

**Dissertação de Mestrado**

Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Física "Gleb Wataghin"

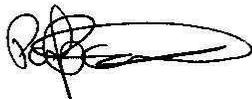
**“INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES  
ESTRUTURAIS, ELETRÔNICAS E  
MAGNÉTICAS DOS ÓXIDOS COM  
ESTRUTURA PEROVSKITA DUPLA  
 $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$ ”**

**Leandro Félix de Sousa Bufaiçal**

*Este exemplar corresponde à redação final da dissertação de Mestrado defendida pelo aluno e aprovada pela comissão julgadora.*

**Orientador**

24/04/08



**Dr. Pascoal J. G. Pagliuso**

Campinas, 2008

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

B863i Bufaçal, Leandro Félix de Sousa.  
Investigação das propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas dos óxidos com estrutura perovskita dupla  $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$  / Leandro Félix de Sousa Bufaçal. -- Campinas, SP : [s.n.], 2006.

Orientador: Pascoal José Giglio Pagliuso.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Perovskita dupla. 2. Irídio. 3. Ferrimagnetismo.  
I. Pagliuso, Pascoal José Giglio. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.

(vsv/ifgw)

- **Título em inglês:** Investigation of structural, electronic and magnetic properties of the double-perovskite series  $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
  1. Double perovskite
  2. Iridium
  3. Ferrimagnetism
- **Área de concentração:** Física da Matéria Condensada
- **Titulação:** Mestre em Física
- **Banca examinadora:**

Prof. Pascoal José Giglio Pagliuso  
Prof. Oscar Ferreira de Lima  
Prof<sup>a</sup> Lygia Christina de Moura Walmsley
- **Data da defesa:** 24.08.2006
- **Programa de Pós-Graduação em:** Física



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

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE Mestrado de **LEANDRO FÉLIX DE SOUSA BUFAIÇAL** – RA 003111, APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN" DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 24/08/2006.

**COMISSÃO JULGADORA:**

---

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

---

Prof. Dr. Oscar Ferreira de Lima – DFMC/IFGW/UNICAMP

---

Profª. Drª. Lygia Christina de Moura Walmgley – UNESP/Rio Claro

# Agradecimentos

Aos meus pais, Ricardo e Maria Lúcia, pelo amor e apoio irrestritos.

Aos meus irmãos, Rafael, João Luís, Maria e Narayana que, mesmo distantes, sempre estiveram presentes.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Pascoal Pagliuso, pela dedicação e paciência demonstradas ao orientar, e pela amizade desenvolvida ao longo desses anos de trabalho.

Aos Profs. Dr. Carlos Rettori e Dr. Eduardo Granado pelos ensinamentos e valiosas discussões.

Ao pós-doutorando Raimundo Lora e ao doutorando Oscar Agüero, pela colaboração e pelos ensinamentos nas medidas de difração de raios-x e nas análises de refinamento Rietveld, fundamentais no desenvolvimento deste trabalho.

À pós-doutoranda Leticie Mendonça Ferreira por toda ajuda no aprendizado das técnicas experimentais, principalmente nas medidas de resistividade, e pela amizade e paciência.

Ao pós-doutorando Gerivaldo Duque, também por toda ajuda no aprendizado das técnicas experimentais, principalmente no desenvolvimento do sistema de medidas de resistividade no Varian, pelas discussões sobre Física e pela amizade.

Ao pós-doutorando Daniel Garcia, pela dedicação e paciência demonstrados nos ensinamentos e discussões.

À Profa. Dra. Elisa Baggio-Saitovich e ao seu aluno Alexander Caytuero, ambos do Centro Brasileiro de Pesquisas em Física (CBPF), pela realização das medidas de Mossbauer em nossas amostras.

Aos meus colegas e amigos, Eduardo Bittar e Wellington Iwamoto, pelas importantes discussões, pela ajuda na execução de muitos experimentos, e pelo prazer da convivência.

Ao técnico Celso Alves, que me ajudou a resolver uma quantidade considerável de problemas burocráticos no decorrer deste projeto, e pela amizade.

Ao técnico Zairo Crispim, pela eficiência e dedicação no suporte técnico dado a este trabalho.

A todos os amigos que fiz durante este percurso. Sem eles, eu não estaria aqui hoje.

A Marina Richena e Roberta Artioli, pelo amor e incentivo dados nos momentos difíceis.

# Resumo

Um grande número de óxidos de metais de transição se forma em estrutura perovskita simples ou em uma de suas variantes, e muitos deles apresentam propriedades físicas interessantes, como supercondutividade, magneto-resistência colossal e ferroeletricidade. Uma das variantes da estrutura perovskita simples, a perovskita dupla ordenada (PDO), pode se cristalizar em simetria cúbica ou em variantes distorcidas, e possui fórmula geral  $A_2B'B''O_6$ , em que o íon A ocupa os vértices do cubo enquanto os cátions B' e B'' se alternam nos centros dos octaedros de oxigênio. Dentre os compostos com estrutura perovskita dupla já reportados na literatura,  $Sr_2FeReO_6$  e  $Sr_2FeMoO_6$  são particularmente interessantes devido à suas interessantes propriedades físicas e à sua potencialidade como dispositivos magneto-eletrônicos. As propriedades estruturais, de transporte e magnéticas desses materiais estão altamente conectadas, e acredita-se que essas propriedades das PDO sejam fortemente dependentes do grau de hibridização dos orbitais *d* dos cátions B'' (ex.: Re e Mo).

Portanto, para se comprovar a potencialidade dos compostos PDO como dispositivos magnetoeletrônicos, além entender os mecanismos microscópicos responsáveis por suas propriedades magnéticas e eletrônicas, é essencial que se investigue em detalhes outros exemplos de PDOs que possam confirmar as idéias correntes propostas na literatura. Nesse trabalho descrevemos o processo de síntese e as propriedades físicas da série inédita  $Ca_{2-x}La_xFeIrO_6$ , onde o Ir, assim como o Re e o Mo, é metal de transição, no caso com caráter *5d*, e pode possuir diferentes estados de valência.

Espectros de difração de raios-x e Refinamento Rietveld mostraram que os compostos da série se cristalizam em uma estrutura monoclinica, com grupo espacial  $P2_1/n$ , com uma grande presença de desordem catiônica nos sítios Fe/Ir. Medidas de magnetização indicaram que, aparentemente, os compostos tendem a evoluir de antiferromagnéticos nas extremidades da série,  $x = 0$  e  $x = 2$ , para ferromagnéticos em regiões intermediárias da série. Medidas de espectroscopia Mössbauer mostraram que a valência do ferro é +3 ao longo da toda série, de modo que, possivelmente, a mudança na natureza das interações magnéticas estaria sendo causada pela alteração da valência do Ir devido a dopagem com La. Medidas de calor específico revelaram uma anomalia característica de uma transição magnética somente para a mostra de  $x = 0$ . Foram feitas medidas de resistividade em função da temperatura, em que se observou que os materiais apresentam comportamento isolante e praticamente nenhum efeito magneto-resistivo. Para as amostras no centro da série (em torno de  $x = 1,0$ ) a presença de *loops* de histerese nas curvas

MxH e um comportamento irreversível nas curvas de MxT sugerem uma competição entre fases ferrimagnéticas e antiferromagnética para esta região de concentração. Qualitativamente, nossos resultados podem ser interpretados considerando-se a mudança de valência do Ir, as regras de Goodenough-Kanamori-Anderson e a presença de desordem catiônica.

# Abstract

Perovskite structure and its variants host a great number of transition metals oxides that present a variety of interesting physical properties such as superconductivity, ferroelectricity and colossal magneto-resistance. A variant of the simple perovskite structure, the ordered double perovskite (ODP), also can grow in cubic (or lower) symmetry, with a general formula  $A_2B'B''O_6$ , where the cation A occupies the vertices of the cube while B' and B'' sits alternately at the center of the oxygen-octahedron. Among the compounds with ordered double-perovskite structure,  $Sr_2FeReO_6$  and  $Sr_2FeMoO_6$  are particularly interesting due to their interesting physical properties and their potentiality as magneto-electronic devices, having highly connected structural, transport and magnetic properties. It has been proposed that the magnetic and conducting ground states of ODP systems are strongly dependent on the delocalization level of the cation B'' 5d electrons (ex: Re, Mo).

However in order to prove the potentiality of composites ODP as magnetoelectronics devices, and to understand the microscopical mechanisms responsible for its magnetic and electronic properties, it is necessary to further investigate other examples of ODP that can confirm the current ideas proposed in literature. In this work we have synthesized and studied the  $Ca_{2-x}La_xFeIrO_6$  series, where Ir, as well as Re and Mo, is transition metal with a 5d character which can possess different valence states.

X-rays diffraction spectra and Rietveld Refinement analyses have shown that the  $Ca_{2-x}La_xFeIrO_6$  compounds series crystallized in a monoclinic structure, space group  $P2_1/n$ , with an unavoidable cationic Fe/Ir site disorder. Measurements of temperature/field dependent magnetization have indicated that the magnetic interactions in these compounds evolves from antiferromagnetic in the extremities of the series,  $x = 0$  and  $x = 2$ , for ferromagnetics in intermediate regions of the series. Mössbauer spectroscopy measurements revealed that the valence of the Fe is +3 in the whole series, in a way that the change in the nature of the magnetic interactions can be possibly caused by the variation of Ir valence due the La doping. Specific heat measurements have revealed an anomaly associated to a magnetic phase transition only for the  $x = 0$  compound while measurements of electrical resistivity as a function of the temperature have shown insulating behavior and absence of magneto resistance for all studied samples.

For the samples with  $x \sim 1.0$ , the presence of ferromagnetic loops and ZFC and FC hysteresis in the MxT curves indicates the competition between ferrimagnetic and

antiferromagnetic phases in a disordered system. Qualitatively, all our results can be understood in terms of a valence changes in the Ir ions, the Goodenough-Kanamori-Anderson rules and the role of cationic disorder.

# Índice

<b>Agradecimentos</b>	<b>i</b>
<b>Resumo</b>	<b>ii</b>
<b>Abstract</b>	<b>iv</b>
<b>Lista de figuras</b>	<b>viii</b>
<b>Lista de tabelas</b>	<b>xii</b>
<b>Capítulo 1: Introdução</b>	<b>1</b>
<b>Capítulo 2: Fundamentação teórica</b>	<b>16</b>
2.1. Propriedades magnéticas da matéria.....	16
2.1.1. <i>Diamagnetismo.</i> . . . . .	16
2.1.2. <i>Paramagnetismo.</i> . . . . .	17
2.1.3. <i>Ferromagnetismo, Antiferromagnetismo e Ferrimagnetismo.</i> . . . .	20
2.2. Interações magnéticas em óxidos de metais de transição.....	24
2.2.1. <i>O acoplamento entre dois spins.</i> . . . . .	24
2.2.2. <i>Interação magnética de troca direta.</i> . . . . .	28
2.2.3. <i>Interação magnética de supertroca</i> . . . . .	29
2.2.4. <i>Interação magnética de dupla-troca.</i> . . . . .	30
2.2.5. <i>Regras de Goodenough–Kanamori–Anderson.</i> . . . . .	31
<b>Capítulo 3: Técnicas experimentais</b>	<b>34</b>
3.1. Crescimento de policristais por reação de estado sólido.....	34
3.2. Medidas de magnetização.....	35
3.3. Equipamento de medidas PPMS.....	38
2.3.1. <i>Resistividade.</i> . . . . .	39

2.3.2. <i>Calor específico</i> . . . . .	40
3.4. Difração de raios-x de pó.....	41
<b>Capítulo 4: Resultados e discussões</b>	<b>42</b>
4.1. Síntese.....	42
4.2. Caracterização estrutural.....	44
4.3. Susceptibilidade magnética D.C. e espectros Mössbauer.....	53
4.4. Calor específico.....	60
4.5. Resistividade D.C.....	62
4.6. Magnetização em função do campo magnético.....	65
4.7. Medidas “zero field cooling – field cooling” .....	68
4.8. As interações magnéticas entre os metais de transição na série.....	76
<b>Capítulo 5: Considerações finais</b>	<b>80</b>
<b>Referências bibliográficas</b>	<b>82</b>

# Lista de figuras

<b>1.1:</b> (a) Curvas de $\rho$ vs $T$ para $H = 0$ T e $H = 5$ T, para a amostra de $\text{La}_{0,78}\text{Ca}_{0,22}\text{MnO}_3$ . Em linha pontilhadas está mostrada a curva de magnetização da mesma amostra para $H=0,25$ T. Figura extraída da referência[4].	2
<b>1.2:</b> Curvas de $\Delta\rho/\rho$ vs $H$ para a amostra de $\text{La}_{0,78}\text{Ca}_{0,22}\text{MnO}_3$ , tomadas a $T = 205\text{K}$ e $T = 300\text{K}$ . Figura extraída da referência[4].	3
<b>1.3:</b> Desenhos esquemáticos da estrutura PDO. Os octaedros verde e vermelho representam os octaedros de oxigênio contendo os cátions $B'$ e $B''$ , e as bolas azuis os cátions $A$ .	4
<b>1.4:</b> Magnetização do composto $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ em função da temperatura. Figura extraída da referência [6].	6
<b>1.5:</b> Curvas de magnetização do composto $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ pra diferentes porcentagens de desordem catiônica $\xi$ . Figura extraída da referência [9].	7
<b>1.6:</b> Curvas de magnetização dos compostos $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{MoO}_6$ ( $x = 0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,4; 0,7$ e $0,9$ ). Figura extraída da referência [8].	8
<b>1.7:</b> Curvas de resistividade em função da temperatura nos compostos $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{MoO}_6$ ( $x = 0,05; 0,4$ e $0,9$ ). Figura extraída da referência [8].	9
<b>1.8:</b> Gráficos da magnetização e da resistividade em função da temperatura para o composto $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$ . Figuras extraídas da referência [3].	10
<b>1.9:</b> Magnetização de saturação dos compostos $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{ReO}_6$ em função da concentração $x$ à $T = 5$ K e $H = 5$ T Os quadrados representam os dados experimentais. Os círculos representam os valores calculados de acordo com a estequiometria e anti-sítios de cada composto. Figura extraída da referência [9].	11
<b>1.10:</b> Gráficos da resistividade em função da temperatura para os compostos $\text{Sr}_2\text{MReO}_6$ e $\text{Ca}_2\text{MReO}_6$ . Figura extraída da referência [10].	12
<b>1.11:</b> Susceptibilidade magnética molar em função da temperatura para o composto $\text{Sr}_2\text{FeIrO}_6$ , medida sob um campo de 1000 G. Figura extraída da referência [13].	14
<b>1.12:</b> Condutividade elétrica do composto $\text{Sr}_2\text{FeIrO}_6$ em função da temperatura. Figura extraída da referência [13].	15

<b>2.1:</b> (a) Comportamento típico de uma curva de magnetização em função do campo para um paramagneto. (b) Comportamento típico de uma curva de susceptibilidade magnética em função da temperatura e sua inversa para um paramagneto.....	17
<b>2.2:</b> Desenho esquemático da interação de supertroca em um óxido magnético. As setas indicam os spins dos elétrons e diferentes possíveis distribuições desses elétrons nos metais de transição (M) e no oxigênio (O). .....	29
<b>2.3:</b> Desenho esquemáticos dos orbitais $d_{x^2-y^2}$ (sombreado) e $d_z^2$ do íon $Mn^{3+}$ intermediados por um orbital $p_z$ do oxigênio. As setas dentro dos orbitais indicam os elétrons itinerantes e as setas do lado de fora indicam os elétrons $t_{2g}$ . De acordo com a ocupação dos elétrons e ângulo de ligação, o acoplamento pode ser do tipo antiferromagnético (a,b) ou ferromagnético (c,d). .....	32
<b>3.1:</b> Esquema do magnetômetro SQUID contendo os seus 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. ....	37
<b>3.2:</b> Esquema da montagem da amostra para medida de calor específico. ....	40
<b>4.1:</b> Processo de mistura do material e exemplos de cadinhos utilizados para o aquecimento da amostra. ....	42
<b>4.2:</b> Processo de síntese e pastilhamento das amostras $Ca_{2-x}La_xFeIrO_6$ . ....	43
<b>4.3:</b> Figuras de uma amostra pastilhada, de uma amostra sendo inserida no porta amostra para medida de calor específico e de uma amostra no porta amostra para medida de resistividade. ....	44
<b>4.4:</b> Difratomogramas de raios-x dos compostos da série $Ca_{2-x}La_xFeIrO_6$ e difratograma calculado para a estrutura monoclinica com grupo espacial $P2_1/n$ .....	45
<b>4.5:</b> Difratomogramas de raios-x com ajuste de curva obtido a partir do refinamento Rietveld no composto $Ca_2FeIrO_6$ . Curva experimental (vermelho), curva calculada (preto), diferença (azul). ....	46
<b>4.6:</b> Difratomogramas de raios-x com ajuste de curva obtido a partir do refinamento Rietveld no composto $Ca_{1.4}La_{0.6}FeIrO_6$ . Curva experimental (vermelho), curva calculada (preto), diferença (azul). ....	46
<b>4.7:</b> Difratomogramas de raios-x com ajuste de curva obtido a partir do refinamento	

Rietveld no composto $\text{Ca}_{1,2}\text{La}_{0,8}\text{FeIrO}_6$ . Curva experimental (vermelho), curva calculada (preto), diferença (azul).....	46
<b>4.8:</b> Difrátogramas de raios-x com ajuste de curva obtido a partir do refinamento Rietveld no composto $\text{La}_2\text{FeIrO}_6$ . Curva experimental (vermelho), curva calculada (preto), diferença (azul).....	47
<b>4.9:</b> Gráfico dos parâmetros de rede a, b e c em função da concentração de Lantânio para a série $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$ . ....	48
<b>4.10:</b> Gráfico da razão a/b em função da concentração de La na série $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$ ..	48
<b>4.11:</b> Detalhe de alguns picos de difração de raios-x para as concentrações $x = 0, 0,6, 0,8, 1,0$ e $2$ da série $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$ . ....	49
<b>4.12:</b> Valor do ângulo $\beta$ em função da concentração de La na série $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$ . ...	50
<b>4.13:</b> Volume da célula unitária dos compostos da série $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$ em função da concentração x. ....	50
<b>4.14:</b> Grau de desordem catiônica nos sítios Fe/Ir em função da concentração de La para a série $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$ . ....	51
<b>4.15:</b> Modelo da estrutura monoclinica dos compostos $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$ . Em roxo, temos os íons de Ca ou La. Em verde, os íons de Ir, em azul, os de Fe e, em vermelho, os octaedros de oxigênio. ....	52
<b>4.16:</b> Susceptibilidade magnética do composto $\text{Ca}_2\text{FeIrO}_6$ em função da temperatura para um campo aplicado de 1000 G.. ....	53
<b>4.17:</b> Susceptibilidade magnética do composto $\text{Sr}_2\text{FeIrO}_6$ em função da temperatura para um campo aplicado de 1000 G.. ....	53
<b>4.18:</b> Espectros Mössbauer do composto $\text{Ca}_2\text{FeIrO}_6$ . ....	54
<b>4.19:</b> Susceptibilidade magnética em função da temperatura nos compostos da série $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$ . ....	55
<b>4.20:</b> Inversa da susceptibilidade magnética em função da temperatura para $x = 0, 0,8, 1$ e $2$ . ....	56
<b>4.21:</b> Evolução de $\theta_{C-W}$ em função da concentração x na série $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$ . ....	57

<b>4.22:</b> Dependência do momento magnético extraído de ajustes com a Lei de Curie-Weiss com x para toda série $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$ .	58
<b>4.23:</b> espectros Mössbauer do composto $\text{Ca}_{1,7}\text{La}_{0,3}\text{FeIrO}_6$ .	59
<b>4.24:</b> espectros Mössbauer do composto $\text{Ca}_{1,4}\text{La}_{0,6}\text{FeIrO}_6$ .	59
<b>4.25:</b> $C_p/T$ em função de T nos compostos $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$ .	60
<b>4.26:</b> $C_p/T$ em função de T no composto $\text{Ca}_2\text{FeIrO}_6$ .	61
<b>4.27:</b> Resistividade elétrica em função da temperatura para os compostos $\text{Ca}_2\text{La}_x\text{FeIrO}_6$ .	62
<b>4.28:</b> Gráfico log-linear da resistividade elétrica em função da temperatura nos compostos da série $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$ .	63
<b>4.29:</b> Resistividade elétrica em função da temperatura com um campo de 9T aplicado nos compostos $x = 0.3, 0.8, 1$ e $2$ da série $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$ .	64
<b>4.30:</b> Gráfico log-linear da resistividade em função da temperatura nos compostos $x = 0.3, 0.8$ e $2$ da série $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$ .	65
<b>4.31:</b> Magnetização em função do campo magnético aplicado nos compostos da série $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$ .	66
<b>4.32:</b> Magnetização em função do campo magnético a $T = 2$ K para o composto $\text{Ca}_2\text{FeIrO}_6$ .	67
<b>4.33:</b> Contribuição ferromagnética nas curvas $M \times H$ a 2 K para os compostos da série $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$ .	67
<b>4.34:</b> Medidas de susceptibilidade magnética em função da temperatura nos modos “zero field cooling – field cooling” para os compostos $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$ .	69
<b>4.35:</b> Medida de susceptibilidade magnética “zero field cooling - field cooling” no composto $\text{Ca}_2\text{FeIrO}_6$ .	69
<b>4.36:</b> Diferença entre as curvas de susceptibilidade magnética ( $M_{FC}$ - $M_{ZFC}$ ) em função da temperatura para os compostos da série $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$ .	70
<b>4.37:</b> Gráficos das medidas de suscetibilidade magnética “zero field cooling – field cooling” com um campo magnético de 5T aplicado (esquerda) e com um campo de 1000 Oe aplicado (direita) no composto $\text{Ca}_{1,2}\text{La}_{0,8}\text{FeIrO}_6$ .	70

<b>4.38:</b> Comparação entre as curvas de magnetização em função da temperatura entre o composto $\text{Ca}_{1,2}\text{La}_{0,8}\text{FeIrO}_6$ e outros compostos $\text{A}_2\text{MReO}_6$ . .....	71
<b>4.39:</b> Medidas de susceptibilidade magnética em função da temperatura nos modos “field cooled cooling – field cooled warming” para o composto $\text{Ca}_{1,2}\text{La}_{0,8}\text{FeIrO}_6$ . .....	72
<b>4.40:</b> Detalhes do difratograma do composto $\text{Ca}_2\text{FeIrO}_6$ , em que se evidencia o pico de maior intensidade da fase espúria ferrita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). .....	73
<b>4.41:</b> Dependência com a concentração da porcentagem de ferrita nos compostos da série $\text{Ca}_{1,2}\text{La}_{0,8}\text{FeIrO}_6$ . .....	73
<b>4.42:</b> Dependência de $\theta_{\text{C-W}}$ com a concentração de La nos compostos da série $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$ . .....	74
<b>4.43:</b> Loops de magnetização em função do campo magnético após “field cooling” com $H = 5,0$ T para os compostos $\text{Ca}_{1,2}\text{La}_{0,8}\text{FeIrO}_6$ (preto) e $\text{Ca}_2\text{FeIrO}_6$ (azul). .....	75
<b>4.44:</b> Comparação entre os loops de magnetização em função do campo após “zero field cooling” e “field cooling” com $H = 5$ T para o composto $\text{Ca}_{1,2}\text{La}_{0,8}\text{FeIrO}_6$ . ...	76
<b>4.45:</b> Diagrama esquemático da interação antiferromagnética entre os íons de $\text{Fe}^{3+}$ no composto $\text{Ca}_2\text{FeIrO}_6$ . .....	77
<b>4.46:</b> Diagrama esquemático da interação antiferromagnética entre os íons de $\text{Fe}^{3+}$ e $\text{Ir}^{4+}$ no composto $\text{CaLaFeIrO}_6$ . .....	77
<b>4.47:</b> Diagrama esquemático da interação antiferromagnética entre os íons de $\text{Fe}^{3+}$ no composto $\text{La}_2\text{FeIrO}_6$ . .....	78
<b>4.48:</b> Diagrama esquemático para uma interação não linear entre metais de transição em óxidos. .....	78

## Lista de tabelas

<b>2.1:</b> Auto-estados do operador $\mathbf{S}_1\mathbf{S}_2$ e auto-valores de $\mathbf{S}_1\mathbf{S}_2$ , $m_s$ e $s$ .....	25
<b>4.1:</b> Parâmetros estruturais obtidos a partir do refinamento Rietveld para a série $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$ .....	47

# 1- Introdução

Dentre as mais variadas classes de materiais que têm gerado problemas relevantes à Física do Estado Sólido nas últimas décadas, os óxidos de metais de transição ocupam uma posição de grande destaque. Estes materiais podem apresentar diversas propriedades físicas interessantes que vão desde, por exemplo, ferroeletricidade, magnetorresistência colossal, até supercondutividade.

