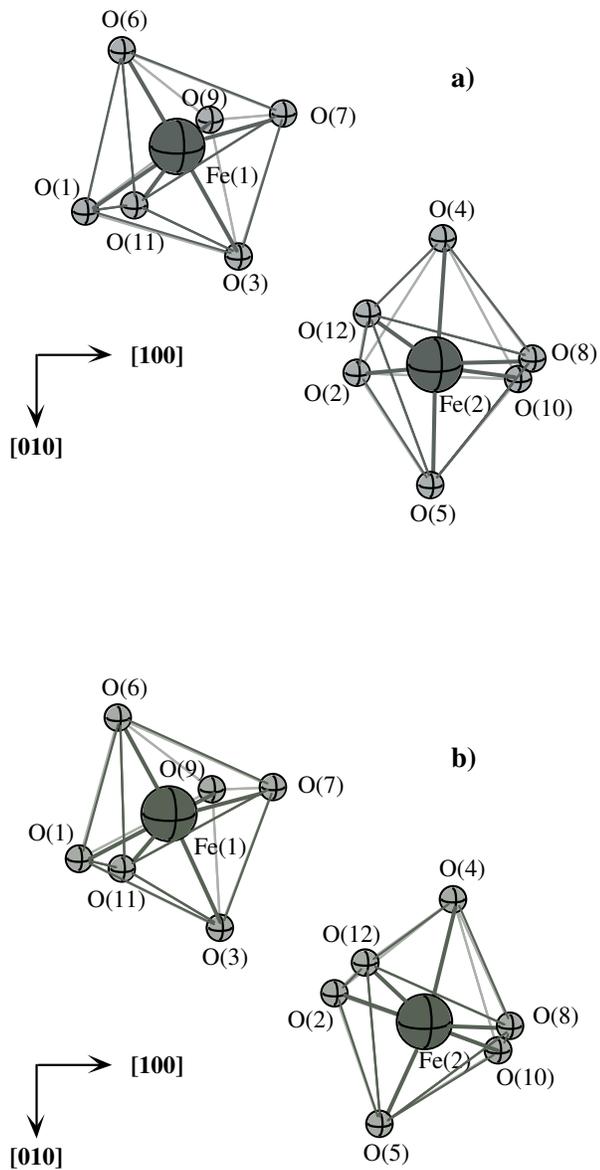


Figura 1.18: Visão dos dois octaedros FeO_6 cristalograficamente diferentes na estrutura do a) $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_3$ e b) $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. Ver ref [34]

Tabela 1.6: Distâncias de ligação (Å) e ângulos ($^\circ$) do $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_3$.

Coordenação do poliedro de Ferro					
Fe(1)		Fe(2)			
Fe(1)-O(3)	2.054(1)	Fe(2)-O(4)	2.105(1)		
Fe(1)-O(7)	1.943(3)	Fe(2)-O(8)	2.043(4)		
Fe(1)-O(11)	2.035(5)	Fe(2)-O(12)	1.983(5)		
Fe(1)-O(1)	2.090(3)	Fe(2)-O(2)	1.955(4)		
Fe(1)-O(9)	2.006(6)	Fe(2)-O(10)	1.964(4)		
Fe(1)-O(6)	1.860(2)	Fe(2)-O(5)	1.999(1)		
O(3)-Fe(1)-O(6)	168.2(3)	O(4)-Fe(2)-O(5)	175.2(2)		
O(7)-Fe(1)-O(1)	163.5(1)	O(8)-Fe(2)-O(2)	176.9(2)		
O(11)-Fe(1)-O(9)	163.0(1)	O(12)-Fe(2)-O(10)	160.8(1)		
O(3)-Fe(1)-O(7)	80.0(1)	O(4)-Fe(2)-O(8)	92.4(1)		
O(3)-Fe(1)-O(11)	76.8(1)	O(4)-Fe(2)-O(12)	78.6(1)		
O(7)-Fe(1)-O(11)	97.2(2)	O(8)-Fe(2)-O(12)	87.9(2)		
Tetraedro de Arsenato					
As(1)		As(2)		As(3)	
As(1)-O(5)	1.691(2)	As(2)-O(1)	1.753(2)	As(3)-O(9)	1.669(3)
As(1)-O(11)	1.710(5)	As(2)-O(6)	1.676(1)	As(3)-O(8)	1.737(3)
As(1)-O(2)	1.673(2)	As(2)-O(12)	1.680(6)	As(3)-O(7)	1.707(4)
As(1)-O(3)	1.724(4)	As(2)-O(4)	1.723(3)	As(3)-O(10)	1.680(4)
O(5)-As(1)-O(11)	108.4(2)	O(1)-As(2)-O(6)	111.1(1)	O(9)-As(3)-O(8)	105.4(1)
O(5)-As(1)-O(2)	113.5(1)	O(1)-As(2)-O(12)	101.6(2)	O(9)-As(3)-O(7)	110.7(3)
O(5)-As(1)-O(3)	98.6(2)	O(1)-As(2)-O(4)	109.3(2)	O(9)-As(3)-O(10)	107.4(1)
Coordenação do poliedro de Lítio					
Li(1)		Li(2)		Li(3)	
Li (1)		Li (2)		Li (3)	
Li(1)-O(1)	1.935(5)	Li(2)-O(3)	1.947(3)	Li(3)-O(8)	1.919(5)
Li(1)-O(3)	2.129(4)	Li(2)-O(4)	1.969(4)	Li(3)-O(1)	1.909(2)
Li(1)-O(9)	1.882(3)	Li(2)-O(7)	1.991(1)	Li(3)-O(5)	2.104(2)
Li(1)-O(11)	2.040(1)	Li(2)-O(12)	1.820(3)	Li(3)-O(10)	1.981(4)
O(1)-Li(1)-O(3)	129.5(1)	O(3)-Li(2)-O(4)	117.3(2)	O(8)-Li(3)-O(1)	126.3(1)
O(1)-Li(1)-O(9)	89.4(2)	O(3)-Li(2)-O(7)	81.5(1)	O(8)-Li(3)-O(5)	114.9(1)
O(1)-Li(1)-O(11)	104.5(2)	O(3)-Li(2)-O(12)	96.6(1)	O(8)-Li(3)-O(10)	85.9(1)

1.5.1 Medidas de EPR

Os espectros de ressonância paramagnética eletrônica em banda X, nos compostos $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_{3-x}(\text{PO}_4)_x$ ($x = 0, 1, 1.5, 2$) em forma de pó foram medidos a temperaturas diferentes desde 296 K até 5 K. À temperatura ambiente em todos os compostos é observado um sinal isotrópico com um valor $g = 2$, que é consistente com a presença de um íon Fe^{3+} com spin alto em simetria octaédrica ligeiramente torcida. Para todas as fases não foi observada nenhuma variação significativa do valor de g em todo o intervalo de temperatura. A intensidade do sinal aumenta com a diminuição da temperatura alcançando um máximo no intervalo de temperatura de 36 a 31 K e depois disso rapidamente diminui, desaparecendo em 30 K. Na Figura 1.19 são mostrados alguns espectros de EPR do $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_3$ a várias temperaturas.

A dependência com a temperatura da largura de linha dos sinais calculada por simulações dos espectros experimentais a uma curva lorentziana, é exibida na Figura 1.20. A largura de linha para todos os compostos, entre à temperatura ambiente e 50 K varia muito pouco com a temperatura, provavelmente devido ao alargamento dipolar homogêneo. Abaixo desta temperatura a largura de linha aumenta rapidamente quando a temperatura diminui alcançando máximos diferentes que dependem do conteúdo x . Este comportamento indica o estabelecimento do ordenamento magnético nos compostos [33], permitindo deduzir as temperaturas do ponto crítico para cada fase: 36 K para $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_3$; 33 K para $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_2(\text{PO}_4)$; 32 K para $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_{1.5}(\text{PO}_4)_{1.5}$ e 31 K para $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)(\text{PO}_4)_2$. Por conseguinte, a temperatura de ordenamento na solução sólida $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_{3-x}(\text{PO}_4)_x$ ($x = 0, 1, 1.5, 2$) diminui com o aumento do conteúdo de fosfato, x , indicando a presença de interações magnéticas mais fortes na fase do arsenato.

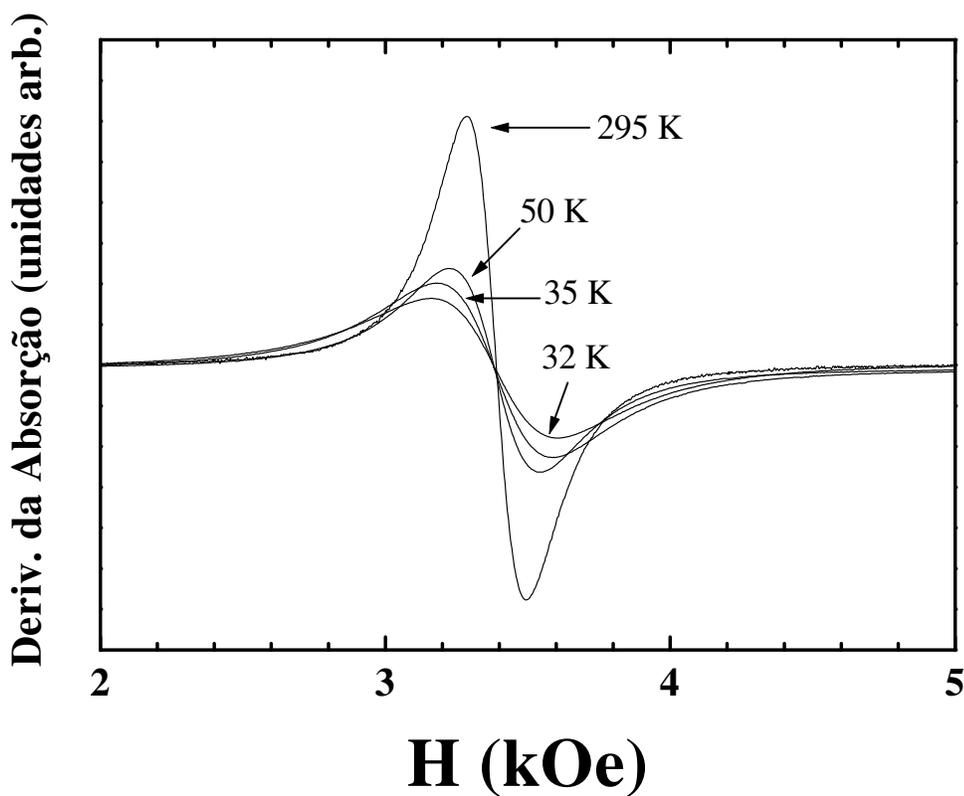


Figura 1.19: Espectro de EPR em banda X, para a fase $\alpha\text{-Li}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_3$, a diferentes temperaturas.

1.5.2 Medidas de Magnetização dc/ac

As medidas de susceptibilidade molar do $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_{3-x}(\text{PO}_4)_x$ ($x = 0, 1, 1.5, 2$) foram realizadas no intervalo de temperatura de 1.8 K até 300 K, sob um campo magnético de 1 kOe, depois de um procedimento de esfriamento a campo nulo a taxa de variação de 1 K/min. Na Figura 1.21 mostram-se as curvas de susceptibilidade molar como uma função da temperatura para todos os compostos. Pode-se observar que elas apresentam o comportamento típico de um material antiferromagnético.

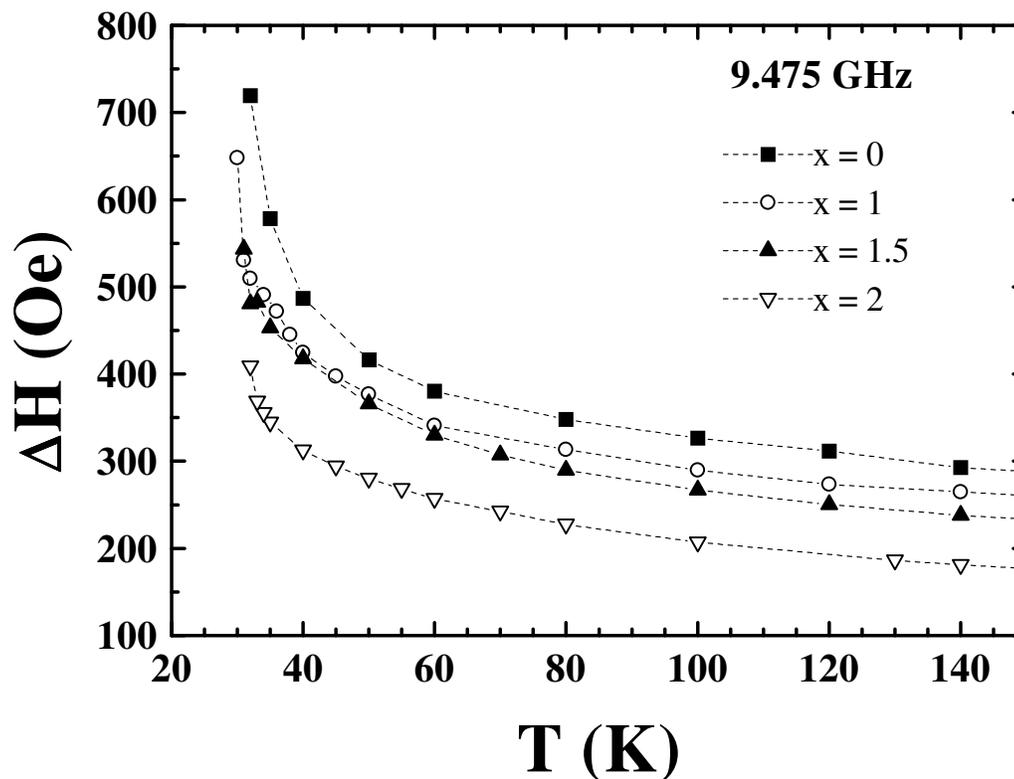


Figura 1.20: Largura de linha ΔH em função da temperatura do composto $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_{3-x}(\text{PO}_4)_x$ ($x = 0, 1, 1.5, 2$).

Os dados da susceptibilidade como função da temperatura para todas as fases não são bem descritos pela lei de Curie-Weiss em altas temperaturas (vide Figura 1.22). O momento magnético efetivo por ferro obtido do ajuste em altas temperaturas, é menor que o valor teórico do cátion Fe^{3+} livre em um campo cristalino fraco de $5.92 \mu_B$.

Medidas de susceptibilidade *ac* para todos os compostos foram feitas com uma frequência de 1 kHz, uma excitação de 1 Oe e sem campo magnético aplicado, os dados

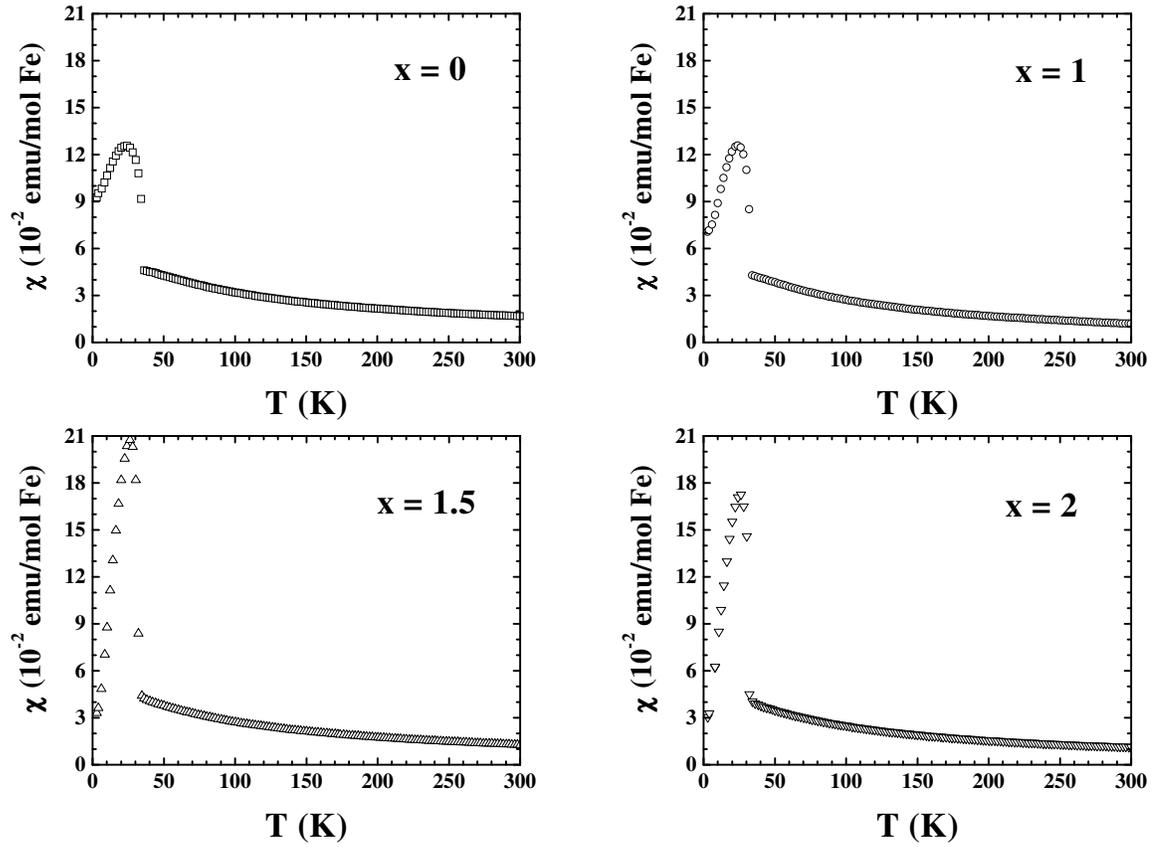


Figura 1.21: Susceptibilidade magnética em função da temperatura dos compostos $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_{3-x}(\text{PO}_4)_x$ ($x = 0, 1, 1.5, 2$).

são mostrados na Figura 1.23). Nesta figura, os picos correspondem à temperatura de Néel para cada composto. Os valores são, 35.5 K, 34 K, 32.5 K e 31 K para $x = 0, 1, 1.5$ e 2, respectivamente. A componente ferromagnética que aparece no arranjo magnético para todas as fases é revelada pelo pico na susceptibilidade χ'' imaginária que acompanha o pico na susceptibilidade real χ a T_N .

As medidas da magnetização versus o campo magnético para o $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_{3-x}(\text{PO}_4)_x$ ($x = 0, 1.5, 2$) a 25 K, mostram os ciclos de histerese que confirmam a existência

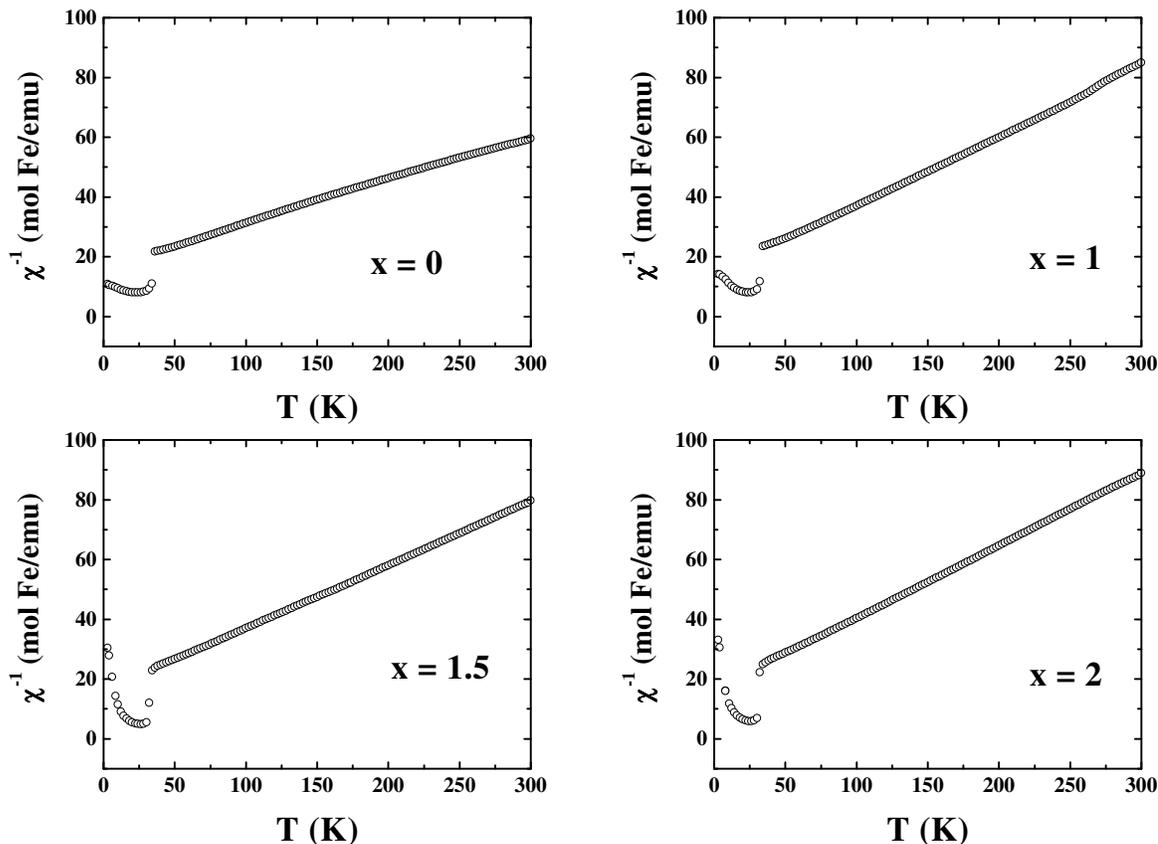


Figura 1.22: Inversa da Susceptibilidade molar em função da temperatura dos compostos $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_{3-x}(\text{PO}_4)_x$ ($x = 0, 1, 1.5, 2$).

de um comportamento de ferromagnetismo fraco a esta temperatura (Figura 1.24). Porém, algumas diferenças podem ser vistas para os diferentes compostos. A fase de $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_3$ exibe um valor mais baixo de campo coercitivo que aqueles das outras fases. A evolução dos valores de magnetização indica que a resistência dos momentos magnéticos ao campo magnético aplicado aumenta com a diminuição do conteúdo de fosfato, x .

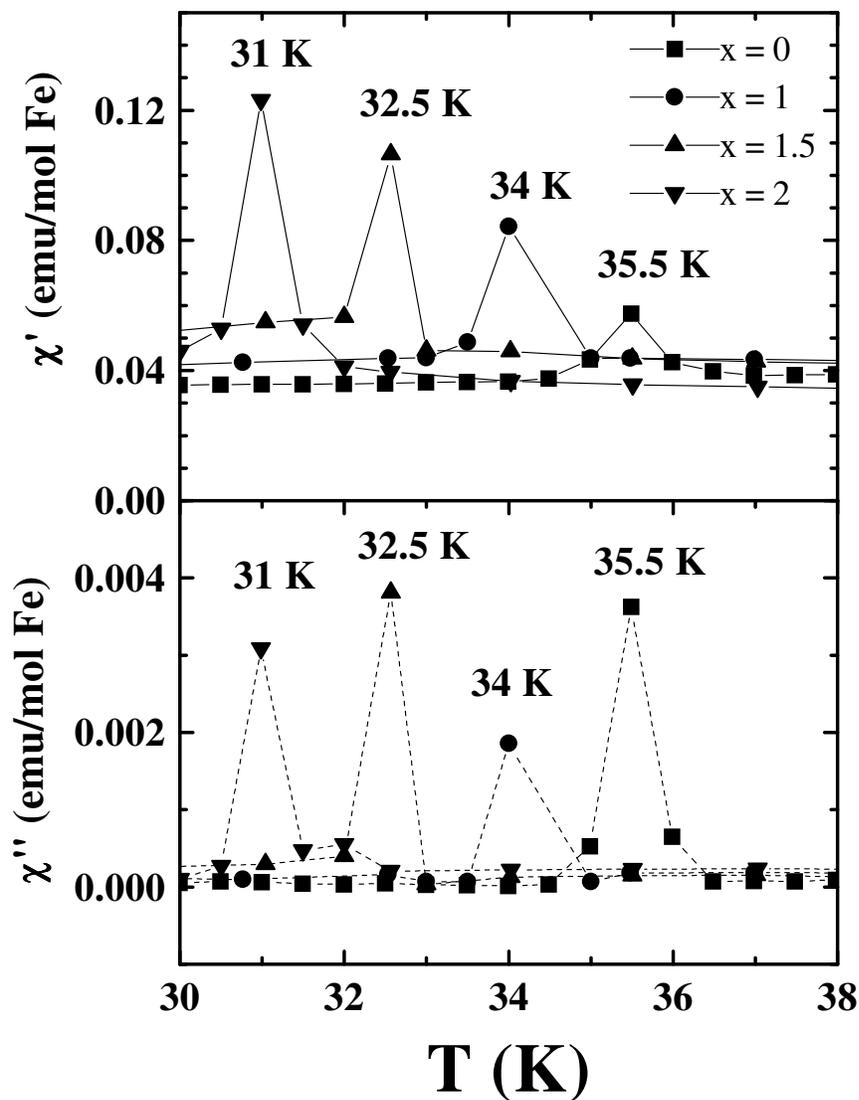


Figura 1.23: Dependência da susceptibilidade ac com a temperatura para os compostos $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_{3-x}(\text{PO}_4)_x$ ($x = 0, 1, 1.5, 2$). As linhas cheias e tracejadas são guias para os olhos.

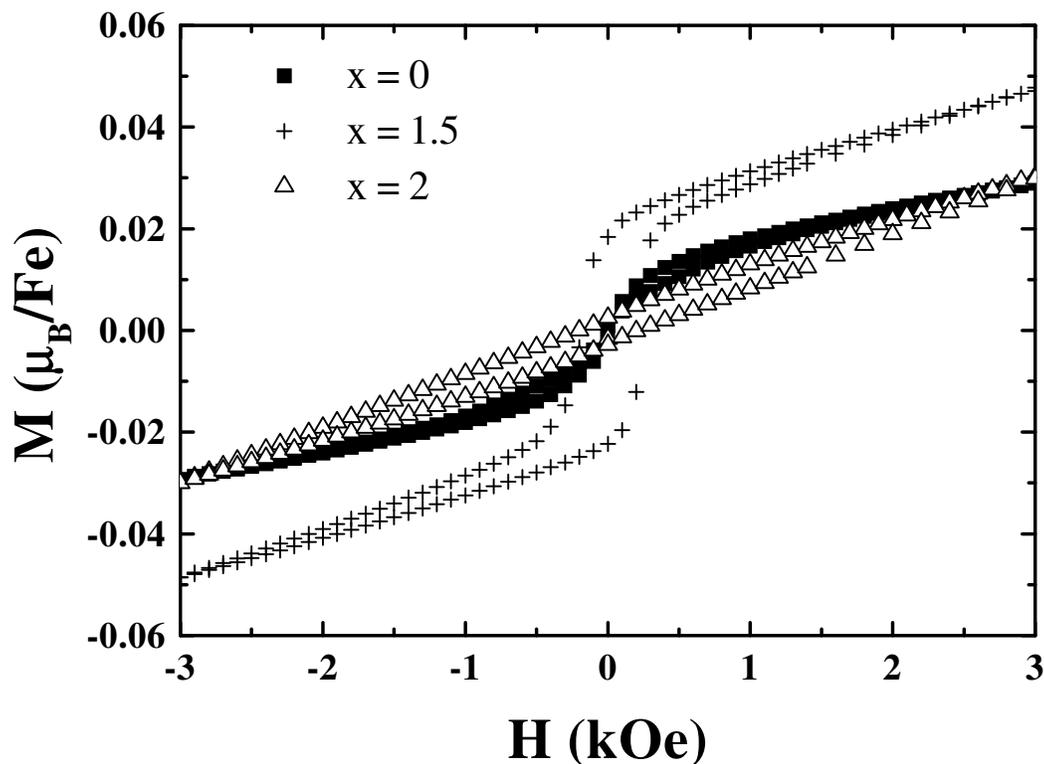


Figura 1.24: Magnetização como função do campo magnético a 25 K para os compostos $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_{3-x}(\text{PO}_4)_x$ ($x = 0, 1.5, 2$).

Para determinar a evolução térmica da magnetização remanente abaixo da temperatura crítica, foram realizadas medidas de magnetização versus a temperatura depois de esfriar com um campo magnético aplicado. A amostra foi esfriada com um campo de 1 kOe desde a região paramagnética em 200 K até várias temperaturas abaixo de T_N . Posteriormente foi retirado o campo magnético e se determinou a magnetização até 50 K. As curvas são mostradas na Figura 1.25. Como pode ser observado, há um aumento rápido de M abaixo de T_N , alcançando um valor de máximo diferente

por cada fase no intervalo de temperatura de 30-20 K. Depois disso, a magnetização remanente diminui com a diminuição da temperatura em todos os casos, indo para valores de magnetização diferentes quando a temperatura tende para zero. O valor observado é mais alto para a fase de arsenato.

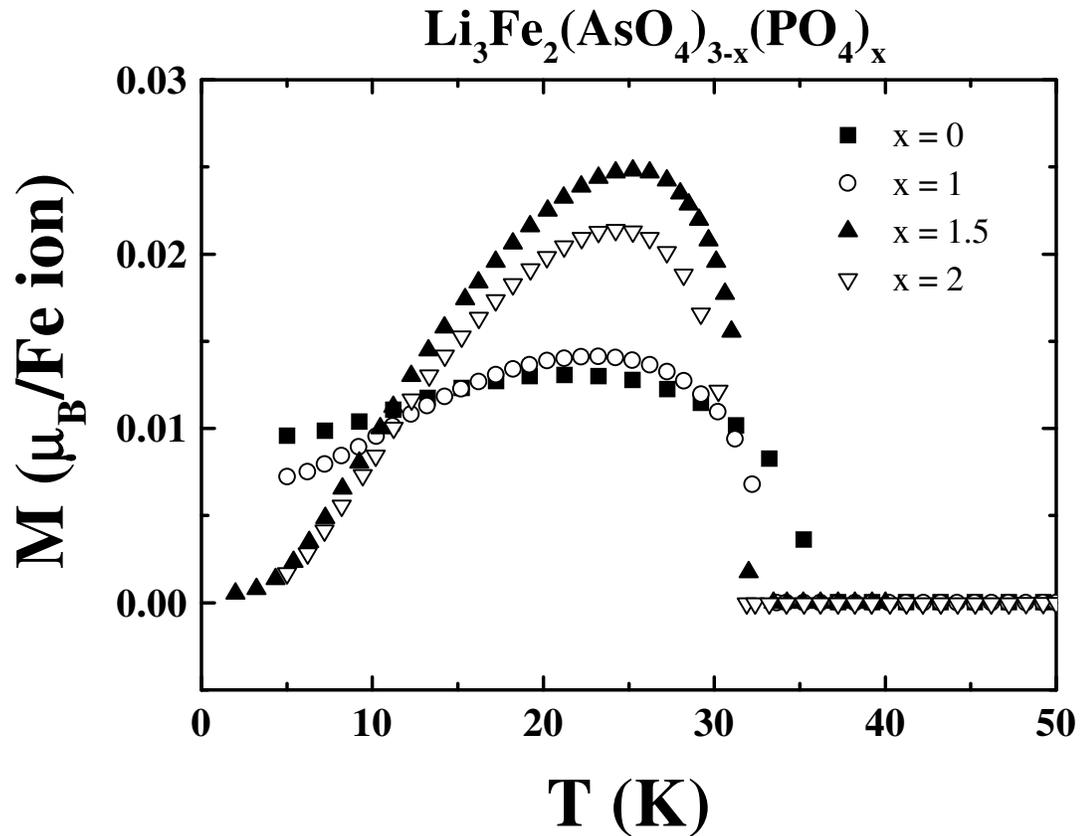


Figura 1.25: Magnetização espontânea em função da temperatura. As amostras $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_{3-x}(\text{PO}_4)_x$ ($x = 0, 1.5, 2$) foram previamente esfriadas com um campo de 1 kOe.

1.5.3 Discussão

As fases de $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_{3-x}(\text{PO}_4)_x$ contêm oito octaedros de FeO_6 na cela unitária. Quatro deles correspondem ao sítio cristalograficamente independente Fe(1), e o resto ao outro sítio, Fe(2). Estes octaedros exibem diferentes distorções dos poliedros com diferenças significantes nas distâncias e ângulos. A orientação espacial dos dois octaedros independentes Fe(1)O_6 e Fe(2)O_6 mostra mudanças na solução sólida $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_{3-x}(\text{PO}_4)_x$. Ambos octaedros independentes são pseudosimétricos em um plano de deslizamento no $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ considerando que eles são completamente assimétricos no $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_3$. Neste senso, poderia deduzir-se que o ângulo de inclinação entre Fe(1)O_6 e Fe(2)O_6 aumenta progressivamente com o conteúdo de arsenato nesta família de compostos.

Os octaedros de FeO_6 nas fases $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_{3-x}(\text{PO}_4)_x$ ($x = 0, 1, 1.5, 2, 3$) são unidos através de grupos AsO_4 ou PO_4 , construindo a armação tridimensional. Assim, os caminhos de troca magnética são estabelecidos pelo tetraedro AsO_4 e PO_4 . Estes compostos intrinsecamente apresentam ordem antiferromagnética. Há uma diminuição significativa de T_N com o grau de substituição, x , de arsenato por fosfato. Considerando que a presença de caminhos de troca magnético são semelhantes para todas as fases, estes resultados não podem ser explicados de um modo satisfatório pelas diferenças observadas entre distâncias e ângulos para $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_3$ e compostos de $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. Acredita-se que, o fator mais significativo deve ser atribuído à orientação relativa diferente do octaedro FeO_6 na estrutura. Esta orientação afeta a efetividade da sobreposição da integral de troca entre os orbitais magnéticos que conduz à presença de interações de Fe-Fe mais fortes para o $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_3$.

Levando em conta que os cátions Fe^{3+} são organizados em dois sítios não equivalentes, Fe(1) e Fe(2), a existência de duas subredes magnéticas diferentes pode ser considerada. O acoplamento antiferromagnético entre Fe(1) e Fe(2) requer que cada subrede por separado esteja ferromagneticamente acoplada. Além disso, as constantes magnéticas de acoplamento das duas subredes, J_1 e J_2 , para as subredes Fe(1) e Fe(2), respectivamente devem ser diferentes, como uma consequência dos valores distintos observados em distâncias e ângulos para os caminhos de supertroca Fe(1)-Fe(1) e Fe(2)-Fe(2). Por conseguinte, a componente ferromagnética fraca observada abaixo da temperatura de ordenamento magnético para todas as fases pode ser explicada por uma compensação incompleta dos momentos magnéticos antiparalelos de ambas subredes Fe(1) e Fe(2). Neste ponto, é importante mencionar que a existência de ferrimagnetismo fraco no $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_{3-x}(\text{PO}_4)_x$ ($x = 0, 1, 1.5, 2$) esta de acordo com a análise do comportamento magnético no composto relacionado $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ [34].