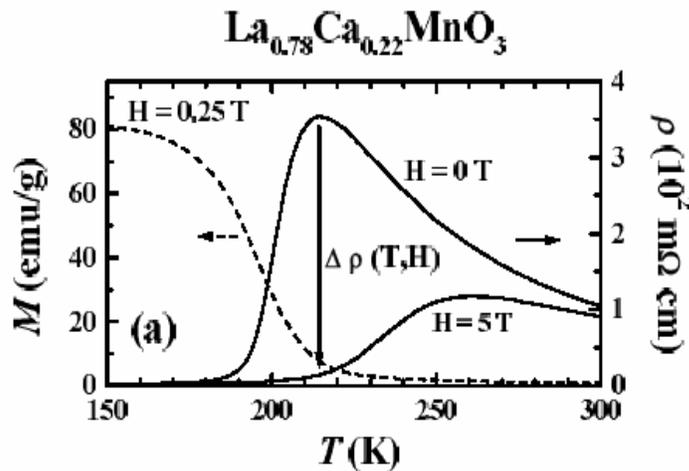
Os óxidos de metais de transição ferroelétricos foram intensamente estudados nas décadas de 1960 e 1970. Exemplos notórios destes materiais são os compostos da família dos titanatos, como o  $\text{BaTiO}_3$  [1].

Já óxidos de metal de transição à base de Cu, têm sido exaustivamente estudados desde a descoberta, na década de 1980, de supercondutividade não convencional a altas temperaturas em vários materiais cerâmicos contendo o Cu, como é o caso do  $\text{YBaCu}_3\text{O}_{7+\delta}$ , que apresenta  $T_C$  em torno de 90 K[2].

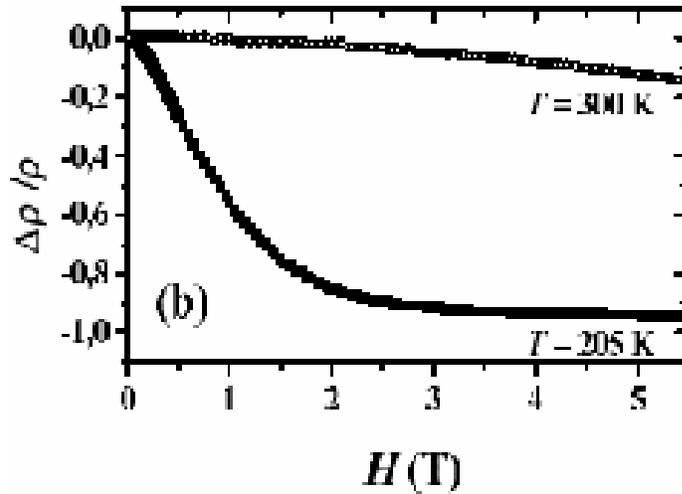
Devido ao seu potencial tecnológico, com o interesse da indústria de gravação magnética em materiais com efeitos de magneto-resistência colossal, e devido ainda à riqueza de suas propriedades físicas, as perovskitas de manganês, com fórmula  $\text{R}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$  (R = terra-rara; M = alcalino terroso), que já eram conhecidas desde a década de 1950, voltaram a ser tema de intensa investigação científica desde o início da década de 1990. [3]

A estrutura perovskita é a base de um grande número de óxidos contendo metais de transição que apresentam essas variadas propriedades físicas. A versão mais simples desta estrutura, com simetria cúbica, possui a fórmula

geral  $ABO_3$ , onde o cátion  $A$ , que pode ser um metal alcalino (ex:  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ) ou um íon de terra-rara (ex:  $La^{3+}$ ), ocupa os vértices do cubo enquanto o cátion  $B$  (um metal de transição, como por exemplo o  $Mn$ ) ocupa o centro do cubo circundado por um octaedro de oxigênio. Uma família de perovskitas cúbicas extensivamente estudada nos últimos anos são as já citadas Manganitas, com  $B = Mn$ , que apresentam o fenômeno da magneto-resistência colossal (MRC) associados com uma imensa riqueza de propriedades magnéticas, eletrônicas e estruturais. Um exemplo de uma variação bastante estudada destas manganitas é o sistema  $La_{1-x}(Ca,Sr)_xMnO_3$ , cujas propriedades físicas, intimamente relacionadas com a proporção de  $Mn^{3+}$  e  $Mn^{4+}$ , variam de isolante antiferromagnético para metal ferromagnético com a dopagem de  $Sr^{2+}$  ou  $Ca^{2+}$ . Para concentrações de dopante da ordem de  $x \sim 1/3$  o composto é um metal ferromagnético e o efeito magneto-resistência negativa é máximo [4]. As figuras a seguir ilustram o fenômeno da MRC para o composto  $Ca_{0,78}La_{0,22}MnO_3$ .



**Figura 1.1:** Curvas de  $\rho$  vs  $T$  para  $H = 0$  T e  $H = 5$  T, para a amostra de  $La_{0,78}Ca_{0,22}MnO_3$ . Em linha pontilhadas está mostrada a curva de magnetização da mesma amostra para  $H=0,25$  T. Figura extraída da referência[4].

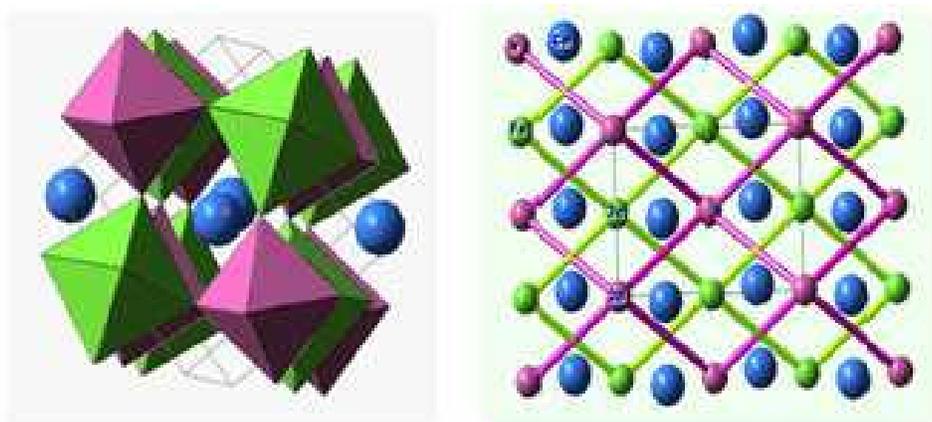


**Figura 1.2:** Curvas de  $\Delta\rho/\rho$  vs  $H$  para a amostra de  $\text{La}_{0,78}\text{Ca}_{0,22}\text{MnO}_3$ , tomadas a  $T = 205\text{K}$  e  $T = 300\text{K}$ . Figura extraída da referência[4].

Neste material, que se ordena ferromagneticamente em torno de 175K, percebe-se que uma transição metal-isolante ocorre aproximadamente nessa mesma temperatura. Um dos mecanismos microscópicos invocados para explicar esta transição metal-isolante concomitante com a transição antiferromagnética é a interação magnética de dupla-troca, que consiste no acoplamento indireto e ferromagnético entre os íons de metais de transição (no caso, o manganês) mediados pelo átomo de oxigênio [5]. A valência mista dos íons de manganês ( $\text{Mn}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{4+}$ ) permite o salto do elétron itinerante  $e_g$ , que se encontra no  $\text{Mn}^{3+}$ , para o íon  $\text{Mn}^{4+}$ , quando os spins dos dois íons estão alinhados ferromagneticamente, aumentando assim a condutividade do composto.

Após a descoberta da MRC e outras fascinantes propriedades físicas das perovskitas cúbicas manganitas, o interesse por novos materiais com estas estruturas se intensificou e, mais recentemente, as chamadas perovskitas duplas passaram a ser tema de grande interesse científico. Esta estrutura perovskita

dupla ordenada (PDO) possui a fórmula geral  $A_2B'B''O_6$ , onde  $B'$  e  $B''$  representam dois cátions diferentes que ocupam o sítio no centro do octaedro e se alternam na estrutura formando uma estrutura ordenada (Veja figura 1.3), na maioria dos casos com simetria mais baixa que cúbica, em geral com estrutura monoclínica ou tetragonal.



**Figura 1.3:** Desenhos esquemáticos da estrutura PDO. Os octaedros verdes e vermelhos representam os octaedros de oxigênio contendo os cátions  $B'$  e  $B''$  e as bolas azuis os cátions  $A$ .

Entre os variados compostos que se formam na estrutura PDO,  $Sr_2FeReO_6$  e  $Sr_2FeMoO_6$  são particularmente interessantes, pois se mostram promissores como materiais magnetoeletrônicos pelo fato de suas propriedades de transporte e magnéticas estarem altamente conectadas, apresentando magnetoresistência por tunelamento a temperatura ambiente mesmo para amostras policristalinas[6,7]. Acredita-se que estas características estejam associadas com o caráter meio-metálico (“half-metal”) e à alta temperatura de Curie ( $T > 400$  K) destes materiais.

Diferentemente dos semimetais, nos quais há apenas uma pequena superposição entre as bandas de valência e de condução, nos meio-metais, entre

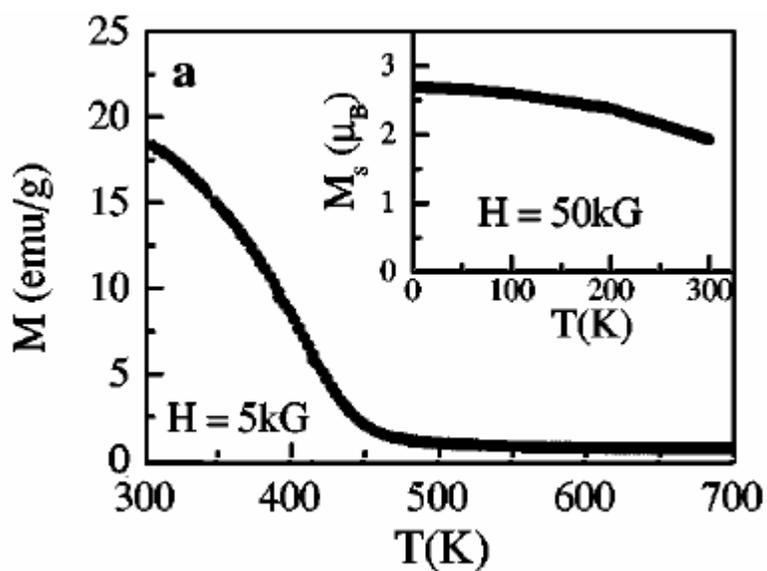
a banda de valência e o nível de Fermi, se encontra uma banda semi-preenchida, onde elétrons de condução estão fortemente polarizados (spin-up). No entanto não há condução para os elétrons com polarização contrária (spin-down). Daí surge a denominação de meio-metal, já que em um metal comum a condução se dá para elétrons com ambas as polarizações.

Nos compostos citados acima, o acoplamento antiferromagnético entre os íons de Fe e Mo, no caso do composto  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ , e Fe e Re em  $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$ , leva esses materiais a apresentarem ferrimagnetismo, em que os íons de  $\text{Fe}^{3+}$  ( $3d^5$ ,  $S = 5/2$ ) estão acoplados ferromagneticamente através da interação com os elétrons de condução originados principalmente nos sítios do  $\text{Mo}^{5+}$  (ou  $\text{Re}^{5+}$ ). Acredita-se que a banda de condução destes materiais seja predominantemente composta por elétrons 4d (ou 5d) do  $\text{Mo}^{5+}$  (ou  $\text{Re}^{5+}$ ) [6,7]. Faremos agora uma revisão bibliográfica sobre as principais propriedades físicas destas séries que tem relação relevante ao que será abordado neste trabalho.

### **Os compostos $\text{Sr}_2\text{MMoO}_6$ :**

No caso dos compostos  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_6$ , quando o metal de transição  $M$  apresenta um estado bivalente, como no caso do Mn, Co ou Ni, o íon de Mo torna-se hexavalente e não-magnético e os átomos  $M$  acoplam-se fraca e antiferromagneticamente. Esta interação, provavelmente do tipo supertroca, dá origem na maioria das vezes a um ordenamento antiferromagnético do tipo-G com temperaturas de Néel relativamente baixas ( $T_N < 35 \text{ K}$ )[8].

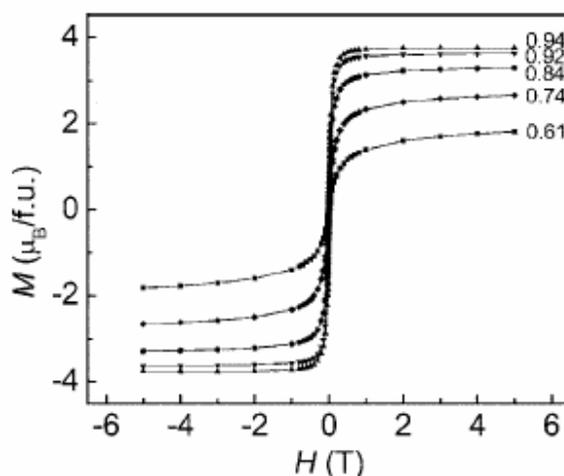
Para se entender melhor os mecanismos microscópicos das interações magnéticas existentes nos compostos PDO para  $M = \text{Fe}$ , experimentos de Ressonância de Spin eletrônico (ESR) foram realizados para o sistema  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  [7] para  $T > 400 \text{ K}$ . Estes estudos revelaram espectros de ESR ( $g \sim 2.01$ ) associados com  $\text{Fe}^{3+}$  e a interpretação dos dados de ESR, em conjunto com medidas de susceptibilidade D.C., foram baseados em termos de dois sistemas de spins acoplados: spins localizados do  $\text{Fe}^{3+}$  ( $3d^5$ ) e spins itinerantes provenientes de elétrons de condução delocalizados dos sítios de Fe e Mo. O caráter do acoplamento entre as sub-redes foi encontrado como predominantemente antiferromagnético, e nenhum estreitamento da linha por mecanismo de *exchange narrowing*[9] foi observado, resultado este que contrasta com o que foi encontrado em manganitas.



**Figura 1.4:** Magnetização do composto  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  em função da temperatura. Figura extraída da referência [7].

Um importante estudo com o composto  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  foi feito a respeito do efeito da desordem catiônica nas propriedades estruturais e magnéticas do sistema. Utilizando-se diferentes temperaturas de síntese no composto, consegue-se variar o grau de ordenamento dos sítios de Fe/Mo[10].

No gráfico abaixo temos a magnetização  $M$  versus o campo magnético aplicado  $H$  para diferentes valores do parâmetro de ordem  $\xi$ , definido por  $\xi = 2(g_{\text{Fe}} - 0,5)$ , onde  $g_{\text{Fe}}$  é a ocupância do Fe em seu sítio, calculada a partir do refinamento de Rietveld.

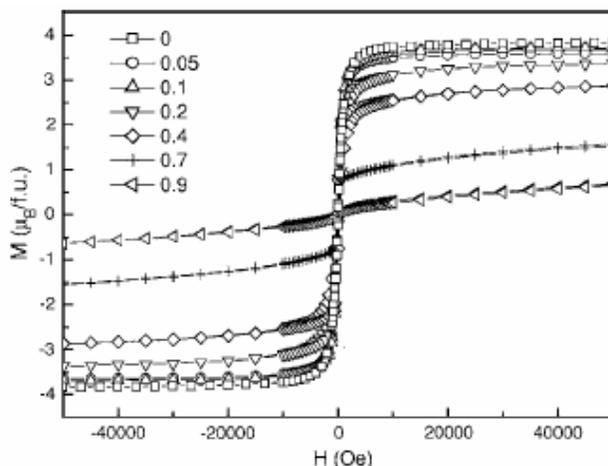


**Figura 1.5:** Curvas de magnetização do composto  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  para diferentes porcentagens de desordem catiônica  $\xi$ . Figura extraída da referência [10].

Observa-se no gráfico um crescimento linear da magnetização de saturação  $M_s$  em função de  $\xi$ . Acredita-se que isto aconteça pelo fato de os íons de Fe e Mo situados em anti-sítios estarem magneticamente frustrados. Assim, com o aumento da desordem temos um aumento da frustração magnética e, portanto, uma diminuição da magnetização de saturação  $M_s$ .

Outro estudo relevante foi realizado dopando este composto com Co, em que foi estudada a evolução das propriedades estruturais, de transporte e

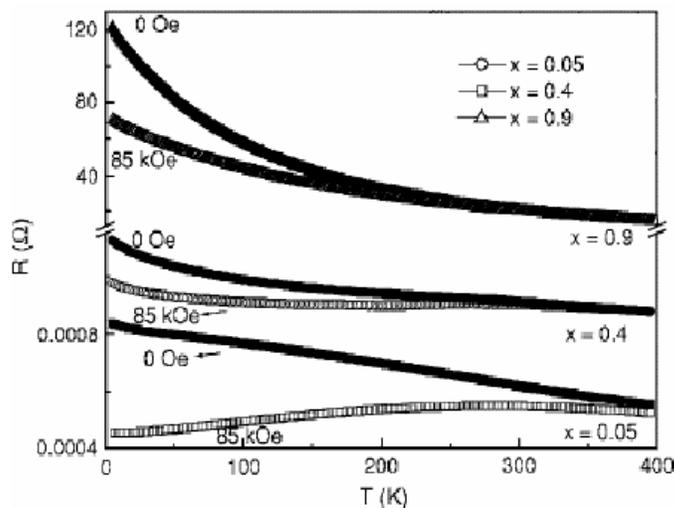
magnéticas ao longo da série  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{MoO}_6$  ( $x = 0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,4; 0,7$  e  $0,9$ [11]). A figura a seguir corresponde à magnetização em função do campo magnético aplicado para variados valores da concentração  $x$ :



**Figura 1.6:** Curvas de magnetização dos compostos  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{MoO}_6$  ( $x = 0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,4; 0,7$  e  $0,9$ ). Figura extraída da referência [11].

Nota-se do gráfico que a magnetização de saturação  $M_s$  dos compostos vai diminuindo à medida que cresce a concentração de Co. Nesses estudos observou-se ainda que a desordem catiônica nos sítios do Fe e do Mo diminui com a dopagem de modo que, diferentemente do estudo anterior, a diminuição da magnetização ao longo da série se deve ao fato de o íon  $\text{Co}^{2+}$  substituir o  $\text{Fe}^{3+}$ , causando alteração na valência do íon Mo. Essa alteração na valência do Mo por sua vez causa mudanças no grau de hibridização do orbital  $5d$  desse íon com os outros metais da estrutura, causando mudanças nas interações magnéticas entre esses metais e diminuindo assim a magnetização de saturação do sistema.

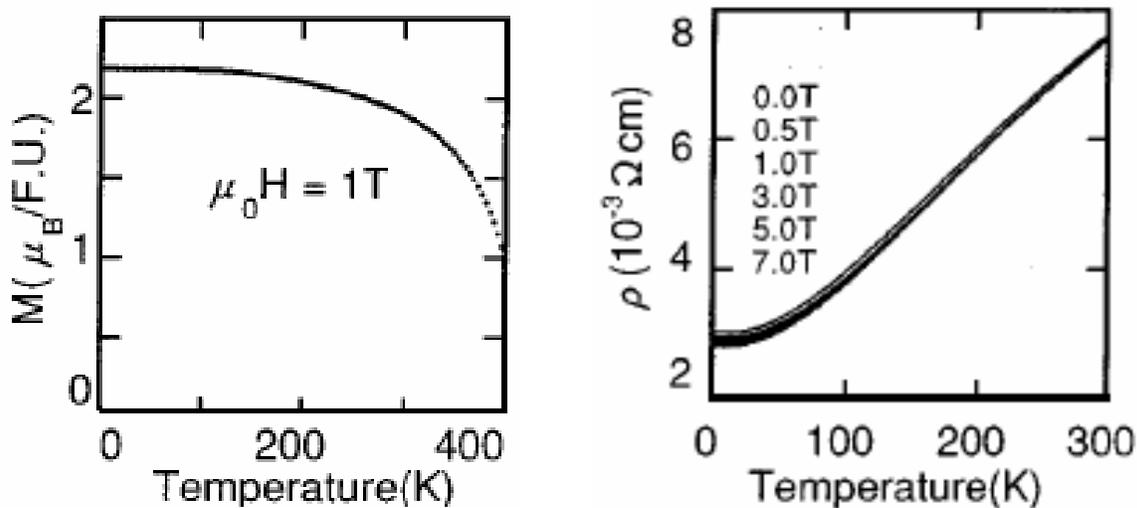
No gráfico da resistência em função temperatura abaixo, observamos que com o aumento da concentração de Co a resistência do sistema aumenta. Isto também ocorre devido à substituição de  $\text{Fe}^{3+}$  por  $\text{Co}^{2+}$  pois desta forma a densidade de portadores de carga diminui, diminuindo assim a condutividade do material.



**Figura 1.7:** Curvas de resistência em função da temperatura nos compostos  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{MoO}_6$  ( $x = 0,05; 0,4$  e  $0,9$ ). Figura extraída da referência [11].

## Os compostos $\text{A}_2\text{MReO}_6$

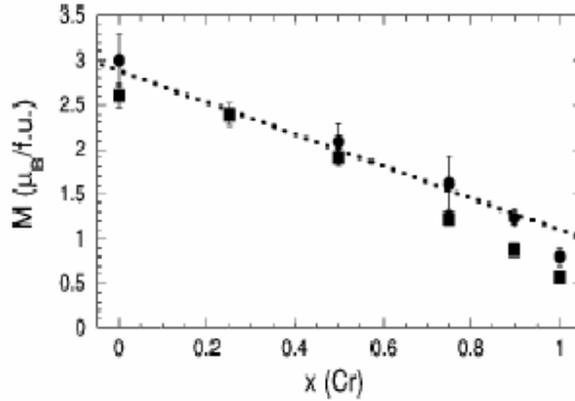
No caso das PDO  $\text{A}_2\text{MReO}_6$ , quando  $M$  é íon magnético trivalente, estes íons se acoplam antiferromagneticamente com os íons de  $\text{Re}^{5+}$  ( $S=2/2$ ), apresentando propriedades ferrimagnéticas. Para o composto  $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$ , o íon Fe pode ser  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$ , uma vez que a valência medida do elemento foi +5.4, indicando valência mista dos íons de Fe e Re ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Re}^{6+}$  e  $\text{Fe}^{3+}/\text{Re}^{5+}$ )[6]. Assim como o composto  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ , o  $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$  também é um meio-metal com alta temperatura de transição,  $\sim 400$  K, e segue a lei de Currie-Weiss acima de  $T_C$ .



**Figura 1.8:** Gráficos da magnetização em função da temperatura e da resistividade em função da temperatura no composto  $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$ . Figuras extraídas da referência [6].

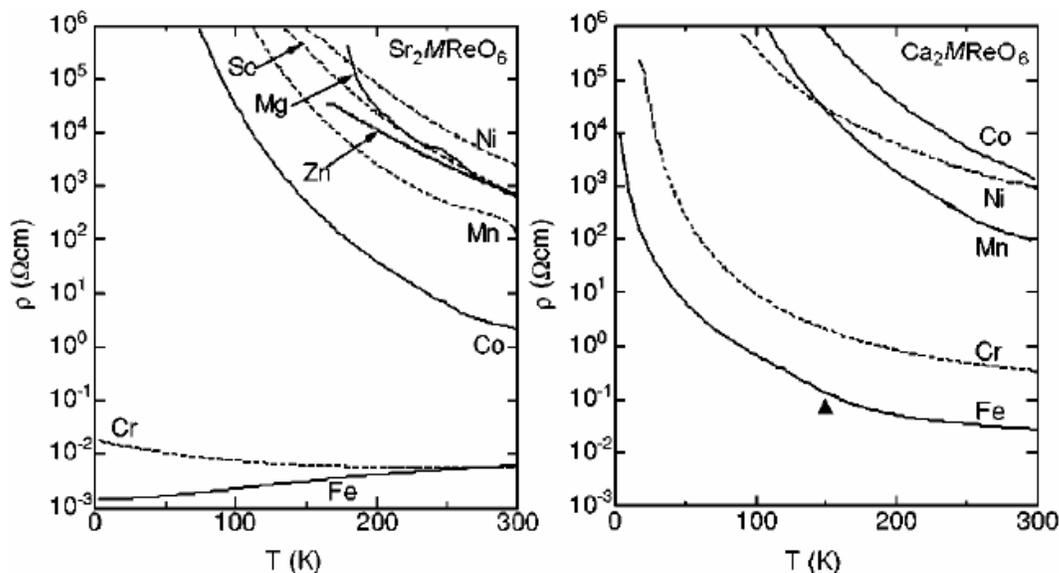
Estudos de dopagem com Cr no sistema  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{ReO}_6$  revelaram que, assim como ocorreu nos compostos dopados  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{MoO}_6$ , a magnetização do sistema diminui à medida que a dopagem aumenta[12].

Nesse caso, além de a dopagem alterar a valência dos metais de transição que compõem o composto, ela também causa mudanças estruturais, alterando o ângulo de ligação entre os metais de transição e assim diminuindo a magnetização do sistema.



**Figura 1.9:** Magnetização de saturação dos compostos  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{ReO}_6$  em função da concentração  $x$  à  $T = 5 \text{ K}$  e  $H = 5 \text{ T}$ . Os quadrados representam os dados experimentais. Os círculos representam os valores calculados de acordo com a estequiometria e anti-sítios de cada composto. Figura extraída da referência [12].

Dentre os vários compostos  $\text{A}_2\text{MReO}_6$  já sintetizados e estudados ( $A = \text{Sr}$ ,  $\text{Ca}$ ;  $M = \text{Mg}$ ,  $\text{Sc}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Zn}$ ) apenas  $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$  e  $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$  são meio-metais ferrimagnéticos. Além disso, estudos com os compostos  $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$  e  $\text{Ca}_2\text{CrReO}_6$  evidenciaram que as propriedades de transporte dos compostos  $\text{A}_2\text{FeReO}_6$  e  $\text{A}_2\text{CrReO}_6$  variam de metal para isolante quando  $A$  muda de  $\text{Sr}$  para  $\text{Ca}$ [13].



**Figura 1.10:** Gráficos da resistividade em função da temperatura nos compostos  $Sr_2MReO_6$  e  $Ca_2MReO_6$ . Figura extraída da referência [13].

Foram realizados ainda importantes estudos das propriedades estruturais e magnéticas dos compostos  $Ba_2FeReO_6$  e  $Sr_2MnReO_6$ . Os estudos com o  $Ba_2FeReO_6$  indicaram que esse material evolui de cúbico e paramagnético para tetragonal e ferrimagnético em torno de 305 K[14]. Já o composto  $Sr_2MnReO_6$  passa de cúbico à monoclinico à 8 K, desviando o ângulo da ligação Mn—O—Re de  $180^\circ$  para  $161^\circ$  e assim diminuindo a interação de supertroca antiferromagnética entre os íons de Mn e de Re[15]. Esses resultados evidenciam a forte correlação entre as propriedades estruturais, magnéticas e de transporte que existe nesses óxidos.

### Os compostos $A_2MReO_6$ :

Acredita-se que os estados fundamentais estruturais, magnéticos e condutores dos sistemas PDO estejam intimamente ligados com o grau de

delocalização dos elétrons do cátion  $B''$  (ex.: Re, Mo). Estes elétrons delocalizados no sítio do cátion  $B''$  determinam o tipo de interação magnética ocorrerá entre os spins dos íons de metal de transição nesses óxidos.

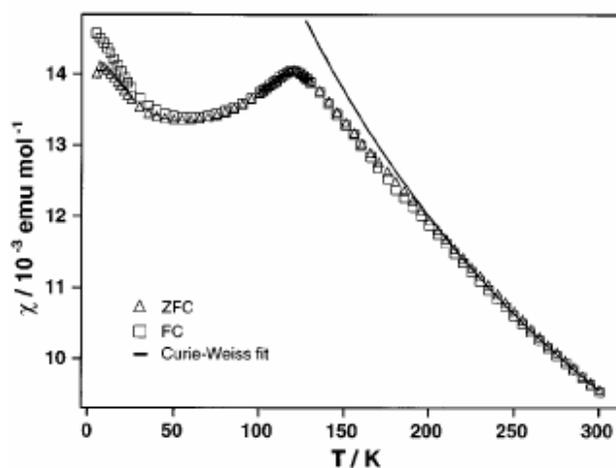
Portanto, para entender os mecanismos microscópicos responsáveis pelas propriedades magnéticas e eletrônicas dos compostos com estrutura PDO, é essencial que se investigue em detalhes outros exemplos de PDOs que possam confirmar as idéias correntes propostas em literatura.

Dentro deste projeto de mestrado, nos propomos o estudo de amostras policristalinas de  $A_2M\text{IrO}_6$ . Assim como Re e Mo, o Ir é um átomo de metal de transição, que pode adquirir variados estados de valência (+2, +3, +4, +5 e +6) com elétrons desemparelhados na camada 5d. Portanto, dependendo da valência do cátion A (ex:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ) e do metal de transição magnético  $M$ , o átomo de Ir pode variar a sua valência e, somando a isso o fato de os orbitais 5d possuírem um elevado grau de delocalização, distintos tipos de propriedades magnéticas e eletrônicas podem ser obtidos.

Dentre os óxidos  $A_2M\text{IrO}_6$  já conhecidos, apenas os estudos com o composto  $\text{Sr}_2\text{FeIrO}_6$  merecem destaque. Esse material apresenta ordenamento antiferromagnético do tipo II, com  $T_N \sim 120$  K[16]. Espectros Mössbauer revelaram a valência do Fe como sendo predominantemente +3 (com apenas 4% de  $\text{Fe}^{4+}$ ), enquanto a valência efetiva do Irídio seria +5.

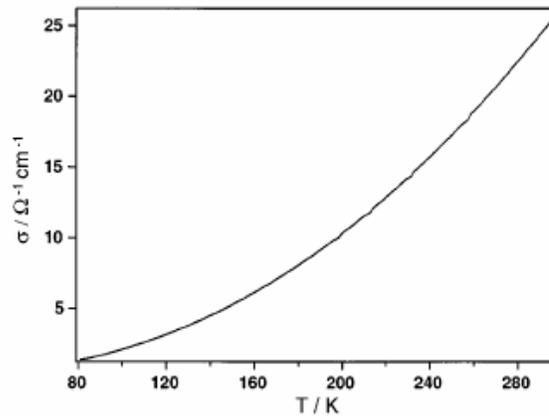
Da curva de susceptibilidade magnética em função da temperatura foi medido o momento magnético do Fe,  $3.67 \mu_B$ , sendo este resultado menor do que o valor esperado de  $\sim 5.4 \mu_B$ . Acredita-se que tal fato ocorra devido à efeitos de covalência nos orbitais 3d do Ferro. À baixas temperaturas, este

material apresenta uma contribuição paramagnética que é atribuída a spins frustrados do  $\text{Fe}^{3+}$  que se encontram nos anti-sítios. Das análises por refinamento de Rietveld, obteve-se 7.2% de desordem catiônica nos sítios de Fe/Ir. Medidas de condutividade elétrica revelaram que o composto  $\text{Sr}_2\text{FeIrO}_6$  é um semicondutor.



**Figura 1.11:** Susceptibilidade magnética molar em função da temperatura para o composto  $\text{Sr}_2\text{FeIrO}_6$ , medida sob um campo de 1000 G. Figura extraída da referência [16].

Assim como ocorre nos compostos com Re e Mo, nos materiais com Irídio acredita-se que a natureza da interação magnética entre o Ir e o segundo metal de transição vai depender do grau de hibridização dos orbitais d destes metais e do grau de ordenamento deles.



**Figura 1.12:** Condutividade elétrica do composto  $\text{Sr}_2\text{FeIrO}_6$  em função da temperatura. Figura extraída da referência [16].

Apesar do átomo de Irídio possuir uma ampla multiplicidade de valência e um alto grau de delocalização dos seus orbitais  $5d$ , PDOs à base de Ir foram muito pouco exploradas até hoje. Por exemplo, os compostos  $\text{Ca}_2\text{FeIrO}_6$  e  $\text{La}_2\text{FeIrO}_6$  ainda não haviam sido sintetizados e estudados e, além disso, nunca houve um estudo sistemático do efeito de dopagem nas propriedades físicas de PDO com Ir. Isto nos motivou em focalizar este trabalho de mestrado na síntese da série inédita  $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$  para realizarmos um estudo detalhado de suas propriedades estruturais, magnéticas e de transporte utilizando medidas de difração de raios-x, susceptibilidade magnética, magnetorresistência e calor específico em amostras policristalinas. Nosso principal objetivo neste trabalho foi investigar a evolução das propriedades físicas do sistema à medida que se varia a concentração dos íons Ca e La, em que foi dado maior enfoque nas propriedades magnéticas dos materiais.

## 2- Fundamentação teórica

Neste capítulo iremos descrever brevemente as propriedades magnéticas da matéria e em seguida discutiremos as principais interações microscópicas magnéticas que geram estes estados magnéticos macroscópicos.

### 2.1 – Propriedades magnéticas da matéria

De uma maneira geral, o estado magnético de um material pode ser descrito de acordo com a sua resposta na presença de um campo magnético externo.

Podemos definir a magnetização  $M$  adquirida pelo material na presença de um campo magnético como

$$M = \chi H \quad (1)$$

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

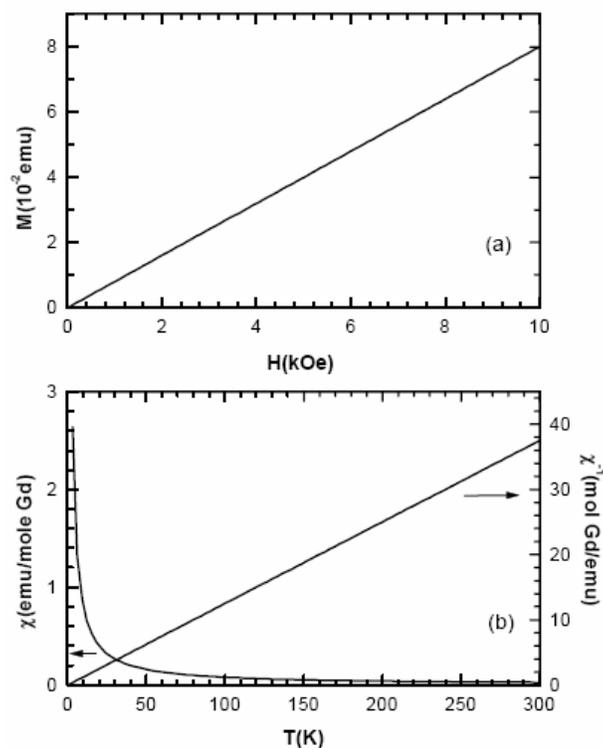
#### 2.1.1 - Diamagnetismo

Todos materiais apresentam uma componente diamagnética, isto é, apresentam uma magnetização contrária ao campo aplicado, ou seja, uma susceptibilidade magnética negativa, em geral, independente da temperatura. De uma forma simplificada, a existência de correntes

elétricas microscópicas numa substância, aliada à Lei de Lenz, explica a ocorrência do diamagnetismo. Esta contribuição diamagnética à susceptibilidade é da ordem de  $10^{-5}$  emu/cm<sup>3</sup> e como é, geralmente, pequena se comparada às demais contribuições, iremos desprezá-la nas análises dos nossos dados.

## 2.1.2 - Paramagnetismo

O tipo mais simples de comportamento magnético observado é o *paramagnetismo*. Os materiais paramagnéticos são aqueles que, embora não apresentem magnetização espontânea, quando são submetidos a um campo magnético, magnetizam-se no mesmo sentido desse campo. Na figura a seguir temos o comportamento de um material paramagnético.



**Figura 2.1:** (a) Comportamento típico de uma curva de magnetização em função do campo para um paramagneto. (b) Comportamento típico de uma curva de susceptibilidade magnética em função da temperatura e sua inversa para um paramagneto.

Na figura (a) temos o comportamento típico de uma medida  $M(H)$  para um paramagneto: a curva é linear, com magnetização reversível passando por zero. A susceptibilidade magnética, definida como sendo

$$\chi = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{\partial M}{\partial H} \quad (2)$$

corresponde à inclinação da curva  $M(H)$  e está indicada na figura (b) para um paramagneto típico. Neste caso, podemos escrever  $\chi = M/H$  e portanto obtê-la de um experimento  $M(T)$ . Na escala à direita, representamos a inversa da susceptibilidade em função da temperatura, onde se observa seu comportamento linear.

Nos materiais paramagnéticos, os átomos possuem momento magnético permanente associado com o spin e com o momento orbital dos elétrons. Quando um campo externo é aplicado, os momentos tendem a se alinhar ao campo aplicado, de modo que a magnetização resultante é positiva. Com o aumento da temperatura, há uma tendência de que a orientação dos momentos se torne aleatória, ocasionando uma diminuição da susceptibilidade magnética com a temperatura.

Este comportamento é típico do *paramagnetismo do tipo Curie*, experimentado por íons com elétrons desemparelhados como, por exemplo, íons de terra-rara que se comportam praticamente como íons livres numa estrutura cristalina. Para íons com momento angular total  $J$ , considerando como boa aproximação que a hamiltoniana do íon pode comutar com o spin total  $S$  e o momento angular orbital  $L$  de modo que podemos descrever os estados dos íons pelos números quânticos  $L, L_z, S, S_z, J$  e  $J_z$  (acoplamento Russel-Saunders) e, em condições tais que a energia térmica é muito maior do que a magnética  $k_B T \gg g \mu_B H$ , a susceptibilidade pode ser escrita como:

$$\chi_C = \frac{N (g\mu_B)^2 J(J+1)}{3V k_B T} \quad (3)$$

onde  $\mu_B$  é o magneton de Bohr,  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $N$  é o número de átomos presentes,  $V$  é o volume e  $g$  corresponde ao fator de Landé:

$$g(JLS) = \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \left[ \frac{S(S+1) - L(L+1)}{J(J+1)} \right] \quad (4)$$

Em termos do número efetivo de magnetons de Bohr  $p = g [J(J+1)]^{1/2}$ , podemos escrever ainda:

$$\chi = \frac{1}{3} \frac{N (\mu_B p)^2}{V k_B T} \quad (5)$$

Em unidades gaussianas a susceptibilidade molar pode ser escrita de modo mais simples

$$\chi_{molar} = \frac{C}{T} \quad (6)$$

onde  $C = \frac{p^2}{8}$ .

Observamos neste ponto que o gráfico da inversa da susceptibilidade versus temperatura deve ser uma reta, com inclinação  $1/C$ , passando pela origem, como ilustrado na figura (2.1 a). No entanto, o que geralmente ocorre é que este gráfico não intercepta a origem e passamos a escrever a expressão para a susceptibilidade de um modo um pouco mais geral, com a conhecida Lei de *Curie-Weiss* :

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (7)$$

Este desvio de comportamento provém basicamente das contribuições à magnetização devido às transições entre os níveis eletrônicos dos íons magnéticos (desdobramento de campo cristalino) e ainda, principalmente, devido às interações de troca entre os íons magnéticos. Estas interações não só deslocam a curva da origem, mas também alteram sua forma.

### 2.1.3 – Ferromagnetismo, Antiferromagnetismo e Ferrimagnetismo

Esta teoria simples do paramagnetismo, resumida na seção anterior, assume que os momentos magnéticos de cada íon, ou mesmo os elétrons de condução no caso de metais, não interagem entre si. Existem casos, porém, em que as interações entre os momentos magnéticos induzem comportamentos interessantes, como no caso dos materiais ferromagnéticos, que mantêm uma magnetização não nula à campo zero devido ao fato de a orientação dos momentos permanecer paralela apesar da tendência ao arranjo aleatório devido à agitação térmica. Esta magnetização espontânea diminui com o aumento da temperatura até um ponto em que se anula e o material se torna paramagnético.

Outro caso interessante corresponde ao antiferromagnetismo, onde abaixo de uma temperatura característica conhecida como temperatura de Néel ( $T_N$ ), os spins se alinham antiparalelamente, de tal forma que magnetização líquida a campo zero é nula. Também neste caso a magnetização (agora com campo aplicado) possui uma transição de fase numa temperatura característica acima da qual o sistema se torna paramagnético .

Quando um material é formado por mais de um íon magnético e esses íons se orientam antiparalelamente, esse material pode apresentar uma magnetização não nula se os átomos possuírem momentos magnéticos diferentes. Esses materiais são chamados de ferrimagnéticos, e vários óxidos apresentam esse tipo de ordenamento, como por exemplo as já citadas perovskitas duplas  $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$  e  $\text{Sr}_2\text{FeMoReO}_6$ .

Geralmente, se constitui como razoável aproximação para o tratamento teórico do ferromagnetismo e antiferromagnetismo a *teoria de campo médio* (*TCM*), desenvolvida por P. Weiss [17], principalmente no tratamento das propriedades de sistemas onde os momentos

magnéticos estão fortemente acoplados, gerando correlações que persistem em longas distâncias ao longo do cristal e em todas as direções (correlações tridimensionais de longo alcance). Todavia, quando correlações de curto alcance são importantes (dimensionalidade passando para duas ou uma), ou quando se está próximo à temperatura de ordenamento magnético, a *TCM* já começa a falhar.

A idéia principal da *TCM* é assumir a existência de um campo molecular agindo no cristal, que é proporcional à magnetização do material:

$$H_m = \lambda M \quad (8)$$

Com esse campo interno somado ao campo externo aplicado, temos:

$$M = \chi_p(H_{ext} + \lambda M) \quad (9)$$

onde encontramos,

$$\frac{M}{H_{ext}} = \frac{\chi_p}{1 - \lambda\chi_p} = \chi \quad (10)$$

A partir da lei de Curie obtemos a seguinte expressão:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_{CW}} \quad (11)$$

onde  $\theta_{CW} = \lambda C$ . Esta equação nada mais é que a já citada anteriormente lei de Curie-Wiess, que determina o comportamento do sistema no estado paramagnético.

A partir de  $\theta_{CW}$  é possível determinar a interação de troca  $J$  através da equação:

$$\theta_{CW} = \lambda C = 2zJC \quad (12)$$

Em que  $z$  é o número de coordenação.

Quando:

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

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

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

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

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

O estado ordenado dos materiais antiferromagnéticos se caracteriza por apresentar momentos magnéticos antiparalelos, isto é, pode-se dividir o arranjo cristalino de íons magnéticos em duas sub-redes interpenetrantes, com os momentos magnéticos de cada sub-rede orientados em sentidos opostos. A temperatura de ordem é chamada de temperatura de Néel ( $T_N$ ), em homenagem a Louis Néel, físico francês que em 1936 deu uma das primeiras explicações do antiferromagnetismo. Abaixo de  $T_N$  a lei de Curie-Weiss não é válida e para compostos antiferromagnéticos. Sem anisotropia, a susceptibilidade tende a diminuir após a

ordem pois, quanto menor a temperatura, mais momentos magnéticos estarão antiparalelos, reduzindo a magnetização global. Considerando-se a anisotropia, a susceptibilidade magnética antiferromagnética é praticamente constante abaixo de  $T_N$  quando o campo magnético é aplicado na direção perpendicular à direção do ordenamento antiferromagnético.