Os valores mais altos observados na magnetização remanente para todas as fases abaixo de T_N corresponderiam à temperatura à qual a diferença em magnetização das duas subredes é maior. A saturação dos momentos magnéticos de ambas subredes ferromagnéticas ao momento total dos íons Fe^{3+} conduziriam ao desaparecimento do momento magnético remanente a mais baixas temperaturas. Porém, nos compostos com arsenato-fosfato a magnetização remanente não tende para zero a 0 K, como poderia ser esperado se só um comportamento ferrimagnético estivesse presente. Por conseguinte, um fator adicional, como um *canting* leve dos momentos magnéticos das subredes Fe(1) e Fe(2) no estado ordenado deveria ser levado em conta. Este fato, suporta à presença de um momento ferromagnético fraco nestes

compostos. Considerando os valores observados da magnetização remanente, a magnitude do desalinhamento leve deveria ser de alguns décimos de um grau, em todos os casos. Igualmente, o ângulo de *canting* deveria diminuir com o aumento de x na solução sólida $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_{3-x}(\text{PO}_4)_x$ tornando-se praticamente desprezível para a fase $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ (veja ref. [34]). finalmente, pode ser concluído que o aumento do ângulo de inclinação entre os octaedros $\text{Fe}(1)\text{O}_6$ e $\text{Fe}(2)\text{O}_6$ com o incremento do conteúdo de arsenato no $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_{3-x}(\text{PO}_4)_x$ conduz a um fenômeno de *canting* que é impedido no caso de $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ devido provavelmente à existência de pseudosimetria entre os octaedros $\text{Fe}(1)\text{O}_6$ e $\text{Fe}(2)\text{O}_6$.

1.6 Conclusões

A fase $\alpha\text{-Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ apresenta interações de caracter antiferromagnético. Abaixo de sua temperatura de ordenamento, 29 K, apresenta um ferrimagnetismo fraco. Este ferrimagnetismo é devido a existência de dois sítios não equivalentes com interações antiferromagnéticas diferentes. Este comportamento foi observado claramente nas medidas de Mössbauer.

A solução sólida $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_{3-x}(\text{PO}_4)_x$ ($x = 0, 1, 1.5, 2$) foi preparada pelo método cerâmico. $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_3$ cristaliza no grupo espacial monoclinico $\text{P112}_1/\text{n}$ com os parâmetros de cela, $a = 8.608(1) \text{ \AA}$, $b = 12.215(1) \text{ \AA}$, $c = 8.929(1) \text{ \AA}$ $\gamma = 90.76(1)^\circ$. A estrutura consiste em uma armação tridimensional de octaedros FeO_6 e tetraedros AsO_4 compartilhados pelos vértices com os íons lítio distribuídos em três sítios diferentes do cristal na estrutura, enchendo os vazios dentro do ferro arsenato e compensando a carga negativa. Há duas posições de ferro independentes na estrutura deste composto, Fe(1) e Fe(2). Os parâmetros de cela das fases isomorfas $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_{3-x}(\text{PO}_4)_x$ ($x = 0, 1, 1.5, 2$) seguem a lei do Vegard. Um sinal isotropico com um valor g de 2.0 é observado nos espectros de EPR em todos os compostos, em acordo com a presença de um íon Fe^{3+} de alto spin, situado em um em torno de geometria octaédrica ligeiramente distorcida. Os dados das medidas de magnetização dc e a susceptibilidades ac mostram um comportamento antiferromagnético para estes compostos, com a presença de uma componente ferromagnética abaixo da temperatura de ordenamento, T_N . A T_N diminui de 35.5 a 31 K com a diminuição da quantidade de arsenato. Os resultados magnéticos são explicados pela existência de um fenômeno de ferrimagnetismo nestas amostras, devido à existência de duas subredes magnéticas diferentes, correspondendo aos sítios Fe(1) e Fe(2). A presença

de *canting* entre os momentos magnéticos dessas duas subredes também foi detectada. Este fato concorda com a orientação relativa do octaedro FeO_6 nos compostos $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_{3-x}(\text{PO}_4)_x$ ($x = 0, 1, 1.5, 2$).

Referências Bibliográficas

- [1] F. Hanic, M. Handlovic, K. Burdova, J. Maglin, *J. Cryst. Spectrosc. Res*, **12**, 99 (1982).
- [2] F. Z. Kubel, *Kristallogr.* **209**, 755 (1994).
- [3] I. Abrahams, K. S. Easson, *Acta Cryst.* **C49**, 925 (1993).
- [4] H. Aono, N. Imanaka, G. Y. Adachi, *Acc. Chem. Res.* **27**, 265 (1989).
- [5] D. Petit, Ph. Colomban, G. Collin, J. P. Boilot, *Mater. Res. Bull.* **21**, 365 (1986).
- [6] D. Tranqui, S. Hamdoune, J. L. Soibeyroux, E. Prince, *J. Solid State Chem.* **72**, 309 (1988).
- [7] M. Alami, R. Brochu, J. L. Soubeyroux, P. Gravereau, G. Le Flem, P. Hagenmuller, *J. Solid. State Chem.* **90**, 185 (1990).
- [8] M. A. París, A. Martínez-Juárez, J. M. Rojo, J. Sanz, *J. Phys. Cond. Mater.* **8**, 5355 (1996).
- [9] A. Martínez-Juárez, J. M. Rojo, J. E. Iglesias, J. Sanz, *J. Chem. Mater.* **7**, 1857 (1995).

- [10] J. Kuwano, N. Sato, M. Kato, K. Takano, *Solid State Ionics* **70/71**, 332 (1994).
- [11] S. E. Sigaryov, V. G. Terziev, *Phys. Rev. B* **48(22)**, 16252 (1993).
- [12] F. d'Yvoire, M. Pintard-Scrépel, E. Bretey, M. de la Rochère, *Solid State Ionics* **9-10**, 851 (1983).
- [13] J. M. Winand, A. Rulmont, P. Tarte, *J. Solid State Chem.* 87, **83** (1990).
- [14] H. Y-P. Hong, *Mat. Res. Bull.* **11**, 173 (1976).
- [15] G. J. Long, G. Longworth, P. Battle, A. K. Cheetham, R. V. Thundathil, D. Beveridge, *Inorg. Chem.* **18(3)**, 624 (1979).
- [16] H. Y. Chen, *Mater. Res. Bull.* **14**, 1583 (1979).
- [17] Z. Jirak, R. Salmon, L Fournès, F. Menil, P. Hagemuller, *Inorg. Chem.* **21**, 4218 (1982).
- [18] P. D. Battle, A. K. Cheetham, G. J. Long, G. Longworth, *Inorg. Chem.* **21**, 4223 (1982).
- [19] C. C. Torardi e E. Prince, *Mat. Res. Bull.* **21**, 719 (1986).
- [20] W. M. Reiff, J. H. Zhang, H. Tam, J. P. Attfield, C. C. Torardi, *J. Solid State Chem.* **130**, 147 (1997).
- [21] J. Rodriguez-Carvajal, *FULLPROF Program. Rietveld Pattern Matching Analysis of Powder Patterns*, (1994).

- [22] A. B. Bykov, A. P. Chirkin, L. N. Demyanets, S. N. Doronin, E. A. Genika, A. K. Ivanov-Shits, I. P. Kondratyuk, B. A. Maksimov, O. K. Mel'nikov, L. N. Mudaryan, V. I. Simonov, V. A. Timofeeva, *Solid State Ionics* **38**, 31 (1990).
- [23] P. B. Moore, T. Araki, *News Jahrb. Mineral. Abh.* **121**, 208 (1974).
- [24] P. C. Christidis, P. J. Z. Rentzenperis, *Kristallogr.* **141**, 233 (1975).
- [25] L. Neel, *Ann. Phys.* **12(3)**, 137 (1948).
- [26] F. E. Mabbs e D. J. Machin, *Magnetism and Transition Metal Complexes*. Chapman and Hall: London, (1973).
- [27] F. Menil, M. Pezat, B. C. R. Tanguy, *Hebd. Seances Acad. Sci. Ser. C* **281**, 849 (1075).
- [28] D. Beltrán-Porter, R. Olazcuaga, L. Fournès, F. Menil, G. Le Flem, *Revue Phys. Appl.* **15**, 1155 (1980).
- [29] R. Salmon, R. Olazcuaga, J. Jirak, D. Beltrán-Porter, L. Fournès, F. Menil, G. Le Flem, *Solid State Chem. Proceed., Second European Conference. Veldhoven, The Netherlands.* **3**, 567 (1982).
- [30] M. B. Korzenski, G. L. Schimek, J. W. Kollis, G. J. Long, *J. Solid. State Chem.* **139**, 152 (1998).
- [31] G. J. Long, C. Gleitzer, *Hyperfine Interact.* **62**, 147 (1990).
- [32] R. L. Carlin, A. J. Van Duyneyeldt, *Magnetic Properties of Transition Metal Compounds*; Springer-Verlag, New York (1977).

- [33] A. Bencini, D. Gatteschi, *EPR of exchange coupled systems*, Springer-Verlag, Berlin (1990).
- [34] A. Goñi, L. Lezama, N. O. Moreno, L. Fournès, R. Olazcuaga, G. E. Barberis e T. Rojo, *Chem. Mater* **12**, 62 (2000).

Capítulo 2

Propriedades Magnéticas do Cu(L-asp)

2.1 Introdução

O Objetivo deste capítulo da tese é investigar as propriedades magnéticas de íons metálicos em complexos de metal-amino ácido. O estudo das propriedades magnéticas destes sistemas proporciona uma idéia das interações presentes em proteínas que contem mais de um átomo metálico ou um átomo metálico e um radical livre próximos. Não existe uma idéia geral do papel que jogam as interações magnéticas nas biomoléculas. Não obstante, em determinados casos, sua magnitude pode-se relacionar mediante modelos, com a cinética de reações que envolvem transferência eletrônica [1] sobre a ligação dos metais em estruturas semelhantes as de biomoléculas tais como as proteínas. Em particular, a interação de troca medida em centros de reação de bactérias fotosintéticas tem sido relacionada coma constante de velocidade de transferência eletrônica [2].

Desde o ponto de vista do vinculo com sistemas biológicos, interessa conhecer

os caminhos químicos que conectam íons metálicos para correlacioná-los com a magnitude das interações de troca. Esta informação estrutural pode obter-se mediante técnicas de difração de raios X em amostras monocristalinas. O estudo das propriedades magnéticas em monocristais permite aplicar todas as técnicas da física do estado sólido.

Além de sua utilidade como sistemas modelo, os complexos metal aminoácido possuem características de grande interesse desde o ponto de vista físico, já que podem ser descritos como sistemas de baixa dimensionalidade de spins anisotrópicos acoplados por troca. Na maioria destes complexos [3, 4] os átomos metálicos se dispõem dentro de cadeias ou planos muito maiores que as distâncias entre átomos metálicos de uma mesma camada.

2.2 Histórico

Esforços consideráveis têm sido feitos para alcançar um melhor entendimento de cadeias de spins de Heisenberg quântico e camadas. O artigos clássicos [5, 6, 7] lidando principalmente com os autoestados de cadeias lineares, foram recompensados pela descoberta de compostos reais que mostram este comportamento magnético de baixa dimensionalidade [8, 9]. Cálculos detalhados das propriedades termodinâmicas de cadeias de spins foram publicados por Bonner e Fisher (BF) [10] eles extrapolaram para cadeias infinitas resultados obtidos para cadeias finitas de spins $S = 1/2$. Desde então há um contínuo crescimento de informação experimental sobre compostos inorgânicos e orgânicos que exibem um comportamento magnético uni e bidimensional. Isto, e a descoberta de materiais supercondutores de alta temperatura crítica que mostram ordenamento magnético 2-D , tem dado um impulso renovado a estudos teóricos de

formações de spins de baixa dimensionalidade. Esta linha de pesquisa foi revisada por vários autores [7]-[13].

Cadeias de spins revezadas nas quais cada spin tem interação de troca diferente à direita e à esquerda com seus vizinhos, foram investigadas teoricamente [14, 15] e experimentalmente [16]-[21]. A maioria destes estudos trataram de casos nos quais todas as interações são antiferromagnéticas, embora foram analisados recentemente casos com antiferromagnetismo revezado e interações ferromagnéticas [22, 23]. O estudo de cadeias revezadas foi estimulado pela descoberta de compostos de $S = 1/2$ que têm cadeias de spins uniformes que a uma certa temperatura T_{sp} exibem a denominada transição spin-Peierls abaixo da qual começa uma dimerização dependente da temperatura da cadeia.

Recentemente, R. Calvo et al [24] publicaram medidas da estrutura cristalina, susceptibilidade magnética e de ressonância paramagnética eletrônica, EPR, para o complexo de cobre do ácido aspártico $\text{Cu}(\text{L-aspartato})(\text{H}_2\text{O})_2$, $[\text{Cu}(\text{CO}_2\text{NH}_2\text{CHCH}_2\text{CO}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]$ (em adiante será chamado de Cu(L-asp)). Eles obtiveram dados de susceptibilidade em amostras policristalinas acima de 5 K, e medidas de EPR em mono cristais orientados à temperatura ambiente. Os dados da susceptibilidade magnética $\chi(T)$ como função temperatura T [24] exibiram um máximo largo a 7 K, diminuindo para temperaturas mais baixas e altas. Este é o comportamento qualitativo esperado para uma cadeia de spins 1D, e a temperatura do máximo dava uma indicação do desenvolvimento de ordem magnética de curto alcance dos spins na cadeia. Estes resultados experimentais foram comparados às predições de BF [10] para cadeias antiferromagnéticas uniformes com interações de troca entre vizinhos mais próximos. Aquele modelo reproduziu os aspectos gerais da forma da curva da susceptibilidade

observada $\chi(T)$, mas não concordou com a magnitude e forma dos dados ao redor do máximo, e a baixo T . Para responder por estas discrepâncias na referência [24] propuseram uma interação adicional entre cadeias J' e, usando a aproximação de campo médio de Hatfield et al., [25] assim, eles obtiveram $J_o/k = -5.3$ K e $J'/k = 2.2$ K. Este valor para a interação entre cadeias ferromagnéticas J' não foi muito menor que a interação antiferromagnética dentro das cadeias J_o e pus dúvidas sobre o aplicabilidade de tal aproximação. Este resultado indicou que seriam necessárias medidas magnéticas similares executadas a mais baixas temperaturas para progredir na compreensão do comportamento magnético de Cu(L-asp). Um resultado muito intrigante [24] foi a observação de uma magnitude relativamente grande para o acoplamento de supertroca J_o , em um rede onde foram assumidos que os caminhos de supertroca que conectam os íons de cobre estavam associados ao longo das ligações σ que envolvem cinco átomos de diamagnéticos providos pelo esqueleto da molécula do ácido aspártico e por alguns ligações de hidrogênio.

Neste trabalho reportamos dados magnéticos novos e mais detalhados para Cu(L-asp). Medidas de calor específico $[c(T)]$ foram executadas no intervalo de temperatura $3 < T < 16$ K onde a contribuição magnética é maior. Também foram obtidos novos dados da susceptibilidade magnética e da magnetização. A curva do calor específico como função da temperatura exibe um valor de pico c_{max}/R muito mais alto que o esperado para uma cadeia uniforme. Os novos dados de susceptibilidade exibem o pico a aproximadamente 6.9 K e mostram que $\chi(T) \rightarrow 0$ a baixas temperaturas. Este último resultado não é esperado para cadeias de spins uniformes de Heisenberg [10, 26] e não foi descoberto nas medidas prévias [24] executadas a T mais altas. Além disso, a forma da dependência de temperatura observada da susceptibilidade

magnética não concorda com a predita para cadeias uniformes.

Aqui mostra-se que dados de calor específico e dados magnéticos para o Cu(L-asp) podem ser explicados como correspondendo a uma cadeia de spins com interações de troca revezadas [27, 28]. Dados de magnetização e susceptibilidade a campos altos provaram ser muito úteis para clarificar este comportamento. Nenhuma evidência de mudanças estruturais abaixo da temperatura ambiente ou de um transição de spin-Peierls foi achada neste sistema. Nossos resultados são discutidos e explicados em termos da estrutura de Cu(L-asp) [24] e as ligações que conectam os íons de cobre que provêem caminhos para interações de supertroca.

2.3 Resultados Experimentais

2.3.1 Preparação da amostra

O Cobre(L-aspstarto) desidratado foi obtido a partir da reação de quantidades estequiométricas de ácido L-aspártico e carbonato de cobre em uma solução de água a 100 °C. A solução, com pH 5 obtida depois de adicionar ácido nítrico, produz bons monocristais quando esfriada a 10 °C durante 1 dia ou depois de vários dias de evaporação lenta à temperatura ambiente. Os monocristais crescem como folhas finas paralelas ao plano (100), alongadas ao longo de b , com as bordas ligadas pelas faces paralelas aos planos (001) e (010). Os pesos dos monocristais mais grandes foram de menos que 1 mg. Detalhes da preparação feita por o Prof. Rafael Calvo, nosso colaborador podem ser encontradas na ref. [24].

2.3.2 Dados de difração de raios X

Os dados obtidos à temperatura ambiente de um monocristal foram registrados em um difratômetro de quatro círculos Enraf-Nonios CAD-4, usando radiação monocromática Mo K α de grafite. Os parâmetros da cela unitária foram obtidos a partir das 23 reflexões no intervalo $10.2 < \theta < 25.1^\circ$. A intensidade das três reflexões padrão, (800), (080) e (008), monitoradas a cada 1800 s da radiação exposta, foram essencialmente constantes durante a coleta de dados. Os dados foram corrigidos por lorentzianas e efeitos de polarização.

Um sumário dos dados cristalográficos do Cu(L-asp)(H₂O)₂ é mostrado na Tabela 2.1. A estrutura foi resolvida por técnicas padrão de Fourier e Patterson e refinadas por métodos de quadrados mínimos com parâmetros térmicos anisotrópicos para todos os átomos sim hidrogênio. Todos os átomos de hidrogênio no íon L-aspartato e os dois hidrogênios de uma molécula de água foram localizados da diferença de um mapa de Fourier e incorporados no modelo molecular. As posições destes átomos foram refinados com um parâmetro de temperatura isotrópico comum (que convergiu a $B = 3.2(5)\text{Å}^2$) fixando as distâncias de ligação aos átomos correspondentes a seus valores aceitos. O fator $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2]^{1/2}$ aumenta de 0.0318 a 0.0390.

2.3.3 Estrutura cristalina e possíveis caminhos de supertroca

O íon Cu²⁺ está em uma coordenação bipiramidal tetragonal distorcida. Nas esquinas da base da pirâmide estão um oxigênio α -carbozilico [$d(\text{Cu-O}) = 1.955(3)\text{Å}$] e o amino Nitrogênio [$d(\text{Cu-O}) = 1.998(4)\text{Å}$] de uma molécula de aspartato, um oxigênio β -carbozilico [$d(\text{Cu-O}) = 1.950(2)\text{Å}$] de outra molécula de aspartato, e uma molécula

Tabela 2.1: Sumário dos dados cristalográficos para o Cu(L-asp)(H₂O)₂.

fórmula	Cu(CO ₂ NH ₂ CHCH ₂ CO ₂)(H ₂ O) ₂
peso molecular	230.33
grupo espacial	C2
<i>a</i>	9.504(1) Å
<i>b</i>	10.038(3) Å
<i>c</i>	7.555(1) Å
β	94.01(2) ^o
<i>v</i>	719.0(2) ^o
Z	4
radiação	Mo K α , $\lambda = 0.71069$ Å
temperatura	22 °C
coef. de abs. linear (μ)	3.04 mm ⁻¹
$R = \sum F_o - F_c / \sum F_o $	0.0235
$R_w = [\sum w(F_o - F_c)^2 / \sum w F_o ^2]^{1/2}$	0.0253

de água [$d(\text{Cu-OW}) = 1.946(3)$ Å].

A coordenação é completada com uma segunda molécula de água ao topo da pirâmide [$d(\text{Cu-OW}) = 2.313(3)$ Å]. O íon Cu²⁺ está a 0.107(1) Å do plano formado pelos quatro átomos da base da pirâmide, em direção a o oxigênio de água apical cuja distância deste plano é 2.418(3) Å.

O ácido aspártico HO₂C(CH₂)CHNH₂CO₂H é peculiar entre os aminoácidos¹ pois ele tem dois grupos carboxilatos, um no grupo do ácido amino num extremo, e o outro no extremo do lado da cadeia (Figura 2.1).

O íon aspartato, atuando como ligante, está ligado a íon Cu²⁺, por meio dos átomos de nitrogênio e oxigênio do grupo α -carboxilato (ver Figura 2.2), e a outro íon Cu²⁺ (relacionado simetricamente ao primeiro por uma translação ao longo de *c*), por um átomo de oxigênio do residual grupo β -carboxilato. Isto gera cadeias

¹Aminoácidos: é qualquer grupo de compostos orgânicos solúveis na água que possuem tanto carboxila(-COOH) e um grupo amino (-NH₂) ligados ao mesmo átomo de carbono chamado o α -carbono. As proteínas são constituídas de várias proporções dos 20 amino ácidos mais comuns.

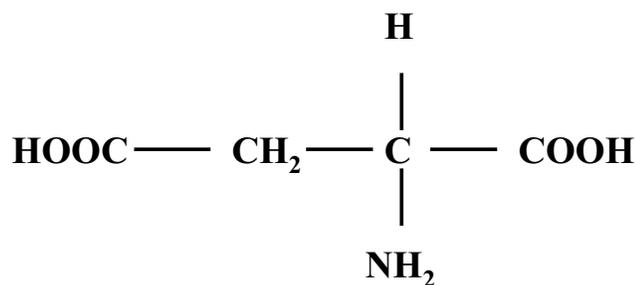


Figura 2.1: Esquema mostrando o ácido aspártico, asp.

asp-Cu-asp-Cu-asp-Cu-asp ao longo do eixo c covalentemente ligadas. Estas cadeias estão unidas por ligações-H entre cadeias envolvendo as duas moléculas de água e o grupo amino. As distâncias da ligação-H e os ângulos são detalhados na Tabela 2.2

Dentro de cada cadeia, cada átomo de cobre e a molécula L-aspártico são obtidos por simples translação da rede ao longo de c . Os caminhos de supertroca dentro das cadeias são providos pelo σ -esqueleto do amino ácido que envolve cinco átomos diamagnéticos. A distância em esta cadeia é 7.55 Å, e o caminho de supertroca tem um comprimento total de 9.75 Å. A magnitude da interação de troca que origina deste caminho será chamada de J_σ . A Figura 2.3 mostra uma projeção da estrutura ao longo da direção da cadeia, paralela ao eixo c . Como mostra-se nesta figura, uma cadeia central ao longo de c , é rodeada por duas cadeias simétricas e paralelas situadas a uma distância $b/2$ na direção b . A distância de um dado íon de Cu na cadeia central aos vizinhos mais próximos de cobre em cada uma destas cadeias paralelas é 5.36 Å. Esta mesma figura mostra que a cadeia central tem outras duas cadeias vizinhas separadas aproximadamente por $a/2$ na direção a . Neste caso, as distâncias de um dado íon de Cu na cadeia central aos vizinhos de cobre mais próximos nas outras duas cadeias são iguais a 5.00 e 5.23 Å, respectivamente. Os íons de cobre na cadeia central e suas quatro cadeias vizinhas mais próximas estão inter conectadas por ligações de

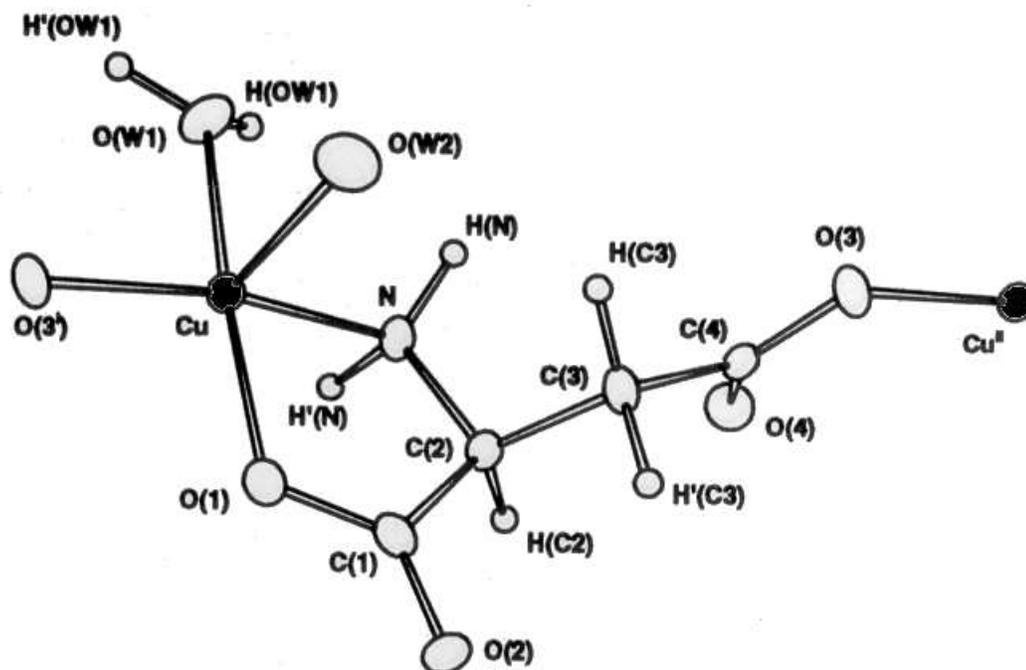


Figura 2.2: Projeção ORTEP do $\text{Cu(L-asp)(H}_2\text{O)}_2$ mostrando o esquema de numeração dos átomos, o ambiente do átomo de cobre e a molécula de aspartato. O átomo de Cu obtido desde o começo por uma translação de c inclui-se para clarear o caminho da interação de troca entre os cobres. Ver ref [24]

hidrogênio e pontes de carboxilato como mostra-se nas Figuras 2.4(a), 2.4(b), 2.4(c).

Os vizinhos de cobre a 5.00 Å estão conectados por dois caminhos simétricos com comprimentos de 9.50 Å. Estes caminhos, feitos de uma seqüência de ligações de hidrogênio simétricas e ponte de carboxilatos, são ilustradas na Figura 2.4(a). Os vizinhos de cobre a 5.23 Å estão unidos através de duas ligações de hidrogênio simétricas entre o ligando do oxigênio da água apical de um cobre e um ligando do oxigênio equatorial ao outro cobre, como mostrado na Figura 2.4(b). O comprimento total deste caminho é de 7.04 Å. Os íons de Cobre separados por 5.36 Å na direção de b estão unidos por uma única ligação de hidrogênio que envolve um ligando de oxigênio da água equatorial a um Cu e um ligando de N equatorial ao outro, como

Tabela 2.2: Distâncias das ligações hidrogênio (Å) e ângulos (grados) para o Cu(L-asp)(H₂O)₂.^{a,b} Dados tomados da ref. [24]

D	H	A	D...A	H...A ^d	∠D-H...A ^d	D-H ^d
O(W1)	HO(W1)	O(2 ⁱⁱ)	2.77	1.78	170.4	0.99
O(W2)	<i>c</i>	O(3 ⁱⁱⁱ)	2.79	<i>c</i>	<i>c</i>	<i>c</i>
O(W2)	<i>c</i>	O(4 ^{iv})	2.845	<i>c</i>	<i>c</i>	<i>c</i>
N	H(N)	O(2 ^{iv})	3.099	2.087	167.1	1.03
N	H' (N)	O(4 ^v)	2.984	1.984	156.2	1.09

^a Átomos doadores e receptores são indicados por D e A, respectivamente. Foram incluídas todas as distâncias das ligações hidrogênio com as distâncias D...A e H...A até 3.2 e 2.2 Å, respectivamente. ^b Código de simetria: (ii) $x-\frac{1}{2}y, y+\frac{1}{2}, z$; (iii) $1-x, y, 1-z$; (iv) $\frac{1}{2}-x, y+\frac{1}{2}, 1-z$; (v) $-x, y, 1-z$. ^c Ligações-H presumidas devido a que não puderam ser localizados os átomos de hidrogênio da molécula de água W2 na diferença final no mapa de Fourier. ^d Não são providos os desvios padrões ou distâncias e ângulos que envolvem os átomos de hidrogênio devido a que no refinamento estes átomos foram mantidos a uma distância fixa do átomo a que eles estão ligados.

pode ver-se na Figura 2.4(c). Este é o caminho de supertroca mais curto, com um comprimento total de 6.95 Å.

As magnitudes das interações de troca entre os cobres separados a 5.00, 5.23 e 5.36 Å serão chamadas J_1, J_2, J_3 , respectivamente. O arranjo geométrico dos quatro tipos de caminhos de supertroca (J_σ, J_1, J_2 e J_3) incluindo unicamente os íons de cobre no Cu(L-asp) é ilustrado na Figura 2.5. As figuras 2.3, 2.4 e 2.5 serão de bastante utilidade na discussão dos resultados experimentais em termos da estrutura. Se a contribuição das conexões J_1, J_2 e J_3 forem desprezíveis (ver Figura 2.5), poderia se esperar um comportamento magnético 1D com cadeias ao longo do eixo c , e acoplamentos dentro das cadeias J_σ . Como foi explicado na introdução, esta situação não é suportada pelas novas evidências experimentais. Por outro lado, se os diferentes acoplamentos entre as cadeias, distinguidos como J_1, J_2 e J_3 nas Figuras

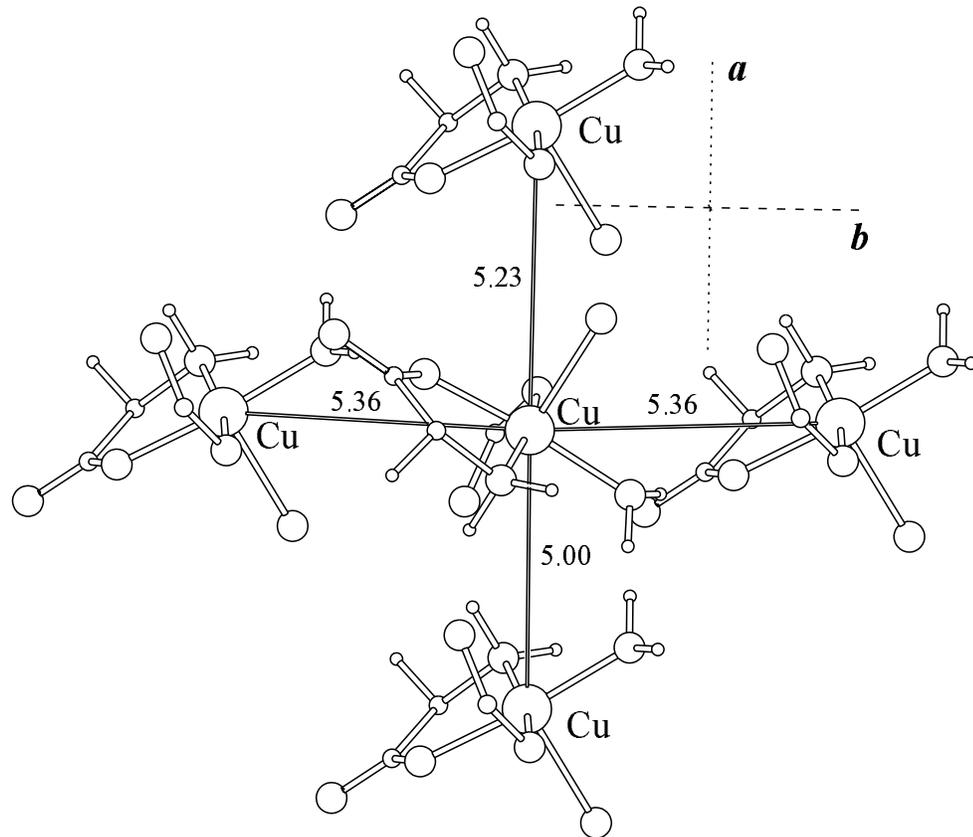


Figura 2.3: Projeção das cadeias ao longo do eixo c mostrando as interações de uma cadeia com as quatro cadeias vizinhas. Ver ref [28]

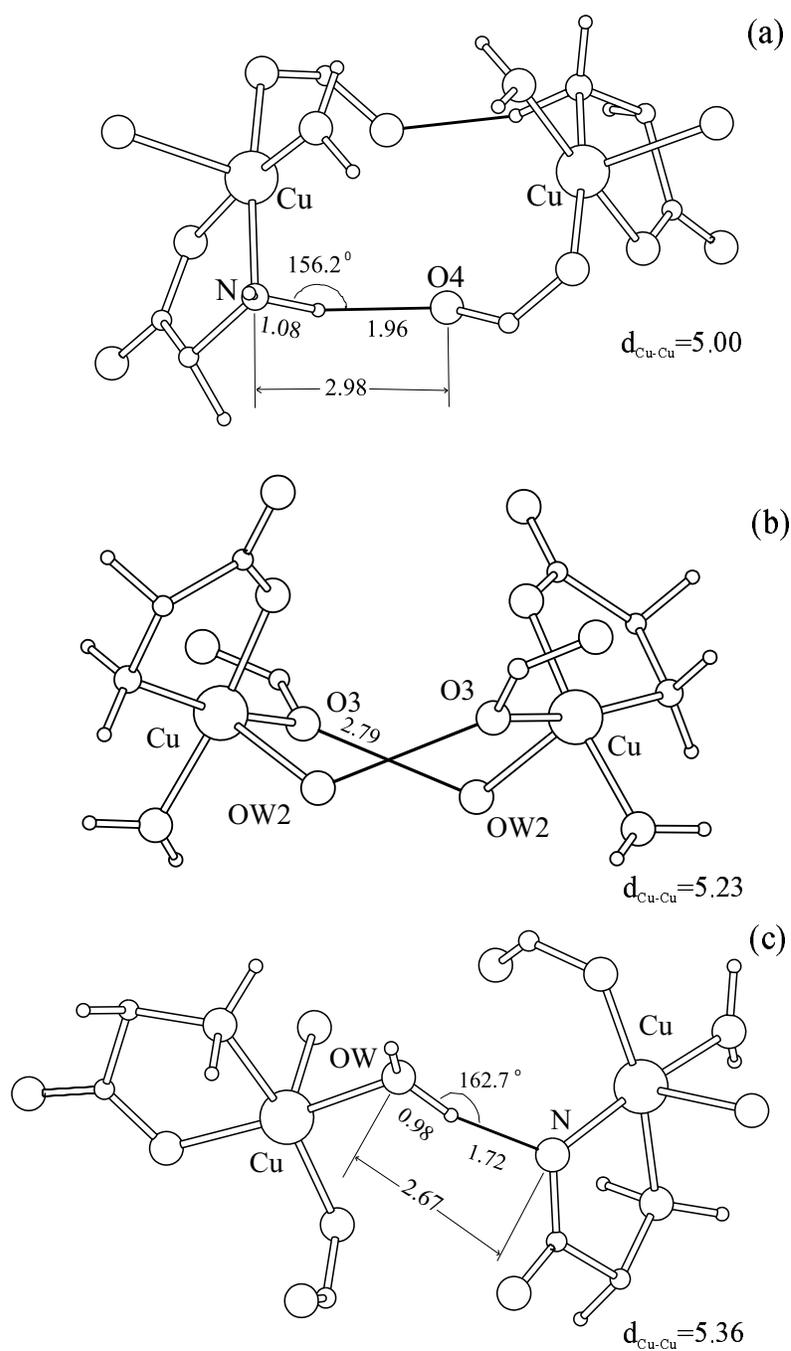


Figura 2.4: Conexões entre as cadeias. (a) átomos de cobre a 4.999 Å; (b) átomos de Cobre a 5.23 Å; (c) átomos de Cobre a 5.36 Å.