Ferromagnetismo e antiferromagnetismo são transições de fase que causam uma mudança brusca da entropia, na temperatura de ordem, pois com o ordenamento há uma diminuição da desordem do sistema. Essa mudança na entropia aparece relacionada com um pico estreito no calor específico.

De maneira geral, quando os materiais magnéticos são submetidos a campos externos variáveis, esses materiais podem apresentar uma magnetização remanente  $M_r$ . Existem materiais que possuem altos valores de magnetização remanente e de campo coercivo  $H_c$ , que são os chamados materiais duros, apresentando um ciclo de histerese retangular, como se observa na figura 2.2 a. Os materiais que são facilmente magnetizáveis pela aplicação de um campo externo e facilmente desmagnetizáveis com a retirada do campo são chamados materiais moles. Eles possuem um campo coercivo muito pequeno e, portanto, um ciclo de histerese estreito, como na figura 2.2 b. Por fim, os materiais intermediários apresentam ciclo de histerese intermediário como na figura 2.2 c.

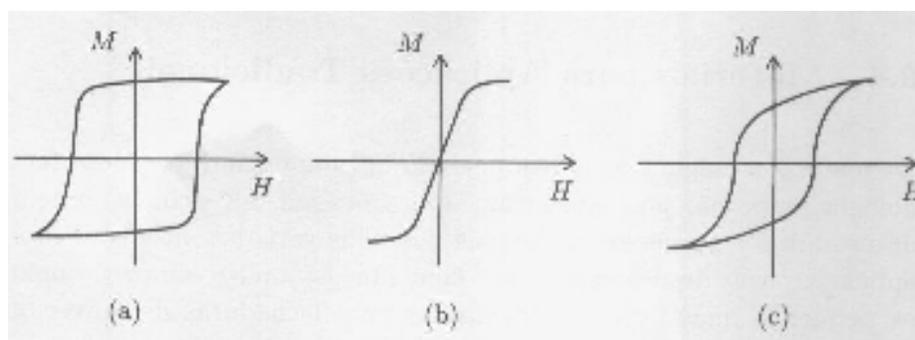


Figura 2.2: ciclos de histereses de materiais magnéticos: (a) Materiais duros; (b) Materiais moles; (c) Materiais intermediários.

## 2.2 - Interações magnéticas em óxidos de metais de transição

Passamos a agora a descrever alguns dos mecanismos microscópicos que governam as propriedades magnéticas da matéria, em particular no caso de óxidos de metal de transição.

### 2.2.1 - O acoplamento entre dois spins

Para entendermos as interações magnéticas que ocorrem nos óxidos de metais de transição precisamos inicialmente entender o mecanismo de acoplamento entre spins eletrônicos. Para simplificar, iremos considerar apenas dois elétrons interagindo.

Consideremos então duas partículas de spin  $\frac{1}{2}$  acopladas por uma interação descrita pela seguinte Hamiltoniana  $\mathbf{H}$ :

$$\mathbf{H} = A\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad (13)$$

Onde  $\mathbf{S}_1$  e  $\mathbf{S}_2$  são os operadores de spins das duas partículas. O spin total do sistema será:

$$\mathbf{S}_T = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 \quad (14)$$

de forma que

$$(\mathbf{S}_T)^2 = (\mathbf{S}_1)^2 + (\mathbf{S}_2)^2 + 2\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2. \quad (15)$$

O número quântico de spin,  $s$ , do sistema de duas partículas de spin  $\frac{1}{2}$  pode ser  $s = 0$  ou  $s = 1$ . O autovalor do operador  $(\mathbf{S}_T)^2$  é  $s(s+1)$  e, portanto, no caso de  $s = 0$ , teremos autovalor 0 para  $(\mathbf{S}_T)^2$ , enquanto que para  $s = 1$  teremos autovalor 2.

Sabendo que  $\mathbf{S}^2 = \mathbf{S}_x^2 + \mathbf{S}_y^2 + \mathbf{S}_z^2$ , temos que os autovalores de  $(\mathbf{S}_1)^2$  e  $(\mathbf{S}_2)^2$  serão ambos iguais a  $\frac{3}{4}$ . Então, da equação 3, temos

$$\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 = \begin{cases} 1/4 & \text{se } s = 1 \\ -3/4 & \text{se } s = 0 \end{cases} \quad (16)$$

O sistema dado pela Hamiltoniana  $H = A\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$  tem então dois níveis de energia, um para  $s = 0$  e outro para  $s = 1$ . A degenerescência de cada nível é dada por  $2s + 1$ , sendo portanto o estado  $s = 0$  um singleto ( $m_s = 0$ ) e o estado  $s = 1$  um tripleto ( $m_s = -1, 0, 1$ ).

Na base a seguir

$$|\uparrow\uparrow\rangle, |\uparrow\downarrow\rangle, |\downarrow\uparrow\rangle, |\downarrow\downarrow\rangle \quad (17)$$

a primeira seta corresponde à componente z do spin da partícula 1 enquanto a segunda seta corresponde à componente z do spin da partícula 2. Podemos a partir dessa base encontrar os autoestados de  $\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$ , que são combinações lineares dos estados da base inicial (17):

Auto - estado	$m_s$	$s$	$\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$
$ \uparrow\uparrow\rangle$	1	1	$\frac{1}{4}$
$\frac{ \uparrow\downarrow\rangle +  \downarrow\uparrow\rangle}{\sqrt{2}}$	0	1	$\frac{1}{4}$
$ \downarrow\downarrow\rangle$	-1	1	$\frac{1}{4}$
$\frac{ \uparrow\downarrow\rangle -  \downarrow\uparrow\rangle}{\sqrt{2}}$	0	0	$-\frac{3}{4}$

**Tabela 2.1:** Auto-estados do operador  $\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$  e auto-valores de  $\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$ ,  $m_s$  e  $s$ .

Sendo os elétrons férmions, sua função de onda  $\Psi$  deve ser anti-simétrica com relação a permutação desses dois elétrons. Sabendo que a função de onda é um produto da função de onda espacial  $\Psi_{\text{espaço}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  e a função de onda de spin  $\chi$ , essa função de onda espacial vai ser

simétrica quando a função de spin for anti-simétrica e vice-versa. A função de onda espacial a seguir, por exemplo,

$$\Psi_{\text{espaço}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{\varphi(\vec{r}_1)\xi(\vec{r}_2) \pm \varphi(\vec{r}_2)\xi(\vec{r}_1)}{\sqrt{2}} \quad (18)$$

é simétrica (+) ou antisimétrica (-) com respeito à permutação entre os elétrons. Estados como  $|\uparrow\uparrow\rangle_e|\downarrow\downarrow\rangle$  são, naturalmente, simétricos sob permutação dos elétrons, assim como a combinação linear  $(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle)/\sqrt{2}$ . Já o estado  $(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)/\sqrt{2}$  é anti-simétrico com relação à permutação.

Esta assimetria em relação à permutação é uma consequência do princípio da exclusão de Pauli, que estabelece que dois elétrons não podem ter o mesmo estado quântico. Para ilustrar isso, vamos supor que dois elétrons tivessem exatamente os mesmos estados quânticos espacial e de spin como, por exemplo, ambos no estado espacial  $\varphi(\mathbf{r})$  e com spin para cima. Então, como a função de onda de spin é simétrica com relação à permutação, a função de onda espacial deve ser anti-simétrica:

$$\Psi_{\text{espaço}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{\varphi(\vec{r}_1)\varphi(\vec{r}_2) - \varphi(\vec{r}_2)\varphi(\vec{r}_1)}{\sqrt{2}} = 0 \quad (19)$$

Este estado vai a zero, mostrando que dois elétrons não podem ter o mesmo estado quântico. Observa-se então que a parte de spin da função de onda é anti-simétrica no estado singlete ( $s = 0$ ) e simétrica no estado tripleto ( $s = 1$ ). Chamando essa parte de spin de  $\chi_S$  no caso singlete e  $\chi_T$  no caso tripleto, teremos as seguintes funções de onda  $\Psi_S$  e  $\Psi_T$  para cada caso:

$$\Psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi(\vec{r}_1)\xi(\vec{r}_2) + \varphi(\vec{r}_2)\xi(\vec{r}_1)]\chi_S \quad \text{singlete} \quad (20)$$

$$\Psi_T = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi(\vec{r}_1)\xi(\vec{r}_2) - \varphi(\vec{r}_2)\xi(\vec{r}_1)]\chi_T \quad \text{tripleto} \quad (21)$$

A energia dos estados será:

$$E_S = \int \psi_S^* H \psi_S dr_1 dr_2 \quad (22)$$

$$E_T = \int \psi_T^* H \psi_T dr_1 dr_2 \quad (23)$$

Se calcularmos a diferença entre essas duas energias, após alguns cálculos, encontraremos

$$E_S - E_T = 2 \int \varphi^*(\vec{r}_1) \xi^*(\vec{r}_2) H \varphi(\vec{r}_2) \xi(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (24)$$

A partir dessa diferença, vamos definir a integral de troca,  $\mathbf{J}$  :

$$\mathbf{J} = \frac{E_S - E_T}{2} = \int \varphi^*(\vec{r}_1) \xi^*(\vec{r}_2) H \varphi(\vec{r}_2) \xi(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (25)$$

E dessa forma o termo dependente de spin na Hamiltoniana pode ser escrito como

$$H^{spin} = -2\mathbf{J} \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad (26)$$

Vemos da equação acima que, se  $\mathbf{J} > 0$ ,  $E_S > E_T$  e o estado tripleto ( $s = 1$ ) é mais favorável energeticamente. Se  $\mathbf{J} < 0$ ,  $E_S < E_T$  e o estado singleto ( $s = 0$ ) é favorável energeticamente.

Generalizando para o sistema de muitos corpos, e considerando que existam interações apenas entre primeiros vizinhos, podemos obter a Hamiltoniana do modelo de Heisenberg:

$$H = -\sum_{i,j} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (27)$$

O cálculo da integral de troca nos diz muito a respeito do ordenamento magnético do sistema. Por exemplo, se os dois elétrons estão no mesmo átomo, o sinal da integral de troca geralmente é positivo, o que favorece o estado tripleto. Isto requer que a parte espacial da função de onda seja anti-simétrica, e esta função de onda anti-simétrica minimiza a energia do sistema referente à repulsão coulombiana. Isto é consistente com a primeira regra de Hund, que será discutida posteriormente.

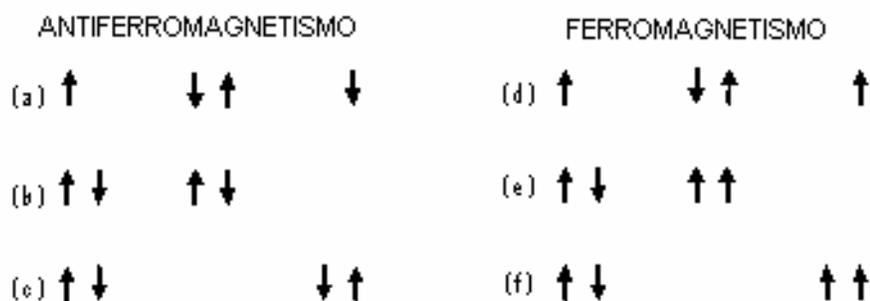
Quando os dois elétrons estão em átomos vizinhos, a situação se torna bastante diferente. O estado do sistema será uma combinação de um estado centrado em um átomo e um estado centrado no outro átomo. Assim como no caso de uma partícula presa em uma caixa de comprimento  $L$ , em que a sua energia cinética é proporcional a  $L^{-2}$ , quanto maior o espaço em que há probabilidade do elétron estar, menor a energia cinética deste. Desta forma, formando ligações químicas, os elétrons diminuem suas energias cinéticas pois essas ligações permitem que cada partícula se movimente em torno dos dois átomos e não de um só.

### 2.2.2 - Interação magnética de troca direta

A interação magnética de troca direta consiste na interação de troca entre elétrons de átomos magnéticos vizinhos, sem que ocorra a participação de um íon intermediando o acoplamento. Embora esse tipo de interação pareça ser o mais óbvio e corriqueiro, na realidade a natureza das interações de troca raramente é assim tão simples. Muito freqüentemente a interação de troca direta não ocorre pelo fato de não haver superposição suficiente entre os orbitais magnéticos dos íons vizinhos. Nos óxidos de metais de transição, por exemplo, a densidade de probabilidade espacial dos orbitais  $d$  não é tão extensa a ponto de garantir a ocorrência da interação de troca direta. As interações mais importantes nesses materiais são as interações magnéticas de dupla troca e supertroca, que serão descritas a seguir.

### 2.2.3 - Interação magnética de supertroca

A interação magnética de supertroca pode ser definida como uma interação de troca indireta entre íons magnéticos não vizinhos e que é mediada por um íon não magnético que se encontra entre os dois íons magnéticos. Esse tipo de interação é de longo alcance e geralmente leva ao ordenamento antiferromagnético. Como pode se observar na figura abaixo, em que é ilustrado o fenômeno da supertroca para o caso de dois metais de transição intermediados por um átomo de oxigênio, é vantajoso do ponto de vista da energia cinética para o sistema se ordenar assim. Para simplificar, estamos considerando o caso de que cada íon magnético tem apenas um elétron desemparelhado, enquanto o oxigênio tem dois elétrons na camada  $p$ . Casos mais complicados podem ser entendidos de maneira análoga.



**Figura 2.2:** Desenho esquemático da interação de supertroca em um óxido magnético. As setas indicam os spins dos elétrons e diferentes possíveis distribuições desses elétrons nos metais de transição (M) e no oxigênio (O).

A figura acima nos mostra que o acoplamento antiferromagnético diminui a energia cinética do sistema porque permite que os elétrons se tornem delocalizados ao longo da estrutura. O estado fundamental seria (a), e os elétrons poderiam também estar configurados nos estados excitados (b) e (c). Se o sistema estiver ordenado ferromagneticamente, o sistema não

poderia mudar do estado fundamental (d) para os estados excitados (e) e (f) sem violar o princípio da exclusão.

Como a supertroca envolve não só os átomos dos metais de transição, mas também os orbitais do oxigênio, seu processo de acoplamento é de segunda ordem e é derivado da teoria de perturbação de segunda ordem. Sua integral de troca consiste de dois termos: o primeiro representa a repulsão entre os elétrons, e tende a favorecer o acoplamento ferromagnético. O segundo é o termo correspondente à energia cinética e foi discutido acima. Ele depende do grau de superposição dos orbitais e por isso a interação de supertroca depende fortemente do ângulo de ligação M—O—M.

Geralmente o termo cinético é mais forte que o termo potencial, mas em certos casos pode ocorrer ordenamento ferromagnético através da interação de supertroca. O ângulo de ligação mencionado acima tem importante papel na determinação do tipo de ordenamento e será discutido em detalhe a seguir.

#### 2.3.4 - Interação magnética de dupla-troca

É possível ocorrer ordenamento ferromagnético em óxidos quando o íon magnético apresenta valência mista. O mecanismo dessa interação é o chamado mecanismo de dupla-troca. Um exemplo bastante conhecido de material em que essa interação pode ocorrer é o composto  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ . O átomo de terra-rara La é trivalente ( $\text{La}^{3+}$ ) enquanto o alcalino terroso Ca é bivalente ( $\text{Ca}^{2+}$ ), de forma que para valores intermediários da concentração x teremos uma quantidade x de íons de Mn com valência  $\text{Mn}^{4+}$  enquanto 1-x íons serão  $\text{Mn}^{3+}$ . Desta forma, os três elétrons  $t_{2g}$  da camada de valência dos íons  $\text{Mn}^{4+}$  estarão, de acordo com as regras de Hund,

acoplados com a mesma configuração de spin. No caso do íon  $Mn^{3+}$ , três elétrons estarão nos orbitais  $t_{2g}$  e o quarto elétron estará no orbital de mais alta energia  $e_g$ , todos acoplados com a mesma configuração de spin. O mecanismo da dupla-troca consiste na oscilação do elétron itinerante  $e_g$  do íon  $Mn^{3+}$  para o íon  $Mn^{4+}$  por intermédio do oxigênio que se encontra entre eles: o oxigênio recebe um elétron do íon  $Mn^{3+}$  e cede um elétron ao íon  $Mn^{4+}$ , vindo daí a denominação dupla-troca.

A ocorrência dessa oscilação é favorável energeticamente para o sistema, pois há diminuição da energia cinética deste quando o elétron  $e_g$  tem um maior espaço para percorrer. Mas essa oscilação só ocorre se os dois íons de Mn estiverem acoplados ferromagneticamente, pois o spin do elétron  $e_g$  não muda quando este salta de um íon para outro, por isso essa interação favorece o ordenamento ferromagnético. Assim, o mecanismo da dupla-troca aumenta a condutividade do composto, uma vez que ele favorece a mobilidade dos elétrons  $e_g$ .

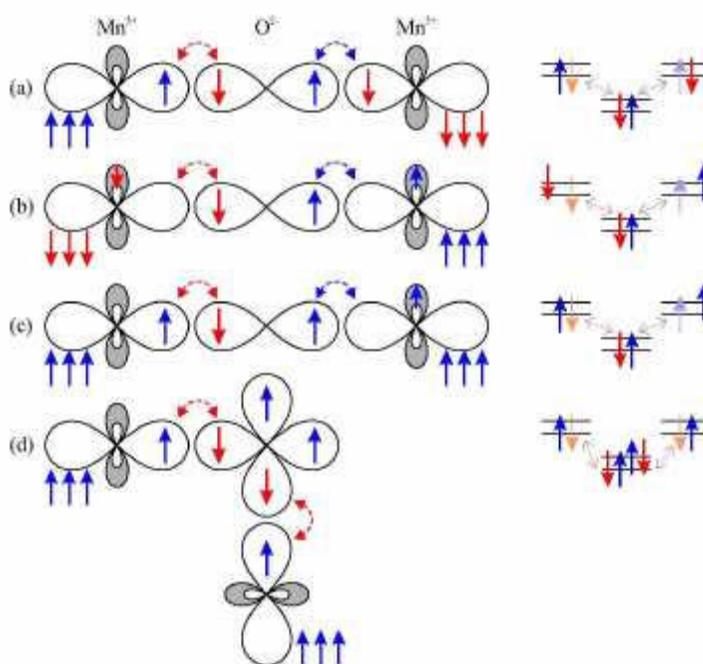
### 2.2.5 - Regras de Goodenough–Kanamori–Anderson

O ângulo de ligação entre os metais exerce grande influência na natureza das interações magnéticas dos materiais, e veremos agora a importância desses ângulos na determinação da interação de troca magnética.

A partir de estudos envolvendo óxidos de metais de transição, especificamente as manganitas, J. B. Goodenough percebeu que poderia haver acoplamento ferromagnético através do mecanismo da interação de supertroca. Até então, as interações ferromagnéticas em óxidos eram explicadas pelo mecanismo da interação de dupla troca. Daí surgiu então um modelo

teórico, complementado por Kanamori e Anderson, que prevê que a orientação relativa dos orbitais  $e_g$  determina a magnitude e o tipo de ordenamento magnético[19].

A figura a seguir ilustra diferentes ângulos de ligação entre orbitais do metal de transição Mn ( $3d^4$ ) mediados por um átomo de oxigênio.



**Figura 2.3:** Desenho esquemáticos dos orbitais  $d_{x^2-y^2}$  (sombreado) e  $d_z^2$  do íon  $Mn^{3+}$  intermediados por um orbital  $p_z$  do oxigênio. As setas dentro dos orbitais indicam os elétrons itinerantes e as setas do lado de fora indicam os elétrons  $t_{2g}$ . De acordo com a ocupação dos elétrons e ângulo de ligação, o acoplamento pode ser do tipo antiferromagnético (a,b) ou ferromagnético (c,d).

A partir dessa figura, vamos descrever resumidamente as três regras de Goodenough-Kanamori-Anderson:

1) *A interação entre orbitais semi-preenchidos formando um ângulo de  $180^\circ$  é relativamente forte e antiferromagnética.* Este caso está ilustrado nas partes a e b da figura acima, onde cada

íon Mn possui um elétron em orbital  $d_z^2$ . Pela figura vemos que a interação desses elétrons com os elétrons do  $O^{2-}$  leva ao acoplamento antiferromagnético entre seus spins. Já na interação destes elétrons com os elétrons  $t_{2g}$  que se encontram no mesmo átomo o acoplamento é ferromagnético (acoplamento de Hund). Assim sendo, o acoplamento magnético entre os dois metais é do tipo antiferromagnético.

2) *Quando a interação de troca é devida à superposição de orbitais ocupados e vazios, formando um ângulo de  $180^\circ$ , o ordenamento é relativamente fraco e ferromagnético.* Neste caso, ilustrado na figura c, a diferença para o caso a é que a ligação entre o íon magnético e o oxigênio é diferente nos íons da esquerda e da direita. No íon da direita, o orbital  $d_z^2$  está desocupado e então o elétron do orbital p pode transitar para este íon de Mn. Os elétrons do oxigênio possuem spins antiparalelos e, além disso, os elétrons de um mesmo íon de Mn tendem a se acoplar com spins paralelos, de acordo com a primeira regra de Hund. Assim, a interação magnética entre neste sistema será ferromagnética.

3) *A interação entre orbitais semi-preenchidos formando um ângulo de  $90^\circ$  é relativamente fraca e ferromagnética.* Neste caso, ilustrado na figura d, a superposição ocorre entre o orbital  $p_z$  e o íon de Mn da esquerda e entre o orbital  $p_y$  e o íon Mn da direita. Novamente, a configuração mais favorável energeticamente será aquela em que os spins dos íons magnéticos estarão paralelos, ou seja, acoplamento ferromagnético.

## 3 - Técnicas Experimentais

Este capítulo é dedicado a uma breve introdução das técnicas experimentais utilizadas neste trabalho de mestrado.

### 3.1 - Crescimento de policristais por reação de estado sólido

Os compostos da série  $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$  foram sintetizados pela técnica de reação de estado sólido, que consiste em misturar quantidades estequiométricas e em forma de pó dos elementos que compõem o cristal a ser formado e em seguida fazer um aquecimento do composto em um forno. Este tratamento térmico pode ser feito em diferentes tipos de atmosferas, como por exemplo Argônio, Oxigênio, vácuo ou até mesmo o ar ambiente. A temperatura utilizada no aquecimento deve ser alta o suficiente para garantir a formação da fase mas também deve ser menor que a temperatura de fusão dos elementos. Geralmente são necessários mais de um aquecimento, e a cada aquecimento o material costuma ser misturado novamente, podendo também ser pastilhado em um formato que facilite as medidas posteriores. Este método de crescimento é bastante utilizado por ser simples, rápido e barato, não exigindo equipamentos caros.