2.4 e 2.5, possuem magnitudes comparáveis ou maiores que J_σ , diferentes tipos de comportamento magnético pode ser esperado. Os acoplamentos J_1 e J_2 envolvem caminhos de troca dupla. No caso onde eles são as interações relevantes, se espera para o Cu(L-asp) o comportamento de uma cadeia infinita de spins revezadas ou alternadas (ver Fig. 2.5). Quando tanto J_σ e J_2 ou J_σ e J_1 também como J_2 e J_3 , são as interações principais, espera-se um comportamento que corresponde a uma cadeia tipo de escadas (ver Figura 2.12. Neste trabalho adotou-se a primeira possibilidade. As distâncias entre os átomos de cobre acoplados pelas interações J_1 e J_2 são as mais curtas, e o fato que elas envolvem dois caminhos de troca simetricamente relacionados reforça esta suposição.

2.4 Resultados experimentais e discussão qualitativa dos dados

Os dados de calor específicos foram obtidos com um calorímetro adiabático dentro o intervalo de temperaturas $3 < T < 16$ K em amostras policristalinas preparadas segundo a explicação de Siqueira *et al* [29]. Foi feita a correção proporcional a T^3 devida à contribuição vibracional. Na figura 2.6 mostra-se a contribuição magnética ao calor específico $c(T)/R$ como uma função da temperatura o comportamento dele se assemelha ao esperado para uma cadeia linear de spins, com um valor de máximo em 3.95 K. Porém, o valor do máximo observado para o calor específico é $c_{max}/R = 0.473 \pm 0.004$, muito maior que o valor $c_{max}/R = 0.35$ correspondente a uma cadeia de spins uniforme de Heisenberg. [8, 10]

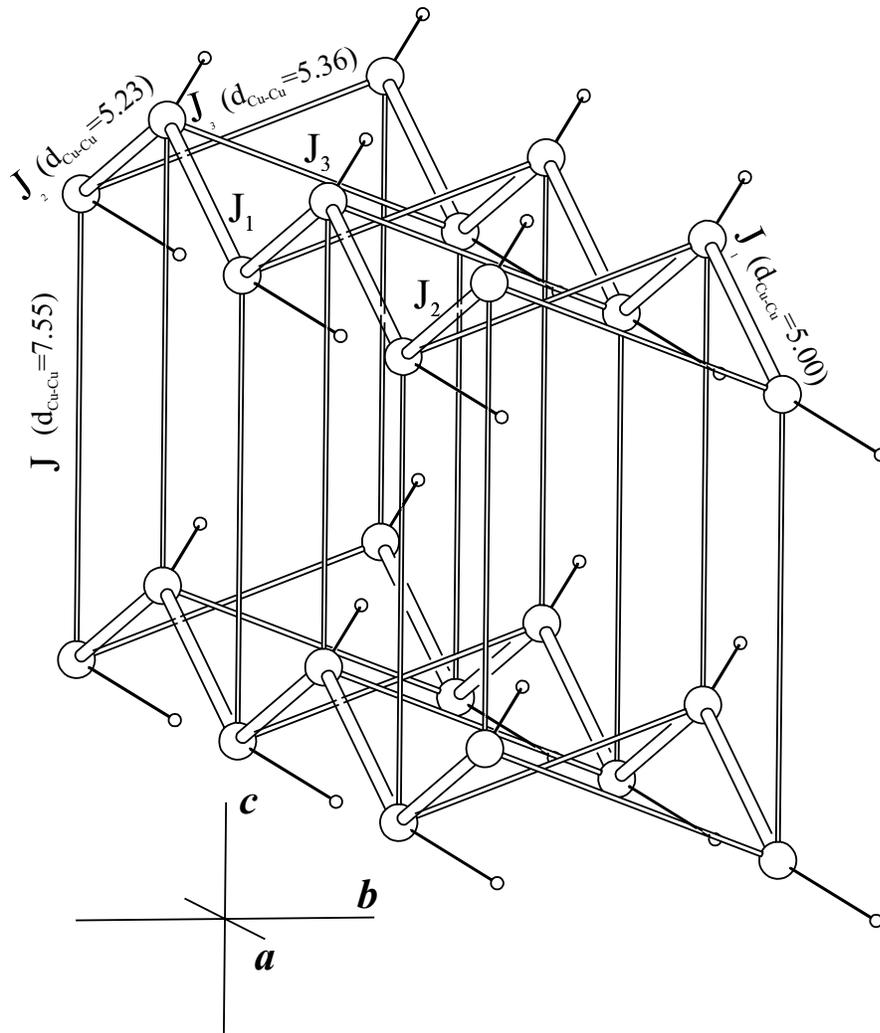


Figura 2.5: Diagrama de troca entre os íons de cobre no Cu(L-asp). Os quatro tipos de caminhos de supertroca são mostrados. Como foi discutido no texto, as diferentes magnitudes relativas destes parâmetros produzem diferentes comportamentos magnéticos.

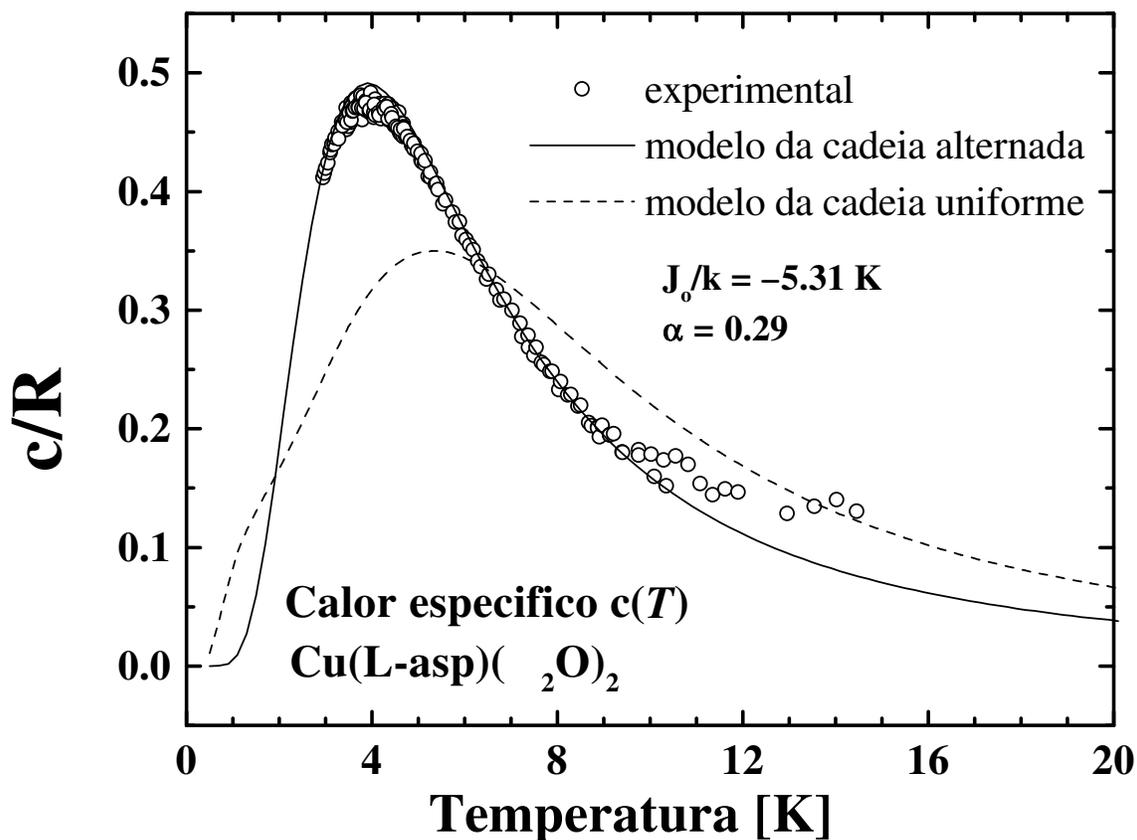


Figura 2.6: Contribuição magnética ao calor específico molar como uma função de T para o Cu(L-asp). Aqui $R = Nk = 8.3145 \text{ J/mol K}$. As linhas sólidas são o melhor ajuste dos dados obtidos com o modelo da cadeia de spins de Heisenberg alternado, incluindo o acoplamento entre cadeias. A linha pontilhada corresponde à predição do modelo BH (ref. 10) para uma cadeia de spins uniforme, e foi incluída para comparação. Ver ref [28]

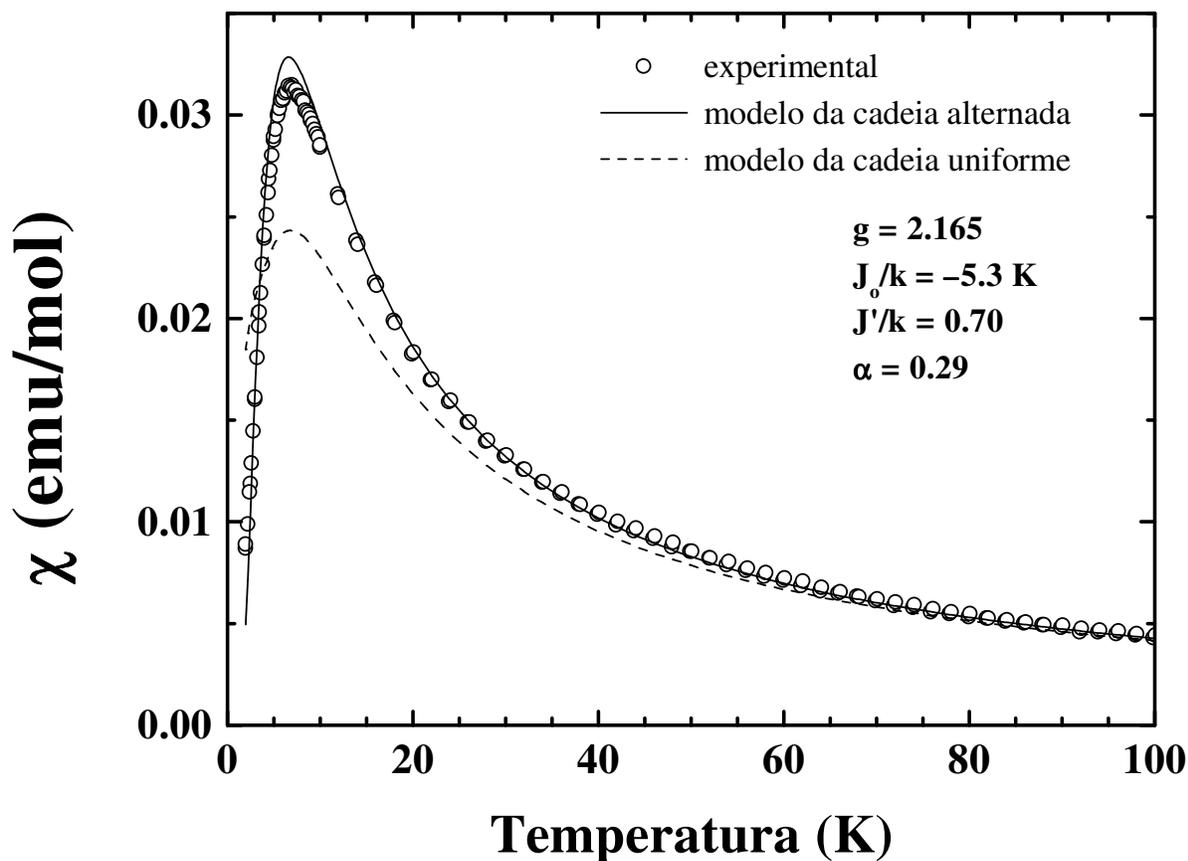


Figura 2.7: Dados da susceptibilidade molar *dc* magnéticos de Cu(L-asp), medido a 0.1 T no intervalo de temperatura entre 1.8 e 40 K. Os dados de pontos são corrigidos pela contribuição diamagnética. A linha sólida dá o melhor ajuste global aos dados obtidos com o modelo da cadeia de spins de Heisenberg alternada, incluindo o acoplamento entre as cadeias. A linha tracejada é obtida como explicado no texto, ignorando as interações entre as cadeias J' . A linha pontilhada corresponde à predição do modelo BF (ref. 10) para uma cadeia de spins uniforme, e ela foi incluída para comparação.

Para obter os dados da magnetização dc , M , foi usado um magnetômetro comercial de squid MPMS-5 da *Quantum Design*. A susceptibilidade dc , $\chi(T) = M/H$, em função da temperatura do Cu(L-asp) foi medida em um campo aplicado de 1 kOe no intervalo de temperatura $1.8 < T < 300$ K. Na Figura 2.7 são mostrados os resultados entre $1.8 < T < 100$ K. depois de corrigir a contribuição diamagnética independente da temperatura, usando os valores padrão tabelados [30]. Não foi considerado aqui o paramagnetismo independente da temperatura por ser muito pequeno. A Figura 2.8 mostra os dados da inversa da susceptibilidade entre $1.8 < T < 300$ K. Ela obedece a lei de Curie-Weiss em altas temperaturas, $\chi^{-1}(T) = (T-\theta)/C$ com $C = 0.4434(4)$ emu.K/mol e uma constante de Weiss $\theta = -5.12$ K. Este valor de C conduz ao valor médio do fator g de $g = 2.175$ para os íons de cobre, lembrando que $C = Ng^2\mu_B^2S(S+1)/3k$ onde μ_B é o magneton de Bohr, S o spin e k a constante de Boltzmann. O valor de g concorda com o valor de $g = 2.169$ obtido dos dados de EPR no monocristal [24]. Como o calor específico, a curva de susceptibilidade experimental da Fig. 2.7 exibe características que se assemelham a aquelas que correspondem a cadeias uniformes. Porém, para explicar a magnitude observada do máximo $\chi(T)$ com um modelo de cadeia de spins uniforme requer um valor não físico do fator g para o Cu(II) ou, como previamente mostrado, [24] grandes acoplamentos entre as cadeias. Além disso, os dados de susceptibilidade aproximam-se de zero quando $T \rightarrow 0$, um resultado não esperado para cadeias uniformes lineares com troca isotrópica [10]. Isto não foi observado na referência [24] porque os dados foram tomados acima de 5 K. Para obter maiores informações sobre este sistema executou-se medidas de magnetização como uma função do campo magnético no intervalo entre 0 e 9 Tesla, a temperaturas fixas de 2, 5, 7 e 10 K. Estes resultados são exibidos na Figura. 2.9.

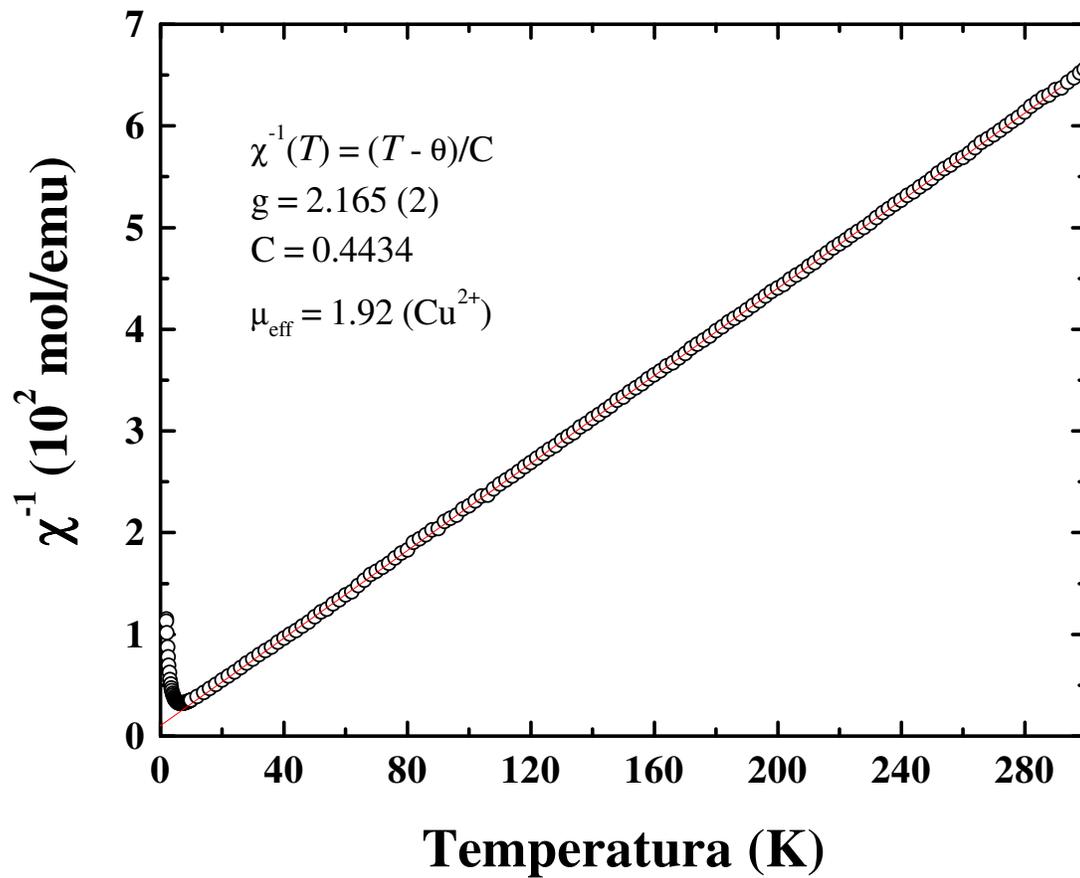


Figura 2.8: Curva dos dados do inverso da susceptibilidade dc . A linha sólida dá o melhor ajuste dos dados à lei de Curie-Weiss, com os valores de C e θ incluídos na figura.

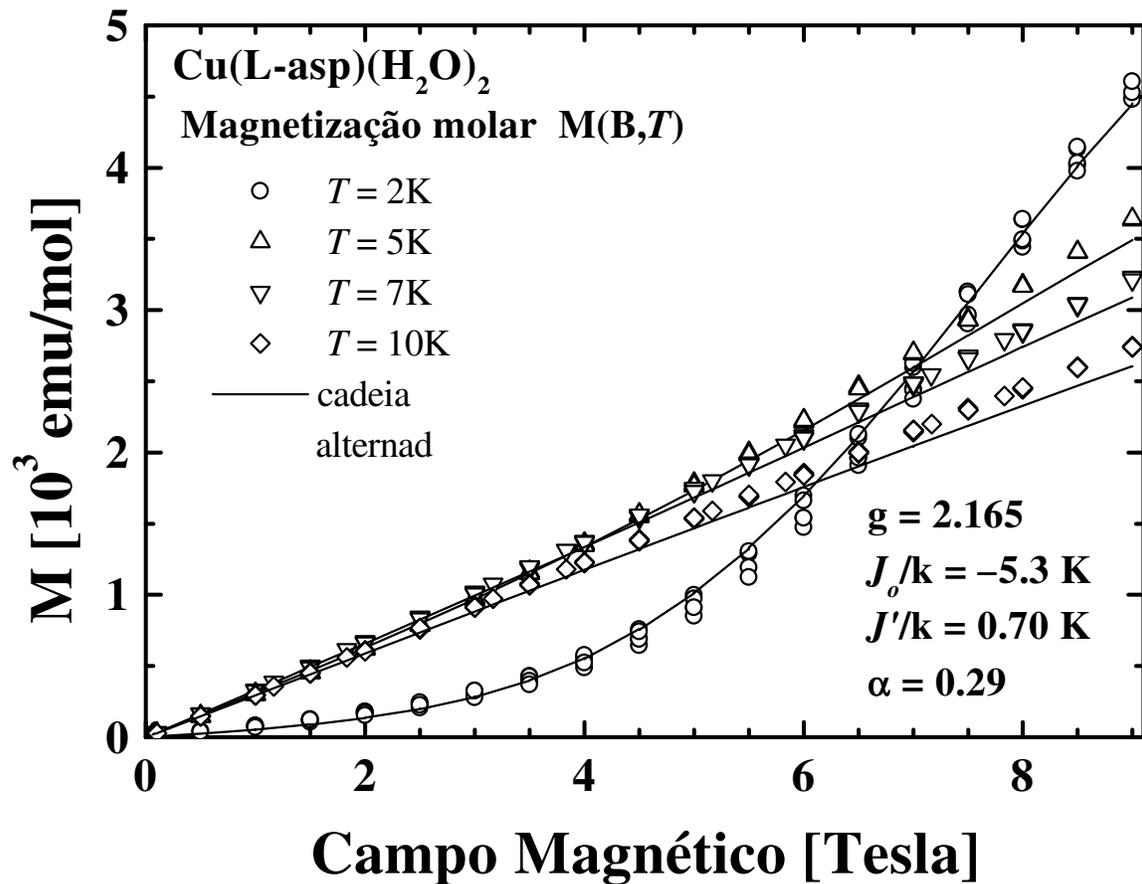


Figura 2.9: Dados de magnetização molar para o Cu(L-asp) como uma função de campo magnético aplicado para temperaturas diferentes. A linha sólida dá o melhor ajuste global aos dados obtidos com o modelo de cadeias de spins de Heisenberg alternado, incluindo o acoplamento entre as cadeias.

2.5 Cadeia Linear Alternada

Para uma cadeia de spins de Heisenberg alternada com n spins (n ímpar) a Hamiltoniana mais a interação Zeeman torna-se.

$$\mathcal{H} = |J_o| \tilde{\mathcal{H}} \quad (2.1)$$

com,

$$\tilde{\mathcal{H}} = \tilde{\mathcal{H}}_{ex} + \tilde{\mathcal{H}}_z = -2 \frac{J_o}{|J_o|} \sum_{i=1}^{n/2} [\mathbf{S}_{2i} \mathbf{S}_{2i-1} + \alpha \mathbf{S}_{2i} \mathbf{S}_{2i+1}] + \sum_i y S_{iz} \quad (2.2)$$

onde $\tilde{\mathcal{H}}_{ex}$ e $\tilde{\mathcal{H}}_z$ são as interações escaladas de troca e de Zeeman, respectivamente. J é a integral de troca que acopla um spin com seu vizinho mais próximo da direita e αJ é integral de troca do mesmo spin com seu vizinho da esquerda, com $|\alpha| \leq 1$.

Na Eq. 2.2, $y = g\mu_B B / |J_o|$, onde B é o campo magnético aplicado ao longo de z . Os autovalores das cadeias e as propriedades termodinâmicas do sistema descrito pelas equações 2.1 e 2.2 foram calculadas para $0 < \alpha < 1$ e $n \leq 10$, por Duffy e Barr [14], e extrapolados a cadeias com $n \rightarrow \infty$. Soluções para as cadeias alternadas com $n = 12$ e 14 spins também têm sido reportadas [16, 22]. Hatfield [20] obteve expressões algébricas que reproduzem bem os resultados calculados [14] da susceptibilidade magnética, e provê um modo para calcular os parâmetros J_o e α ajustando os modelos aos dados experimentais.

O calor específico molar $c(T)$, a susceptibilidade magnética $\chi(T)$, e a magnetização $M(B, T)$ de um sistema descrito pelas equações 2.1 e 2.2, pode calcular-se como:

$$c(T) = \frac{Nk}{x^2} [\langle \tilde{\mathcal{H}}^2 \rangle_{y=0} - \langle \tilde{\mathcal{H}} \rangle_{y=0}^2] \quad (2.3)$$

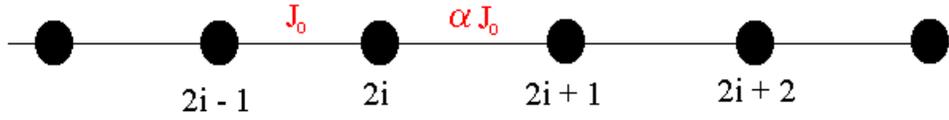


Figura 2.10: Diagrama ilustrando as interações na cadeia de spins linear alternada segundo a Hamiltoniana da Eq. 2.2

$$\frac{\chi(T)|J_o|}{Ng^2\mu_B^2} = \frac{1}{x} \langle S_z^2 \rangle_{y=0} \quad (2.4)$$

$$M(B, T) = -Ng\mu_B \langle S_z \rangle \quad (2.5)$$

onde $x = kT/|J_o|$ e N é o número de Avogadro. Nas Eqs. 2.3, 2.4 e 2.5 as médias $\langle A \rangle$ de um operador A são calculadas por íon na cadeia de n -spins a partir da solução da Hamiltoniana $\tilde{\mathcal{H}}$ como:

$$\langle A \rangle = \frac{1}{n} \frac{\text{tr} \left\{ A \exp(-\tilde{\mathcal{H}}/x) \right\}}{\text{tr} \left\{ \exp(-\tilde{\mathcal{H}}/x) \right\}} \quad (2.6)$$

e as propriedades termodinâmicas de uma cadeia infinita uniforme são obtidas usando as Eqs. 2.3, 2.4 e 2.5 a partir do comportamento limite da Eq. 2.6 para n grande [10]. Para comparar nossos resultados experimentais com as predições do modelo nós resolvemos o Hamiltoniano das Eqs. 2.1 e 2.2 para $n = 10, 12$ e 14 spins seguindo os métodos padrões [10, 14, 31]. Como sugerido pela curva de Curie (Fig. 2.8), se propus uma interação de troca predominantemente antiferromagnética ($J_o < 0$) e varou-se $-1 \leq \alpha \leq 1$, resolvendo a Hamiltoniana das Eqs. 2.1 e 2.2 com condições

de contorno cíclicas. A condição $0 < \alpha < 1$, pertence a esses casos onde o acoplamento de cada spin na cadeia com ambos os spins vizinhos é antiferromagnético. A condição $-1 < \alpha < 0$ aplica-se a esses casos nos quais o acoplamento de cada spin é antiferromagnético com um vizinho mas ferromagnético com o outro, neste caso o acoplamento antiferromagnético é o dominante [22]. Os autovalores da cadeia com $n = 10, 12$ e 14 foram calculados em todo intervalo de α em passos de 0.01 , e usados para avaliar $c(T)$, $\chi(T)$ e $M(B, T)$ de acordo com as Eqs. 2.3, 2.4 e 2.5. Comparando os valores de $c(T)$, $\chi(T)$ e $M(B, T)$ obtido dos autovalores de cadeias de spins de comprimentos diferentes, observa-se que os resultados para 14 spins podem ser tomados com confiabilidade como o limite de $n \rightarrow \infty$ no intervalo do parâmetro de alternância α apropriado para o Cu(L-asp). Este não é o caso para cadeias uniformes ($\alpha = 1$), particularmente a baixo de T [10].

2.6 Modelo do cálculo e procedimentos de ajuste

Para comparar os dados com as predições do modelo de cadeia alternada e avaliar os parâmetros J_o , α, J' , e g procede-se em dois passos. Primeiro estima-se um conjunto de valores dos parâmetros do modelo que reproduz as características principais dos resultados experimentais i.e., os picos de susceptibilidade e de calor específico, sem considerar interações entre as cadeias. O calor específico só depende de α e J_o , enquanto a susceptibilidade magnética depende também em média do fator g . Pode calcular-se o valor do pico c_{max}/R de do calor específico e o valor de $x = kT/|J_o|$ neste máximo, como uma função do parâmetro de alternância α no intervalo inteiro mencionado acima usando a Eq. 2.3 e os auto valores da cadeia de 14 spins. Os resultados destes cálculos são mostrados como linhas sólidas nas Figuras 2.11a e

2.11b, respectivamente. O valor experimental $c_{max}/R = 0.473 \pm 0.004$ da Fig. 2.6, indicado na Fig. 2.11a pela área horizontal tracejada, pode ser reproduzido por dois possíveis valores, $\alpha = 0.34$ e $\alpha = -0.46$, indicados por linhas verticais tracejadas na Fig. 2.11.

Como é mostrado na Fig. 2.11b, o anterior corresponde a $x(c_{max}) = 0.700$ e o posterior para $x(c_{max}) = 0.687$. Como o valor observado para $T(c_{max})$ é 3.95 K, as duas possibilidades para o conjunto de parâmetros (α, J_o) que ajustam o máximo do calor específico são $(\alpha = 0.34, J_o = -5.64 \text{ K})$ e $(\alpha = -0.46, J_o = -5.75 \text{ K})$. Os dados da susceptibilidade no intervalo de temperatura de seu máximo são analisados usando as Figs. 2.11c e 2.11d. Lá fez-se o gráfico do valor $x[\chi_{max}]$ de $x = kT/|J_o|$ na qual o máximo da susceptibilidade χ_{max} acontece (Fig. 2.11c) e $\langle S_z^2 \rangle_{max} = \chi_{max} T_{max} k / N g^2 \mu_B^2$ neste máximo, como uma função de α , a partir da Figura 2.11d usando a Eq. 2.4. Considerando o valor experimental $\chi_{max} = 0.0314 \text{ emu/mol}$ a 6.9 K, obtém-se das figuras 2.11 e 2.11d os valores $(\alpha = 0.34, J_o = -5.60 \text{ K}, g = 2.243)$ e $(\alpha = -0.46, J_o = -5.65 \text{ K}, g = 2.075)$. Ambos conjuntos de valores de J_o obtidos da figura 2.11c se comparam bem com aqueles obtidos dos dados de calor específico (Fig. 2.11b) e não permite definir um único valor de α . Os valores de g obtidos para cada α estão em acordo razoável com os resultados de EPR [24], e eles não ajudam a selecionar um valor único. Um pedaço adicional de informação pode ser obtido da relação $T(c_{max})/T(\chi_{max})$. Porém, o valor experimental de $T(c_{max})/T(\chi_{max}) = x(c_{max})/x(\chi_{max}) = 0.572$ é compatível com ambas as possibilidades para α , ($x(c_{max})/x(\chi_{max}) = 0.56$ com $\alpha = -0.46$ e $x(c_{max})/x(\chi_{max}) = 0.57$ com $\alpha = 0.34$), e por conseguinte não permite selecionar um resultado único claramente. Assim, deve-se procurar um ajuste detalhado dos resultados experimentais em ambos intervalos de α , ao redor de 0.34 e ao redor de

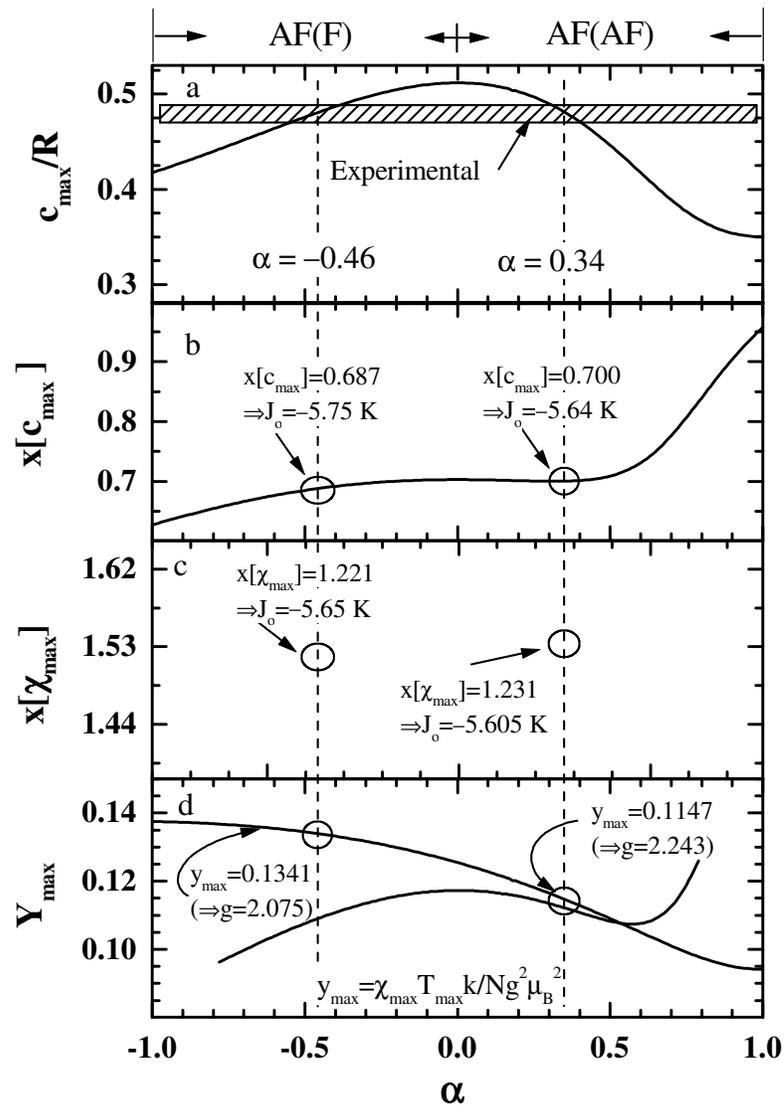


Figura 2.11: Valores calculados como uma função de α usando as Eqs.2.3 e 2.4 e a Hamiltoniana da Eq. 2.2 para as cadeias de 14 spins. (a) Valor máximo para o calor específico (c_{\max}/R); O valor experimental de c_{\max}/R para o Cu(L-asp) é indicado pela área tracejada horizontal. Os dois possíveis valores de α que explicam o valor do pico observado de $c(T)$ na Fig. 2.7 são indicados como linhas tracejadas verticais; (b) Posição $x_{\max} = kT_{\max}/|J_o|$ deste pico, como uma função do parâmetro de alternação α . (c) Posição $x_{\max} = kT_{\max}/|J_o|$ onde o valor máximo de $x_{\max}T$ acontece. (d) Valores de $\chi_{\max}T_{\max}k/Ng^2\mu_B^2$. Nos painéis b, c, e d, os possíveis valores de J_o e g obtidos dos dados experimentais usando as curvas calculadas, são $\alpha = 0.34$ e $\alpha = -0.46$.

-0.46.

Em uma segunda fase do ajuste, foi considerado todos os pontos experimentais nas figuras 2.6, 2.7 e 2.9, e calculou-se $c(T)$, $\chi(T)$ e $M(B, T)$ usando-se as eqs. 2.3, 2.4 e 2.5, (incluindo também os efeitos da interação entre cadeias J' sobre $M(B, T)/B$ ou $\chi(T)$, dentro da aproximação de campo médio). Para cada conjunto dos 4 parâmetros calculou-se o desvio quadrático médio $\sigma_Z(J_o, \alpha, g, J')$:

$$\sigma_Z(J_o, \alpha, g, J') = \left\{ \frac{\sum_j [(Z_j)_{\text{exp}} - (Z_j)_{\text{calc}}]^2}{\sum_j (Z_j)_{\text{exp}}^2} \right\}^{1/2} \quad (2.7)$$

entre os valores experimentais $(Z_j)_{\text{exp}}$ e aqueles calculados com o modelo, $(Z_j)_{\text{calc}}$, para cada ponto experimental das propriedades medidas [$Z = c(T)$, $\chi(T)$ e $M(B, T)$]. A soma destes desvios dá uma apropriada “função de peso” Σ que deveria ser minimizada variando J_o , α , g , e J' até obter o melhor conjunto de parâmetros. Para obter este ajuste global foi utilizado o método de simulação por *annealing* [32, 33, 34]. Este método, introduzido por Kirkpatrick *et al.* [32] está baseado em uma analogia forte entre a física do processo de recozido em sólidos, e os problemas de otimização complicados. Em particular, ele é útil para realizar ajustes globais de fontes de dados diferentes. Em geral estes problemas não tem um mínimo único para Σ , e é preciso procurar um mínimo absoluto, global. O método *annealing* usa o algoritmo de simulação de Montecarlo [35], para simular a aproximação ao equilíbrio térmico de um sólido em contato com um banho térmico, e sua implementação para propósitos de ajuste foi dado por Press *et al* [34]. Usando este método obtivemos o seguinte conjunto de valores, $J_o/k = (-5.3 \pm 0.1)$ K, $\alpha = 0.29 \pm 0.01$, $J'/k = (0.7 \pm 0.1)$ K e $g = 2.165 \pm 0.002$, que deram o melhor ajuste dos dados (Σ mínimo). Nas figuras

2.6, 2.7 e 2.9 se incluiu com linhas sólidas os valores de $c(T)$, $\chi(T)$ e $M(B, T)$ calculados com este conjunto de parâmetros. O acordo global é muito bom, considerando particularmente as fontes diferentes de informação experimental ajustadas. Também trato-se a região ao redor de $\alpha = -0.46$ indicada na Fig. 2.11, com muitos resultados mais pobres.

A análise dos dados experimentais descrita acima, indica um comportamento magnético característico de uma cadeia de spins alternada antiferromagnética para o Cu(L-asp) com $\alpha = 0.29$. Este comportamento não foi revelado no estudo prévio deste composto onde os dados de susceptibilidade foram tomados acima de 5 K e não se tinha dados de calor específico. Bonner and Fisher [10] mostraram que anisotropias na interação de troca que acopla os spins dos vizinhos mais próximos aumenta as magnitudes dos valores dos picos do calor específico e a susceptibilidade magnética da cadeia e, o mais importante, faz que $\chi(T) \rightarrow 0$ quando $T \rightarrow 0$. Nós também exploramos esta possibilidade seguindo passos semelhantes para aqueles que conduzem a Fig. 2.11. Os nossos resultados para esta alternativa indicaram que o Cu(L-asp) deveria se comportar como uma cadeia quase pura tipo de Ising (uma situação muito improvável para os íons Cu^{2+}). Por outro lado, o ajuste dos dados obtido com este modelo é muito pobre. Por conseguinte, a possibilidade de troca anisotrópica foi desconsiderada de nossa análise.

2.7 Discussão

Acima foi mostrado que nossos resultados experimentais $c(T)$, $\chi(T)$ e $M(B, T)$ podem ser explicados assumindo para o Cu(L-asp) o comportamento de uma cadeia de spins alternada antiferromagnética. Os caminhos químicos pertinentes para transmitir as

interações de troca entre os íons de cobre no Cu(L-asp) são exibidos nas Figuras. 2.1, 2.3, 2.4 e 2.5. Os diferentes caminhos de trocas são esquematizados na Figura 2.5, e é de fato quem clarifica os possíveis comportamentos magnéticos. Alguns deles podem ser descritos como segue:

i) Quando J_1 , J_2 , e J_3 são muito menores que J_σ , o o sistema exibiria um comportamento de cadeia uniforme, com cadeias ao longo de c . Esta situação foi a suposição prévia de Calvo *et al.* [24] de uma cadeia de spins uniforme antiferromagnética onde o caminho de supertroca é provido pelo esqueleto σ do aminoácido. Os nossos dados experimentais não apóiam esta suposição. Isto pode ser explicado considerando a função limite para a magnitude da interação de troca versus a distância descrita por Coffman e Buettner [36] para a supertroca antiferromagnética de longo alcance. O esqueleto σ do aminoácido (ver a Fig. 2.1) tem uma distância total Cu(II) - Cu(II) de 9.75 Å, e o valor J predito seria ~ 0.7 K, que é muito menor que o obtido dos dados experimentais.

ii) Se J_σ e J_3 são pequenos comparados com J_1 e J_2 , um comportamento de cadeia de spins alternada é esperado, com cadeias ao longo de a . Aqui J_1 e J_2 são transmitidos através de caminhos com comprimentos de 5.00 e 5.23 Å, por dois caminhos de troca simetricamente relacionados que envolve ligações de hidrogênio e pontes carboxilatos (ver as Figuras 2.1 e 2.3). Esta situação é apoiada pelos dados experimentais. Recentemente foram estudadas interações de troca transmitidas por ligações de hidrogênio em complexos de aminoácido de cobre [29], mostrando os valores de J um pouco menor que 1 K. Assim as experiências presentes mostram valores maiores de J , até mesmo quando o caminho é mais longo.

iii) Se J_σ e J_1 ou J_σ e J_2 são maiores que os outros dois, então são formadas

escadas de spins ao longo de c (veja a figura 2.12). Riera *et al*, [37] têm afirmado que para alguns sistemas é bastante difícil distinguir entre o comportamento de uma cadeia alternada ou a de escada de spins permitindo uma associação equivocada dos caminhos de troca envolvidos na formação da estrutura magnética destes sistemas.

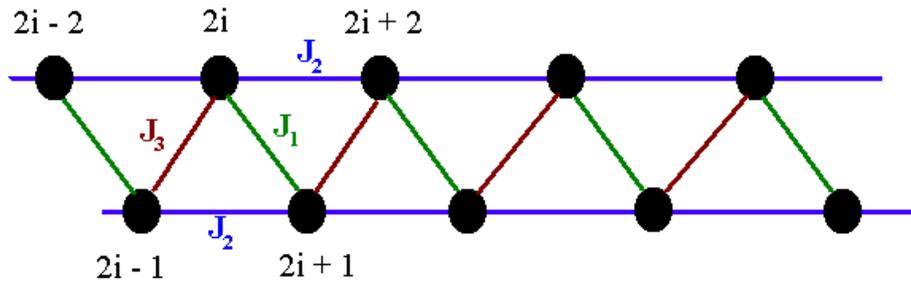


Figura 2.12: Diagrama ilustrando as interações na cadeia de escadas de spins

iv) Quando J_σ e J_3 forem as interações dominantes um comportamento magnético 2D é esperado. Não parece que isto seja suportado pelos dados de calor específico e de susceptibilidade nas Figs. 2.6 e 2.7. Com esta suposição deveria-se desconsiderar a contribuição de J_3 ao comportamento magnético do Cu(L-asp).

2.8 Conclusões

Nossos dados experimentais são compatíveis com mais de uma destas situações, sendo muito importante a cadeia de spins alternada e a cadeia de escadas. Vale a pena notar que em ambos os casos os caminhos da interação de troca envolvem ligações de hidrogênio. Assim, um resultado importante é que, caminhos de troca longos e relativamente complexos envolvendo ligações de hidrogênio possam dar origem a interações de troca tão grandes quanto 5 K. Como foi discutido acima, a cadeia alternada que é a que melhor explica nossos dados está na direção a , e não é paralela

ao esqueleto de Cu-asp-Cu.

Foram estudadas interações de troca transmitidas por ligações de hidrogênio em complexos de aminoácido de cobre [29], que mostram valores de J um pouco menor que 1 K. Os experimentos presentes mostram valores maiores de J , até mesmo quando os caminhos são mais longos.

Referências Bibliográficas

- [1] D. Devault *Quantum-mechanical tunneling in biological systems*, Cambridge University, New York, (1984).
- [2] M. Y. Okamura, J. R. Fredkin, R. A. Isaacson e G. Feher, em *Tunneling in biological systems* editado por Chance et al., Academic Press New York, (1979).
- [3] H.C. Freeman, *Inorganic Biochemistry*; G. L. Eichhorn, Ed. Elsevier-Amsterdam, Cap. 3 (1973).
- [4] A. S. Brill, *Transition Metals in Biochemistry*; Springer-Verlag, Berlin (1977).
- [5] H. A. Bethe, Z. Phys. **71**, 205 (1931). Hulthen, Ark. Mat. Astron. Fys. **A 26A**, 1 (1938).
- [6] R. L. Orbach, Phys. Rev. **112**, 309 (1958); Ibid. **115**, 1181 (1959).
- [7] D. C. Mattis, *The Many-Body Problem. An Encyclopedia of Exactly Solved Models in One Dimension*, World Scientific, Singapore, 1993 (Chapter 6).
- [8] R. B. Griffiths, Phys. Rev. **135**, A659 (1964).
- [9] L. J. de Jongh and R. A. Miedema, Adv. Phys. **23**, 1 (1974).

- [10] J. C. Bonner and M. E. Fisher, *Phys. Rev.* **135**, A640 (1964).
- [11] J. C. Bonner in *Magneto Structural Correlations in Exchange Coupled Systems*, R. D. Willet, D. Gatteschi and O. Kahn, Eds. (NATO ASI Series), Reidel, Dordrecht, 1984, p. 157- 205.
- [12] L. J. de Jongh, in *Recent Developments in Condensed Matter Physics*, Vol. 1, J. T. Devreese, ed., Plenum Press (1981), p. 343-368.
- [13] E. Manousakis, *Rev. Mod. Phys.* **63**, 1 (1991).
- [14] W. Duffy Jr and K. P. Barr, *Phys. Rev.* **165**, 647 (1968).
- [15] J. C. Bonner and H. W. J. Blöte, *Phys. Rev. B* **25**, 6959 (1982).
- [16] K. M. Diederix, J. P. Groen, L. S. J. M. Henkens, T. O. Klaassen and N. J. Poulis, *Physica B* **93**, 99 (1978); *Physica B* **94**, 9 (1978).
- [17] K. M. Diederix, J. P. Groen, T. O. Klaassen and N. J. Poulis, *Physica B* **96**, 41 (1979).
- [18] K. M. Diederix, H. W. J. Blte, J. P. Groen, T. O. Klaassen and N. J. Poulis, *Phys. Rev. B* **19**, 420 (1979).
- [19] J. Eckert, D. E. Cox, G. Shirane, S. A. Friedberg, and H. Kobayashi, *Phys. Rev. B* **20**, 4596 (1979).
- [20] W. E. Hatfield, *J. Appl. Phys.* **52**, 1985 (1981).
- [21] W. E. Hatfield and L. W. ter Haar in *Biological and Inorganic Copper Chemistry*, K. D. Karlin and J. Zubieta, eds., Adenine Press, 1985, p. 173-185.

- [22] J. J. Borrás-Almenar, E. Coronado, J. Curely, R. Georges and J. C. Gianduzzo, *Inorg. Chem.* **33**, 5171 (1994).
- [23] G. De Munno, M. Julve, F. Lloret, J. Faus, M. Verdaguer and A. Caneschi, *Inorg. Chem.* **34**, 157 (1995).
- [24] R. Calvo, C. A. Steren, O. E. Piro, T. Rojo, F. J. Zuñiga, and E. E. Castellano, *Inorg. Chem.* **32**, 6016 (1993).
- [25] W. E. Hatfield, R. R. Weller, J. W. Hall, *Inorg. Chem.* **19**, 3825 (1980).
- [26] R. B. Griffiths, *Phys. Rev.* **133**, A768 (1964).
- [27] R. Calvo, M. C. G. Passeggi, N. O. Moreno, D. Rao, G. E. Barberis, A. B. Chaves, and B. C. M. Torres. *Materials Science Forum* **302-303**, 164-168 (1999).
- [28] R. Calvo, M. C. G. Passeggi, N. O. Moreno, G. E. Barberis, A. B. Chaves, B. C. M. Torres, L. Lezama e T. Rojo, *Phys Rev. B* **60**, 1197 (1999).
- [29] M. L. Siqueira, R. E. Rapp and R. Calvo, *Phys. Rev. B* **48**, 3257 (1993).
- [30] Olivier Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, New York,(1993).
- [31] F. Carboni and P. M. Richards, *Phys. Rev.* **177**, 889 (1969).
- [32] S. Kirkpatrick, C. D. Gelatt Jr and M. P. Vecchi, *Science* **220**, 671 (1983).
- [33] E. Aarts and J. Korst, *Simulated Annealing and Boltzmann Machines. A Stochastic Approach to Combinatorial Optimization and Neural Computing*, Wiley, New York, 1989.

-
- [34] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling and B. P. Flannery, *Numerical Recipes in Fortran: The Art of Scientific Computing*, Cambridge University Press, New York, 1992.
- [35] N. Metropolis, A. Rosenbluth, M. Rosenbluth, A. Teller and E. Teller, *J. Chem. Phys.* **21**, 1087 (1953).
- [36] R. E. Coffman and G. R. Buettner, *J. Phys. Chem.*, **83**, 2387 (1979).
- [37] P. R. Hammar, D. H. Reich, C. Broholm. and F. Trouw, *Phys Rev. B* **57**, 7846 (1998).

Capítulo 3

Manganitas com magnetorresistência colossal

3.1 Introdução

Durante a última década, cresceu o interesse em materiais ferromagnéticos heterogêneos, tais como multicamadas de filmes finos e compostos de ligas de aglomerados que exibem a denominada magnetorresistência gigante (MRG). O interesse nestes sistemas origina-se da perspectiva do uso deles em gravação magnética, de fato, protótipos de unidades de disco que empregam leitores de cabeça MRG apresentam um desafio para a tradicional tecnologia de leitores de cabeça magneto resistivas [1]. Mais recentemente, foi reconhecido que alguns materiais, especificamente óxidos de metais de transição $3d$, possuem grande magnetorresistividade a temperatura ambiente associada com uma transição de fase para-ferromagnética. O crescimento de interesse nas propriedades deles origina em grande parte da perspectiva de criar dispositivos de óxidos metálicos cujo desempenho exceda os dispositivos MRG. Além de que, é reconhecido agora que a grande magnetorresistência, MR, nestes óxidos é o resultado de um tipo sem igual de transição metal-isolante, a compreensão dela dará um

impulso para futuras aplicações.

Os compostos que têm sido mais estudados são as manganitas com fórmula geral do tipo $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$; $\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm}$; $\text{A} = \text{Ca, Sr, Ba, Pb}$; que possuem estrutura perovskita, conhecidos há muito tempo [2, 3]. Entretanto, recentes descobertas de efeitos de magnetoresistência muito grande nestes materiais têm suscitado grande interesse por parte da comunidade científica [4]-[8]. Resultados experimentais obtidos em monocristais de $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ [4] e em filmes finos de $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$, [5] $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, [7] e $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ [8] revelaram efeitos exageradamente grandes de MR. A magnetoresistência grande nestes compostos foi chamada de magnetoresistência colossal, MRC, [6], principalmente para distingui-la como um fenômeno distinto da MRG. Porém, a ocorrência do fenômeno MRC não se limita apenas a monocristais e filmes finos, sendo observado também em medidas feitas em amostras policristalinas [9, 10, 11].

Uma das propriedades mais importantes destes óxidos é o aparecimento de uma transição do tipo metal-isolante, acompanhada de uma transição ferromagnética, quase nas mesmas temperaturas. A origem física do efeito magnetoresistivo destes compostos, no limite de altas temperaturas, pode ser explicado possivelmente pela existência de polarons magnéticos e sua influência sobre o transporte eletrônico na presença ou ausência de campos magnéticos externos [7, 12, 13, 14]. Em baixas temperaturas, estes óxidos apresentam propriedades metálicas e ferromagnéticas. Acredita-se que este comportamento, bem como o efeito da magnetoresistência gigante nesta região de temperatura, esteja associado com a chamada interação de dupla troca, DT, entre os pares de íons Mn^{3+} e Mn^{4+} [15]. Millis, Littlewood e Shraiman mostraram que o modelo de DT é insuficiente para entender quantitativamente diversos aspectos dos

dados experimentais [16]. Apesar do comportamento metálico na fase ferromagnética, FM, ser bem descrito pela teoria de DT para os compostos dopados, a abrupta transição Metal-Isolante (MI) em $T \sim T_C$, o comportamento semicondutor e os altos valores de resistividade para $T > T_C$, e os valores muito altos de MRC não puderam ser entendidos somente com o termo de DT no Hamiltoniano do sistema. A proporção entre estes pares Mn^{3+} e Mn^{4+} pode ser controlada através de dois procedimentos experimentais básicos: (i) A variação da concentração do dopante A, $A = Ca, Sr, Ba, Pb$; que apresenta estado de valência 2+, e que substitua o lantanídeo Ln^{3+} ; e (ii) através da alteração na concentração de oxigênio na amostra [9]. A temperatura de ordenamento ferromagnético do sistema e conseqüentemente a temperatura da transição do tipo metal-semicondutor possui uma forte dependência com o raio iônico médio da perovskita [17]-[21].

Recentemente, têm surgido trabalhos que adicionam outros mecanismos importantes para os entendimentos das propriedades magnéticas e eletrônicas destes materiais, como por exemplo, efeitos de variação do parâmetro de rede[17], transições estruturais [22], mecanismos de acoplamento elétron-fonon tipo Jahn-Teller [16], e o estado coletivo de ordenamento de carga, geralmente observado para $x > 0.3$ [23]. Não obstante, o papel exato das redes microestruturais Mn-O nas perovskitas MRC permanece obscuro, e a meta de entender e controlar a MRC nas perovskitas ainda é um desafio.

A partir de 1996 o efeito da dimensionalidade da rede Mn-O sobre as propriedades magnéticas e de transporte têm sido estudadas em variantes de camadas de estrutura perovskita, análoga aos cupratos de camadas. O sistema denominado de camada dupla, $n = 2$ pertence a série de fases Ruddlesden-Popper $(Ln_{1-x}A_x)_{n+1}Mn_nO_{3n+1}$

onde x tem o mesmo papel que nas perovskitas mencionadas acima, isto é, denota a concentração de buracos. Nestes compostos, MR grande foi observada para $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ [24] e $\text{La}_{2-2x}\text{Ca}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ [25]. Para o Ca ($x = 0.25$) a transição ferromagnética ocorre a 215 K, mas o pico na MR ocorre a mais baixa temperatura ~ 100 K. Os autores atribuíram a diferença entre estas temperaturas à natureza quase 2D das camadas Mn-O. Uma das características destas manganitas é a MR muito maior do que para os sistema 3D ($n = \infty$), que ilustra a tendência geral de MR crescente com decréscimo de T_C e anisotropia notável em suas propriedades de transporte. Isto é, não somente a dependência da magnitude da resistividade difere entre as duas direções cristalográficas, mas a forma da dependência com a temperatura também difere.

O presente capítulo está dividido em duas seções extensas. A primeira aborda os aspectos cristalográficos da estrutura do tipo perovskita a suas propriedades gerais. Também descreve-se algumas propriedades estruturais e magnéticas de compostos do tipo $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$; Ln = La, Pr, Nd; A = Ca, Sr, Ba, Pb; sendo que suas propriedades de transporte são discutidas em duas subseções via condução polarônica e interação de dupla troca, respectivamente. Na segunda seção, apresenta-se um estudo das propriedades intrínsecas e extrínsecas em monocristais da bicamada $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$. Este sistema foi estudado usando técnicas de ressonância paramagnética eletrônica, EPR, e medidas de magnetização dc.

3.2 Propriedades Gerais

3.2.1 Estrutura Tipo Perovskita

A maioria dos compostos com fórmula geral do tipo ABO_3 cristaliza-se na estrutura conhecida como perovskita [26, 27]. As perovskitas são materiais cerâmicos, isto é materiais sólidos que combinam elementos metálicos como não metais, estes últimos sendo geralmente o oxigênio. Minerais com este arranjo cristalino são os mais abundantes encontrados na Terra. Sob o ponto de vista tecnológico, as perovskitas despertam grande interesse devido as suas diversas propriedades elétricas e magnéticas, todas elas relacionadas com alterações na sua estrutura cristalina. A origem deste nome vem do fato de que o arranjo atômico desta estrutura foi observado pela primeira vez no mineral $CaTiO_3$, que possui o nome perovskita em homenagem ao mineralogista russo Count Lev Aleksevich von Perovski. Pensava-se a célula unitária do $CaTiO_3$ podia ser representada por íons de cálcio nos vértices de um cubo, com um íon de titânio no centro e íons de oxigênio no centro das faces deste cubo, como representado na Figura 3.1 [28]. Nesta estrutura ideal, o cátion A é coordenado por doze íons de oxigênio, enquanto o cátion B possui seis íons de oxigênio vizinhos. Estes seis íons de oxigênio formam um octaedro com o cátion B na posição central. Este tipo de estrutura, cúbica simples, manteve o nome de perovskita embora o $CaTiO_3$ seja na realidade ortorrômbico [29]. Através dos anos foi encontrado que apenas um pequeno número de óxidos com estrutura tipo perovskita têm estrutura cúbica simples na temperatura ambiente, porém muitos apresentam esta estrutura, considerada ideal, no limite de temperaturas altas.

De uma maneira geral o raio iônico da cátion A é um pouco maior que o do cátion B. Para que a ligação entre os íons de A, B e O seja possível, $r_A + r_B$ deve ser igual a $\sqrt{2}/(r_B + r_O)$, onde r_A , r_B e r_O são os raios iônicos dos elementos A, B e do oxigênio,

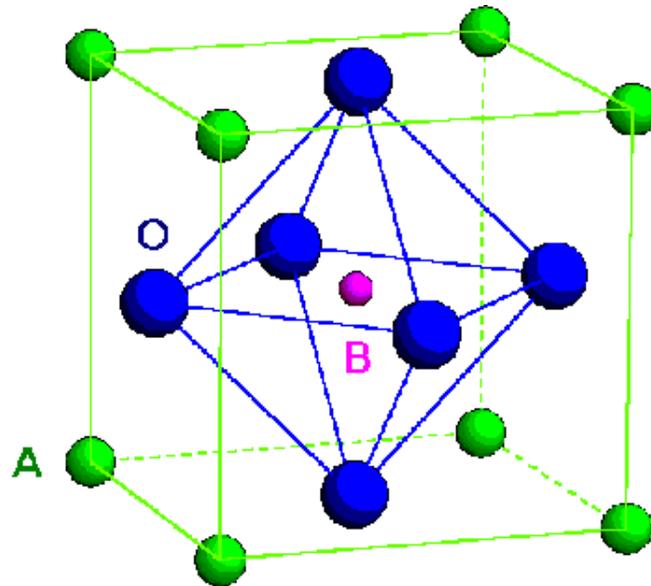


Figura 3.1: Estrutura perovskita ideal. O cátion A, de raio iônico maior, situa-se nos vértices do cubo enquanto que o cátion B, de raio iônico menor, localiza-se no centro do cubo.

respectivamente. Goldschmidt [30] mostrou que a estrutura perovskita ideal é estável apenas se o fator de tolerância t ., definido por:

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (3.1)$$

é aproximadamente igual a unidade. Sob o ponto de vista de suas propriedades de transporte, como a maioria dos compostos cerâmicos, as perovskitas ideais são isolantes elétricos. Todos os sítios atômicos estão preenchidos e as ligações iônicas fortes mantêm os átomos e seus elétrons praticamente imóveis. Conseqüentemente, os elétrons movem-se com muita dificuldade no cristal. Estas ligações fortes também fazem das perovskitas materiais resistentes ideais, difíceis de serem deformados e com alto ponto de fusão.

Para valores do fator de tolerância t , diferentes da unidade, chega-se em estruturas perovskita distorcidas. Por exemplo, o BaTiO_3 pode se transformar em tetragonal, ortorrômbico, ou mesmo romboédrico em baixas temperaturas. Em cada caso, a transformação é acompanhada por um deslocamento na posição do átomo de titânio em relação a sua posição original, no centro do cubo. Estes deslocamentos resultam na modificação das propriedades físicas destes materiais. O próprio BaTiO_3 possui propriedades ferroelétricas, sendo usado na confecção de sensores piezoelétricos dentre outras aplicações tecnológicas relevantes.

3.2.2 Compostos $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$

Jonker e van Santen [2, 3] foram os primeiros a desenvolver materiais com estrutura perovskita de fórmula geral $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$; $\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd}$; $\text{A} = \text{Ca, Sr, Ba, Pb}$. Estes compostos cristalizam-se em duas variantes da estrutura perovskita: romboédrica (grupo espacial D_{3d}^6) e ortorrômbica (grupo espacial D_{2h}^{16}).

O ordenamento ferromagnético das camadas de Mn-O dos planos a - b são separados por uma camada não magnética de Ln(A)-O. O número de coordenação do lantanídeo é igual a nove, isto é, existem nove íons de oxigênio para cada lantanídeo nesta estrutura [17, 31].

Através de medidas de magnetização como função da temperatura, Jonker e van Santen determinaram a temperatura de Curie, T_C , para diversas amostras. Os resultados obtidos estão resumidos na Tabela 3.1:

Os raios iônicos médios, r_m foram definidos através da relação

$$r_m = (1 - x)r_{\text{Ln}} + xr_{\text{A}} \quad (3.2)$$

Tabela 3.1: Temperatura de Curie T_C e raios iônicos médios r_m para diversos compostos. Dados obtidos por Jonker e van Santen [2].

Composto	r_m (Å)	T_C (K)
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Ba}_{0.1}\text{MnO}_3$	1,270	358
$\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$	1,256	361
$\text{La}_{0.6}\text{Pb}_{0.4}\text{MnO}_3$	1,270	337
$(\text{Pr}, \text{Nd})_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$	1,206	201
$(\text{Pr}, \text{Nd})_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	1,213	263
$\text{La}_{0.45}(\text{Pr}, \text{Nd})_{0.15}\text{Ba}_{0.4}\text{MnO}_3$	1,227	315
$\text{La}_{0.15}(\text{Pr}, \text{Nd})_{0.45}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$	1,311	275
$\text{La}_{0.15}(\text{Pr}, \text{Nd})_{0.45}\text{Ba}_{0.4}\text{MnO}_3$	1,297	215
$(\text{Pr}, \text{Nd})_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{MnO}_3$	1,240	188
$\text{La}_{0.3}(\text{Pr}, \text{Nd})_{0.3}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$	1,240	341
$\text{La}_{0.15}(\text{Pr}, \text{Nd})_{0.45}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$	1,233	327

onde r_{Ln} e r_A são os raios iônicos para coordenação nove [32] do lantanídeo e do dopante A, respectivamente. A temperatura de Curie foi obtida através de curvas de magnetização de saturação versus temperatura, determinando a intersecção do eixo das temperaturas pela tangente no ponto de inflexão. Para a série de manganatos foi encontrado que, em geral, a temperatura de Curie aumenta com o incremento da concentração do dopante A, até este atingir um valor de $\sim 40\%$ atômico da substituição. Um diagrama de fase eletrônico obtido por Tokura et al. [33] para monocristais de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$; $0.0 \leq x \leq 0.5$; ilustra de maneira clara esta observação.

Pode-se notar que a temperatura de Curie T_C aumenta rapidamente para concentrações de Sr acima de $\sim 10\%$ atômico. Este aumento, entretanto, ocorre até concentrações de Sr próximas de 40% atômico, onde T_C atinge valores tão altos como 370 K. Para concentrações acima de $\sim 40\%$ atômico, T_C é praticamente insensível ao aumento da concentração de Sr.

A substituição do lantanídeo por um dopante A de menor raio iônico, basicamente, altera o fator de tolerância t da estrutura perovskita e conseqüentemente o ângulo

de “superexchange” [34] entre as ligações de Mn-O-Mn [4]. Esta alteração governa importantes propriedades destes materiais e será discutida em maiores detalhes nas seções posteriores.

Outra característica importante destes materiais é que a temperatura de ordenamento ferromagnético ocorre geralmente acompanhada de uma transição semicondutor-metal [8, 19, 35]. Sendo assim, as propriedades magnéticas e de transporte destes manganatos, acima e abaixo de T_C , possuem características diferentes. Em altas temperaturas estes materiais são semicondutores antiferromagnéticos e possuem propriedades de transporte relacionadas com a existência de polarons magnéticos [7, 12, 13, 14]. Abaixo de T_C os compostos têm um comportamento metálico e ferromagnético, devido essencialmente à existência de pares de íons Mn^{3+} e Mn^{4+} [15, 36]. Desta forma, é interessante para efeito de estudo, separar as contribuições magnéticas e de transporte nestas duas regiões: acima e abaixo de T_C como será feito nas seções 3.2.3 e 3.2.4.

3.2.3 Condução por Polaron

Em temperaturas acima da temperatura de ordenamento ferromagnética, ou seja, acima da temperatura de Curie, T_C , os compostos $Ln_{1-x}A_xMnO_3$; $Ln = La, Pr, Nd$; $A = Ca, Sr, Ba, Pb$; possuem propriedades de transporte similares aos isolantes ou semicondutores. Acredita-se que, nesta região, e mais precisamente nas vizinhanças de T_C , as propriedades de transporte na presença ou ausência de campos magnéticos aplicados estejam intimamente relacionadas com a existência de polarons magnéticos [7, 12, 13, 14].

Os polarons constituem-se, entre várias outras, em uma das excitações elementares dos sólidos [37]. Estes são formados quando um elétron se move em um cristal

acompanhado de uma nuvem de fônons. Desta forma o elétron e a nuvem de fônons que o cerca compõem um tipo de partícula denominada polaron. Em cristais covalentes a formação de polarons é pouco pronunciada devido as interações fracas entre os átomos neutros e os elétrons de condução. Entretanto, nos cristais iônicos este fenômeno é grande devido ao caráter forte das interações coulombianas entre os elétrons e os íons da rede cristalina.

Um polaron magnético é constituído de um elétron que polariza o momento magnético dos íons que estão ao seu redor, resultando na formação de uma pequena região ferromagnética de alcance apenas local na rede cristalina. Os polarons magnéticos são formados como consequência das interações magnéticas ou eventuais impurezas do material. Desta forma em um cristal onde as propriedades de transporte são relacionadas aos polarons ($T > T_C$), sua condutividade elétrica ocorre através de um processo termicamente ativado.

Analogamente em um sistema onde a presença de polarons é importante, este depende fortemente da aplicação de campos magnéticos. Em particular, a polarização magnética, causada devido aos portadores de carga, tende a diminuir com o aumento do ordenamento magnético. Como consequência disto, os polarons magnéticos não se formam quando os íons estão ordenados ferromagneticamente, isto é, quando os íons estão polarizados paralelamente entre si. Portanto, nos compostos do tipo $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$; $\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd}$; $\text{A} = \text{Ca, Sr, Ba, Pb}$; acredita-se que a existência de polarons ocorra apenas em uma região limitada de temperatura, mais precisamente acima de T_C . Abaixo de T_C , o efeito dos polarons magnéticos decresce significativamente, tornando-se eventualmente desprezível, devido as fortes interações ferromagnéticas nesta região. Isto pode estar associado a queda abrupta observada na resistividade

elétrica destes compostos abaixo de T_C , a qual é seguida por um comportamento metálico. A possibilidade de ferromagnetismo acompanhado de um comportamento metálico envolve o conceito de interação de dupla troca, que é discutido a seguir.

3.2.4 Interação de Dupla Troca

As propriedades eletrônicas e magnéticas dos compostos $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$; $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$; $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$; no limite de baixas temperaturas têm sido examinadas de acordo com a chamada interação de dupla troca [15]. Este tipo de interação considera o acoplamento magnético entre os pares de íons Mn^{3+} e Mn^{4+} , responsáveis pelo movimento eletrônico entre as duas camadas d parcialmente preenchidas dos íons Mn.

Os compostos com estequiometrias referentes a $x = 0$ e a $x = 1$ que correspondem aos dois extremos nestas séries, comportam-se como isolantes ou semicondutores antiferromagnéticos. O primeiro extremo corresponde a compostos do tipo LnMnO_3 , os quais apresentam Mn em estado de oxidação +3. Uma simples análise de carga leva a este número, uma vez que Ln ocorre preferencialmente no estado Ln^{3+} e o oxigênio tem estado de oxidação 2-. Portanto temos: $\text{Ln}^{3+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_3^{2-}$. Acredita-se que o acoplamento antiferromagnético, AFM, entre os íons Mn^{3+} é transferido por supertroca pelo oxigênio intermediário, conduzindo a uma estrutura em que os spins se alinham ferromagneticamente dentro dos planos e esse planos se ordenam antiferromagneticamente entre si, este ordenamento é conhecido como do tipo A-AFM [38]. Da mesma forma, o outro extremo que corresponde a $x = 1$, AMnO_3 , possui Mn em estado de valência 4+ devido ao fato de que os elementos A são divalentes ou seja estão no estado +2. Assim, o composto possui a seguinte configuração:

$A^{2+}Mn^{4+}O_3^{2-}$. Os spins de Mn^{4+} se alinham antiferromagneticamente com seus vizinhos mais próximos num ordenamento do tipo G-AFM. Sendo assim, para estes dois extremos, a possibilidade de ocorrência de pares Mn^{3+} e Mn^{4+} é reduzida. Como consequência, existem basicamente dois fatores que podem levar à criação dos pares Mn^{3+}/Mn^{4+} nestes materiais: (1) a variação da quantidade de oxigênio da amostra, que pode ser obtida através de tratamentos térmicos sob altas pressões de O_2 ou em atmosferas redutoras [9]; e (2) através da substituição parcial do Ln^{3+} por um elemento divalente A^{2+} . Para este último caso obtém-se a seguinte configuração de carga do sistema: $(Ln_{1-x}^{3+}A_x^{2+})(Mn_{1-x}^{3+}Mn_x^{4+})O_3^{2-}$.

Esta substituição parcial de íons Mn^{3+} por íons Mn^{4+} resulta, de uma maneira geral em um aumento de condutividade elétrica do material em algumas ordens de magnitude [36]. Isto sugere que os portadores introduzidos no sistema são livres para se mover de um íon de manganês para o outro, conduzindo corrente elétrica de forma eficaz. Estes portadores também possuem um forte efeito nas propriedades magnéticas do material: em baixas temperaturas uma magnetização espontânea é comumente observada, indicando que um acoplamento ferromagnético está presente.

Clarence Zener [15, 39] foi o primeiro em sugerir um mecanismo para este tipo de comportamento no estado ordenado do sistema, ele o chamou de interação de dupla troca. Para isso levou em consideração basicamente três pontos: (a) que a troca intratômica é forte o suficiente para que as únicas configurações importantes sejam aquelas onde o spin de cada portador, i.e. o elétron extra no Mn^{3+} , esteja paralelo ao spin local do íon Mn; (b) que os portadores não alteram a orientação do spin quando se movem, sendo assim, livres para migrar de um íon para outro se os spins iônicos são paralelos; e (c) quando a migração é permitida, o estado de menor energia

decrece porque os portadores podem também participar das ligações químicas. A combinação destes três fatores resulta em uma menor energia para configurações ditas ferromagnéticas.