## 3.2 – Medidas de Magnetização

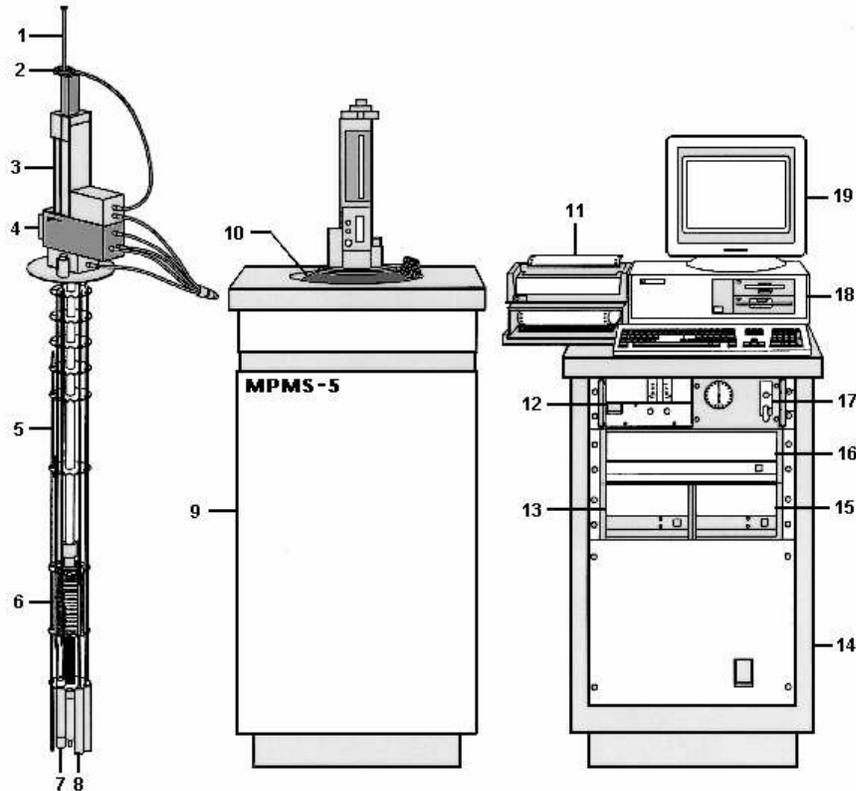
As medidas de magnetização apresentadas nesta tese foram realizadas em um magnetômetro comercial com detector SQUID MPMS-5 da Quantum Design. O MPMS (Magnetic Property Measurement System) é um sistema de instrumentação de alta tecnologia, projetado para o estudo de propriedades magnéticas de amostras 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  $\pm 5$  T. 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 supercondutor 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.

O esquema mostrado na Figura 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 supercondutor fechado. Experimentalmente, o efeito Josephson se caracteriza por uma corrente crítica abaixo da qual uma barreira de potencial ou junção é supercondutora. No estado supercondutor, 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 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 no 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.



**Figura 3.1** Esquema do magnetômetro SQUID contendo os seus 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.

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. 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 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 ( $m = 0,240 \text{ g}$ ) sobre um intervalo de campo magnético de  $\pm 5 \text{ T}$ , da inclinação obtemos a susceptibilidade ( $\chi_{\text{Pd}} = M/H$ ), e este valor é ajustado a  $5,25 \times 10^{-6} \text{ emu/g Oe}$ , ficando assim o magnetômetro calibrado.

### 3.3 - 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. Para este trabalho de mestrado foram realizadas no PPMS medidas de resistividade DC, magnetoresistividade e também medidas de calor específico.

#### 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 esfria 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  $\pm 9$  T.

### 3.3.1 - Resistividade

Para as medidas de resistividade o PPMS dispõe de quatro canais que o usuário utiliza com o método de quatro pontas. 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.

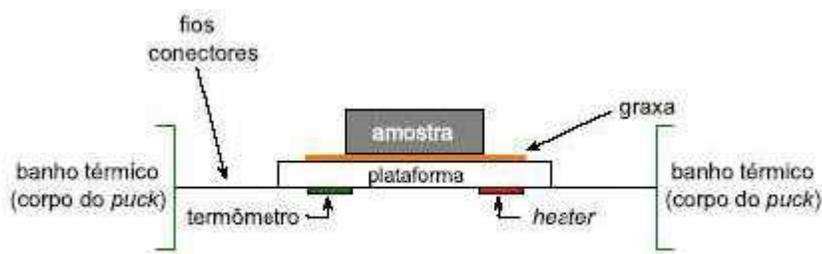
Voltagem permitida: 95 mV

Campo magnético: de -9 T à 9 T.

### 3.3.2 - Calor específico

O magneto supercondutor do PPMS-9 é capaz de produzir campos magnéticos no intervalo de -9 T à 9 T com um sistema de controle de temperatura que permite medidas num intervalo de 1,8 K à 350 K.

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



**Figura 3.2:** Esquema da montagem da amostra para medida de calor específico.

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

Uma medida prévia (a *addenda*) é realizada com o *puck* apenas com a graxa e posteriormente subtraída da medida com a amostra para se obter o calor específico do material.

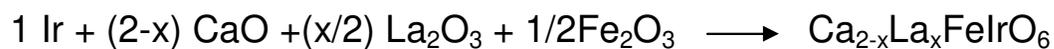
### 3.4 - Difração de raios-x de pó

As medidas de difração de raios-x das amostras descritas nesta tese foram feitas no Laboratório de Cristalografia Aplicada e Raios-X do IFGW-UNICAMP. O aparato instrumental utilizado consiste no Difratorômetro Rigaku-Dmax 2000. A fonte foi um tubo de Cu com radiação  $K_{\alpha}$ . A componente  $K_{\beta}$  foi retirada com um filtro de Ni. O detector foi de cintilação. Os dados foram coletados a temperatura ambiente entre os ângulos  $20^{\circ} < 2\theta < 100^{\circ}$  com um *step* de  $0,02^{\circ}$ .

## 4 - Resultados e discussões

### 4.1 - Síntese

Os compostos da série  $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$  foram sintetizados através do método de Reação de Estado sólido convencional. Inicialmente quantidades estequiométricas dos óxidos precursores  $\text{CaO}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e Ir metálico em forma de pó foram misturados em um almofariz até atingiram uma coloração homogênea. Em seguida, o pó resultante foi colocado em um cadinho de alumina e submetido ao primeiro tratamento térmico que consistia em uma rampa de  $200\text{ }^\circ\text{C/h}$  até atingir  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , ficando nesta temperatura por 24 horas, em atmosfera ambiente, seguindo de um resfriamento à  $200\text{ }^\circ\text{C/h}$  até a temperatura ambiente.



**Figura 4.1:** Processo de mistura do material e exemplos de cadinhos utilizados para o aquecimento da amostra.

Após o primeiro tratamento, o material foi novamente pulverizado, misturado e então prensado em forma pastilha para viabilizar medidas posteriores. Após o pastilhamento, o

material foi aquecido novamente por 24 horas, desta vez à temperatura de 1100 °C. Após esse processo, é obtida a fase das amostras policristalinas  $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$ .



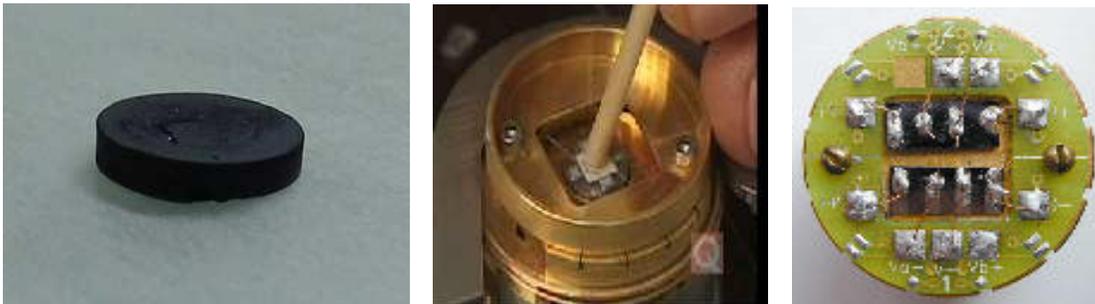
**Figura 4.2:** Processo de síntese e pastilhamento das amostras  $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$ .

Nos primeiros meses deste trabalho, vários tempos e temperaturas de síntese foram testados até que tratamento acima foi estabelecido.

Antes de prosseguir com os resultados experimentais, é importante salientar algumas das dificuldades encontradas na síntese destas amostras, principalmente por se tratarem de compostos inéditos. Nas primeiras tentativas de síntese da série, com temperaturas inferiores ( $800 - 1000^{\circ}\text{C}$ ) e tratamentos mais rápidos 12 h, e com uso de  $\text{IrO}_2$  e  $\text{CaCO}_2$  ocorria uma grande segregação de fases espúrias e um elevado grau de desordem catiônica nos sítios do Fe e do Ir. Desde então foi dispensado um grande trabalho objetivando melhorar a qualidade dos materiais. Variei, por exemplo, os compostos a serem utilizados durante a síntese (por exemplo, a escolha do Ir puro e CaO), a temperatura de síntese dos materiais, o tempo em que as amostras ficavam aquecidas e o número de “steps” de temperatura. Avaliando quais medidas surtiam efeito e quais outras não, fomos otimizando o nosso tratamento em termos de tempo total de crescimento e pureza da fase. Foram feitas também tentativas de crescimento em atmosferas de Argônio e Oxigênio, mas, surpreendentemente não se observou nenhuma efeito significativo e sistemático da atmosfera nas propriedades físicas das amostras.

Uma outra dificuldade notada foi que a qualidade das amostras piorava sistematicamente à medida que a concentração de Lantânio aumentava. Percebeu-se então que o  $\text{La}_2\text{O}_3$  utilizado na síntese, por ser higroscópico, estava hidratado, e então passou-se a aquecer este composto à  $600\text{ }^\circ\text{C}$  por 12 horas antes de crescer as amostras. Após a adoção dessa medida, a qualidade das amostras melhorou bastante. O processo de síntese descrito acima corresponde àquele que resultou em amostras de melhor qualidade.

Abaixo temos a figura de uma amostra já prensada, a figura de uma pastilha já cortada sendo inserida no puck (porta-amostras) para medida de calor específico e a de uma amostra preparada para a medida de resistividade. Sem o pastilhamento, esse tipo de medida seria inviável.

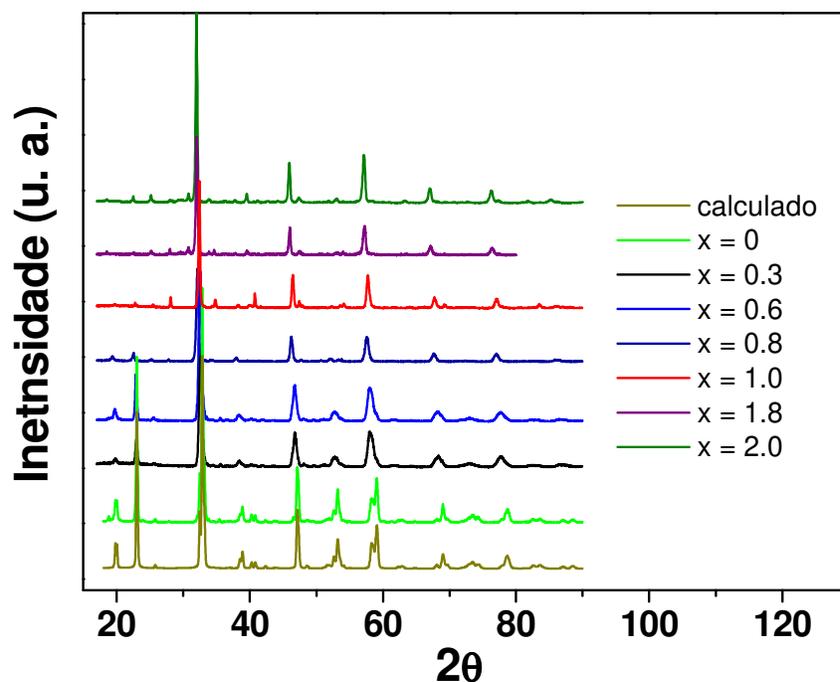


**Figura 4.3:** Figura de uma amostra pastilhada, de uma amostra sendo inserida no porta amostra para medida de calor específico e de uma amostra no porta amostras para medida de resistividade.

## 4.2 - Caracterização estrutural

A série  $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$  foi sintetizada nas concentrações  $x = 0, 0.3, 0.6, 0.8, 1.0, 1.8$  e  $2$ . Para a caracterização dessa série, os policristais de todos os compostos foram triturados e moídos para estudos de difração de raios-x. Inicialmente, buscou-se a identificação da fase

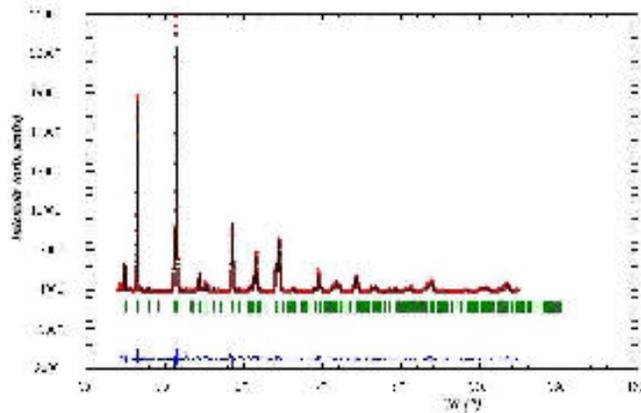
através da comparação dos difratogramas obtidos com difratogramas da base de dados para compostos  $A_2B'B''O_6$ . Encontrou-se uma clara indexação do picos experimentais com uma estrutura PDO monoclinica, com grupo espacial  $P2_1/n$ . O gráfico a seguir apresenta os espectros de difração de raio-x obtidos para todos os compostos da série, juntamente com o espectro calculado para a estrutura monoclinica com grupo espacial  $P2_1/n$ .



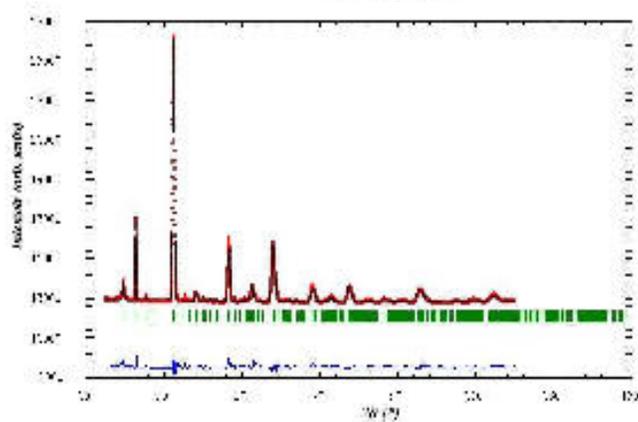
**Figura 4.4:** Difratogramas de raios-x dos compostos da série  $Ca_{2-x}La_xFeIrO_6$  e difratograma calculado para a estrutura monoclinica com grupo espacial  $P2_1/n$

Observa-se dos difratogramas que os principais picos esperados para esta estrutura estão presentes em todos os compostos da série.

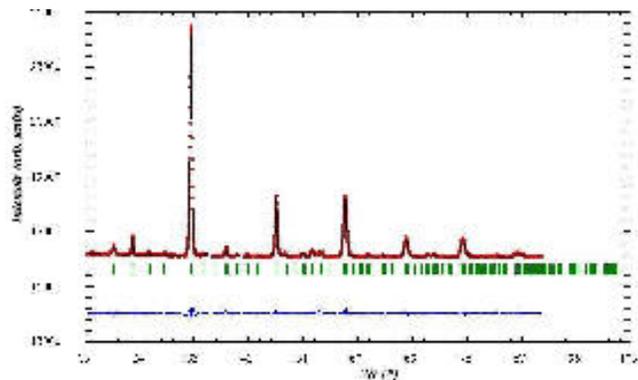
Para uma identificação mais refinada da fase formada, seguido de estudo mais detalhado da evolução dos parâmetros estruturais dos compostos à medida que a quantidade de La aumenta, realizou-se refinamento Rietveld em quatro compostos com concentrações diferentes ao longo da série:  $x = 0, 0.6, 0.8$  e  $2$ .



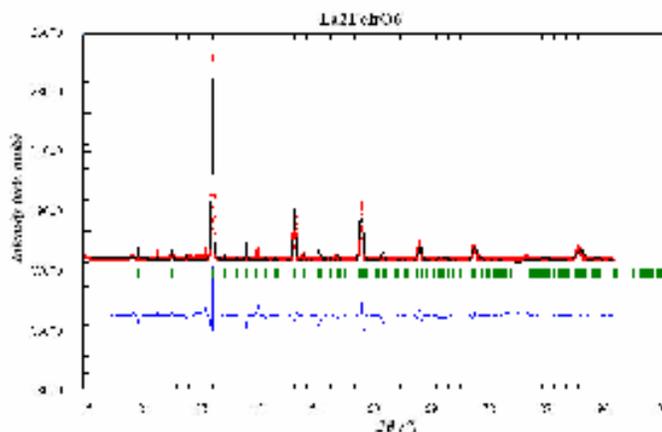
**Figura 4.5:** Difratomogramas de raios-x com ajuste de curva obtido a partir do refinamento Rietveld no composto  $\text{Ca}_2\text{FeIrO}_6$ . Curva experimental (vermelho), curva calculada (preto), diferença (azul).



**Figura 4.6:** Difratomogramas de raios-x com ajuste de curva obtido a partir do refinamento Rietveld no composto  $\text{Ca}_{1.4}\text{La}_{0.6}\text{FeIrO}_6$ . Curva experimental (vermelho), curva calculada (preto), diferença (azul).



**Figura 4.7:** Difratomogramas de raios-x com ajuste de curva obtido a partir do refinamento Rietveld no composto  $\text{Ca}_{1.2}\text{La}_{0.8}\text{FeIrO}_6$ . Curva experimental (vermelho), curva calculada (preto), diferença (azul).



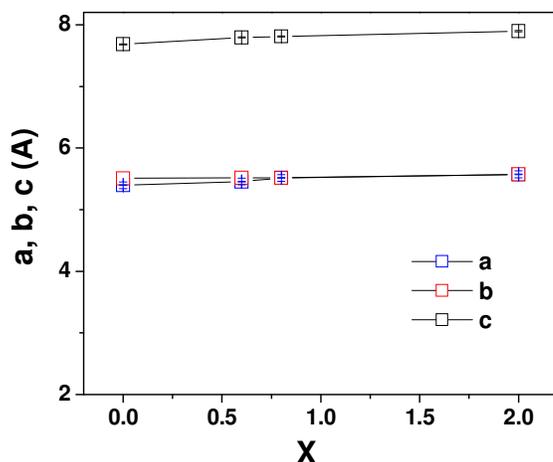
**Figura 4.8:** Difratoogramas de raios-x com ajuste de curva obtido a partir do refinamento Rietveld no composto  $\text{La}_2\text{FeIrO}_6$ . Curva experimental (vermelho), curva calculada (preto), diferença (azul).

Para a maioria dos compostos a qualidade do refinamento foi satisfatória, comparável ao obtido para compostos desta família na literatura com um  $R_{\text{wp}} = 8.85\%$  [16]. A presença de desordem catiônica Fe/Ir é um parâmetro essencial para a evolução do refinamento e a presença de fases espúrias pode ser limitada a uma concentração inferior a  $\sim 1\%$ . No entanto, para a amostra de La puro  $x = 2$ , a qualidade do refinamento não superou o  $R_{\text{wp}} = 35.7\%$ , e para este caso ficou evidente a presença de Ir metálico,  $\text{La}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , com contrações da ordem de por cento. Os principais parâmetros obtidos a partir do refinamento estão tabelados abaixo.

$\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$	$x = 0$	$x = 0.6$	$x = 0.8$	$x = 2$
a (Å)	5.397(1)	5.454(1)	5.515(1)	5.573(1)
b (Å)	5.507(1)	5.517(1)	5.514(1)	5.572(1)
c (Å)	7.684(1)	7.794(1)	7.811(1)	7.896(1)
$\beta$ (o)	90.01(1)	90.53(1)	90.39(1)	89.69(1)
Desordem Fe/Ir	$\sim 20(5)\%$	$\sim 30(5)\%$	$\sim 35(5)\%$	$\sim 36(5)\%$
$R_{\text{wp}}$	9.92%	8.22%	4.93%	35.7%

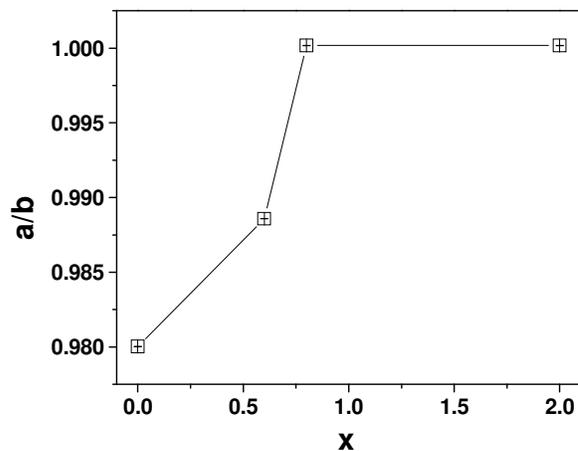
**Tabela 4.1:** principais resultados obtidos a partir do refinamento Rietveld.

Para facilitar a visualização da evolução das propriedades estruturais da série, temos abaixo gráficos dos parâmetros de rede dos compostos em função da concentração de La.



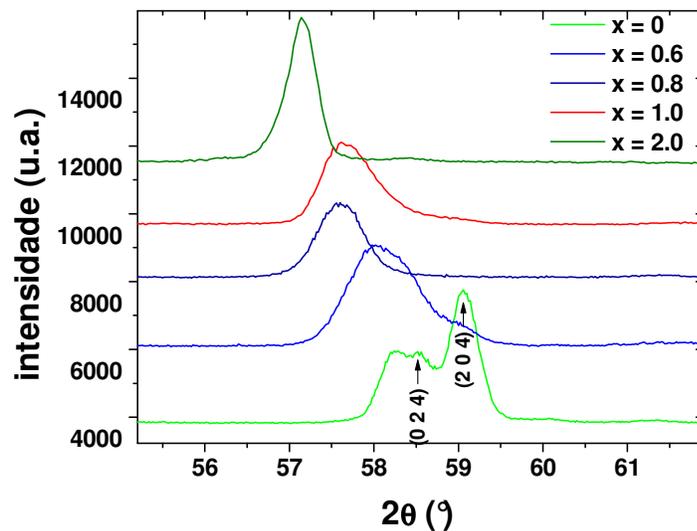
**Figura 4.9:** Gráfico dos parâmetros de rede a, b e c em função da concentração de Lantânio para a série  $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$ .

Observa-se que o parâmetro “c” cresce suavemente à medida que a concentração de Lantânio aumenta. O parâmetro “b” também sofre suave alteração, enquanto o parâmetro “a” se expande mais rapidamente ao longo da série, de maneira que existe uma tendência de os comprimentos “a” e “b” se tornarem iguais à medida que a concentração x aumenta.



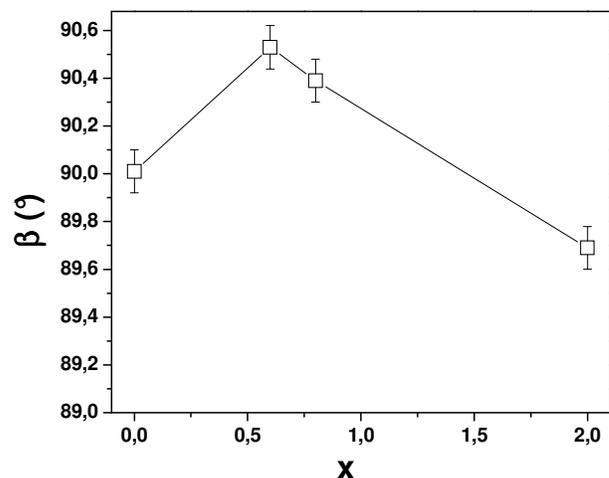
**Figura 4.10:** Gráfico da razão a/b em função da concentração de La na série  $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$ .

Assim, parece haver uma tendência de aumento da simetria estrutural dos compostos com o aumento da concentração  $x$ . À medida que a dopagem com Lantânio aumenta, a estrutura tende a se estabilizar em uma estrutura de maior simetria, quase tetragonal ( $a \sim b$ ), embora ainda seja monoclínica, uma vez que o ângulo  $\beta$  é diferente de  $90^\circ$ . A seguir temos um detalhe de um pico nos espectros de difração de raio-x relativos as reflexões (0 2 4) e (2 0 4) de compostos com diferentes concentrações  $x$  ao longo da série, em que se observa que na amostra  $x = 0$  os picos relativos a estas reflexões estão claramente separados, enquanto que à medida que a concentração de L a desdobraimento desaparece a largura do pico tende a diminuir, evidenciando a tendência de aumento de simetria da série.



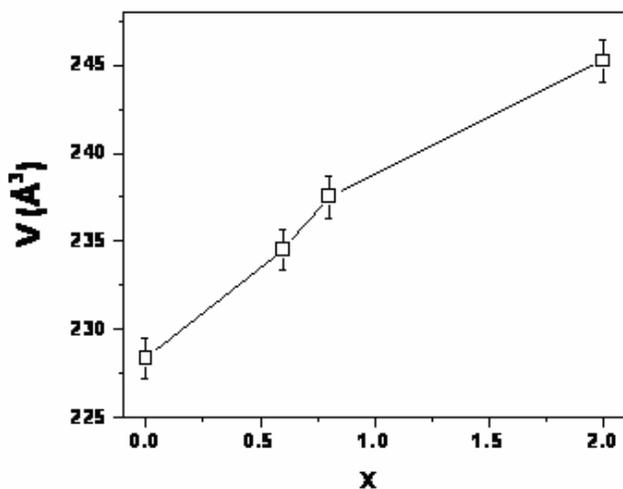
**Figura 4.11:** Detalhe de alguns picos de difração de raios-x para as concentrações  $x = 0, 0.6, 0.8, 1.0$  e  $2$  da série  $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$ .

No gráfico a seguir temos o ângulo  $\beta$  formado entre o plano  $ab$  e o eixo  $c$  da célula unitária em função da concentração  $x$  ao longo da série.



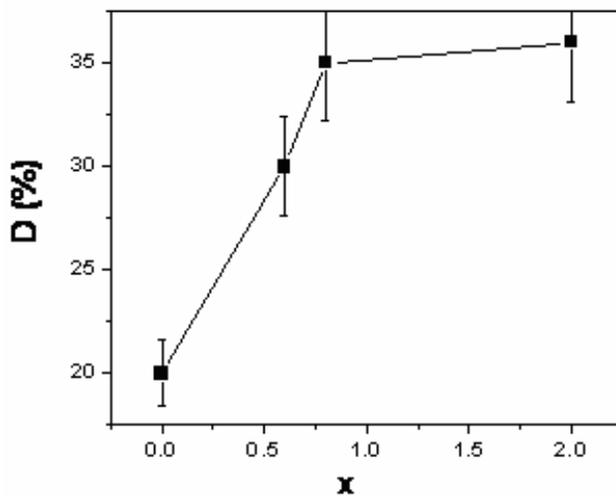
**Figura 4.12:** Valor do ângulo  $\beta$  em função da concentração de La na série  $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$ .

Observa-se que embora exista uma tendência de aumento da simetria estrutural, o ângulo  $\beta$  é sempre diferente de zero, de modo que a estrutura continua a ser monoclinica mesmo para o composto  $\text{La}_2\text{FeIrO}_6$ . No entanto, aparentemente existe uma inversão no sentido da distorção monoclinica, pois o ângulo  $\beta$  torna-se menor que  $90^\circ$  para a esta amostra. Como para esta concentração a qualidade do refinamento foi inferior a das demais, esta conclusão necessita de confirmação em amostras mais perto de monofásica.



**Figura 4.13:** Volume da célula unitária dos compostos da série  $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$  em função da concentração  $x$ .

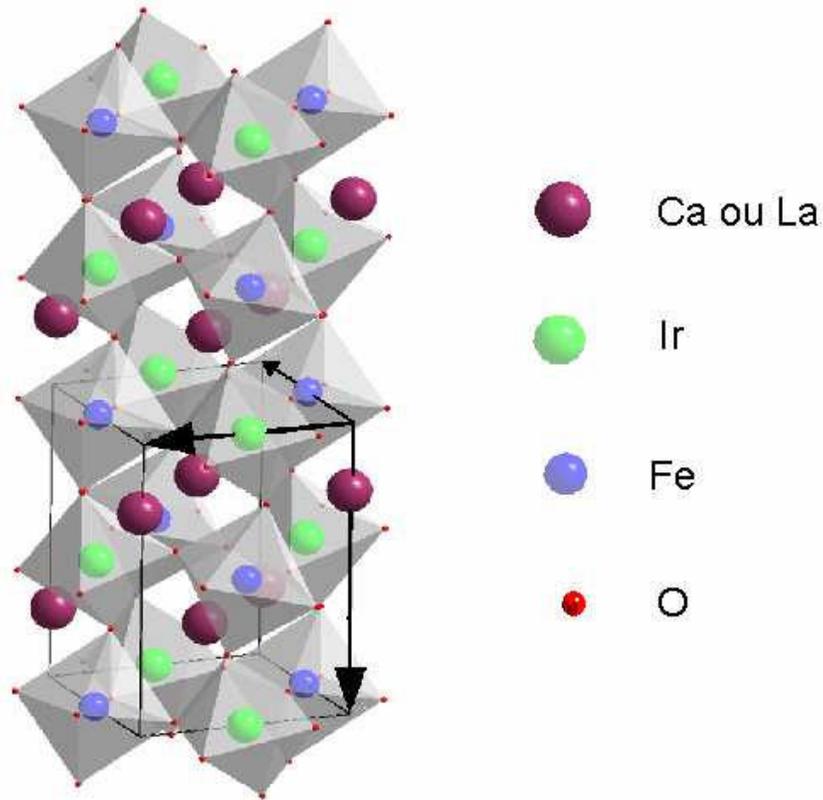
O gráfico acima mostra um aumento da célula unitária dos compostos da série  $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$  à medida que a concentração de La aumenta, o que é consistente com o fato de o raio atômico do Lantânio ser maior que o do Cálcio. Do Refinamento Rietveld obteve-se também a desordem catiônica nos sítios do Ferro e do Irídio para cada composto estudado. Abaixo vemos o gráfico da desordem em função da concentração  $x$ .



**Figura 4.14:** Grau de desordem catiônica nos sítios Fe/Ir em função da concentração de La para a série  $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$ .

Observa-se que a desordem catiônica aumenta com a concentração de La. O mesmo padrão de desordem também foi obtido através de medidas Mössbauer (que serão apresentadas posteriormente), que indicaram que o Fe apresenta valência +3 ao longo de toda a série. Desta forma, o aumento na desordem com a dopagem seria explicado pela mudança de valência do Ir como consequência da dopagem com  $\text{La}^{+3}$ , enquanto o Ca apresenta valência +2. Assim, à medida que a concentração de La aumenta nos compostos, a valência do Ir tende a passar de +5 para +4 e +3, ficando assim o  $\text{Ir}^{3+}$  mais parecido quimicamente com o  $\text{Fe}^{3+}$  e portanto aumentando a possibilidade de permutação entre esses dois íons durante o processo de síntese do material.

A figura abaixo representa a estrutura cristalina monoclínica dos compostos da série

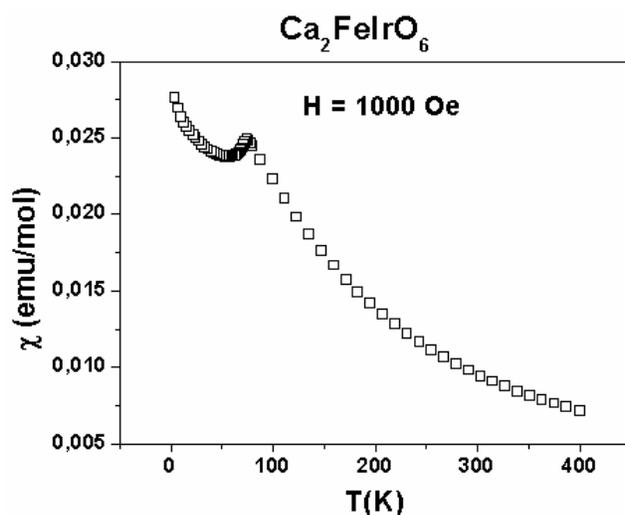


**Figura 4.15:** Modelo da estrutura monoclínica dos compostos  $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$ . Em roxo, temos os íons de Ca ou La. Em verde, os íons de Ir, em azul, os de Fe e, em vermelho, os octaedros de oxigênio.

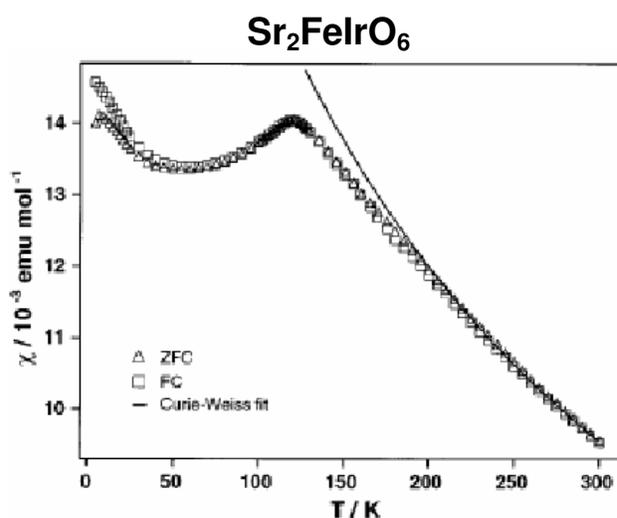
O desenho mostrado exemplifica um caso em que não há desordem catiônica ao longo do material, de modo que os íons de Fe e Ir se alternam perfeitamente ao longo da estrutura. No entanto, como foi mostrado, os materiais sintetizados apresentaram um elevado grau de desordem catiônica, de maneira que ao longo dos compostos existem regiões em que íons de Fe são primeiros vizinhos de íons de Fe ( Fe—O—Fe, Fe—O—Fe—O—Fe, etc), assim como existem regiões de Ir primeiros vizinhos, de modo que essa desordem causará mudanças nas propriedades físicas dos materiais.

### 4.3 - Susceptibilidade magnética D.C. e espectros Mössbauer

Durante a pesquisa, o primeiro composto da série  $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$  a ser sintetizado foi  $\text{Ca}_2\text{FeIrO}_6$  ( $x = 0$ ). Abaixo temos o gráfico da susceptibilidade magnética em função da temperatura para esse composto, e abaixo, para efeito de comparação, temos o gráfico da susceptibilidade magnética em função da temperatura do composto já citado  $\text{Sr}_2\text{FeIrO}_6$ .

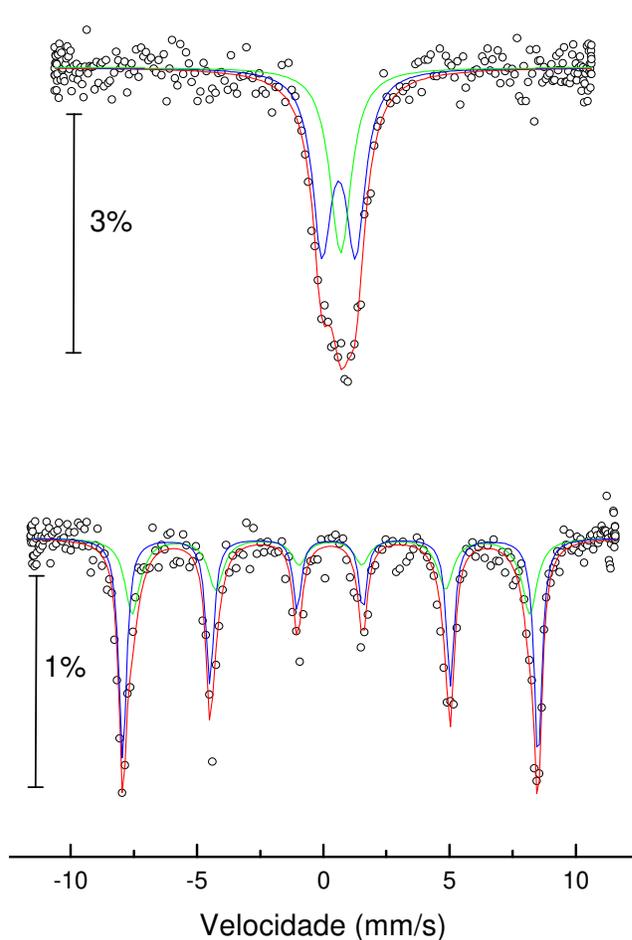


**Figura 4.16:** Susceptibilidade magnética do composto  $\text{Ca}_2\text{FeIrO}_6$  em função da temperatura, medida sob um campo magnético de 1000 G.



**Figura 4.17:** Susceptibilidade magnética do composto  $\text{Sr}_2\text{FeIrO}_6$  em função da temperatura, medida sob um campo magnético de 1000 G.

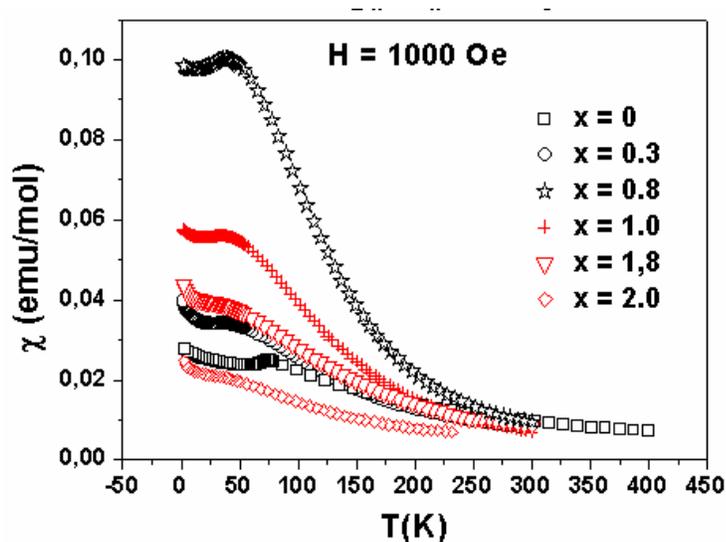
A curva da susceptibilidade do composto  $\text{Ca}_2\text{FeIrO}_6$  apresenta um pico a 75 K, e que, por simples analogia ao comportamento observado no composto  $\text{Sr}_2\text{FeIrO}_6$ , deve estar associado a um ordenamento antiferromagnético em torno de  $T_N = 75$  K. Abaixo temos os espectros das medidas de Mössbauer realizados por colaboradores no CBPF para esse material, a  $T = 300$  K (espectro superior) e a  $T = 4.2$  K (espectro inferior). Os espectros abaixo indicam que assim como no composto  $\text{Sr}_2\text{FeIrO}_6$ , os íons de Ferro apresentam valência +3, caracterizados por deslocamentos isoméricos  $< 0,3$  mm/s, e conseqüentemente os de Irídio apresentam valência +5.



**Figura 4.18:** Espectros Mössbauer do composto  $\text{Ca}_2\text{FeIrO}_6$ .

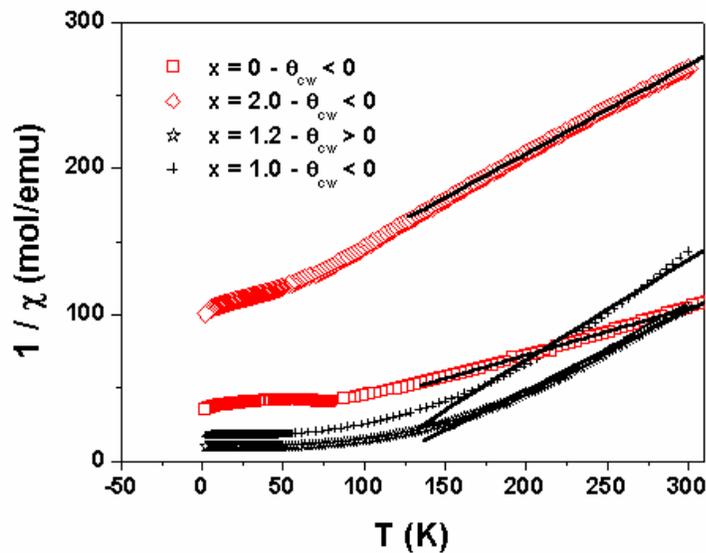
Como se pode observar também, os espectros de Mossbauer podem ser simulados por espectros de íons de  $\text{Fe}^{3+}$  que ocupam dois sítios não equivalentes representados pelas linhas verde e azul na figura 4.18. Este resultado é consistente com a desordem catiônica nos sítios Fe/Ir obtida para  $\text{Ca}_2\text{FeIrO}_6$  a partir do refinamento Rietveld. Assim como ocorre no composto  $\text{Sr}_2\text{FeIrO}_6$ , acredita-se que, devido a essa desordem, os íons de Ferro e Irídio situados em anti-sítios causem frustração magnética no material, de modo que encontramos uma contribuição paramagnética na curva da susceptibilidade à baixas temperaturas. Inclusive o fato de a desordem catiônica ser maior em  $\text{Ca}_2\text{FeIrO}_6$  do que em  $\text{Sr}_2\text{FeIrO}_6$  (~7%) poderia explicar o fato de a contribuição paramagnética ser maior no composto de Ca, e também a temperatura de transição antiferromagnética ser menor nesse material do que em  $\text{Sr}_2\text{FeIrO}_6$  (~120 K). Por fim, o desdobramento de linha observado no espectro Mossbauer a baixas temperaturas (fig. 4.18) é consistente com a presença de campo interno, indicando um ordenamento magnético de longo alcance presente na amostra.

Medidas de susceptibilidade magnética em função da temperatura também foram feitas para os demais compostos da série.



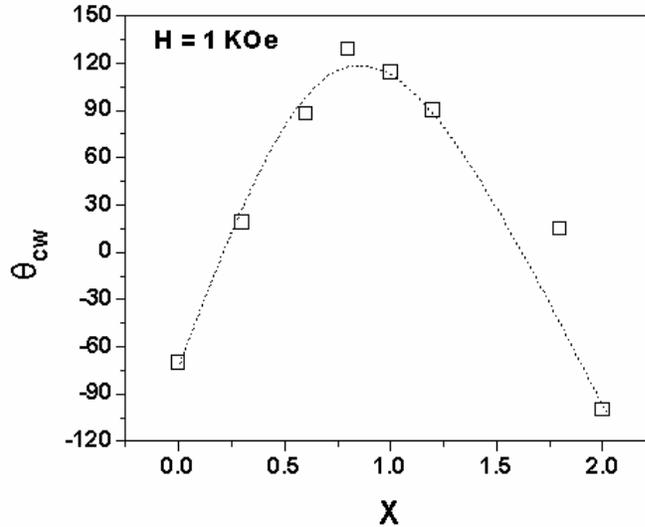
**Figura 4.19:** Susceptibilidade magnética em função da temperatura nos compostos da série  $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$ .

Observa-se no gráfico que a susceptibilidade magnética vai aumentando ao longo da série à medida que a concentração de Lantânio aumenta, até atingir o valor mais alto em  $x = 0.8$  e, em seguida, a susceptibilidade começa a diminuir, até atingir o valor mais baixo em  $x = 2$ . Do gráfico da inversa da susceptibilidade realizou-se ajustes de curva para cada



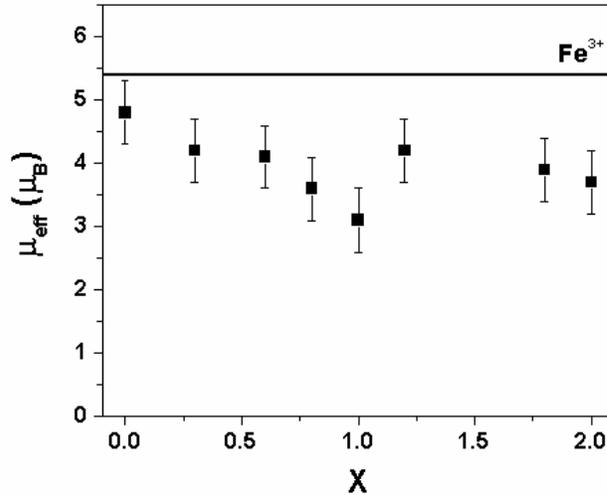
**Figura 4.20:** Inversa da susceptibilidade magnética em função da temperatura para  $x = 0, 0.8, 1$  e  $2$ .

concentração à altas temperaturas (acima de 200 K) com a lei de Curie-Weiss e da extrapolação das retas se observa que a temperatura de Curie-Weiss,  $\theta_{C-W}$ , é negativa para as concentrações das extremidades da série,  $x = 0$  e  $x = 2$ . Já em concentrações intermediárias de Ca e La,  $\theta_{C-W}$  é positiva. O gráfico a seguir traz uma investigação mais detalhada da variação de  $\theta_{C-W}$  com a dopagem com La.