Primeiramente, Zener considerou um sistema simples como o NaCl onde a transferência de um elétron de um átomo de Na através de uma camada fechada, isto é, através do Cl^- para um íon Na^+ adjacente, pode ser representada por:

$$\begin{aligned}\Psi_1 &: \text{Na} \text{Cl}^- \text{Na}^+ \\ \Psi_2 &: \text{Na}^+ \text{Cl}^- \text{Na} \\ & \quad \text{A} \quad \text{B} \quad \text{C}\end{aligned}\tag{3.3}$$

onde Ψ_1 e Ψ_2 são as funções de onda degeneradas do sistema. Devido a esta degenerescência que Ψ_1 e Ψ_2 apresentam, as soluções do sistema devem ser combinações lineares das funções de onda:

$$\Psi_+ = \Psi_1 + \Psi_2 ; \Psi_- = \Psi_1 - \Psi_2 .\tag{3.4}$$

Ao considerarmos inicialmente o elétron de valência do Na localizado em um núcleo, a frequência de oscilação deste elétron será $\nu = 2\epsilon/h$, onde 2ϵ é a diferença de energia das duas combinações lineares. Desta forma podemos explicitar a energia de troca pela integral

$$E = \int \Psi_1^* (H - \epsilon_0) \Psi_2 dr\tag{3.5}$$

com H sendo a Hamiltoniana do sistema e ϵ_0 a energia associada com os estados iniciais Ψ_1 e Ψ_2 . A integral estende-se sob as coordenadas e spins de todos os elétrons

do sistema. O termo dominante no integrando envolve o seguinte produto das funções de onda:

$$\langle A|1\rangle^* \langle B|1\rangle \langle B|2\rangle^* \langle C|2\rangle \quad (3.6)$$

onde $\langle A|1\rangle$ e $\langle C|2\rangle$ são as funções de onda dos elétrons de valência no núcleo da direita e da esquerda do átomo de Na respectivamente, enquanto que $\langle B|$ é a função de onda do íon Cl^- .

A forma da Eq. (3.6) sugere que a transferência de um íon Na^+ para outro íon Na^+ adjacente seja equivalente a transferência de um elétron localizado no átomo de Na esquerdo para um íon central Cl^- , processo que ocorre simultaneamente com uma transferência de um elétron desde íon Cl^- para o Na^+ localizado na direita. Este processo de transferência de carga é chamado de dupla troca.

Quando retornamos ao problema original, de dois íons de Mn separados por um íon O^{2-} , e levando em consideração a regra de Hund, devemos supor que cada íon Mn está na sua configuração de maior multiplicidade. Redefinindo Ψ_1 e Ψ_2 como:

$$\begin{aligned} \Psi_1 &: \text{Mn}^{3+} \text{O}^{2-} \text{Mn}^{4+} \\ \Psi_2 &: \text{Mn}^{4+} \text{O}^{2-} \text{Mn}^{3+} \end{aligned} \quad (3.7)$$

a integral (3.5) não será zero apenas se os spins das duas camadas d do Mn são paralelos. Portanto, um alinhamento paralelo de spins dos dois íons Mn acarretará em uma configuração de menor energia do sistema.

É importante notar que o alinhamento paralelo dos spins dos íons Mn deve ser observado antes dos elétrons serem transferidos entre íons adjacentes. Somente desta forma o processo de transferência de carga ocorre.

A partir das considerações acerca das propriedades ferromagnéticas destes compostos, pode-se mostrar que o mecanismo de dupla troca, que resulta em alta condutividade elétrica, é também responsável pelas interações ferromagnéticas do sistema. Desta forma, considerando um estado estacionário representado por (3.4), dependendo do sinal da integral de troca (3.5), a interação de dupla troca aumenta a energia associada com Ψ_+ e diminui a energia associada a Ψ_- e vice-versa. Sendo assim, a energia de um desses dois estados estacionários é menor devido a dupla troca, que tem lugar quando os spins da camada 2 são paralelos. No limite de baixas temperaturas, ou mais especificamente bem abaixo de T_C , devido ao ordenamento ferromagnético ou o alinhamento paralelo dos spins, a energia do sistema é minimizada.

O processo de condução eletrônica nestes sistemas pode também ser explorado. A razão que os elétrons migram de um íon Mn^{3+} , através dos caminhos de supertroca, ou seja, através de um íon O^{2-} para um íon Mn^{4+} é determinada pela energia de troca, ε . Desta forma o coeficiente de difusão dos íons Mn^{4+} é dado por:

$$D = a^2\varepsilon/h \quad (3.8)$$

sendo a o parâmetro da rede cristalina. A condutividade iônica de mesmo sinal é:

$$\sigma = en\mu \quad (3.9)$$

onde n é o número de íons por unidade de volume. A mobilidade μ destes íons é representada pela expressão:

$$\mu = eD/k_B T . \quad (3.10)$$

Combinando (3.9) com (3.10), chega-se na relação de Einstein entre a condutividade elétrica σ o coeficiente de difusão D e o número n de íons por unidade de volume:

$$\sigma = \frac{ne^2D}{k_B T}. \quad (3.11)$$

Esta relação mostra que a mobilidade de uma partícula em um cristal está relacionada com o coeficiente de difusão. Substituindo a expressão (3.8) em (3.11) resulta em:

$$\sigma = \frac{ne^2a^2\epsilon}{hk_B T}. \quad (3.12)$$

Uma vez que $n = x/a^3$ onde x é a fração de íons Mn^{4+} , obtém-se:

$$\sigma = \frac{xe^2\epsilon}{ahk_B T}. \quad (3.13)$$

Por outro lado, a temperatura de Curie T_C , é dada por $hT_C \simeq \epsilon$.

Substituindo esta expressão em (3.13) chega-se a:

$$\sigma = \left(\frac{xe^2}{ah} \right) \frac{hT_C}{k_B T}. \quad (3.14)$$

É importante notar que para $T < T_C$, a condutividade elétrica do sistema aumenta, correspondendo eventualmente a um estado metálico. Por outro lado, mantendo-se uma temperatura T constante, a condutividade deve aumentar com o aumento de x . Da Eq. 3.14 se observa que o aumento de x corresponde a uma maior condutividade elétrica do sistema e atua no sentido de deslocar T_C para temperaturas mais altas.

3.2.5 O Efeito Jahn-Teller no Mn^{3+}

O teorema Jahn-Teller estabelece que “se a configuração eletrônica do estado fundamental de uma molécula não linear é degenerada, então é possível remover a degenerescência para alcançar uma energia mais baixa por distorção da molécula”. O efeito Jahn-Teller identifica uma geometria instável, mas ela não prediz a distorção preferencial.

O átomo de Mn é um metal de transição com 7 elétrons na camada $3d$. Assim, o íon de Mn^{3+} possuirá uma valência $3d^4$. A Figura 1.4 mostra o diagrama de níveis eletrônicos de 1 elétron, i.e., sem considerar correlações eletrônicas, para o Mn^{3+} , sob

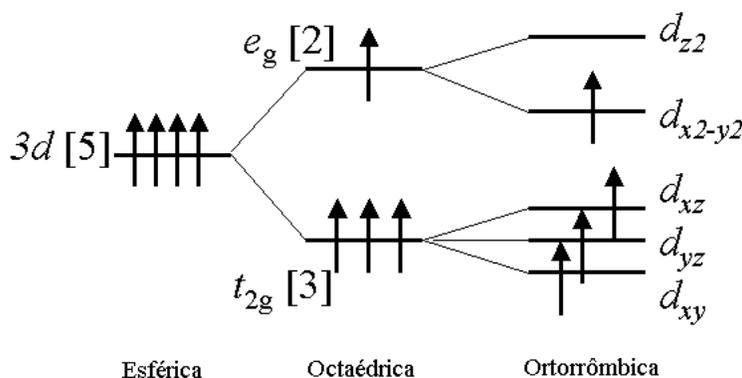


Figura 3.2: Diagrama de separação de energias do orbital $3d$ quando submetido a um campo cristalino de simetrias esférica, octaédrica e ortorrômbica, respectivamente. Os níveis foram preenchidos com 4 elétrons de acordo com a regra de Hund, ilustrando o caso do íon de Mn^{3+} . Note que o estado menos simétrico é o de mais baixa energia.

ação de um campo elétrico externo com simetria esférica, octaédrica, e ortorrômbica. As correlações eletrônicas são consideradas no preenchimento desses níveis com os

quatro elétrons, que deve seguir a regra de Hund. O nível atômico $3d$, com degenerescência orbital 5, quando submetido a um campo cristalino de simetria octaédrica, se separa em um nível triplamente degenerado t_{2g} e um nível duplamente degenerado e_g . Preenchendo esses níveis com 4 elétrons de acordo com a regra de Hund, nota-se que um elétron fica em um nível e_g , degenerado. Assim, de acordo com o teorema de Jahn-Teller [40], a simetria octaédrica no centro do Mn^{3+} não será estável, já que haverá ao menos um modo normal que distorce a redondeza do Mn^{3+} , tal que a derivada primeira da energia dos níveis e_g em relação à coordenada normal do modo em questão não se anulará. No caso das perovskitas de manganês, os íons de Mn^{3+} se situam no centro de octaedros de oxigênio, que, devido a tensões elásticas dentro do material, se encontram rodados em relação a estrutura perovskita ideal (vide Figura 3.1). Entretanto, somente uma rotação do octaedro não é suficiente para quebrar a simetria octaédrica em torno do sítio do Mn^{3+} . Assim, além da rotação, haverá também uma distorção interna desse octaedro de modo a reduzir a simetria do campo cristalino em torno do sítio do Mn^{3+} .

Os compostos puros $Ln^{3+}MnO_3$ apresentam a manifestação mais evidente do efeito JT nas manganitas. Nesses compostos, apenas íons de Mn com valência 3+ estão presentes, e uma distorção cooperativa dos octaedros de oxigênio, devido ao ordenamento espacial dos orbitais e_g , ocorre a temperaturas inferiores a uma temperatura crítica, usualmente denominada ‘temperatura de transição Jahn-Teller’ (TJT). Para o composto $LaMnO_3$, por exemplo, temos que $T_{JT} \sim 700 - 750$ K [41, 42], e as três distâncias Mn-O à temperatura ambiente são dadas por: Mn-O(1) = 1.97 Å; Mn-O(2) = 1.91 Å; e Mn-O(3) = 2.18 Å.

As manganitas “dopadas”, $\text{Ln}_{1-x}^{3+}\text{A}_x^{2+}\text{MnO}_3$, apresentam uma estrutura local complexa. Isso se deve ao fato desses compostos apresentarem os íons de Mn com valência mista: $(1-x)\text{Mn}^{3+}$; $(x)\text{Mn}^{4+}$, sendo que o íon de Mn^{4+} não é um íon JT sob simetria octaédrica (valência $3d^3$, com os orbitais t_{2g} preenchidos e os orbitais e_g vazios). Assim, nesses materiais ocorrerá uma competição, onde os octaedros em torno de íons Mn^{3+} tenderão a se distorcer, enquanto os octaedros em torno dos íons Mn^{4+} tenderão a permanecer regulares. Essa competição é responsável por um número considerável de fenômenos importantes nas manganitas, entre eles, possivelmente, os altos valores da resistividade observados na fase PM, e o fenômeno de MRC [16]. Abaixo são descritos alguns aspectos dessa competição:

i) O composto $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ apresenta a mesma proporção entre os íons Mn^{3+} e Mn^{4+} . Esse fato favorece a estabilização de uma estrutura cristalina de longo alcance a baixas temperaturas na qual existe um ordenamento de cargas e da orientação dos orbitais e_g do Mn^{3+} ao longo do cristal, formando assim uma superestrutura [43]. Nessa superestrutura, somente os octaedros de oxigênio que cercam os íons Mn^{3+} se encontram distorcidos. O ordenamento magnético associado a essa configuração é do tipo denominado por Wollan and Koehler CE-AFM [38].

ii) Na fase PM o ordenamento de cargas não é estável para nenhuma composição, já que o portador pode saltar de um sítio a outro do Mn (ao contrário das fases AFM, em que a probabilidade de salto é nula). Nessas condições a estrutura média dos compostos dopados, medida por difração de nêutrons e/ou raios-X, é uma estrutura perovskita com os octaedros rodados, porém muito pouco distorcidos, sugerindo a ausência de distorções devido ao efeito JT. Entretanto, medidas da estrutura local feitas por EXAFS (Síncrotron) e PDF (Nêutrons) indicam uma distorção local dos

octaedros na fase PM [44, 45]. Assim, aparentemente, as redondezas dos íons Mn^{3+} permanecem distorcidas, porém, as distorções são não-cooperativas e orientadas ao acaso, de tal modo que não são observadas por medidas convencionais de difração.

iii) Na fase FM metálica que ocorre em grande parte dos sistemas $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ no intervalo $0.2 < x < 0.4$, as distorções locais dos octaedros de oxigênio são drasticamente reduzidas a temperaturas abaixo de T_C [44, 45].

iv) Em compostos em que o acoplamento de DT é fraco, devido a um pequeno número de portadores (exemplo: $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ para $x < 0.2$), ou devido a um fator de tolerância de Goldschmidt muito baixo (exemplos: $\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.5})_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ e $\text{Pr}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$), existe uma tendência intrínseca de ocorrer uma separação de fases a baixas temperaturas, sendo uma delas FM metálica e a outra AFM isolante.

3.3 Manganita em bicamada $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$

3.3.1 Histórico

Moritomo et al [24] observaram MRC no amostra de camadas $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ a $T_C \sim 125$ K, que nominalmente corresponde a 40% de buracos. Esses autores reivindicaram que a interação de troca entre camadas deve-se a dupla troca e que correlações de spin 2D intrínsecas estavam presentes bem acima da temperatura de transição ferromagnética, FM, T_C . Vários autores têm reportado o incremento significativo da magnetização, M , a ~ 300 K, no $(\text{La}, \text{Sr})_3\text{Mn}_2\text{O}_7$. Esta característica foi associada, na maioria dos casos, com correlações de spins 2D, e ditas como intrínsecas ao sistema. Kimura et al. [47] reportaram a existência de duas transições intrínsecas no $\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$. Esta característica foi associada, na maioria dos casos, com correlações de spins 2D, e ditas como intrínsecas ao sistema. Kimura et al. [47] reportaram a existência de duas transições intrínsecas no in $\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$. Uma a ~ 270 K, uma temperatura abaixo da qual o sistema se comporta como um metal FM 2D, e outra a 100 K onde é observado um ordenamento 3D devido a tunelamento interplanar a campo baixo. Perring et al. [48] sugeriu a presença de correlações antiferromagnéticas fracas dentro dos planos coexistindo com as flutuações FM bem acima de T_C . Zhou et al. [49] interpretaram o aumento de M como como uma indicação de aglomerados superparamagnéticos ou de ordem de curto alcance FM. Kelley et al. [50] publicaram um espalhamento magnético quase elástico bem acima de T_C . Heffner et al. [51] em seus estudos de relaxação de spin muon, não encontraram evidência de ordenamento de spin 2D ou correlações dentro do plano acima de T_C . Potter et al. [52] observou duas transições, mas discutiu que a transição de

temperatura alta não era intrínseca ao sistema $n = 2$, e era associada com intergrãos de outras fases de RP. Recentemente, Chauvet et al. [53] reportaram medidas de ressonância paramagnética eletrônica, EPR, em pó de $\text{La}_{1.35}\text{Sr}_{1.65}\text{Mn}_2\text{O}_7$. A uma temperatura $T_p \sim 370$ K, bem acima $T_C \sim 100$ K, eles observaram que o espectro de EPR se divide em duas linhas. Eles atribuíram a linha de campo alto a *clusters* ferromagnéticos, FMC, dentro das bicamadas e a linha de baixo campo a polarons magnetoelásticos. Chauvet et al. acharam que o espectro inteiro alargou e se deslocou para campos mais baixos quando a temperatura diminuía. Eles concluem que o ordenamento 3D a $T_C \sim 100$ K se origina a partir do início de coerência da FMC devido à propagação dos polarons, onde os dois sistemas de spins são acoplados por troca, e é intrínseco aos compostos de bicamadas. Patanjali et al. [54] informaram uma anomalia pronunciada a ~ 260 K que eles associaram com correlações magnéticas de curto alcance realçadas a rádio frequências. Finalmente, deve-se mencionar que as frações de volume, supondo ordem FM, requeridas para explicar a transição de temperatura alta variam amplamente entre os diferentes reportes feitos nas amostras de $(\text{La,Sr})_3\text{Mn}_2\text{O}_7$, desde 0.1% até vários por cento.

O EPR tem provado ser uma técnica bastante sensível, capaz de examinar a presença de quantias pequenas de fases de impureza em uma variedade de sistemas. Em supercondutores de alto T_C a presença de $1 \mu\text{g}$ de fase verde no R_2BaCuO_5 , é facilmente observada [55]. Uma massa de menos de $100 \mu\text{g}$ é suficiente para ver a linha de ressonância no $\text{La}_{.67}\text{Sr}_{.33}\text{MnO}_3$ [56]. Assim, a técnica de EPR permite o estudo de compostos para as quais é difícil de obter amostras homogêneas de tamanho grande. Neste trabalho foi usada o EPR para estudar os compostos com $n = 2$ e tentou-se clarificar as discrepâncias na interpretação dos dados informados na literatura.

Durante este estudo, mediou-se a dependência angular do campo de ressonância da linha de EPR, H_r^{EPR} , do $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ para $T \gg T_C$, até ~ 450 K. A dependência angular aumenta quando T se aproxima de T_C e pode ser parcialmente atribuído a campos desmagnetizantes intrínsecos a estes compostos. Outros possíveis mecanismos responsáveis pela corrimento da linha de EPR, tais como ordem de curto alcance, também são discutidos. Alguns destes resultados foram publicados e o leitor pode ler as refs. [57, 58, 59]

3.3.2 Técnicas Experimentais

EPR e medidas de magnetização *dc* em vários monocristais de $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$, de dimensões $\sim 1 \times 1 \times 0.1$ mm³ foram feitas. Os monocristais que foram denominados como S_1 e S_2 foram preparados no grupo de Prof. John Sarrao em Los Alamos-EUA, o monocristal S_3 foi preparado pelo Dr. J. F. Mitchell do laboratório Nacional de Argonne-EUA. Brevemente aqui se descreve a sua preparação. Para preparar os cristais, materiais policristalinos foram sintetizados por reação de estado sólido de quantidades estequiométricas de MnO_2 , SrCO_3 , e La_2O_3 a temperaturas até 1550 °C em ar. Por difração de raios X foi observado que o material policristalino está livre de outros membros das séries de Ruddlesden-Popper ($\lesssim 3\%$ por volume). Os compostos policristalinos foram então usados como materiais de partida para o crescimento cristalino. Os cristais de $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ foram fundidos e crescidos em um fluxo de O_2 usando um forno de imagem óptico de zona flutuante. Nós achamos que a quantidade de fases extrínsecas aumentou quando a taxa de crescimento foi aumentada. No entanto, há um ponto onde as perdas de material ficaram muito grandes quando o processo de

crescimento foi reduzido lentamente e um gradiente na composição dos cristais é observado. Também é verdade que dois crescimentos idênticos não produzem a mesma quantidade de impurezas, embora há tendências gerais (mais lento é melhor). Não foram encontradas as condições ideais de crescimento para controlar as fases extrínsecas. Porém nós obtivemos um conjunto de parâmetros que produzem monocristais com uma muito baixa fração de volume de fase extrínseca. O material resultante con-teve muitos cristais pretos brilhantes com o eixo c cristalográfico perpendicular ao plano. Os espectros de difração de raios x em pó foram consistentes com uma cela unitária tetragonal de corpo centrado ($I4/mmm$; $Z = 2$). À temperatura ambiente os parâmetros de rede são $a = b = 3.85 \text{ \AA}$ e $c = 20.14 \text{ \AA}$.

Neste estudo foram examinados três cristais. O cristal conhecido aqui como amostra 1, S_1 , tem o mais baixo conteúdo de fase extrínseca, e foi crescido a uma taxa de 4 mm/h. Os experimentos de EPR foram realizados num espectrômetro comercial ELESYS da Bruker trabalhando a frequências de 9.4 GHz no intervalo de temperatura entre 100 K e 670 K e at 35 GHz entre 100 K e 300 K. Os dados da magnetização, M foram tomados no magnetômetro de SQUID MPMS-5 da Quantum Design entre 2 K e 800 K. Detalhes das técnicas empregadas aparecem no apêndice A.

Estrutura

A estrutura de tipo perovskita (La, Sr) MnO_3 pode modificar-se em estruturas de camadas inserindo blocos de camadas tipo *rock-salt* (La, Sr) $_2\text{O}_2$ a cada n folhas MnO_2 ; resultando no composto (La, Sr) $_{n+1}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$. Na Figura 3.3 são mostradas as estruturas da família de camadas ou fases de Ruddlesden-Popper (RP) [46]. Para os compostos mono camada ($n = 1$; estrutura do tipo K_2NiF_4), dupla camada ($n = 2$ e

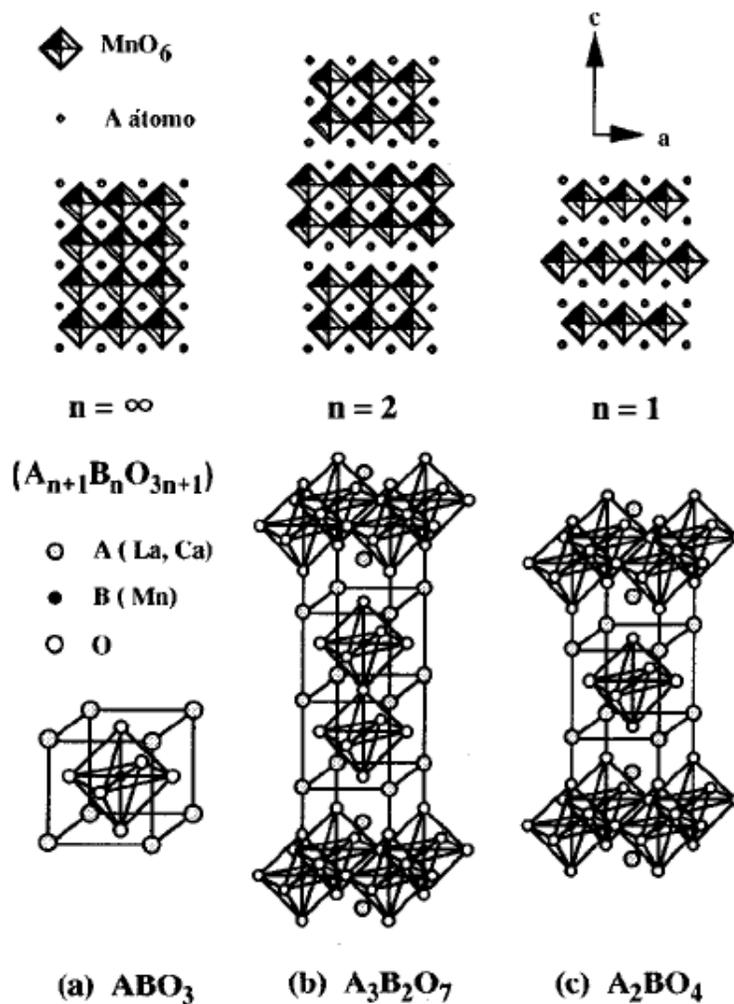


Figura 3.3: Estruturas esquemáticas da seqüência dos compostos de camadas $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$. (a) compostos ABO_3 ($n = \infty$) (b) compostos $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ($n = 2$) com estrutura do tipo $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$, e (c) compostos A_2BO_4 ($n = 1$) com estrutura do tipo K_2NiF_4 .

$n = \infty$ perovskita tipo cúbica). O composto com $n = 1$ é isolante antiferromagnético. Porém, com o aumento de n as propriedades magnéticas e eletrônicas devem se aproximar às do composto com $n = \infty$. De fato, o composto com camada dupla ($n = 2$), $(\text{La, Sr})_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ é ferromagnético metálico abaixo de $T_C = 126$ K e exibe grande magnetorresistência negativa sem histerese acima de T_C , na Figura 3.5 pode-se ver de forma clara a estrutura deste composto. Na fase metálica ferromagnética o movimento dos portadores é altamente anisotrópico: ρ_c é 10^2 vezes maior que ρ_{ab} [24]. Para ilustrar estas características de anisotropia incluiu-se as curvas da resistividade e a magnetização vs. a temperatura para as famílias com $n = 1, 2$ e ∞ feitas por Moritomo *et al*, figura 3.4. A grande MR observada é interpretada qualitativamente de maneira similar aos compostos com $n = \infty$, o campo magnético aplicado alinha os spins t_{2g} e reduz o espalhamento dos portadores pelos spins locais. Porém, a dimensionalidade reduzida da rede Mn -O-Mn parece aumentar fortemente o efeito da MR. Segundo vários autores, este aumento deve-se parcialmente à interação de troca anisotrópica. A interação de troca dentro das camadas se deve à interação de dupla troca (mencionada nas primeiras seções deste capítulo), e é mais forte o valor da interação entre as camadas que contribuem ao ordenamento magnético 3D. O $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ exibe um comportamento semicondutor acima de T_C , mas não há indicativos de uma deformação Jahn-Teller (JT) do octaedro MnO_6 impostas pela estrutura tetragonal [24]. Ele é portanto, um candidato para o forte acoplamento elétron-fônon as deformações dinâmicas JT dentro das perovskitas de camada, e a comparação com as perovskitas pseudocúbicas é instrutivo.

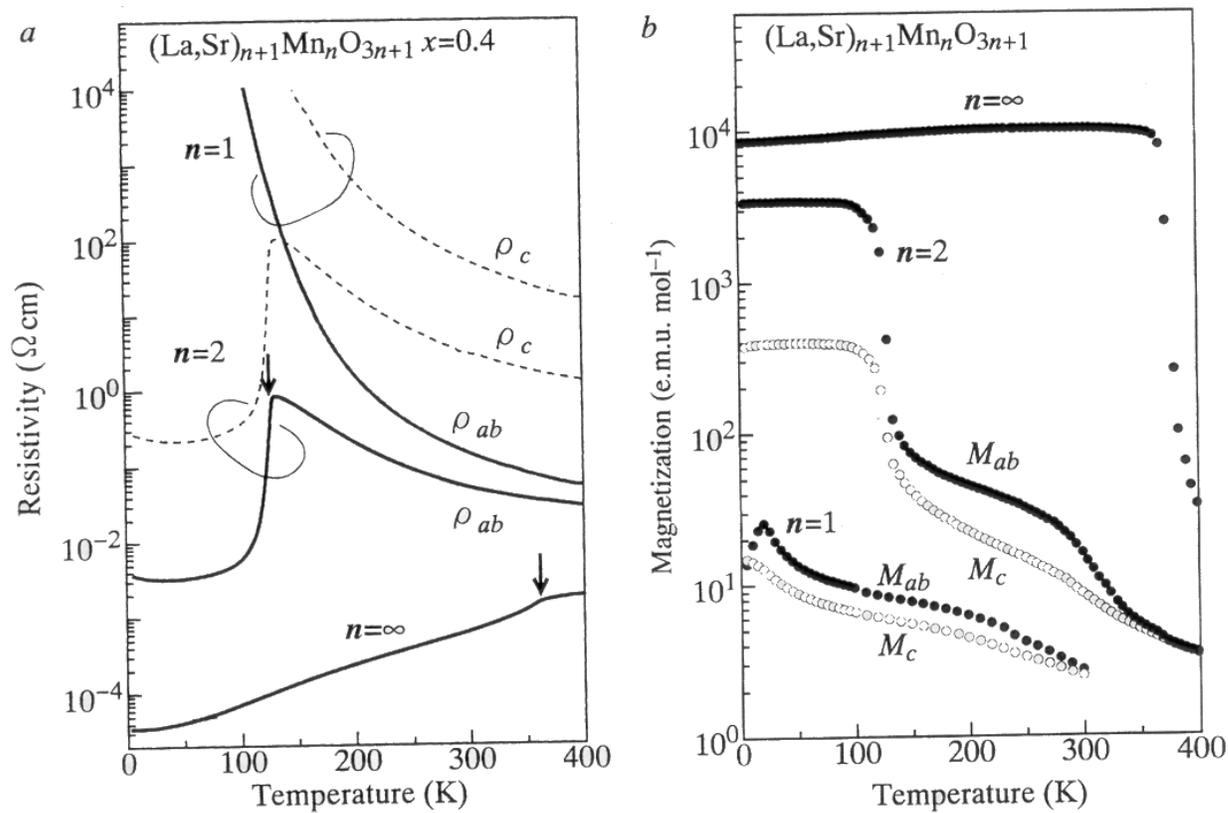


Figura 3.4: Dependência da temperatura da resistividade (a) e a magnetização para membros da família de perovskitas de camadas $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ com $n = 1, 2$ e ∞ .

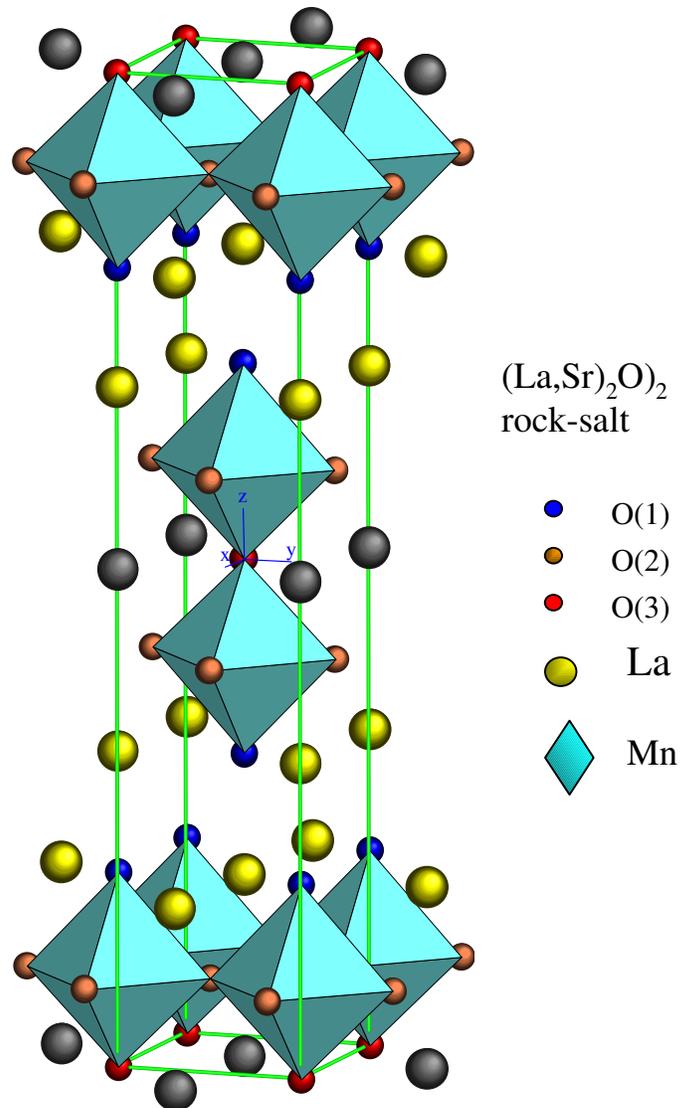


Figura 3.5: Estruturas esquemáticas da sequência dos compostos de camadas $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ com ($n = 2$).

3.3.3 Resultados e Discussão

Na figura 3.6 mostra-se M vs T para os cristais estudados S_1 , S_2 e S_3 de $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ com $H = 3$ Oe aplicado paralelo ao plano $[a, b]$. A mais baixa transição acontece a $T_C \sim 125$ K. Um aumento súbito de M para $T \gg T_C$ foi medido para ambas amostras em $T = T_C^*$.

No destaque mostra-se M vs T para a região de alta T . As diferenças na M entre ambas amostras é maior neste intervalo de T . A ~ 200 K, a M de S_1 é aproximadamente uma ordem de magnitude menor que na S_2 . Um pequeno degrau na M , centrado em ~ 280 K, pode ser observado para S_1 . Em S_2 e em S_3 , não menos que quatro degraus são observados entre ~ 260 K e 320 K. Na Fig. 3.7 mostra-se os ciclos de histerese para estes cristais com $T = 270$ K e $H //$ ao plano $[a, b]$. O destaque mostra os ciclos para $H //$ ao eixo c . Em todos os casos a contribuição paramagnética do sistema foi subtraída. A saturação do momento magnético medido a 20 kOe para as amostras estudadas nas três direções, abaixo de T_C , é $\sim 3.6(1)\mu_B/\text{Mn}$ (ver Figura 3.8). Nesta figura mostra-se a dependência com a temperatura da magnetização de Mn da amostra S_1 . Claramente observa-se que a é um eixo de fácil magnetização, por isso com este campo já satura os momentos ferromagnéticos.. Da análise da susceptibilidade de alta temperatura obteve-se o número de magnetons de Bohr, $4.65(5)\mu_B$, perto do valor esperado, $4.49\mu_B$, e um valor da temperatura de Weiss $\Theta_{CW} = 289(1)$ K. No destaque da Fig. 3.8 foi incluída a curva da inversa da susceptibilidade da amostra S_1 para $H //$ ao eixo c . Na tabela 3.2 são dados os parâmetros sacados do ajuste da lei de Curie-Weiss acima de 450 K, como pode-se observar no destaque da Fig. 3.8. O volume das amostras necessários para o aumento de M acima de T_C estima-se do número de magnetons de Bohr obtidos a partir dos ciclos de histerese

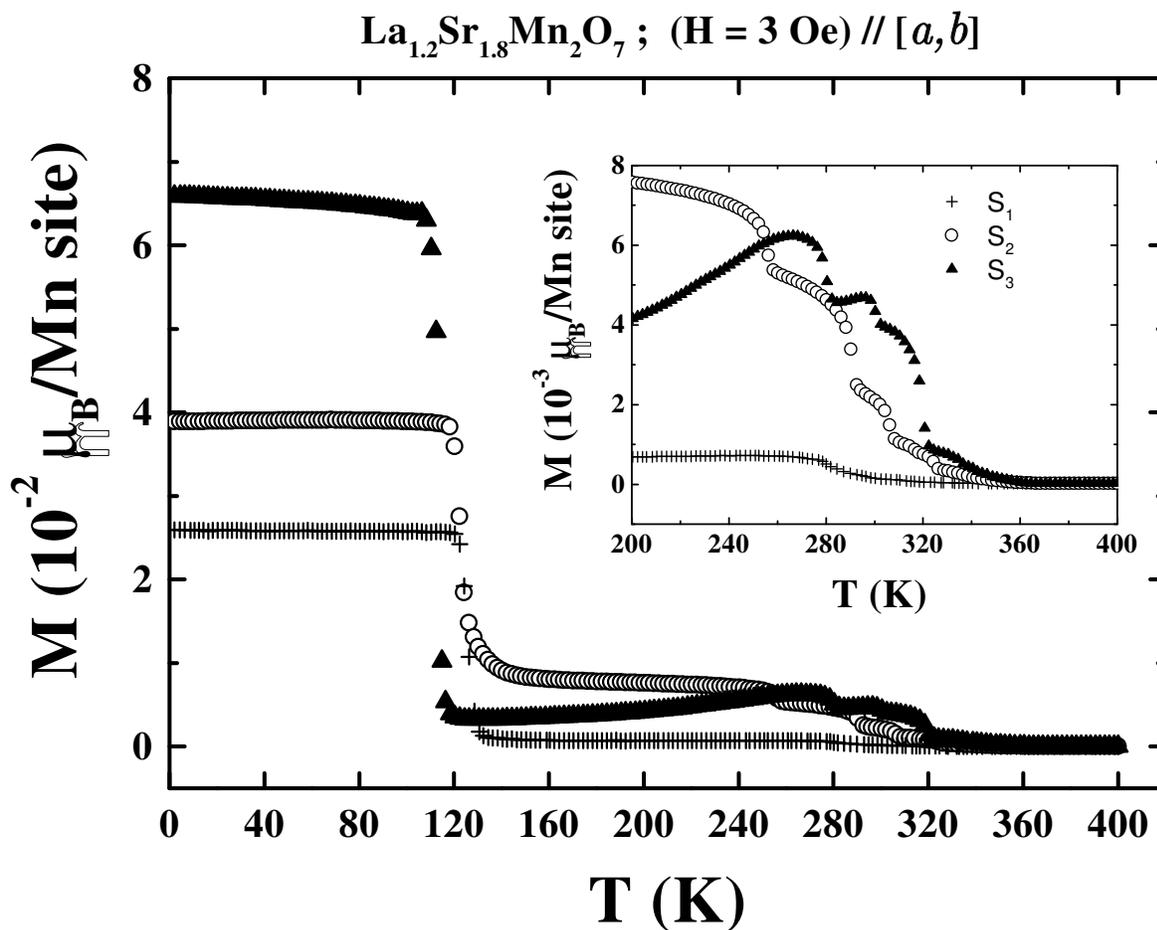


Figura 3.6: A magnetização, M vs T medida a 3 Oe com $H // [a, b]$ para as amostras S_1 , S_2 e S_3 . No destaque M vs T para a região de alta T . Note que o aumento súbito de M ocorre a diferentes T para S_1 , S_2 e S_3 , ~ 280 , 330 e 340 K respectivamente. A 200 K a M é de aproximadamente uma ordem de magnitude menor para S_1 (o valor menor de M informado na literatura) que em S_2 .

mostrados na Fig. 3.7, normalizados pelo momento magnético de saturação a campo alto. Os volumes obtidos são $\lesssim 0.03\%$, $\sim 0.25\%$ e $\sim 0.45\%$ para as amostras S₁, S₂ e S₃, respectivamente.