**Figura 4.21:** Evolução de  $\theta_{C-W}$  em função da concentração  $x$  na série  $Ca_{2-x}La_xFeIrO_6$ .

Observa-se do gráfico que  $\theta_{C-W}$  é negativo (-72 K) em  $x = 0$ , evidenciando o ordenamento antiferromagnético em  $Ca_2FeIrO_6$ . A medida que a concentração de Lantânio aumenta, a temperatura de Curie-Weiss se torna positiva e vai aumentando até atingir o valor mais alto em  $x = 0.8$ , de aproximadamente 128 K. Em seguida  $\theta_{C-W}$  vai diminuindo com a concentração  $x$  até se tornar negativo novamente em  $La_2FeIrO_6$ , atingindo o valor de -106 K. Esse comportamento indica uma tendência de mudança na natureza das interações magnéticas na série, em que aparentemente o sistema passa de antiferromagnético nas extremidades da série,  $x = 0$  e  $x = 2$ , para ferromagnético em valores intermediários de concentração de Ca e La. A partir desta aproximação das curvas com a Lei de Curie-Weiss podemos também estimar o momento magnético efetivo de cada concentração. Os valores obtidos variam em torno de  $4 \mu_B$ , sendo esses valores menores que os momentos magnéticos calculados para o  $Fe^{2+}$  e para o  $Fe^{3+}$ , respectivamente  $5.9 \mu_B$  e  $5.4 \mu_B$  respectivamente. Para efeito de comparação, o momento magnético medido para o composto  $Sr_2FeIrO_6$  também foi de aproximadamente  $4 \mu_B$ .

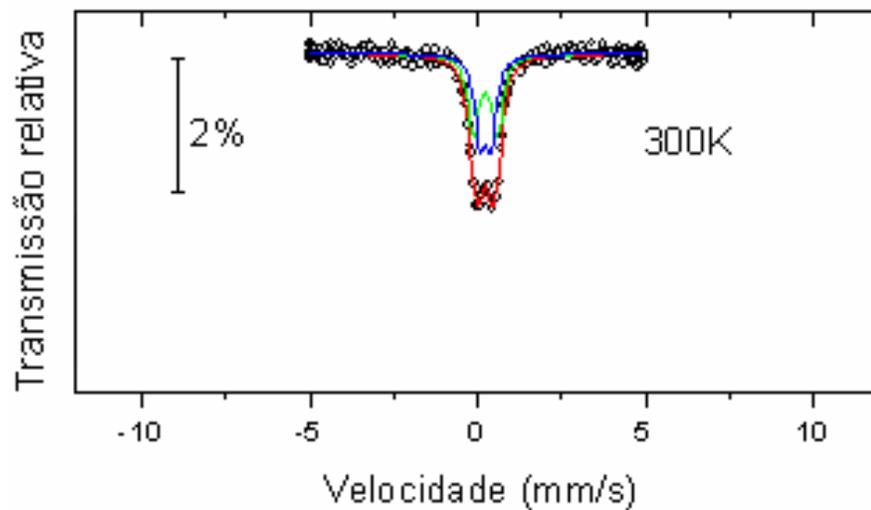


**Figura 4.22:** Dependência do momento magnético extraído de ajustes com a Lei de Curie-Weiss com x para toda série  $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$ .

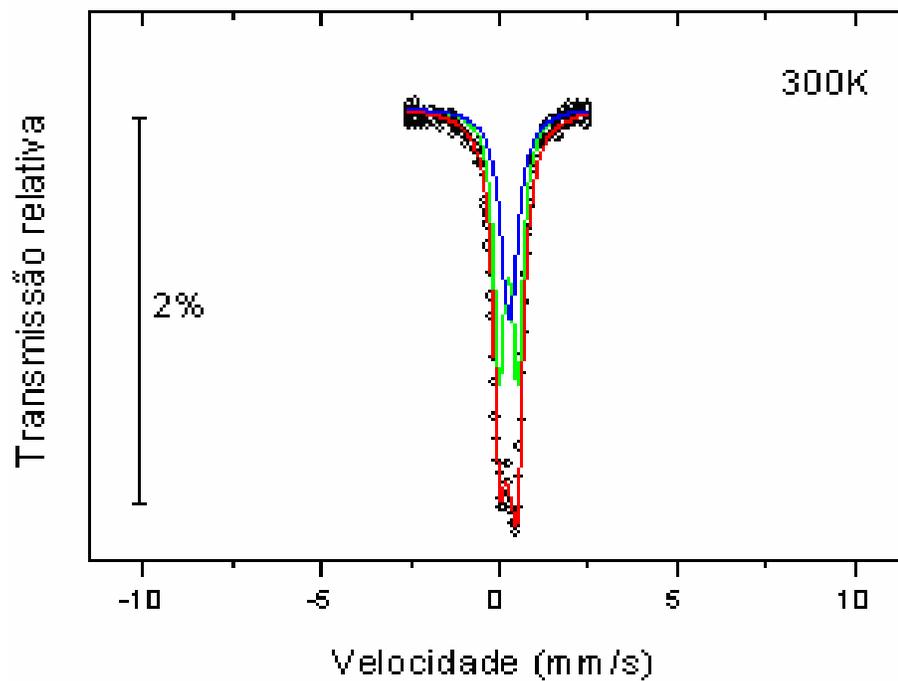
Espectros Mössbauer medidos em compostos da série revelaram que a valência dos íons de Fe manteve-se constante em +3. Assim, a substituição de íons  $\text{Ca}^{2+}$  por  $\text{La}^{3+}$  estaria alterando a valência dos íons de Irídio nesse sistema, que passa de  $\text{Ir}^{5+}$  na concentração  $x = 0$ , tende a se tornar  $\text{Ir}^{4+}$  no centro da série, quando se tem quantidades aproximadamente iguais de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{La}^{3+}$  no composto, e se torna  $\text{Ir}^{3+}$  na outra extremidade  $x = 2$  da série.

Medidas de Ressonância Paramagnética Eletrônica à temperatura ambiente foram feitas para confirmar as valências do Ferro e do Irídio ao longo da série, mas não foi observado sinal em nenhuma amostra. Assim como ocorre em outras PDO, provavelmente os sinais de EPR sejam percebidos apenas à altas temperaturas ( $\sim 400$  K), e futuramente serão efetuadas as medidas a tais temperaturas.

As figuras 4.23 e 4.24 mostram respectivamente os espectros Mossbauer à temperatura ambiente para as amostras de concentração  $x = 0.3$  e  $0.6$ , em que se nota que os espectros equivalentes ao encontrado para a amostra pura. Novamente é clara a presença de  $\text{Fe}^{3+}$  em dois sítios diferentes. Medidas em função da temperatura serão realizadas em breve para toda a série.



**Figura 4.23:** Espectros Mössbauer do composto  $\text{Ca}_{1.7}\text{La}_{0.3}\text{FeIrO}_6$ .

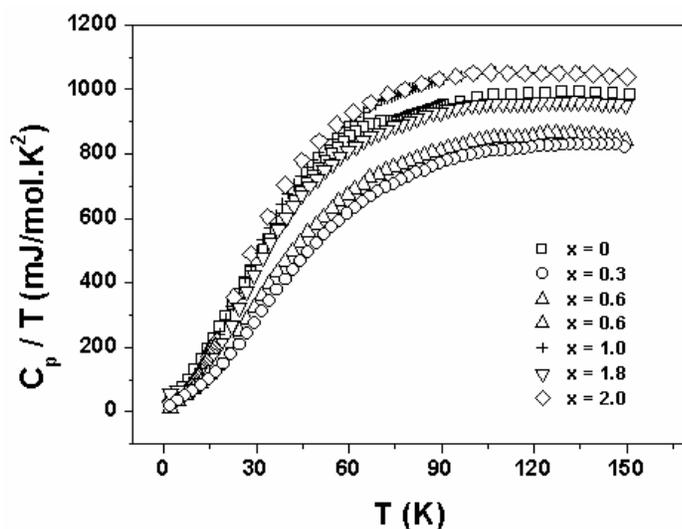


**Figura 4.24:** Espectros Mössbauer do composto  $\text{Ca}_{1.4}\text{La}_{0.6}\text{FeIrO}_6$ .

O grau de desordem catiônica nos sítos do Fe e do Ir obtido a partir destas medidas de espectroscopia Mössbauer foi da ordem de 40 %, estando de acordo com os valores obtidos através do refinamento Rietveld para as amostras dopadas com La.

#### 4.4 - Calor específico

Foram feitas medidas do Calor específico a campo zero em função da temperatura nos compostos da série, como mostra o gráfico abaixo.



**Figura 4.25:**  $C_p/T$  em função de  $T$  nos compostos  $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$ .

Apenas em  $\text{Ca}_2\text{FeIrO}_6$  se observa uma anomalia na curva do calor específico, evidenciada no gráfico abaixo, em que existe um pequeno pico em torno de 75 K, temperatura esta que coincide com a temperatura em que existe um pico na curva da susceptibilidade magnética deste material. Deste modo, essa anomalia na curva do calor específico está associada com a transição antiferromagnética deste composto.

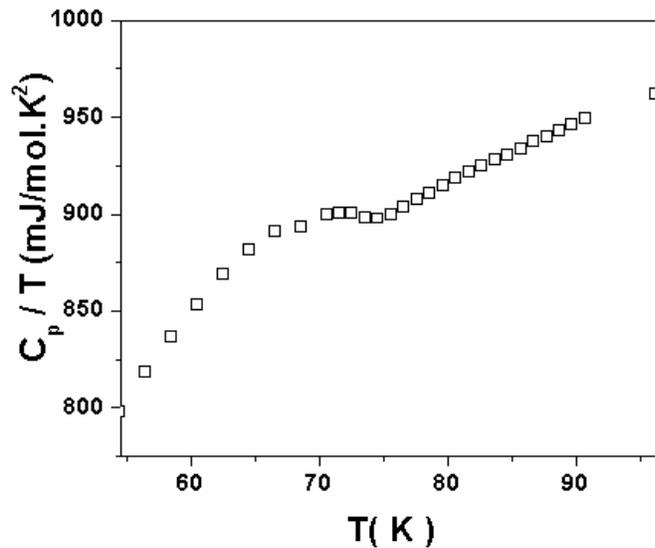
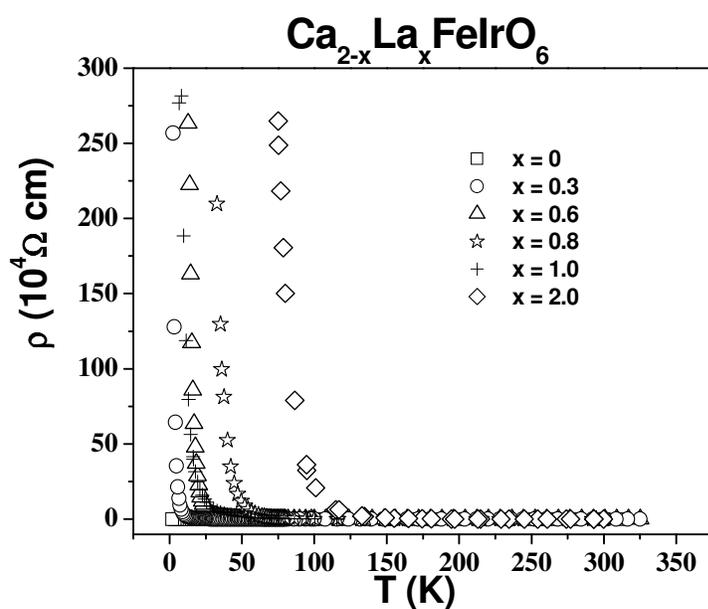


Figura 4.26:  $C_p/T$  em função de  $T$  no composto  $\text{Ca}_2\text{FeIrO}_6$ .

Nos demais compostos, não se observa claramente nenhuma anomalia no intervalo de temperatura medido. Isto indica que, devido a dopagem com La, não existe uma transição magnética de longo alcance bem definida como ocorre na concentração  $x = 0$ , ou que, possivelmente devido ao aumento da desordem catiônica ao longo da série, picos correspondentes às transições magnéticas estariam se alargando, de maneira tal que as anomalias nas transições magnéticas poderiam ser mascaradas pela contribuição fonônica que se torna relevante em temperaturas mais elevadas. A ausência de transição magnética no calor específico é um fato já observado anteriormente em medidas de calor específico de óxidos com estrutura perovskita dupla.[13]

## 4.5 - Resistividade D.C.

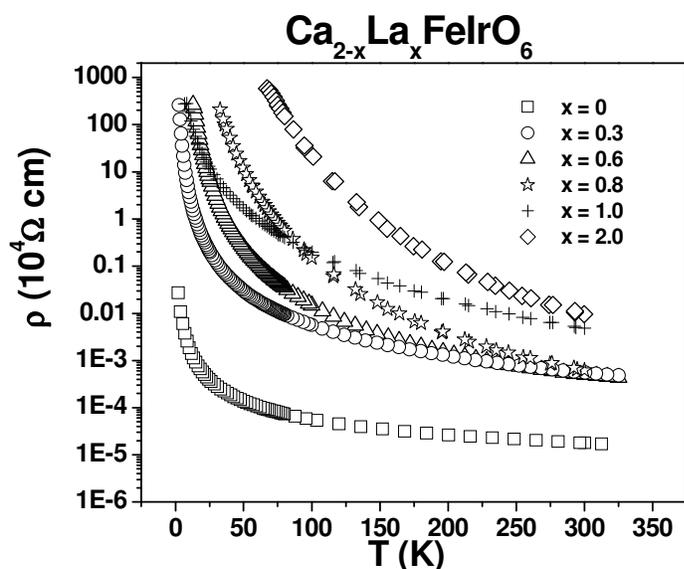
A fim de investigar a evolução das propriedades de transporte associadas às propriedades magnéticas como se encontra em outras PDO [6,11] realizamos medidas da resistência elétrica D.C. em função da temperatura para diferentes campos magnéticos para amostras ao longo da série.



**Figura 4.27:** Resistividade elétrica em função da temperatura para os compostos  $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$ .

Para o cálculo da resistividade elétrica dos materiais foi necessário medir as dimensões geométricas das amostras medidas, e para isto foi utilizado um microscópio acoplado a uma câmera fotográfica que facilita as medições dos parâmetros geométricos.

Todos os compostos da série apresentaram comportamento isolante e, como se observa no gráfico log-linear a seguir, a resistividade do sistema aumenta à medida que a concentração de La aumenta nos compostos.



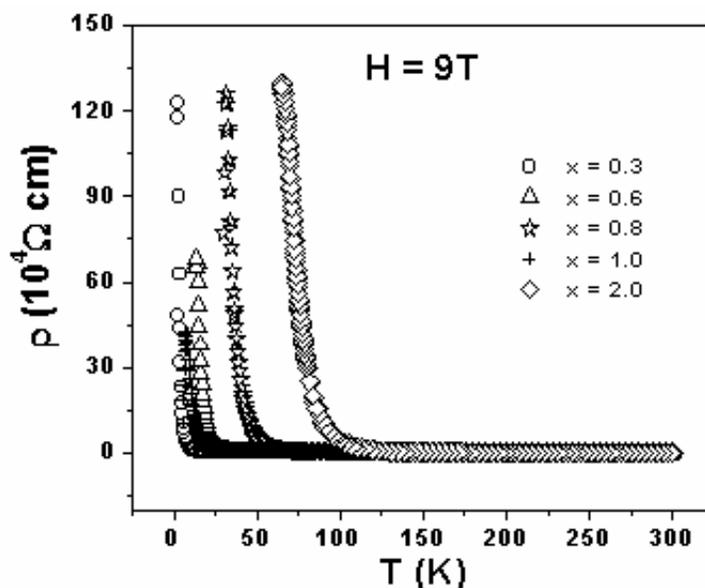
**Figura 4.28:** Gráfico log-linear da resistividade elétrica em função da temperatura nos compostos da série  $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$ .

Embora a substituição de  $\text{Ca}^{2+}$  por  $\text{La}^{3+}$  com a dopagem cause a mudança de valência dos íons de Irídio de  $\text{Ir}^{5+}$  para  $\text{Ir}^{4+}$  e  $\text{Ir}^{3+}$ , o que supostamente levaria a um aumento na densidade dos portadores de carga dos metais de transição no sistema, aparentemente esses elétrons ficam localizados nos átomos de Irídio, não aumentando a condutividade do sistema.

Para verificar se a alta resistividade encontrada nos materiais não seria causada por simples por efeitos extrínsecos associados granularidade das amostras, foram feitas medidas em amostras preparadas com carga de prensagem e tempo de sínteses diferentes, que possuíam as mesmas concentrações de La. Embora tenha ocorrido alguma variação (no valor absoluto da resistividade das amostras, a dependência com a temperatura e campo encontrados foi idêntico. Além disso, em todas as amostras apresentadas nos gráficos acima utilizou-se o mesmo processo de síntese e prensagem, de forma que o tamanho médio dos grãos deve ser parecido em todas as concentrações. Desta forma, aparentemente, o aumento da resistividade à medida que a concentração de Lantânio aumenta ocorre devido à desordem catiônica, que se reflete em

desordem cristalográfica, que também aumenta com a concentração  $x$ , e que estaria dominando o espalhamento eletrônico e o comportamento resistivo do sistema.

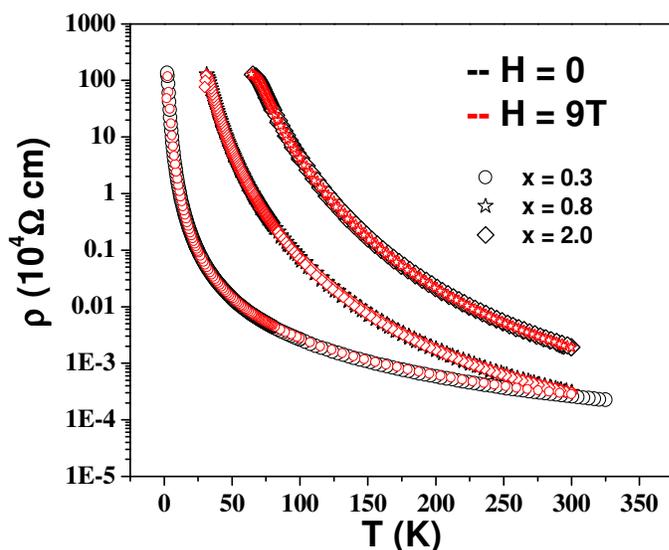
A fim de investigar a possível existência de magneto-resistência nesse sistema, foram feitas medidas de resistividade elétrica em função da temperatura com um campo magnético de 9 T aplicado nos compostos com concentrações  $x = 0.3, 0.8, 1$  e  $2$ .



**Figura 4.29:** Resistividade elétrica em função da temperatura com um campo de 9T aplicado nos compostos  $x = 0.3, 0.8, 1$  e  $2$  da série  $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$ .

No gráfico a seguir temos a comparação entre as medidas efetuadas sem campo magnético e com o campo magnético aplicado de 9T nas amostras. Observa-se que nenhum dos compostos apresenta comportamento magneto-resistivo. Em amostras policristalinas em que existe competição entre fases antiferromagnéticas isolantes e ferromagnéticas metálicas e também efeitos de granularidade, a aplicação do campo magnético causa queda significativa da resistividade do material, uma vez que se aumenta as dimensões dos grãos metálicos ferromagnéticos e reduzindo o tamanho das regiões isolantes entre os grãos, aumentando assim

a possibilidade de saltos ou tunelamento entre os grãos [3]. Apesar de nossos resultados indicarem que há uma tendência de mudança da interação magnética de antiferromagnética nas extremidades da série para ferromagnéticas no centro da série, o comportamento isolante da resistividade e ausência completa de efeito magneto-resistivo sugerem que provavelmente não existam ilhas metálicas presentes na amostra mesmo a campos de 9 T .

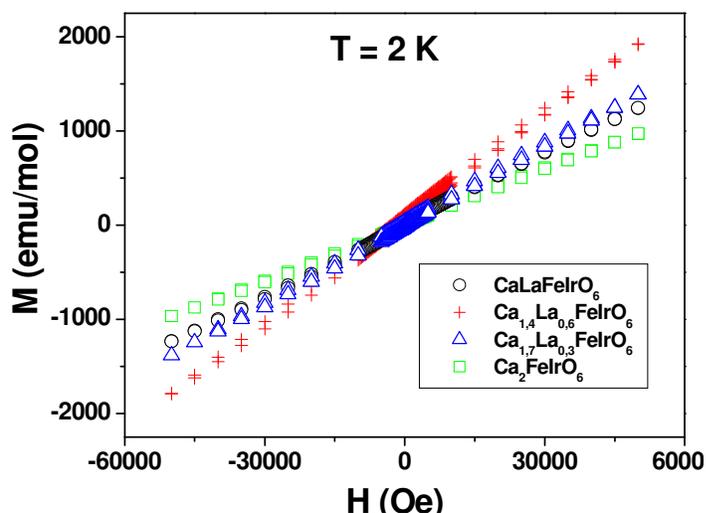


**Figura 4.30:** Gráfico log-linear da resistividade em função da temperatura nos compostos  $x = 0.3, 0.8$  e  $2$  da série  $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$ .

## 4.6 - Magnetização em função do campo magnético

Como as medidas de susceptibilidade magnética em função da temperatura indicaram, parece existir uma tendência do sistema passar de antiferromagnético nas extremidades da série  $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$  para ferromagnético no centro da série, embora as transições magnéticas não sejam evidenciadas nas medidas de calor específico, possivelmente devido ao elevado grau de

desordem catiônica que se observa nesse sistema. Assim, uma investigação mais detalhada do comportamento magnético dos materiais se faz necessária.



**Figura 4.31:** Magnetização em função do campo magnético aplicado nos compostos da série  $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$ .

No gráfico acima temos a magnetização em função do campo magnético nos compostos da série. A curva obtida para todas as concentrações foi praticamente a de um material paramagnético. Procurando detectar a presença de uma possível contribuição ferromagnética nas curvas acima, calculou-se a inclinação média das curvas  $\text{MXH}$  (ida e volta, campos positivos e negativos) na região de altos campos ( $H > |2.0| \text{ T}$ ) de cada composto, e em seguida subtraiu-se das curvas a reta com a inclinação calculada passando por zero para cada composto, como se observa no exemplo a seguir.

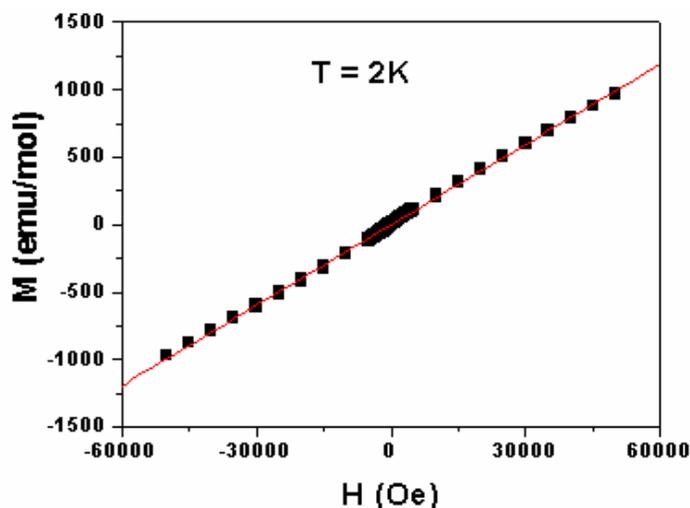


Figura 4.32: Magnetização em função do campo magnético a  $T = 2$  K para o composto  $\text{Ca}_2\text{FeIrO}_6$ .