Tabela 3.2: Parâmetros sacados do ajuste da lei de Curie-Weiss do inverso da susceptibilidade acima de 450 K. As fórmulas usadas da aproximação de campo molecular são também colocadas.

Amostras	C	Θ	J/k_B
	(emu K/mol)	K	K
S ₁	//a	2.7	260(10)
	//c	2.7	289(10)
S ₂	//a	2.7	277(10)
	//c	2.7	300(10)
S ₃	//a	2.8	290(10)
	//c	2.8	291(10)

$$C = \frac{N a \mu_B^2}{3 k_B} P_{eff}^2 ; P_{eff}^2 = g \sqrt{S(S+1)} ; \Theta = \frac{2}{3} z S(S+1) \frac{J}{k_B} ;$$

$$\langle S \rangle = (1-x) S_{Mn^{3+}} + x S_{Mn^{4+}} ; S_{Mn^{3+}} = 2 ; S_{Mn^{4+}} = \frac{3}{2}$$

No regime paramagnético, uma linha de ressonância dysoniana, EPR, com $g = 2.0$, foi observada para $T \gtrsim 500$ K para todos os cristais estudados. Sua intensidade, I , segue razoavelmente bem a dependência com a temperatura da susceptibilidade dc, $\chi_{dc}(T)$, como tem sido observado nas manganitas perovskitas e nos pirocloros [56]. Abaixo de ~ 450 K um corrimento do campo de ressonância da linha de EPR, H_r^{EPR} , foi medido. O corrimento depende da direção em que se aplica o campo magnético, H , com respeito à amostra, e dentro do erro experimental, é independente do conteúdo de fase de impureza ($\sim 0.03 - 3\%$). Na Fig. 3.9 é dado o corrimento de $g = 2.0$, $H_r^{EPR} - H_{g=2}$ vs T , para as três amostras, S₁ e S₂ são as mesmas amostras da Fig. 3.7 com $H //$ ao plano $[a, b]$ e $H //$ ao eixo c a ~ 9.5 GHz. A dependência angular entre o plano $[a, b]$ e o eixo c de H_r^{EPR} a $T = 230$ K é mostrada na Figura 3.10. O

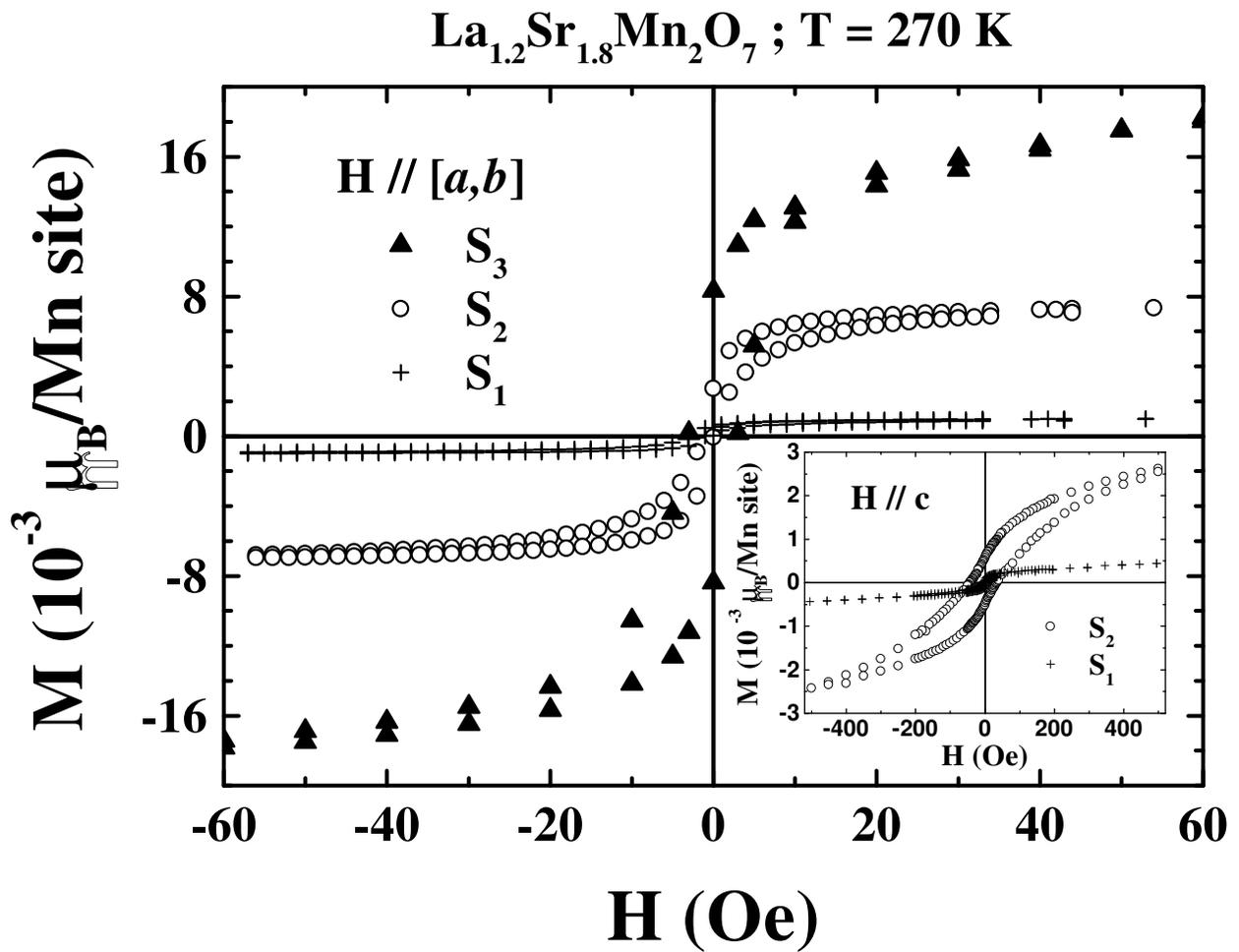


Figura 3.7: Ciclos de histerese para as amostras S₁, S₂ e S₃ com $H //$ ao plano $[a, b]$. No destaque, os laços para $H //$ ao eixo c das amostras S₁ e S₂. Note a diferença na escala H para $H // [a, b]$ e $H // c$. A contribuição paramagnética tem sido subtraída em todos os casos.

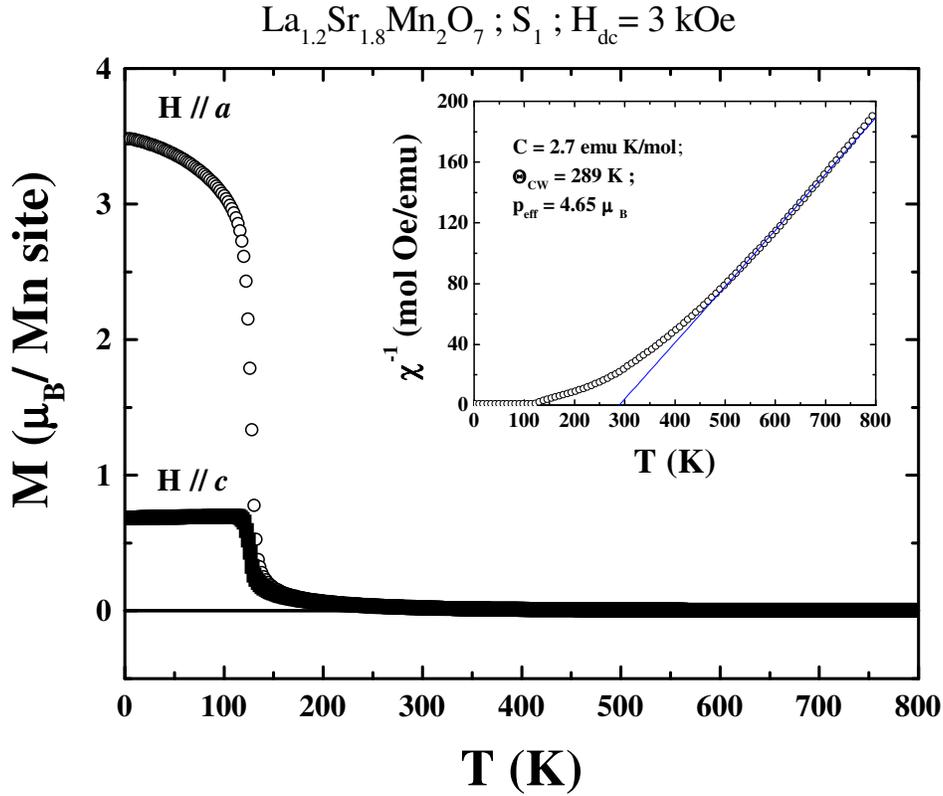


Figura 3.8: Dependência com a temperatura da magnetização da amostra S_1 para ambas orientações de $H = 3 \text{ kOe}$. No destaque a curva da inversa da susceptibilidade, $\chi^{-1}(T)$, da amostra S_1 para $H //$ ao eixo c .

corrimento é semelhante para as três amostras. Assim, é independente, dentro do erro experimental, do conteúdo da fase extrínseca. Note-se que S_2 contem ~ 10 vezes mais fases espúrias que S_1 , e S_3 contem mas impurezas que S_2 . Na Fig. 3.11 a diferença $H_r^{EPR} - H_{g=2}$ vs M , com $H //$ ao plano $[a, b]$ e $H //$ ao eixo c , é dada para os dois monocristais S_1 e S_2 quando $T \gtrsim T_C$. O corrimento de H_r^{EPR} escala linearmente com M como mostrado na Fig. 3.11. A M que aparece na Fig. 3.11 foi medida ao mesmo valor do campo de ressonância, $H = H_r^{EPR}$. Quando T aproxima-se de T_C a

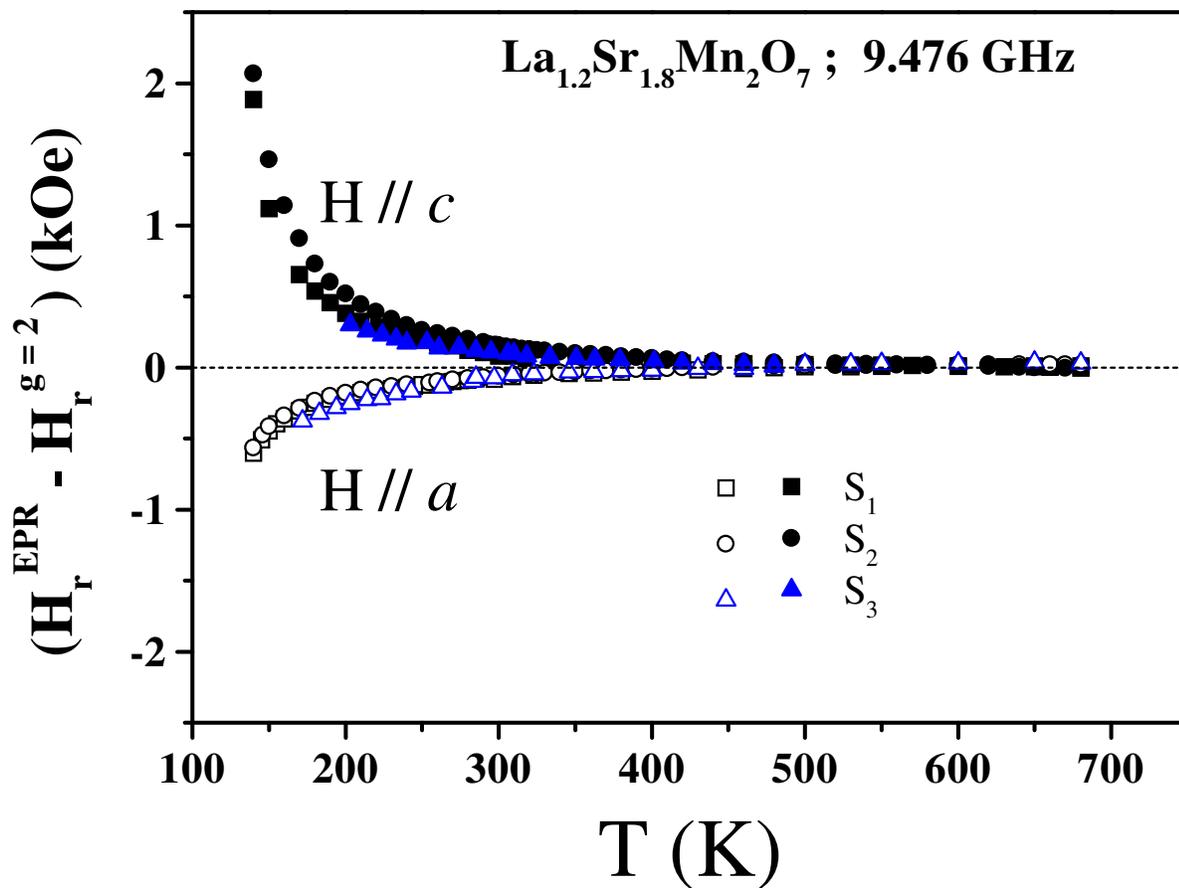


Figura 3.9: Dependência com a temperatura do corrimento da ressonância, $H_r^{EPR} - H_{g=2}$, para $H // a$ (símbolos abertos) $H // c$ (símbolos fechados), para as amostras S₁, S₂ e S₃.

intensidade da linha de EPR cresce de forma dramática, e sua anisotropia incrementa rapidamente. Para $T \lesssim T_C$ a variação angular desta ressonância pode ser facilmente medida para S_1 já que a linha alarga mas não chega a distorcer. Em contraste, para amostras com a quantidade maior de fases extrínsecas a linha de ressonância torna-se distorcida.

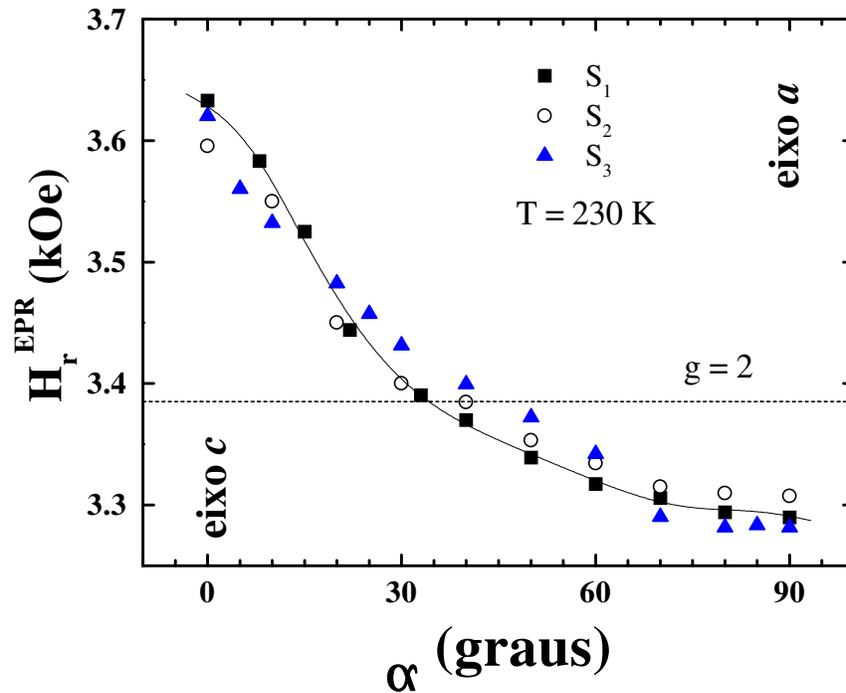


Figura 3.10: Variação angular da linha de EPR de H_r^{EPR} para as amostras S_1 , S_2 e S_3 a 230 K, $H//c$ ($\alpha = 0^\circ$), $H//a$ ($\alpha = 90^\circ$). A linha sólida é uma guia para os olhos.

Em geral, para materiais paramagnéticos os efeitos de desmagnetização podem ser desprezados quando a magnetização é pequena. Mas para estes sistemas concentrados, com campos aplicados de $H \sim 3 - 4$ kOe (9.5 GHz) e $\sim 11 - 13$ kOe (33.8 GHz), um corrimento de varias centenas de Oe é esperado para $H // [a, b]$ e $H // c$ para temperaturas abaixo de 200 K. Assim, o campo interno, H_i , dentro da amostra

deve ser corrigido por o campo de desmagnetização. Para isto, o tensor de desmagnetização, N , que depende da forma da amostra, precisa ser conhecido. Os valores principais que determinam as variações angulares do campo de ressonância podem ser calculados exatamente só para casos simples: prato infinito, disco, etc.[37, 60, 61]. As nossas amostras podem-se aproximar por uma placa infinita. O corrimento medido e mostrado nas Figuras 3.9 e 3.11, tem a dependência esperada, $\omega/\gamma = H_r^{EPR} - 4\pi M$ e $\omega/\gamma = [H_r^{EPR}(H_r^{EPR} + 4\pi M)]^{1/2}$, para $H // c$ e $H // [a, b]$, respectivamente. Quando H_r^{EPR} é muito maior que $4\pi M$, o corrimento $H_r^{EPR} - H_{g=2}$ escala com a frequência para $H //$ ao eixo c e também para $H // [a, b]$ (ver a figura 3.12). Assim, o corrimento da linha é intrínseco aos compostos $n = 2$, é dizer independente das fases extrínsecas. Porém, o corrimento observado é aproximadamente três vezes maior que os preditos de campos de desmagnetização. Assim, o mecanismo responsável pelo corrimento observado não pode ser explicado completamente até o presente.

Deveria ser notado que corrimentos semelhantes foram observadas antes [62, 63]. No caso de radicais orgânicos magnéticos de baixa dimensionalidade, o corrimento foi inicialmente atribuído a ordem magnética de curto alcance. Porém, recentemente foi enfatizada a importância de campos de desmagnetização em cima da ordem de curto alcance para explicar os campos de ressonância nestes compostos [64]. Expressões teóricas para os efeitos dos campos de desmagnetização e ordem de curto alcance em amostras de forma de agulha e de disco de materiais magnéticos foram derivadas por Stanger et al. [64]. Assim não pode-se desconsiderar a ordem de curto alcance como uma possível contribuição para os efeitos que observamos. Tal corrimento não tem sido reportado nas manganitas 3D, possivelmente devido à forma da amostra e seus altos T_C , ~ 300 K. É importante ressaltar que os efeitos mostrados aqui poderiam

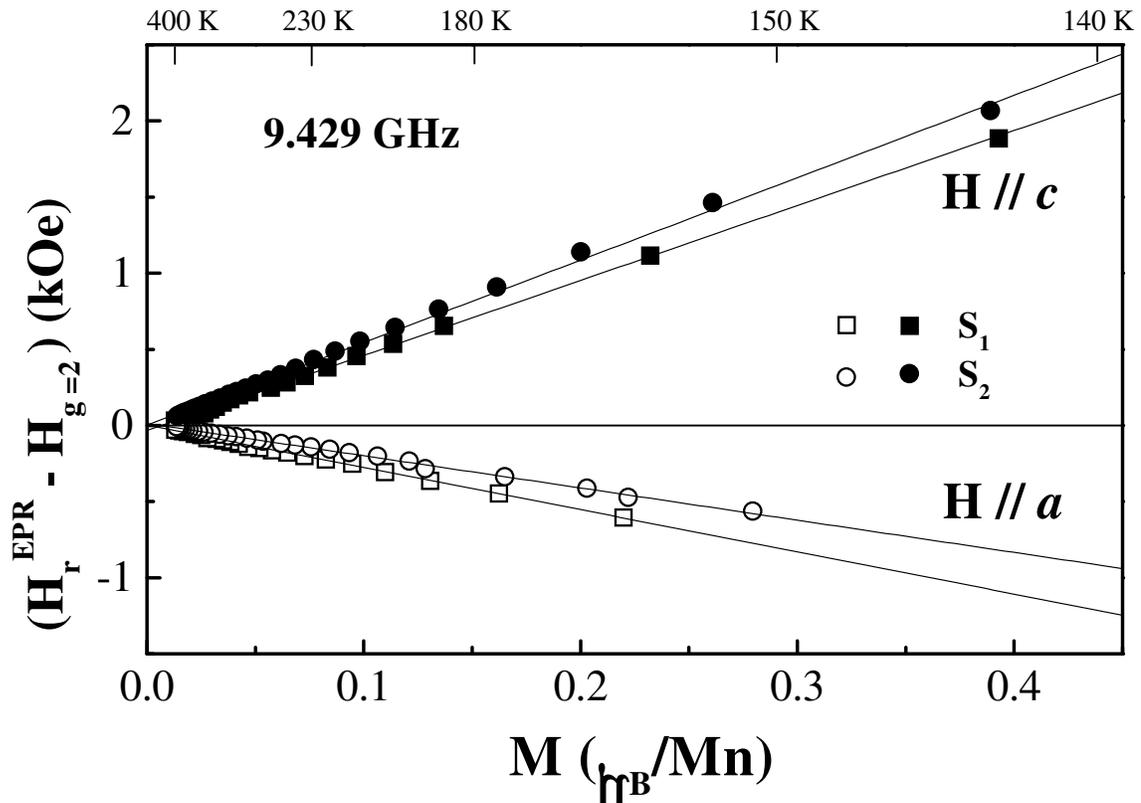


Figura 3.11: Dependência linear do corrimento da ressonância $H_r^{EPR} - H_{g=2}$, para $H // a$ (símbolos abertos) $H // c$ (símbolos fechados), para as amostras S_1 e S_2 .

ser significativo ao analisar os dados obtidos em um campo magnético a temperaturas acima de T_C nos compostos de camadas.

No caso das manganitas vários grupos que incluem o nosso, estudaram muitas amostras por EPR, especialmente para sistemas com $n = \infty$ [56, 65]. Estes compostos tem aparentemente uma única fase, baseados em raios X, M , e medidas de transporte. Porém, abaixo de T_C , as linhas ferromagnéticas, FMR, frequentemente alargam e distorcem. Espera-se que abaixo de T_C a largura de linha de uma amostra perfeita

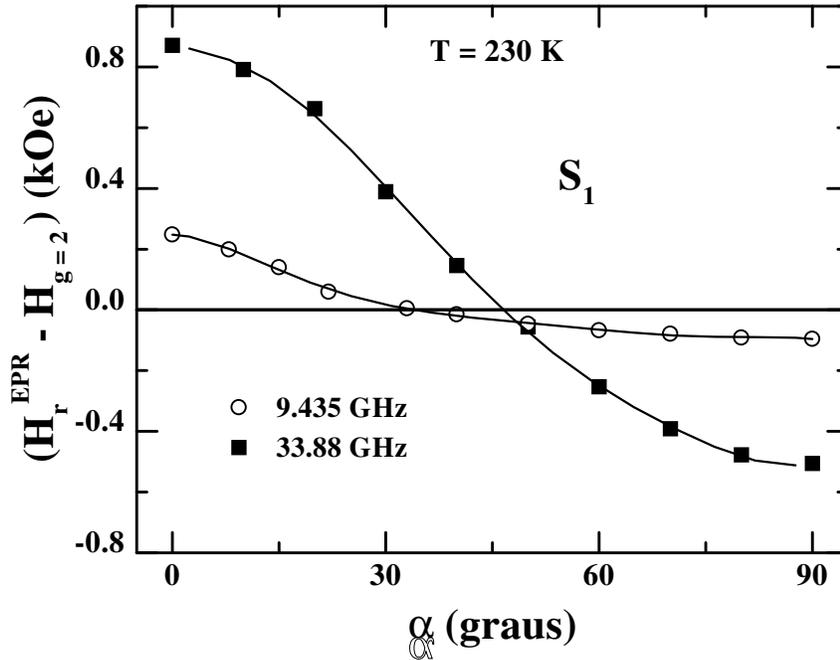


Figura 3.12: Variação angular do corrimento da ressonância, $H_r^{EPR} - H_{g=2}$, para S_1 , a duas frequências em 230 K. A linha sólida é um guia para os olhos.

seja basicamente independente de T [65]. Porém, na maioria dos casos, a linha de FMR alarga rapidamente para $T \lesssim T_C^*$ [56, 66]. Nosso grupo e outros têm argüido que o alargamento pudesse ser o resultado de uma expansão de magnetizações como também uma distribuição de T_C nas amostras. Possíveis fontes de inhomogeneidades são: variações na química local, conteúdo de oxigênio, deficiência de cátion, limites de grãos, etc. [56, 65, 66, 67]. Como foi mencionado acima para a amostra S_1 , apesar do alargamento da largura de linha de EPR a $T \lesssim T_C$ a linha basicamente não distorce e a anisotropia esperada para um plano FM é observada. Para $T \lesssim T_C$, a anisotropia do EPR para S_1 pode ser relacionada com a magnetização M , que corresponde ao momento de saturação obtido para a mistura dos íons Mn^{3+}/Mn^{4+} , $3.6(1)\mu_B/Mn$.

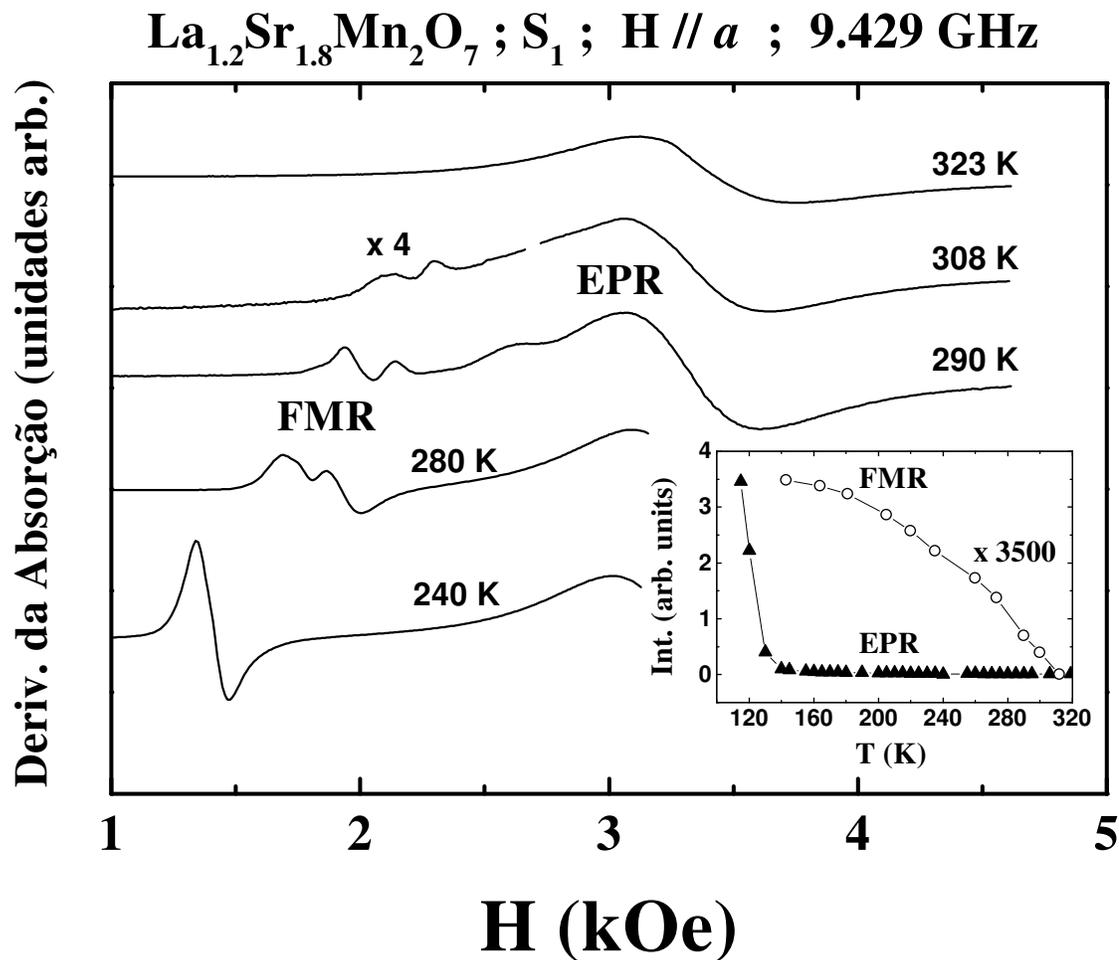


Figura 3.13: Os espectros de EPR para S₁ com H// a são dados para vários T. As linhas de ressonância com g ≈ 2 para 280 K e 240 K têm sido apagadas para incluir o destaque. O destaque da a I vs T da linha de EPR e da FMR. A intensidade integrada I da linha FMR tem sido multiplicada por um fator de 3500. As linhas sólidas são guias para os olhos. O destaque não mostra a saturação da I da linha de EPR abaixo de ~ 110 K.

A $T \lesssim 370$ K, se observa o aparecimento de novas ressonâncias, FMR, para todas as amostras estudadas. Na Fig. 3.13, os espectros para S_1 com $H // a$ são dados para varias T . A ~ 310 K linhas de ressonância novas emergem da linha de ressonância de EPR a $g = 2.0$. A FMR corre para campos mais baixos quando T diminui e colapsa dentro de uma linha so a ~ 240 K. No destaque da Fig. 3.13 mostra-se I vs. T para a linha de EPR e FMR que aparece abaixo de ~ 310 K.

Na Figura 3.14, os espectros de EPR para S_2 são apresentados. Em cada caso, o primeiro aparecimento de uma FMR acontece a $T \sim 350$ K, e novos FMR continuam aparecendo até ~ 260 K. Para S_2 , o FMR não se sobrepõe em uma única linha até 150 K. Para as amostras com conteúdo de impureza maior, é a diferença principal é que a intensidade do FMR é maior.

Na Fig. 7 se mostram os espectros com $H // c$ a 296 K para S_1 , S_2 , e a terceira amostra, S_3 , com quantidade até maior de fases extrínsecas. Para todas as amostras, o aumento da intensidade vs a temperatura da FMR é similar ao incremento encontrado para M abaixo de T_C^* . Assim, o aumento da magnetização abaixo de T_C^* está associado com o aparecimento das ressonâncias FMR. Elas são vistos primeiro a temperaturas mais altas que T_C^* , devido à sensibilidade mais alta dos experimentos de EPR. Para todas as amostras estudadas, a fração de volume necessária para explicar a M extra observada a altas T e a I de FMR, é a mesma dentro do erro experimental, depois de corrigidos os efeitos de *skin depth*. Os ciclos de histerese com campo remanente praticamente zero e a dependência na temperatura dos sinais FMR são típicos de materiais FM ou sistemas com regiões FM. Assim, a origem das características descritas acima são devidas a regiões pequenas que se ordenam ferromagneticamente nas amostras e não são associadas com correlações de curto alcance intrínsecas como

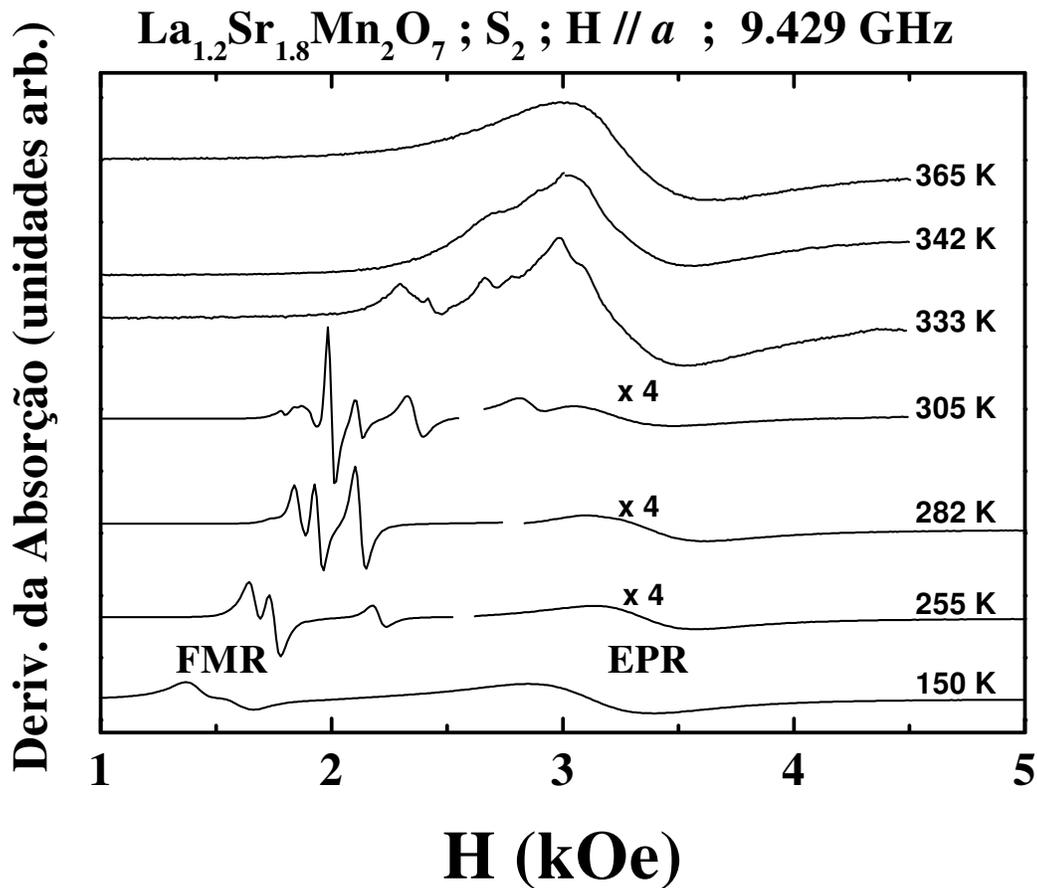


Figura 3.14: Espectros de EPR da amostra S₂ com $H // a$ para varias temperaturas T . Note que as linhas FMR aparecem a mais altas T que na amostra S₁ e a intensidade relativa na ressonância $g = 2$ é maior que em S₁ (ver Fig. 3.13).

foi previamente reivindicado. Em particular, Chauvet *et al.* reportaram medidas de EPR nos pó de amostra de camada $\text{La}_{1.35}\text{Sr}_{1.65}\text{Mn}_2\text{O}_7$. Eles atribuíram a linha de EPR de baixo campo (a FMR daqui), a polarons magnetoelásticos intrínsecos ao sistema. Para comparação com os nossos resultados mediu-se EPR num mono cristal $\text{La}_{1.35}\text{Sr}_{1.65}\text{Mn}_2\text{O}_7$ com $\sim 0.5\%$ de fase extrínseca e encontramos sinais FMR similares aos de $x = 0.40$. Também medimos em pó com similar quantidades de fases extrínsecas, e como as FMR são altamente anisotrópicas, só uma linha larga foi observada para o sinal FMR. Assim, a interpretação de Chauvet *et al.* está incorreta. Recentemente, durante o processo de revisão deste trabalho, Bhagat *et al.* [69] tinha observado uma FMR semelhante em uma amostra com conteúdo de fases extrínsecas semelhante a nossa amostra S_3 .

A M da S_1 na Fig. 3.6 mostra um solo degrau a ~ 280 K. O leitor é tentado a associar isto com uma única fase extrínseca. Os espectros de EPR mostram que este não é o caso, pelo menos para S_1 . Na Fig. 3.13, três ou mais linhas FMR com T^* diferentes (a T onde cada novo sinal de FMR é visto primeiro) são observadas na região de T do degrau na M . Por conseguinte, o leitor pode discutir que há três fases extrínsecas diferentes pelo menos e não uma única como os dados da magnetização podem sugerir. Assim, tenta-se analisar a fase extrínseca, como Potter *et al.* [52] fizeram, os dados de EPR provêm uma informação adicional que não pode obter-se só dos dados de M . Note-se que S_1 tem menos impurezas que todas as amostras reportadas na literatura, i.e., uma com o menor número de magnetons de Bohr a $T \sim 250$ K. Para S_2 , quatro degraus na M são vistas, e por cada degrau dois ou mais modos FMR foram achados FMR.

Para $T \lesssim T_C^*$, os espectros associados com a FMR são unicamente isotrópicos

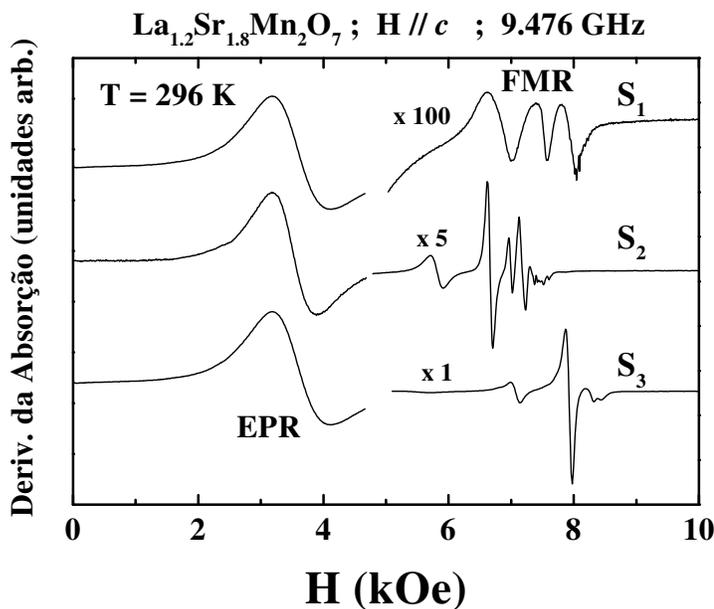


Figura 3.15: Espectros de EPR a 296 K para as amostras S_1 , S_2 e S_3 com $H // c$. Notar que a I de FMR da S_3 relativa as amostras S_1 e S_2 é bem maior.

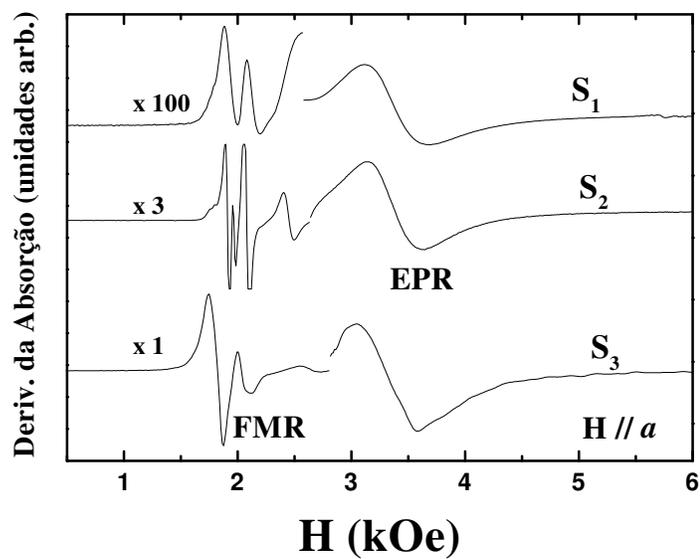


Figura 3.16: Espectros de EPR a 296 K para as amostras S_1 , S_2 e S_3 com $H // a$.

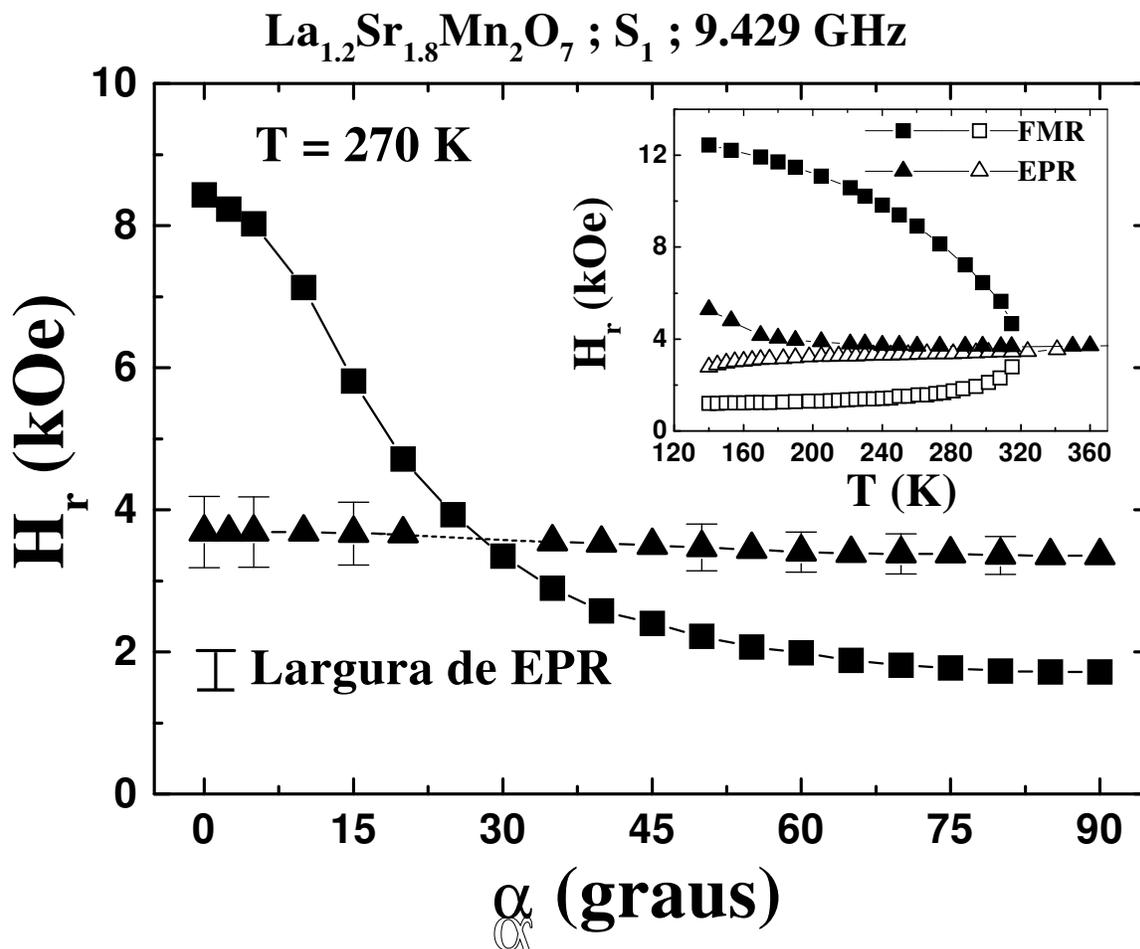


Figura 3.17: Dependência angular de H_r para a linha FMR (quadrados fechados) e EPR (triângulos fechados) para S_1 a 270 K, $H // c$ $\alpha = 0^\circ$, $H // a$ $\alpha = 90^\circ$. O destaque mostra a dependência com T de H_r para $H // a$ (símbolos abertos) e $H // c$ (símbolos fechados). As linhas sólidas são um guia para o olho.

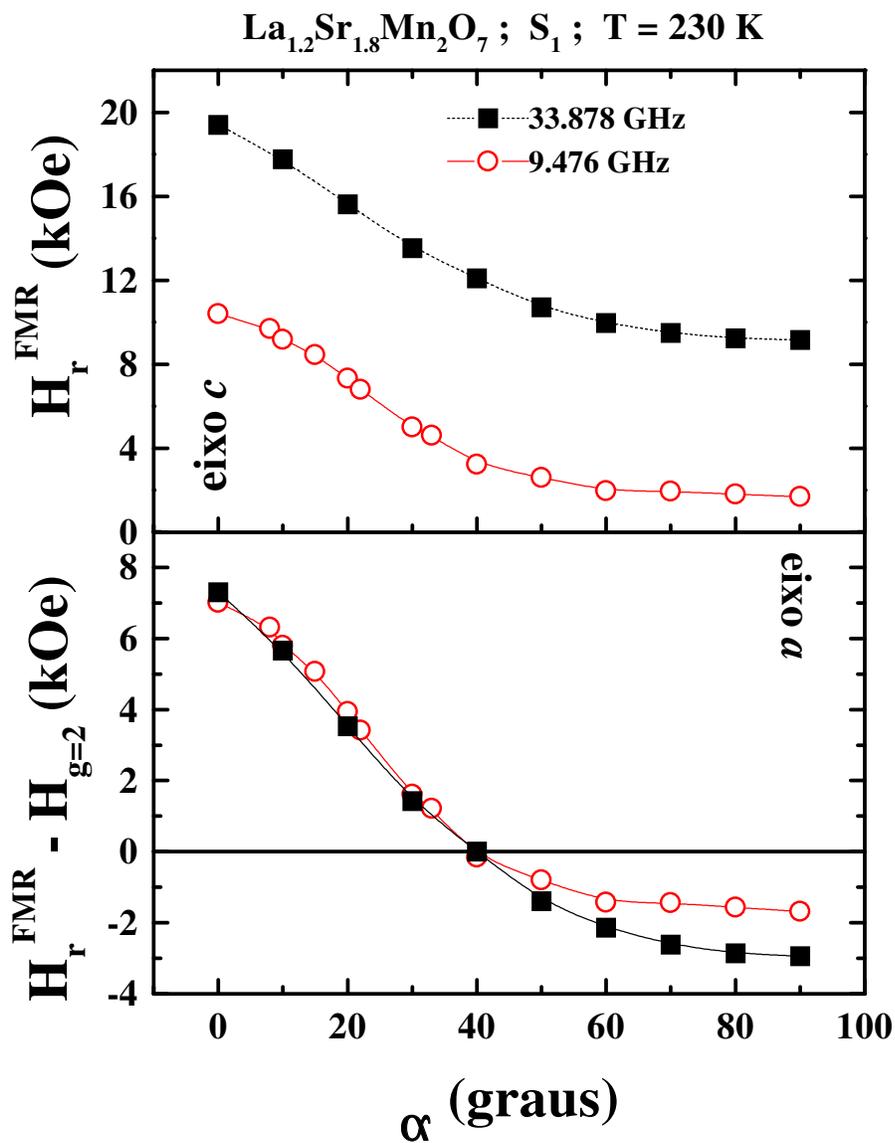


Figura 3.18: Na parte superior, a variação angular da linha FMR e na parte inferior, variação angular do corrimto da ressonância, $H_r^{FMR} - H_{g=2}$, para S₁, a duas frequências em 230 K. A linha sólida é um guia para os olhos.

no plano $[a, b]$. Uma anisotropia dependente da temperatura foi medida quando H é girado em direção ao eixo c . Na Fig. 3.17 mostra-se a variação angular para S_1 medida a 270 K e ~ 9.4 GHz da FMR que primeiro aparece em ~ 310 K. No destaque da figura 3.17, o campo de ressonância e o de FMR com $H // c$ e $H // a$ são dados como uma função de T . Os dados que correspondem ao EPR são mostrados na Fig. 3.17. Na Fig. 3.18 pode-se ver o comportamento da variação angular a 230 K para o sinal de FMR medida às frequências de ~ 9.4 GHz e ~ 33.4 GHz da amostra S_1 . A diferença com o comportamento da figura 3.12 é que ambas curvas de FMR se cruzam em $\sim 40^\circ$. No caso da linha de EPR, a variação angular depende com a frequência do espectrômetro. Quando se faz variação angular do corrimento da ressonância, $H_r^{FMR} - H_{g=2}$, a duas frequências em 230 K elas praticamente colapsam.

A partir da largura de linha estreita ($\lesssim 50$ Oe para S_1 e S_2), não distorcida, e basicamente independente da temperatura, concluí-se que estes cristais minúsculos estão livres de inhomogeneidades. Nós achamos que a variação angular é semelhante, mas não idêntica para as diferentes FMR. Porém, neste momento não podemos usar estas diferenças para identificar as diferentes fases de RP extrínsecas. A diferença em intensidade pico a pico mostrada nas Figuras. 3.13, 3.14 e 3.15, se deve à quantidade de inter grãos em cada amostra. Em S_2 é observado um outro espectro de FMR, que corresponde a só $\sim 0.003\%$ do volume da amostra, mas aquela região tem c como um eixo fácil, como encontrado para o $\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ [47].

3.4 Conclusões

Em resumo, a variação nas diferentes amostras da magnetização M , e da intensidade I , das linhas FMR, varia por duas ordens de grandeza, de menos que 0.03 % para vários por cento. Assim, este efeito é dependente da amostra. Ou seja, extrínseco à fase $n = 2$. Então, de acordo com Potter et al., [52] conclui-se que a origem do aumento na magnetização a $T \approx T_C^*$ deve-se as fases RP com $n \geq 3$, visto que a $n = 1$ se ordena antiferromagneticamente. Isso contrasta com a interpretação de Chauvet et al. [53] que relacionou, erroneamente, o FMR para polarons magnetoelásticos. A distribuição de T_C^* , a qual a FMR diferente aparece primeiro, poderia ser o resultado da presença de intergrãos com valores diferentes de n e/ou concentração (Sr) de buracos. Em nosso caso, estas temperaturas variam entre ~ 290 K - 310 K e ~ 260 K - 360 K, para S_1 e S_2 , respectivamente. Isto quer dizer, que os intergrãos de S_1 tem uma distribuição menor de n e/ou de buracos que S_2 e S_3 . As diferenças pequenas achada na dependência angular para o FMR nas amostras, com uma quantia pequena de fases extrínsecas, é um indicativo de cristais pequenos cuja origem é semelhante. Porém, não pode-se identificar as fases extrínsecas a partir de sua dependência angular.

Foi medido um corrimento do campo de ressonância para a linha de EPR intrínseco do composto de camada para $T \gg T_C$. Encontrou-se que ele é independente do conteúdo de fase extrínseco e só pode ser considerado parcialmente através de efeitos de desmagnetização. Outras contribuições para o corrimento podem incluir ordem magnética de curto alcance. Também, poderia ser discutido que as fases extrínsecas dão origem a regiões de spins com susceptibilidade aumentada que pode magnificar o efeito dos campos de desmagnetização. Contudo, o fato que foram obtidos resultados

semelhantes para amostras com uma distribuição ampla de fases extrínsecas não parece apoiar aquele argumento. Estes resultados podem ser importantes ao medir em um campo magnético para $T \gtrsim T_C$, i.e algumas das mudanças nos espectros observados acima de T_C poderia estar associado com campos de desmagnetização.

Referências Bibliográficas

- [1] S. P. P. Parkin, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **25**, 357 (1995).
- [2] G. H. Jonker e J. H. van Santen, *Physica* **16**, 337 (1950).
- [3] G. H. Jonker, *Physica* **16**, 49 (1954).
- [4] R. M. Kusters, J. Singleton, D. A. Keen, R. McGreevy e W. Hayes, *Physica B* **155**, 362 (1989).
- [5] R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz e K. Samwer, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2331 (1993).
- [6] S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh, e J. H. Chen, *Science* **264**, 413 (1994).
- [7] H. L. Ju et al, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 2108 (1994).
- [8] G. C. Xiong et al, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 1427 (1994).
- [9] H. L. Ju, J. Gopalakrishnan, J. L. Peng, Qi Li, G. C. Xiong, T. Venkatesan, and R. L. Greene, *Phys. Rev. B* **51**, 6143 (1995).
- [10] M. R. Ibarra et al, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3541 (1995).

- [11] G. Q. Gong, et al, *J. Appl. Phys.* **67**, 1783 (1995).
- [12] M. R. Oliver, J. O. Dimmock, A. L. McWorther e T. B. Reed, *Phys Rev. B* **5**, 1079 (1973).
- [13] R. M. Kusters et al.. *Physica B* **155**, 362 (1989).
- [14] D. P. Karin e A. T. Aldred, *Phys. Rev. B* **20**, 2255 (1979).
- [15] C. Zener, *Phys. Rev.* **82**, 403 (1951).
- [16] A. J. Millis, P. B. Littlewood, e B. I. Shraiman, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 5144 (1995).
- [17] H. Y. Hwang, S.-W. Cheong, P. G. Radaelli, M. Marezio e B. Batlogg, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 915 (1995).
- [18] Z. B. Guo et al., *Solid State Comun.* **100**, 769 (1996).
- [19] H. Y. Hwang, S-W. Cheong, N. P. Ong e B. Batlogg. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2041 (1996).
- [20] R. D. Sanchez et al., *Appl. Phys. Lett.* **68**, 1 (1996).
- [21] S-Y. Bae e S. X. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 121 (1996).
- [22] A. Asamitsu, Y. Moritomo, Y. Tomioka, T. Arima, and Y. Tokura, *Nature* **373**, 407 (1995).
- [23] A. P. Ramirez et al., *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3188 (1996).
- [24] Y. Moritomo, A. Asamitsu, H. Kuwahara, and Y. Tokura, *Nature (London)* **380**, 141 (1996).

- [25] H. Asano, J. Hayakawa e M. Matsui, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 3638 (1996).
- [26] Francis S. Galasso, *Structure Properties and Preparation of Perovskite-Type Compounds*, Pergamon Press (1969).
- [27] R. M. Hazan. *Scientific American* **258**, 52 (1988).
- [28] Leonid V. Azaroff, *Introduction to Solids*, McGrawHill (1960).
- [29] H. D. Megaw, *Proc. Phys. Soc.* **58**, 326 (1946).
- [30] V. M. Goldschmidt, *Geoch. Vert. Der Elem.*, VII, VIII, (1927-1928).
- [31] F. Damay, A. Maignan, C. Martin e B. Raveau, *J. Appl. Phys.* **81**, 1372 (1997).
- [32] R. D. Shannon, *Acta. Cryst. Sect. A* **32**, 751 (1976).
- [33] Y. Tokura et al., *Physica C* **263**, 544 (1996).
- [34] M. L. Merdade, *J. Phys. C* **9**, 1679 (1997).
- [35] J. Z. Liu et al., *Appl. Phys. Lett.* **66**, 3218 (1995).
- [36] P. G. de Gennes, *Phys. Rev.* **118**, 141 (1960).
- [37] Charles Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 7th ed. John Wiley & Sons, Inc. (1996).
- [38] E. O. Wollan, and W. C. Koehler, *Phys. Rev.* **100**, 545 (1955).
- [39] C. Zener. *Phys. Rev.* **81**, 440 (1951).
- [40] H. A. Jahn e E. Teller, *Proc. Roy. Soc. A* **161**, 220 (1937).

- [41] A. K. Bogush, V. I. Pavlov, L. V. Balyko, *Crystal Res. & Technol.* **18**, 589 (1983).
- [42] J. Rodríguez-Carvajal, M. Hennion, F. Moussa, A. H. Moudden, L. Pinsard, e A. Revcolevschi, *Phys. Rev. B* **57**, R3189 (1998).
- [43] P. G. Radaelli, D. E. Cox, M. Marezio, e S.-W. Cheong, *Phys. Rev. B* **55**, 3015 (1997).
- [44] S. J. L. Billinge, R. G. DiFrancesco, G. H. Kwei, J. J. Neumeier, e J. D. Thompson, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 715 (1996).
- [45] A. Lanzara, N. L. Saini, M. Brunelli, F. Natali, A. Bianconi, P. G. Radaelli, e S.-W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 878 (1998).
- [46] S. N. Ruddlesden, and P. Popper, *Acta Crystallography.* **11**, 54 (1958).
- [47] T. Kimura, Y. Tomioka, H. Kuwahara, A. Asamitsu, M. Tamura, and Y. Tokura, *Science* **274**, 1698 (1996).
- [48] T. G. Perring, G. Aeppli, Y. Moritomo, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 3197 (1997).
- [49] J.-S. Zhou, J. B. Goodenough, and J. F. Mitchell, *Phys. Rev. B* **58**, 579 (1998); J.-S. Zhou, and J. B. Goodenough, *Phys. Rev. Lett* **80**, 2665 (1998).
- [50] T. M. Kelley, D. N. Argyriou, R. A. Robinson, H. Nakotte, J. F. Mitchell, R. Osbron, and J. D. Jorgensen, *Physica B* **241-243**, 439 (1998).
- [51] R. H. Heffner, D. E. MacLaughlin, G. J. Nieuwenhuys, T. Kimura, G. M. Luke, Y. Tokura, and Y. J. Uemura, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1706 (1998).

- [52] C. D. Potter, M. Swiatek, S. D. Bader, D. N. Argyriou, J. F. Mitchell, D. J. Miller, D. G. Hinks, and J. D. Jorgensen, *Phys. Rev. B* **57**, 72 (1998).
- [53] O. Chauvet, G. Goglio, P. Molinie, B. Corraze, and L. Brohan, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1102 (1998).
- [54] P. V. Patanjali, P. Theule, Z. Zhai, N. Hakim, S. Sridhar, R. Suryanarayanan, M. Apostu, G. Dhahenne, and A. Revocolevski, To appear in *Phys. Rev. B* **60**, 9268 (1999).
- [55] D. C. Vier, S. B. Oseroff, C. T. Salling, J. F. Smyth, S. Schultz, Y. Dalichaouch, B. W. Lee, M. B. Maple, Z. Fisk, and J. D. Thompson, *Phys. Rev. B* **36**, 8888 (1987).
- [56] M. T. Causa, M. Tovar, A. Caneiro, F. Prado, G. Ibanez, C. A. Ramos, A. Butera, B. Alascio, X. Obradors, S. Pinol, F. Rivadulla, C. Vazquez, A. Lopez-Quintela, J. Rivas, Y. Tokura, and S. B. Oseroff, *Phys. Rev. B* **58**, 3233 (1998); M. T. Causa, G. Alejandro, M. Tovar, P. G. Pagliuso, C. Rettori, S. B. Oseroff, and M. A. Subramanian, *J. Appl. Phys.* **85**, 5408 (1999).
- [57] N. O. Moreno, P. G. Pagliuso, C. Rettori, D. L. Huber, J. S. Gardner, J. L. Sarrao, J. D. Thompson, A. Garcia Flores, and S. B. Oseroff. *Physica B* **292**(1-2), 1-8 (2000).
- [58] S. B. Oseroff, N. O. Moreno, P. G. Pagliuso, C. Rettori, D. L. Huber, J. S. Gardner, J. L. Sarrao, J. D. Thompson, M. T. Causa, G. Alejandro, M. Tovar, C. Ventura, and B. R. Alascio. *J. of Appl. Phys.* **87**, 5810-5812 (2000).

- [59] N. O. Moreno, P. G. Pagliuso, C. Rettori, D. L. Huber, J. S. Gardner, J. L. Sarrao, J. D. Thompson, J. F. Mitchell, J. J. Martinez and S. B. Oseroff. A ser submetido em Outubro na Phys. Rev. B.
- [60] M. Okochi, J. Phys. Soc. Japan **28**, 897 (1970).
- [61] C. Victoria, R. C. Barker, and A. Yelon, Phys. Rev. Lett. **19**, 792 (1967).
- [62] K. Nagata, J. Phys. Soc. (Japan) **40**, 1209 (1976); see also K. Nagata, I. Yamamoto, H. Takano, and Y. Yokozawa, *ibid.* **43**, 857 (1977) and references therein.
- [63] D. L. Huber, and M. S. Seehra, Phys. Stat. Sol (b) **74**, 145 (1976).
- [64] J. -L. Stanger, J. -J. Andre, P. Turek, Y. Hosokoshi, M. Tamura, M. Kinoshita, P. Rey, J. Cerujeda, and J. Veciana, Phys. Rev. B **55**, 8398 (1997).
- [65] S. E. Lofland, S. M. Bhagat, H. L. Ju, C. G. Xiong, T. Venkatesan, R. L. Greene, Phys. Rev. B **52**, 15058 (1995); M. Dominguez, S. E. Lofland, S. M. Bhagat, A. K. Raychaudhuri, H. L. Ju, T. Venkatesan, R. L. Greene, Solid State Commun. **97**, 193 (1996).
- [66] S. E. Lofland, V. Ray, P. H. Kim, S. M. Bhagat, M. A. Manheimer, and S. D. Tyagi, Phys. Rev. B **55**, 2749 (1997); S. E. Lofland, S. M. Bhagat, S. D. Tyagi, Y. M. Mukovskii, S. G. Karabashev, and A. M. Balbashov, J. Appl. Phys. **80**, 3592 (1996).
- [67] E. Granado, P. G. Pagliuso, J. A. Sanjurjo, C. Rettori, S. B. Oseroff, M. T. Causa, A. Butera, A. Caneiro, M. Tovar, J. J. Neumeier, K. J. McClellan, S.-W. Cheong, Y. Tokura, R. Sanchez, J. Rivas, and S. Schultz, Proceeding of the

V International Workshop on non-Crystalline Solids, pg. 105, July 1997. World Scientific, Eds. J. Rivas, World Scientific; V. V. Srinivasu, S. E. Lofland, and S. M. Bhagat, J. Appl. Phys. **83**, 2866 (1998).

[68] S. M. Bhagat, S. E. Lofland, and J. F. Mitchell, Phys. Lett. A **259**, 326 (1999).

[69] S. M. Bhagat, S. E. Lofland, and J. F. Mitchell, Phys. Lett. A **259**, 326 (1999).

Apêndice A

Técnicas Experimentais

Este apêndice é dedicado a uma breve introdução às técnicas de: Magnetização *dc/ac* e Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) fundamentais neste trabalho.

A.1 Magnetômetro SQUID

As medidas de magnetização apresentadas nesta tese, foram realizadas em um magnetômetro comercial com detector SQUID MPMS-5 da Quantum Design. O MPMS (*Magnetic Property Measurement System*) é um sistema de instrumentação de alta tecnologia, projetado para o estudo de propriedades magnéticas de amostras com momento magnético pequeno (10^{-6} emu). Ele pode ser usado sobre um amplo intervalo de temperatura e campos magnéticos.

Os componentes principais deste sistema de medida são:

1) **Sistema de controle de temperatura.** Controle de precisão da temperatura de amostra no intervalo de 1.8 K até 400 K. Equipado com um forno especial, pode atingir até 800 K. Isto requer controle do fluxo de calor no espaço da amostra e o controle constante de gás para prover potência de resfriamento.

2) **Sistema de controle magnético.** A corrente de uma fonte de potência bipolar

proporciona campos magnéticos de 0 até ± 7 teslas. O magneto longitudinal pode ser operado em modos persistentes ou não persistentes, e várias opções de carregar o campo podem ser selecionadas pelo usuário.

3) **Sistema amplificador superconductor SQUID.** O detector SQUID rf é o dispositivo principal do sistema de detecção.

4) **Sistema de manipulação de amostra.** Esta facilidade permite variar a amostra através das bobinas de detecção.

5) **Sistema operacional de computador.** Todas as características operacionais do MPMS são automatizadas e controladas por um computador PC com sistema operacional win95.

O esquema mostrado na Figura A.1 apresenta os principais componentes do equipamento.

Magnetômetros usando *Superconducting Quantum Interference Devices* (SQUID) como elemento detector, são atualmente os sistemas mais sensíveis para medidas de pequenas variações de fluxo magnético (10^{-8} emu). O princípio de operação do SQUID baseia-se no efeito Josephson e na quantização do fluxo magnético em um circuito superconductor fechado. Experimentalmente, o efeito Josephson se caracteriza por uma corrente crítica, abaixo da qual uma barreira de potencial ou junção, é supercondutora. No estado superconductor, o circuito apresenta resistência nula, conseqüentemente, mesmo quando polarizado por uma corrente elétrica, a tensão verificada nos seus terminais é nula. Para um valor de corrente superior à corrente crítica, a junção transita para o estado normal, e passamos a detectar um nível de tensão não nulo. É demonstrado que no SQUID, a corrente crítica é função do fluxo magnético aplicado, apresentando uma periodicidade equivalente ao quantum de

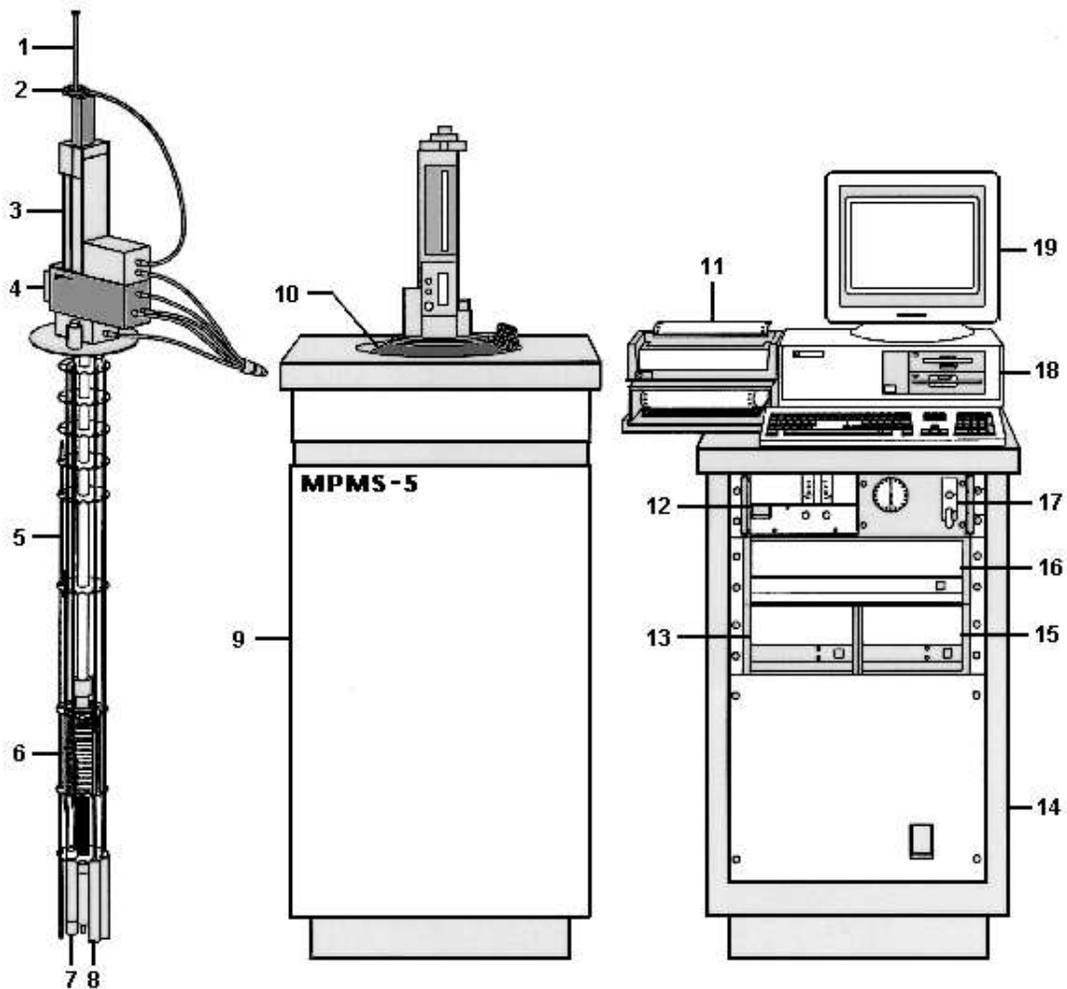


Figura A.1: Esquema do magnetômetro SQUID contendo os seu principais componentes: 1 - Suporte de amostra; 2 - Mecanismo para girar a amostra; 3 - Mecanismo para o transporte da amostra; 4 - Visor; 5 - Sensor de nível de hélio; 6 - Magneto supercondutor; 7 - Impedância de fluxo (para controle de temperatura); 8 - Cápsula do sensor SQUID; 9 - 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 - Computador; 19 - Monitor. Fonte: adaptado de MPMS-5 System Manual, 1990.

fluxo $h/2e$, onde h é a constante de Planck e e é a carga do elétron. A medida da variação da corrente crítica permite determinar a variação do fluxo o dispositivo com alta resolução.

Basicamente, um SQUID consiste em um anel supercondutor interrompido por uma ou duas junções Josephson. No primeiro caso, ele é denominado SQUID RF, no segundo SQUID DC. O primeiro caso corresponde ao MPMS utilizado em nossas medidas.

A medida é realizada movendo a amostra através das bobinas de detecção supercondutoras que são localizadas fora da câmara da amostra e no centro do ímã (ver Figura A.2). Quando a amostra move-se através das bobinas, o momento magnético da amostra induz uma corrente elétrica nas bobinas de detecção. Devido ao fato de que as bobinas de detecção, os fios que conectam, e a entrada do SQUID formarem um ciclo supercondutor fechado, qualquer mudança de fluxo magnético nas bobinas de detecção produz uma mudança na corrente persistente no circuito detector que é proporcional à mudança em fluxo magnético. As variações de corrente nas bobinas de detecção produzem variações correspondentes na voltagem de saída do SQUID que são proporcionais ao momento magnético da amostra. A calibração do momento magnético do sistema é feita usando uma amostra padrão - paládium - da qual se conhece sua massa e sua susceptibilidade magnética. Em nosso caso, a calibração foi feita à temperatura ambiente, medindo a susceptibilidade paramagnética do Pd ($m = 0.240$ g) sobre um intervalo de campo magnético de ± 5 T, da inclinação obtemos a susceptibilidade ($\chi_{Pd} = \frac{M}{H}$), e este valor é ajustado a 5.25×10^{-6} emu/g Oe, ficando assim o magnetômetro calibrado.

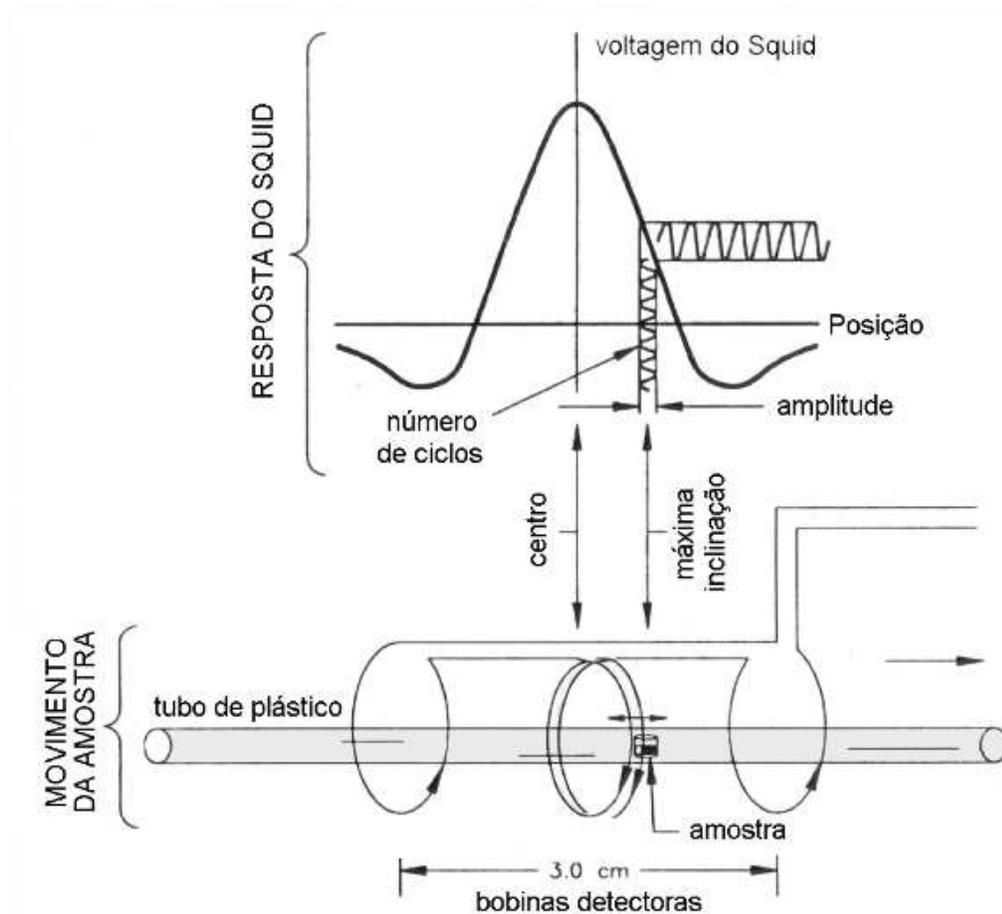


Figura A.2: Esquema do sistema de detecção do Magnetômetro SQUID (modo RSO). A escala vertical corresponde à voltagem de saída e a escala horizontal à posição da amostra.

A.1.1 RSO (Reciprocating Sample Option)

A opção RSO, para medir momentos magnéticos é um método de medida *ac* alternativo ao DC. Ela utiliza um motor para movimentar a amostra, e um processador de sinal digital, DSP, que permite uma coleta de dados muito mais rápida que o método DC. Na medida RSO, a amostra é movida oscilatoriamente (com uma frequência fixada pelo usuário) por uma região da bobina detectora e os dados de saída resultantes do SQUID são analisados para obter o momento magnético da amostra (ver Figura

A.2). Esta técnica oferece a vantagem de obter os dados mais rapidamente que com o método DC padrão, pois a amostra não pára em nenhum instante para ser lida. As leituras de voltagem do SQUID são tomadas enquanto a amostra é movida através das bobinas. Outra vantagem é a utilização do DSP na técnica de *lock-in* reduzindo a contribuição de ruídos de baixa frequência na medida. O resultado é uma medida com sensibilidade em torno 5×10^{-9} emu.

A.2 Equipamento de Medidas PPMS

O PPMS (*Physical Property Measurement System*) executa medidas automatizadas de magnetização *dc/ac*, transporte elétrico, torque, calor específico, resistividade *dc/ac*, efeito Hall, curvas I-V e corrente crítica em um amplo intervalo de temperaturas e campos magnéticos aplicados. Sua arquitetura aberta também simplifica experiências projetadas pelo usuário, permitindo usar instrumentos externos ao PPMS.

Características do PPMS

- Câmara de amostra marcada com 2.5 cm de diâmetro para acesso da amostra.
- Moderna montagem da amostra acoplada facilmente aos 12 contatos elétricos construídos no suplemento inserido no criostato.
- Controle contínuo de baixas temperaturas - mantém temperaturas abaixo de 4.2 K para períodos indefinidos de tempo e oferece transições de temperatura suaves quando se esquentam e esfriam perto de 4.2 K.
- Modo de Varredura de temperatura.

- Instrumentos externos podem ser controlados automaticamente usando os comandos GPIB suportados pelo *software* de controle do PPMS.
- Sistema de controle magnético. A corrente (max. 50 A) de uma fonte bipolar proporciona campos magnéticos de 0 até ± 9 teslas.

A.2.1 Magnetometria AC/DC:

O sistema de magnetometria AC/DC, realiza medidas de susceptibilidade AC e magnetização DC durante uma única seqüência.

O conjunto de bobinas ACMS (vide Figura A.3), que fornece o campo de excitação para as medidas AC, inclui as bobinas de detecção que medem a resposta magnética da amostra. Ambas bobinas de cobre são enroladas sobre safira que proporciona excelentes propriedades térmicas. A sonda do ACMS é concêntrica com o ímã supercondutor DC primário. As bobinas de detecção são em série, são enroladas em sentido contrário para anular a tensão nos seus terminais, onde esta configuração rejeita fortemente sinais de fundo. Uma bobina de compensação é enrolada ao redor da bobina primária para reduzir o ruído durante uma medida AC. A bobina de compensação assegura que o campo de excitação esteja confinado ao volume da bobina primária, evitando assim, interações assim com qualquer material fora da região de medida. Para aumentar a precisão da fase e amplitude, é usada uma bobina de calibração situada no meio das duas bobinas de detecção. Estas bobinas de calibração separam as componentes real e imaginária da resposta AC com alta precisão. A bobina primária ACMS e as bobinas de detecção estão conectadas à eletrônica do PPMS através do conector de 12 pinos, localizado na base da câmara da amostra do PPMS. Este utiliza o *hardware* padrão do PPMS e um processador de sinal digital, DSP, que

gera as formas de onda e grava a sinal de resposta detectada.

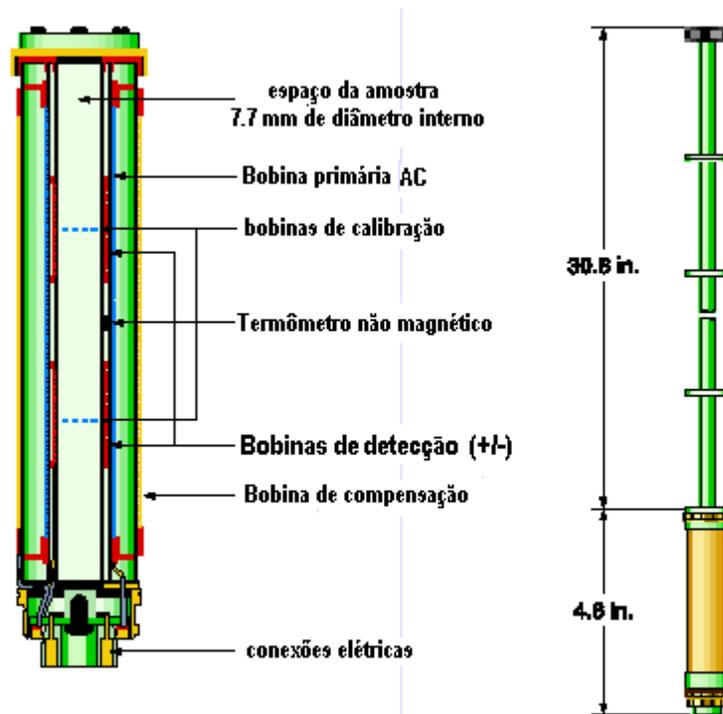


Figura A.3: Conjunto de bobinas do sistema de detecção do Magnetômetro AC/DC PPMS.

Medidas AC

Para executar uma medida de AC, um sinal *ac* gerado pelo DSP é aplicado à bobina primária. Na ausência de amostra, o sinal lido nos terminais da bobina de detecção é zero. Assim, que a amostra é inserida no centro de uma das duas bobinas de detecção (secundárias) surge uma voltagem nos terminais da bobina secundária. Então o DSP registra a voltagem através das bobinas de detecção por uma quantidade predeterminada de tempo. Múltiplas formas de onda AC são promediadas ponto a ponto para reduzir o ruído, na saída tem-se uma única forma de onda promediada. A amostra é posicionada seqüencialmente na segunda bobina de detecção, e a resposta no tempo

é de novo medida. A diferença no valor destes dois sinais nos terminais da bobina secundária leva à medida do valor da susceptibilidade magnética. Para se ter um valor em unidades magnéticas o sistema é calibrado com uma amostra padrão.

Medidas DC

O ACMS utiliza a técnica de extração para as medidas DC. O método consiste em deslocar uma amostra magnética através das bobinas de detecção induzindo uma voltagem no conjunto de bobinas de detecção. A amplitude deste sinal é proporcional ao momento magnético e à velocidade da amostra durante a extração. O motor DC utilizado nesta técnica pode extrair a amostra a uma velocidade de aproximadamente 100 cm/s. A configuração das bobinas de detecção usadas neste magnetômetro é a de simetria axial com duas bobinas enroladas em série e em oposição com o objetivo de cancelar contribuições externas não oriundas da amostra. Embora este magnetômetro faça uma aquisição rápida, ele não proporciona uma grande sensibilidade (10^{-5} emu), sendo usado para amostras que possuem forte momento magnético.

Especificações

Frequência na bobina primária: 10 Hz até 10 kHz

Intervalo de temperatura: 1.9 K até 350 K

Amplitude da excitação: 2 mOe até 15 Oe.

Campo magnético longitudinal: ± 9 T

Sensibilidade AC: 2×10^{-8} emu com uma amplitude de 10 kHz

Magnetização DC: 2.5×10^{-5} emu até 5 emu

Tamanho da amostra: 5.3 mm de diâmetro x 12.0 mm de comprimento

Diâmetro da câmara da amostra: 7.7 mm

Porta amostra: fibra de carbono

A.2.2 Resistividade DC

Para a medida de resistividade DC o PPMS, dispõe de quatro canais que o usuário utiliza com o método de quatro pontas e/ou de van der Pauw. Até três amostras podem ser medidas em uma única seqüência. As amostras são colocadas dentro de uma plataforma removível de 12 pinos que é inserida facilmente no fundo da câmara da amostra (Figura A.4).

Especificações:

Corrente: 50 nA até 5 mA

Estabilidade da corrente: 0.1% acima de 6 horas de 295 K até 297 K

Tamanho do passo de corrente: 1% ou 10 nA.

Voltagem permitida: 95 mV

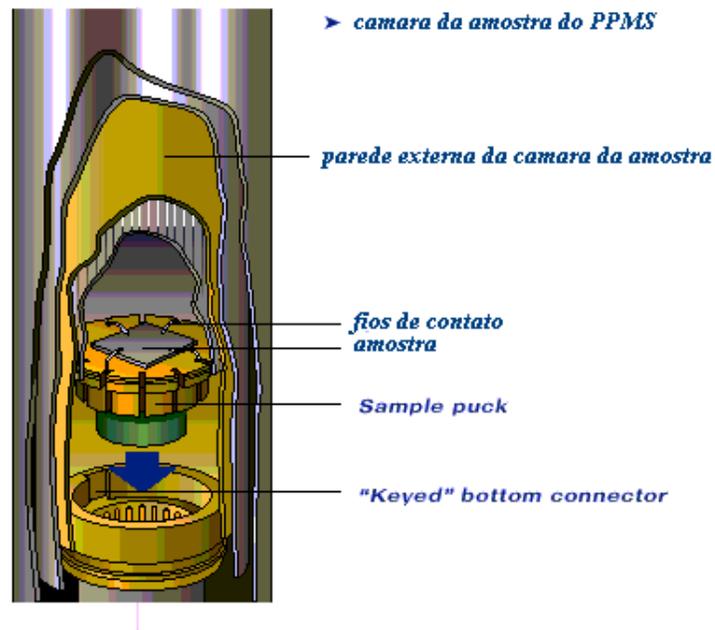


Figura A.4: Câmara da amostra do PPMS.

A.3 Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

A ressonância paramagnética eletrônica, EPR ou ressonância eletrônica de spin, ESR, é a absorção ressonante de ondas eletromagnéticas por spins eletrônicos sob um campo magnético. Esta definição é simplificada um pouco, como o spin de um elétron é acoplado com seu momento angular orbital em um campo cristalino, e interage com os spins de outros elétrons, spins nucleares, etc. A quantidade grande de informação útil obtida usando EPR em física do estado sólido e em química, biologia e medicina é derivada da análise destas interações e do estudo dos efeitos de estrutura da matéria e a processos elementares dos espectros observados.

A.3.1 Generalidades

Em um sistema de átomos ou moléculas de spin, $S = \frac{1}{2}$ a aplicação de um campo magnético quantifica os elétrons desemparelhados em dois estados diferentes de energia $m_s = \pm\frac{1}{2}$, isto é, se alinham paralelos ou antiparalelos ao campo aplicado. Estes dois estados não possuem a mesma energia e sua diferença cresce, como indicado na Figura A.5, proporcionalmente a seu campo magnético.

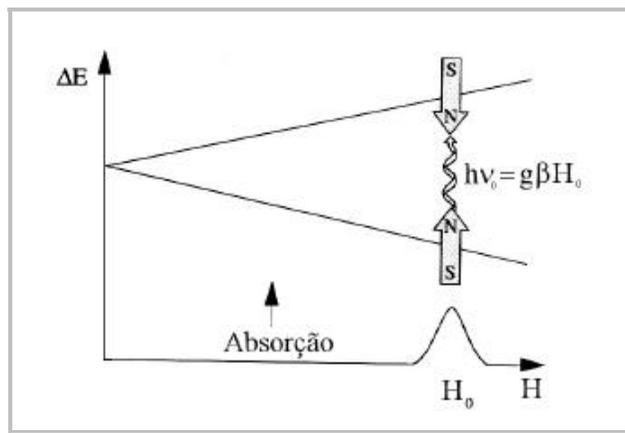


Figura A.5: Efeito de um campo magnético sobre a energia de um elétron desemparelhado.

Se a radiação eletromagnética é aplicada com uma frequência que corresponde à separação entre as energias permitidas, onde a energia é absorvida do campo eletromagnético. Já que a população do nível superior é menor que a do nível inferior à temperatura finita, espera-se que parte do excesso de elétrons do nível inferior possa ser deslocado ao superior por absorção de fótons de energia igual à diferença de energia entre os mesmos, é dizer,

$$h\nu = g\beta H \quad (\text{A.1})$$

onde h é a constante de Planck, ν a frequência do fóton, β o magneton de Bohr que é a unidade natural de momento magnético e g o fator g . O fator g é independente da frequência de microondas, motivo pelo qual é usado para identificar o centro paramagnético estudado. Note que altos valores de g ocorrem para campos de ressonância baixos e vice-versa.

O Processo de absorção seletivo de fótons da energia dada pela Eq. (A.1) se denomina ressonância paramagnética eletrônica, EPR, e foi descoberto por Zavoisky [1] na União Soviética, em 1945, e independentemente confirmado por Cumberow e Halliday [2] nos Estados Unidos poucos meses depois. Este descobrimento, precedeu um ano ao da ressonância magnética nuclear (NMR). O próximo grande passo na área foi dado por Penrose [3] em 1949, quando descobriu a estrutura hiperfina. Também em 1949, Hutchison [4] foi o primeiro a usar a técnica de EPR para detectar centros F formados pela irradiação de nêutrons em cristais de halogenetos alcalinos.

A.3.2 O Espectrômetro de EPR

Nesta seção, descreve-se a técnica aplicada na obtenção dos espectros de ressonância e as principais partes de um espectrômetro típico.

Em princípio, a medida de ressonância pode ser feita de duas maneiras: (a) fixa-se a frequência e varia-se o campo magnético ou (b) fixa-se o campo e varia-se a frequência de microondas até que a condição de ressonância seja alcançada.

A primeira opção é mais fácil de ser implementada, já que é mais simples varrer o campo magnético do que a frequência. Isto, deve-se ao fato de que os geradores e os componentes de microondas tem uma banda de passagem estreita. Além disso, o uso de uma cavidade ressonante (frequência fixa) possibilita um grande aumento na

sensibilidade da medida.

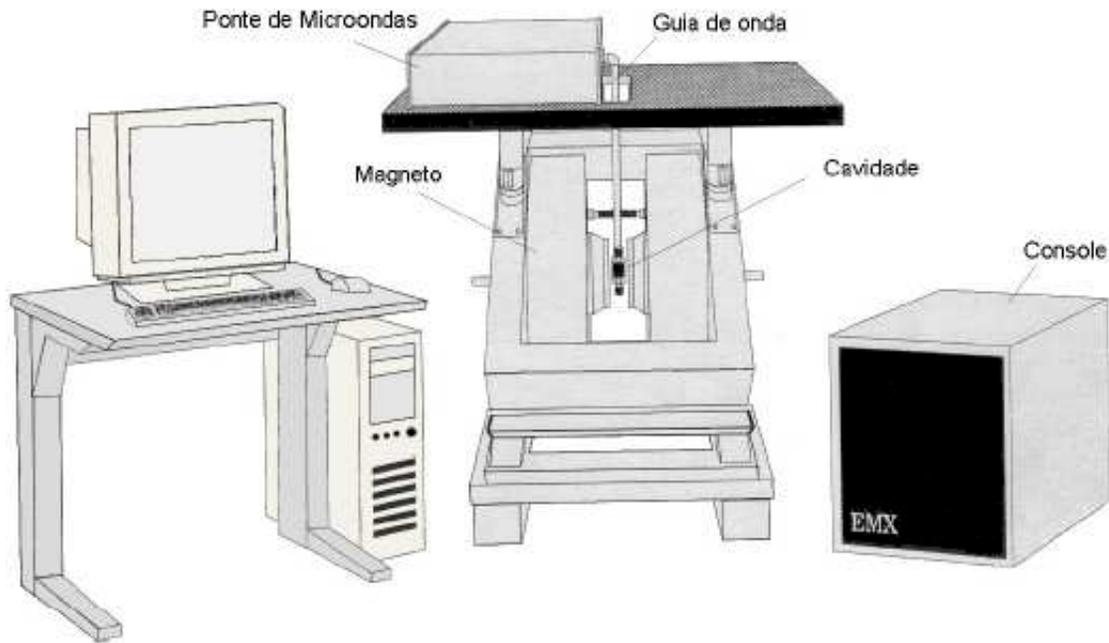


Figura A.6: Típico espectrômetro de EPR.

Um típico espectrômetro é mostrado na Figura A.6, ele tem basicamente três partes.

i) Um sistema magnético, responsável pela geração do campo magnético, composto de um eletroímã, fonte de corrente estável, trocador de calor e o sistema de medição do campo.

ii) O sistema de microondas: como ponte de microondas, acessórios necessários para guiar a radiação para a amostra e desta para o sistema de detecção. Aqui estão incluídos os guias de onda, acopladores direcionais, T mágico, circuladores e cavidade.

iii) O sistema de detecção do sinal que inclui um esquema de modulação, o detector da radiação refletida pela cavidade.

A.3.3 Princípio de funcionamento

O princípio de funcionamento do espectrômetro de RPE é então dado, fundamentalmente, pela detecção da potência de microonda absorvida em função do campo magnético, sendo resumido basicamente pela forma com que se dá esta detecção de absorção de microonda.

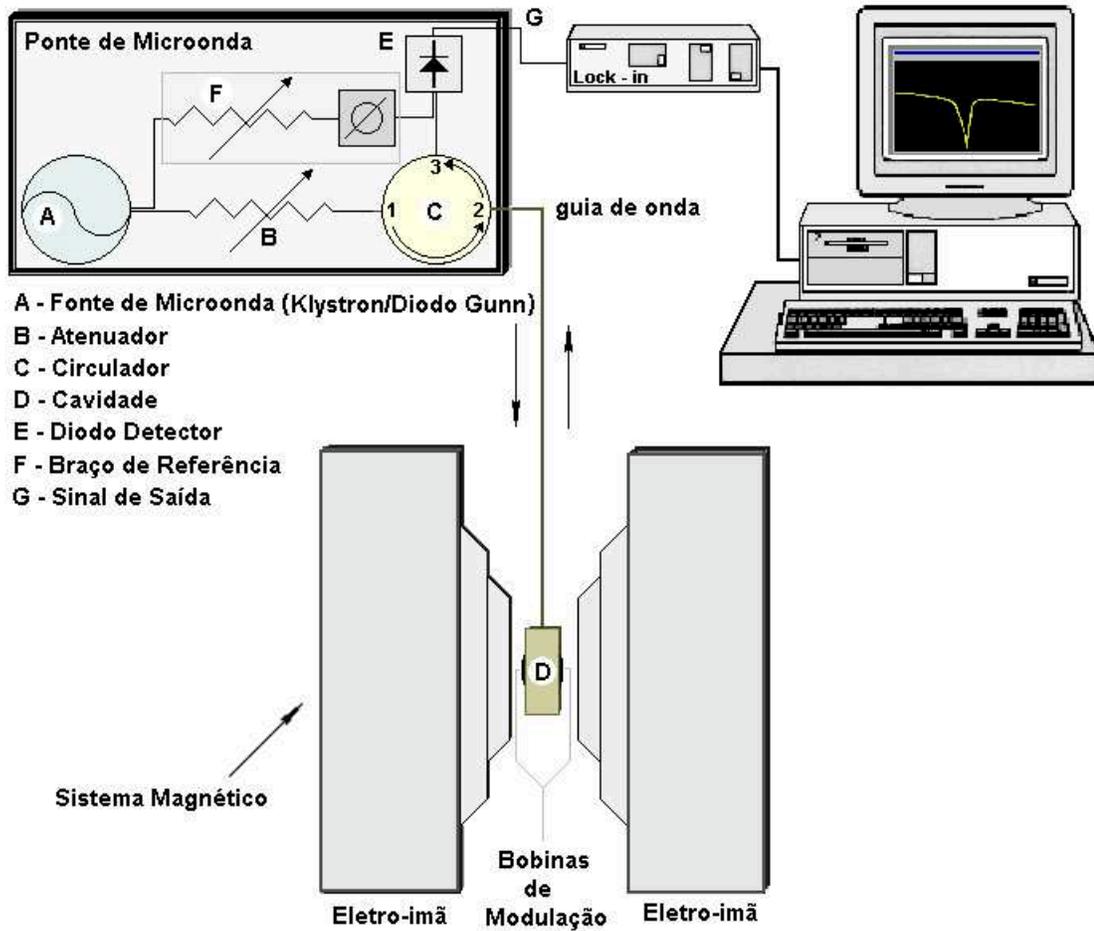


Figura A.7: Esquema de blocos de um espectrômetro de RPE. A imagem no monitor do computador representa o *dip* da cavidade.

Uma radiação de microonda é gerada por uma fonte (Figura A.7-A) a qual apresenta uma frequência bem definida. Depois de atenuada (Figura A.7-B), a radiação é então direcionada por um circulador (Figura A.7-C) para a cavidade ressonante metálica (Figura A.7-D), dentro da qual está localizada a amostra. A microonda que vai para a porta 1 do circulador somente vai a cavidade pela porta 2 e não diretamente ao cristal detector (diodo) (Figura A.7-E) pela porta 3. A microonda refletida da cavidade por sua vez será dirigida somente para o diodo detector não sendo possível dessa forma retornar à fonte de microonda.

A partir de então, temos um sinal que pode fornecer uma função $P(H)$ desde que utilizemos uma frequência fixa, e variemos o campo magnético externo linearmente. A faixa de variação deste campo está geralmente entre 0 e 15000 Gauss, partindo-se do campo zero e crescendo linearmente.

O sinal detectado é pré-amplificado e enviado ao detector sensível à fase (*lock-in*) que processa o sinal, convertendo-o numa diferença de potencial (dc). Uma vez que o sinal analógico de ressonância aparece como uma voltagem, ele deve ser conduzido para um receptor analógico convencional e por sua vez para um conversor analógico/digital de saída de dados (computador).

A maioria dos espectrômetros de EPR têm como forma de linha registrada, a primeira derivada da linha de absorção. Isto acontece pela utilização do detector sensível à fase.

Uma análise completa do princípio de funcionamento de todos estes componentes pode ser encontrada no livro de Charles P. Poole, Jr. [5]

O espectrômetro usado nas medidas desta tese, é um espectrômetro comercial da Bruker série ELEXSYS operando nas frequências de 3.0 GHz (banda S), 9.4 GHz

(banda X) e 34.0 GHz (banda W). Na banda X foi utilizado uma cavidade de microondas retangular com modo de operação TE_{102} à temperatura ambiente, onde o subscrito designa o número de meio comprimento de onda ao longo das várias dimensões. Na banda Q foi usada uma cavidade cilíndrica. Para realizar as medidas de 300 K até 4.2 K em todas as bandas é usado um sistema de fluxo de gás Hélio da *Oxford*, o controle e leitura da temperatura junto com o controle do espectrômetro é feita via o *software Xepr* que roda numa estação de trabalho *Silicon Graphics*. Para as medidas de 300 K até 670 K na banda X foi usado um sistema de fluxo de gás nitrogênio da Bruker. Nas outras bandas não é possível fazer medidas acima da temperatura ambiente devido a que as cavidades estão inseridas numa montagem de plástico.

Referências Bibliográficas

- [1] E. Zavoisky, *J. Phys. URSS* **9**, 211 (1945).
- [2] R. L. Cumberow e D. Halliday, *Phys. Rev.* **70**, 483 (1946).
- [3] R. P. Penrose, *Nature* **163**, 992 (1947).
- [4] C. A. Hutchison, *Phys. Rev.* **75**, 1769 (1949).
- [5] Charles P. Poole, *Electron Spin Resonance*, John Wiley & Sons (1967).

Apêndice B

Publicações

No decorrer destes quatro anos e meio, participei direta e indiretamente na elaboração dos trabalhos mencionados abaixo. A primeira lista inclui os trabalhos frutos desta tese, enquanto que a segunda, os trabalhos feitos em paralelo que estão fora dos temas desta tese.

1. “Electron Spin Resonance above T_C in layered manganites” **N. O. Moreno**, P. G. Pagliuso, C. Rettori, D. L. Huber, J. S. Gardner, J. L. Sarrao, J. D. Thompson, J. F. Mitchell, J. J. Martinez and S. B. Oseroff. A ser submetido em Outubro na Phys. Rev. B.
2. “Electrical and magnetic properties of the $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Cd}_{0.30}\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$; $x = 0, 0.35$) perovskites”. J. J. Blanco, **N. O. Moreno**, J. C. P. Campoy, M. Insausti, L. Lezama, G. E. Barberis, and T. Rojo. Submetido ao Journal of Alloys Compounds.
3. “Co doping effects on the magnetic and magnetoresistance in $\text{Sm}_{0.35}\text{Nd}_{0.35}\text{Pb}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.2$)”. **N. O. Moreno**, J. C. P. Campoy, J. J. Blanco, G. E. Barberis, J. J. Blanco, M. Insausti, and T. Rojo. Aceito no J. of Magn. Mat. Proceedings to International Conference on Magnetism ICM2000 – Recife-Brasil, 6-11 de

agosto/2000.

4. “Magnetic Properties of the Solid Electrolytes: $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{MO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{P}, \text{As}$)” **N. O. Moreno**, J. L. Mesa, A. Goñi, A. L. Brandl, T. Rojo and G. E. Barberis. Aceito no J. of Magn. Magn. Mat. Proceedings to International Conference on Magnetism ICM2000 – Recife-Brasil, 6-11 de agosto/2000.
5. “Structure and Magnetic Properties of the $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_{3-x}(\text{PO}_4)_x$ ($x = 0, 1, 1.5, 2$): two Sublattice Weak Ferromagnets”. J. L. Mesa, A. Goñi, A. L. Brandl, **N. O. Moreno**, G. E. Barberis, and T. Rojo. Submetido ao J. Chem. Mater.
6. “Extrinsic and intrinsic features above TC in layered manganite: $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ”. **N. O. Moreno**, P. G. Pagliuso, C. Rettori, D. L. Huber, J. S. Gardner, J. L. Sarrao, J. D. Thompson, A. Garcia Flores, and S. B. Oseroff. *Physica B* **292**(1-2), 1-8 (2000).
7. “Magnetotransport Properties of the $\text{Sm}_{0.35}\text{Nd}_{0.35}\text{M}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Pb}, \text{Cd}; x = 0, 0.1$) Manganites”. **N. O. Moreno**, J. C. P. Campoy, J. J. Blanco, M. Insausti, T. Rojo and G. E. Barberis. *Phys. Stat. Sol. (b)* **220**(1), 425-428 (2000).
8. “Spin dynamics in Perovskites, Pyrochlores, and Layered in Manganites compounds”. S. B. Oseroff, **N. O. Moreno**, P. G. Pagliuso, C. Rettori, D. L. Huber, J. S. Gardner, J. L. Sarrao, J. D. Thompson, M. T. Causa, G. Alejandro, M. Tovar, C. Ventura, and B. R. Alascio. *J. of Appl. Phys.* **87**, 5810-5812 (2000).
9. “Spectroscopic and Magnetic Properties of $-\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$: A Two Sublattice Ferromagnet”. A. Goñi, L. Lezama, **N. O. Moreno**, L. Fournes, R. Olazcuaga, T. Rojo and G. E. Barberis. *Chemistry of Materials* **12**(1), 62-66 (2000).
10. “Magnetic Properties of $\text{Cu}(\text{L-aspartato})(\text{H}_2\text{O})_2$ ”. R. Calvo, M. C. G. Passeggi, **N. O. Moreno**, G. E. Barberis, A. B. Chaves, B. C. M. Torres, L. Lezama, and T. Rojo.

Phys. Rev. B. **60**(2) 1197-1203 (1999).

11. “Magnetic Properties of Cu(L-aspartato)(H₂O)₂; An Alternating Linear Chain Antiferromagnet”. R. Calvo, M. C. G. Passeggi, **N. O. Moreno**, D. Rao, G. E. Barberis, A. B. Chaves, and B. C. M. Torres. Materials Science Forum **302-303**, 164-168 (1999).

Publicações em paralelo

1. “Magnetic properties of the frustrated AFM Spinel ZnCr₂O₄ and the spin-glass Zn_{1-x}Cd_xCr₂O₄ ($x = 0.05, 0.10$)”. **N. O. Moreno**, H. Martinho, J. A. Sanjurjo, C. Rettori, S. B. Oseroff, W. Ratcliff, S. -W. Cheong. P. G. Pagliuso, J. L. Sarrao, and G. B. Martins. Em andamento.
2. “Dramatic Changes in the Magnetic Coupling Mechanism for La-Doped CaMnO₃”. E. Granado, **N. O. Moreno**, H. Martinho, A. Garcia, J. A. Sanjurjo, I. Torriani, C. Rettori, J. J. Neumeier and S. B. Oseroff. Em andamento.
3. Weak ferromagnetism above T_N in Gd₂CuO₄“. H. Martinho, A. A. Martin, **N. O. Moreno**, J. A. Sanjurjo, C. Rettori, S. B. Oseroff, Z. Fisk, P. G. Pagliuso and J. L. Sarrao. Submetido em junho à Physical Review B.
4. “Magnetic and Structural Properties of CoFe₂O₄ thin films Synthesized via a Sol-Gel Process”. J. G. Duque, M. A. Macêdo and **N. O. Moreno**. Aceito no J. of Magn. Magn. Mat. Proceedings to International Conference on Magnetism ICM2000 – Recife-Brasil, 6-11 de agosto /2000.
5. “Microwave Absorption Study in the Ferromagnetic Superconductor Gd_{1.4}Ce_{0.6}RuSr₂Cu₂O_{10-δ}”.

- N. O. Moreno**, P. G. Pagliuso, J. C. P. Campoy, E. Granado, C. Rettori, S.-W. Cheong and S. B. Oseroff. *Phys. Stat. Sol. (b)* **220**(1), 541-543 (2000).
6. “An alternative method to prepare CoFe_2O_4 thin films”. J. G. Duque, M. A. Macêdo and **N. O. Moreno**. *Phys. Stat. Sol. (b)* **220**(1), 413-415 (2000).
7. “Raman Scattering in CMR Manganites”. E. Granado, **N. O. Moreno**, A. García, J. A. Sanjurjo, C. Rettori, I. Torriani, S. B. Oseroff, J.J. Neumeier, K. J. McClellan, S.-W. Cheong and Y. Tokura. *Materials Science Forum* **302-303**, 134-138 (1999).
8. . “Phonon Raman Scattering in $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (R=La,Pr ; A=Ca, Sr)”. E. Granado, **N. O. Moreno**, A. García, J. A. Sanjurjo, C. Rettori, I. Torriani, S. B. Oseroff, J. J. Neumeier, K. J. McClellan, S.-W. Cheong and Y. Tokura. *Phys. Rev. B* **58**, 11435-11440 (1998).