Abaixo temos o gráfico da magnetização em função do campo magnético obtido após a subtração da contribuição paramagnética em cada composto.

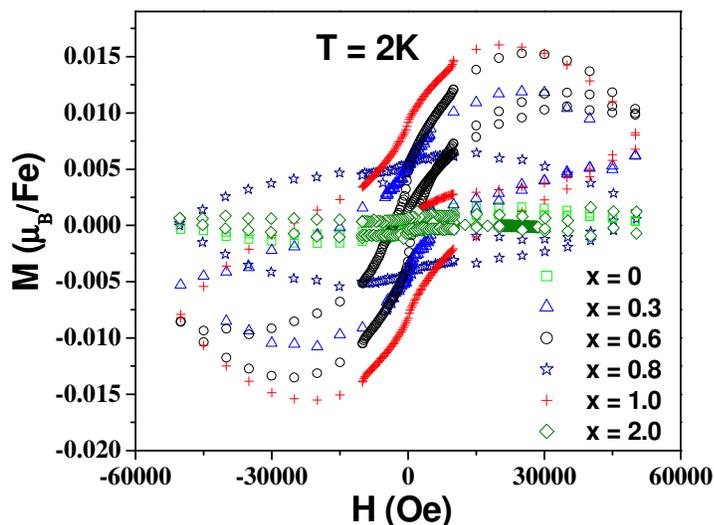


Figura 4.33: Contribuição ferromagnética nas curvas  $M \times H$  à 2 K para os compostos da série  $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$ .

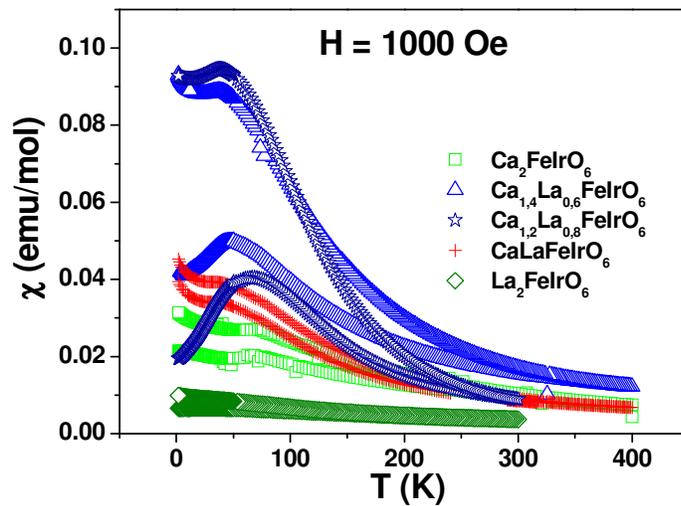
Observa-se no gráfico que nos compostos da extremidade de série,  $x = 0$  e  $x = 2$ , em que aparentemente ocorre ordenamento antiferromagnético, praticamente não há histerese nas curvas, enquanto que nos compostos do centro da série, em que acredita-se que ocorra

ordenamento ferromagnético, a histerese aumente consideravelmente, quase que revelando um *loop* ferromagnético. No entanto, é importante observar que as curvas obtidas na figura 4.33 apresentaram valores de magnetização de saturação muito baixos, indicando que a componente ferromagnética, se existe, é muito pequena.

No entanto, não é absurdo especular que a presença da dopagem com La e o elevado grau de desordem catiônica que se observa nos sítios do Fe e do Ir desses materiais leva à competição de fases antiferromagnéticas e ferrimagnéticas nos compostos centrais da série, em que ocorre acoplamento antiferromagnético entre os íons de Fe e Ir, de modo que temos um ordenamento ferrimagnético resultante na ligação  $\text{Fe}^{3+}-\text{O}-\text{Ir}^{4+}-\text{O}-\text{Fe}^{3+}$ . Já nas regiões em que os íons de Fe e Ir ocupam anti-sítios, os íons de Fe se acoplam antiferromagneticamente nas ligações  $\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}$ , ocorrendo o mesmo nas ligações  $\text{Ir}-\text{O}-\text{Ir}$ .

#### 4.7 - Medidas “zero field cooling – field cooling”

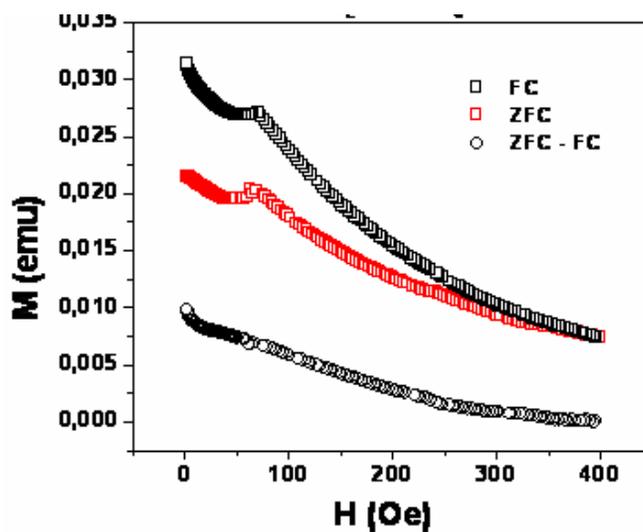
Para verificar a competição de fases antiferromagnéticas e ferrimagnéticas ao longo da série foram efetuadas medidas de susceptibilidade magnética “zero field cooling – field cooling”, que consistiu em resfriar a amostra até 2 K, aplicar um campo magnético (de 1000 Oe, no caso) e em seguida medir a susceptibilidade até a temperatura ambiente. Em seguida, o material é novamente resfriado até 2 K enquanto se mede a susceptibilidade magnética, desta vez com o campo magnético aplicado desde a temperatura ambiente. Assim, nesta segunda etapa da medida, ocorre o favorecimento da fase ferrimagnética em comparação com a primeira etapa, uma vez que o ordenamento ferromagnético está sendo favorecido desde altas temperaturas.



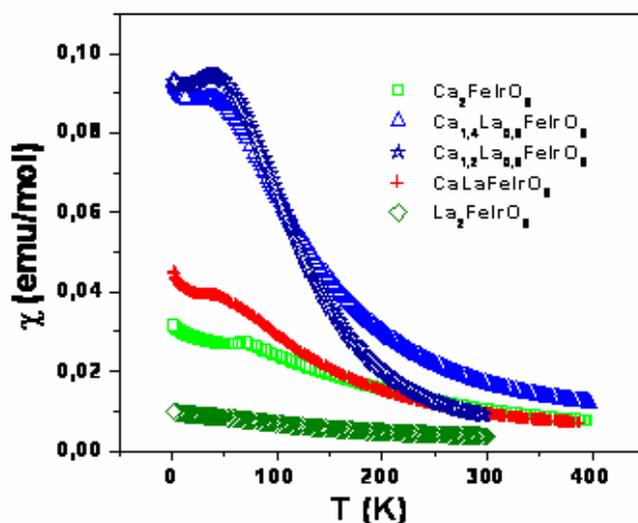
**Figura 4.34:** Medidas de susceptibilidade magnética em função da temperatura nos modos “zero field cooling – field cooling” para os compostos  $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$ .

Para efeito de comparação, em cada concentração foi calculada a diferença entre as medidas “field cooling” e “zero field cooling” subtraindo-se uma curva da outra.

Observa-se no gráfico que nas concentrações dos extremos da série,  $x = 0$  e  $2$ , a diferença entre as medidas “field cooling” e “zero field cooling” é pequena, enquanto que nos compostos do centro da série, em que aparentemente ocorre ordenamento ferrimagnético, a diferença entre as curvas é muito maior.

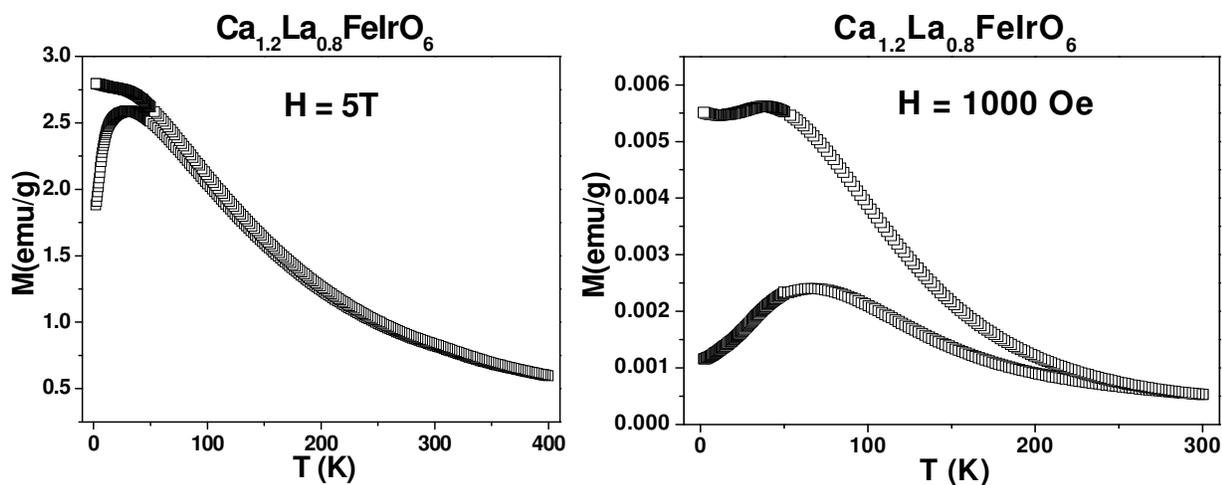


**Figura 4.35:** Medida de susceptibilidade magnética “zero field cooling - field cooling” no composto  $\text{Ca}_2\text{FeIrO}_6$ .



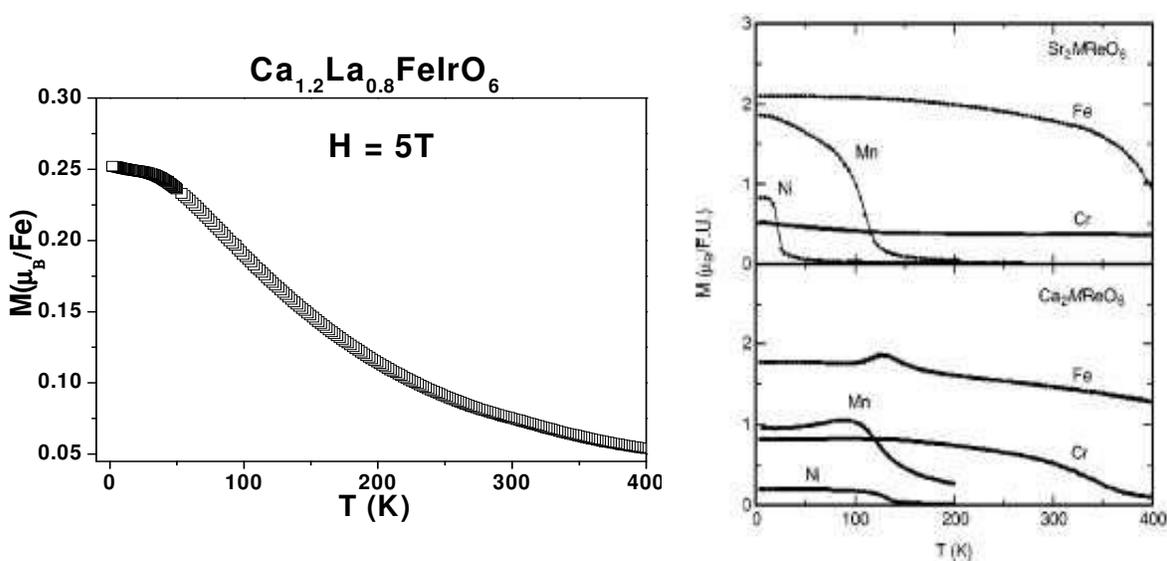
**Figura 4.36:** Diferença entre as curvas de susceptibilidade magnética ( $M_{FC} - M_{ZFC}$ ) em função da temperatura para os compostos da série  $Ca_{2-x}La_xFeIrO_6$ .

Para evidenciar ainda mais a ocorrência de competição entre fases antiferromagnéticas e ferrimagnéticas nos compostos com concentração intermediária de Ca e La foram feitas medidas “zero field cooling – field cooling” para diferentes campos magnéticos na amostra que apresentou maior presença de contribuição ferromagnética, o composto  $Ca_{1,2}La_{0,8}FeIrO_6$ .



**Figura 4.37:** Gráficos das medidas de susceptibilidade magnética “zero field cooling – field cooling” com um campo magnético de 5T aplicado (esquerda) e com um campo de 1000 Oe aplicado (direita) no composto  $Ca_{1,2}La_{0,8}FeIrO_6$ .

Observa-se nos gráfico acima que a diferença entre as duas curvas diminui bastante para campos mais altos. Esta é uma característica típica de sistemas desordenados em que existem diferentes tipos de interações magnéticas competindo, que fazem com que a amostra se comporte como um conjunto de regiões de diferentes fases [17,18]. É importante notar que curva “field cooling” à 5T, a qual favorece o estabelecimento da contribuição ferromagnética, é típica de óxidos com estrutura perovskita dupla que se ordenam ferrimagneticamente, como pode ser visto nos gráficos abaixo.

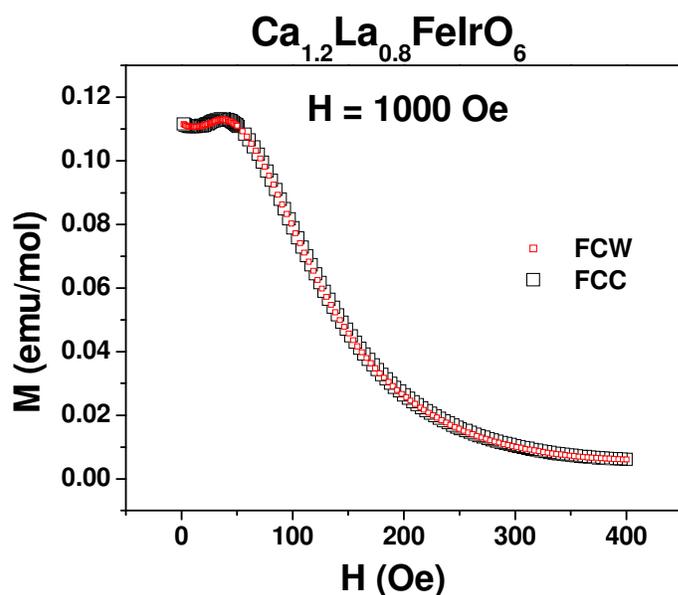


**Figura 4.38:** Comparação entre as curvas de magnetização em função da temperatura entre o composto  $\text{Ca}_{1.2}\text{La}_{0.8}\text{FeIrO}_6$  e outros compostos  $\text{A}_2\text{MReO}_6$ .

A curva apresentada acima para o composto  $\text{Ca}_{1.2}\text{La}_{0.8}\text{FeIrO}_6$  se assemelha muito com a curva da susceptibilidade magnética do composto  $\text{Ca}_2\text{NiReO}_6$  apresentada no gráfico à direita, inclusive quantitativamente.

Para averiguar se essa histerese FC-ZFC apresentada pelos materiais não poderia ser devida a algum efeito de ciclagem térmica, foi realizada no composto  $\text{Ca}_{1.2}\text{La}_{0.8}\text{FeIrO}_6$  uma medida de susceptibilidade magnética do tipo “field cooled warming – field cooled cooling”, que consiste em resfriar a amostra até 2K já com o campo magnético de 1000 Oe aplicado. Em

seguida começa a ser medida a susceptibilidade magnética do material até a temperatura de 400 K. Por fim, resfria-se novamente o material até 2K enquanto se mede a susceptibilidade magnética.

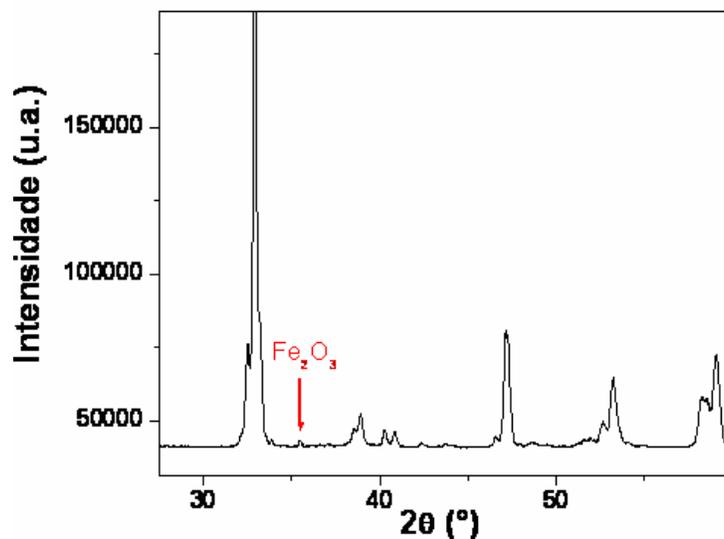


**Figura 4.39:** Medidas de susceptibilidade magnética em função da temperatura nos modos “field cooled cooling – field cooled warming” para o composto  $\text{Ca}_{1.2}\text{La}_{0.8}\text{FeIrO}_6$ .

No gráfico acima observamos que as duas curvas se sobrepõem, indicando que o comportamento magnético desse sistema não é induzido por nenhum efeito de ciclagem térmica, mas sim por campo magnético.

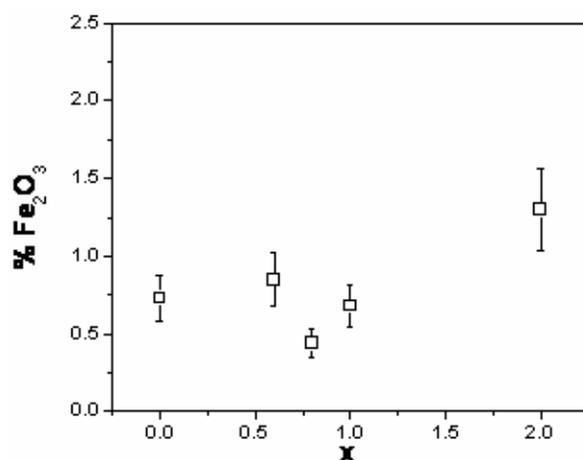
Como o magnetismo apresentado pelos compostos da série  $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$  é fraco, tomou-se a precaução de investigar se esse magnetismo não seria devido a alguma fase espúria segregada durante o processo de síntese dos materiais. Para isto foram efetuadas novas e cuidadosas medidas de difração de raios-x em todos os compostos da série. Essas novas medidas foram feitas de maneira a aumentar a intensidade dos picos. Após uma análise cuidadosa, a única impureza magnética encontrada nos materiais foi  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , conhecida como ferrita.

No gráfico abaixo temos o difratograma do composto  $\text{Ca}_2\text{FeIrO}_6$ , em que se evidencia a presença do pico de maior intensidade da ferrita.



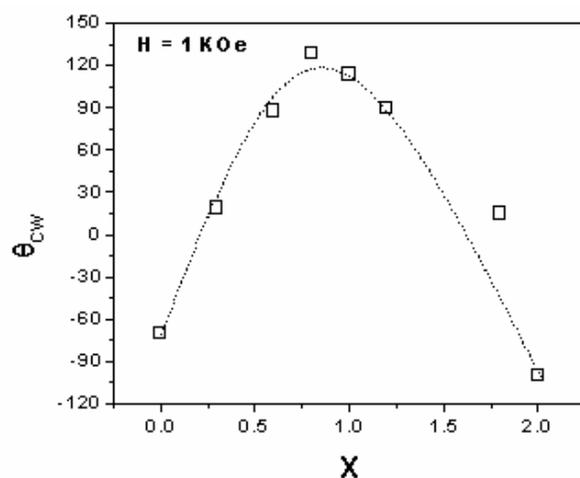
**Figura 4.40:** Detalhes do difratograma do composto  $\text{Ca}_2\text{FeIrO}_6$ , em que se evidencia o pico de maior intensidade da fase espúria ferrita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

Em todos os compostos da série fez-se uma comparação cuidadosa da intensidade integrada do pico de maior intensidade da fase POD para cada concentração com o pico de maior intensidade da ferrita encontrado em cada difratograma. Assim, obteve-se uma estimativa da porcentagem dessa fase espúria em cada composto da série.



**Figura 4.41:** Dependência com a concentração da porcentagem de ferrita nos compostos da série  $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$ .

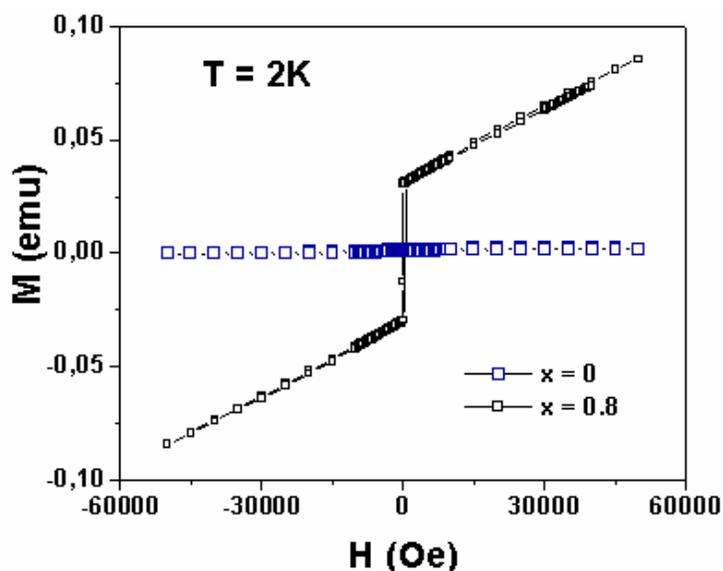
Como se observa, a porcentagem de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  encontrada nos compostos é bem pequena, variando em torno de 1%. Além disso, o padrão de porcentagem da impureza encontrado ao longo da série não coincide com o comportamento magnético do sistema, visto no gráfico abaixo. Além disso, a amostra que contém a maior quantidade da fase ferrita é justamente  $\text{La}_2\text{FeIrO}_6$ , que se mostrou a menos ferromagnética. Estes resultados indicam que o comportamento magnético da série não está associado com nenhuma fase espúria.



**Figura 4.42:** Dependência de  $\theta_{C-W}$  com a concentração de La nos compostos da série  $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$ .

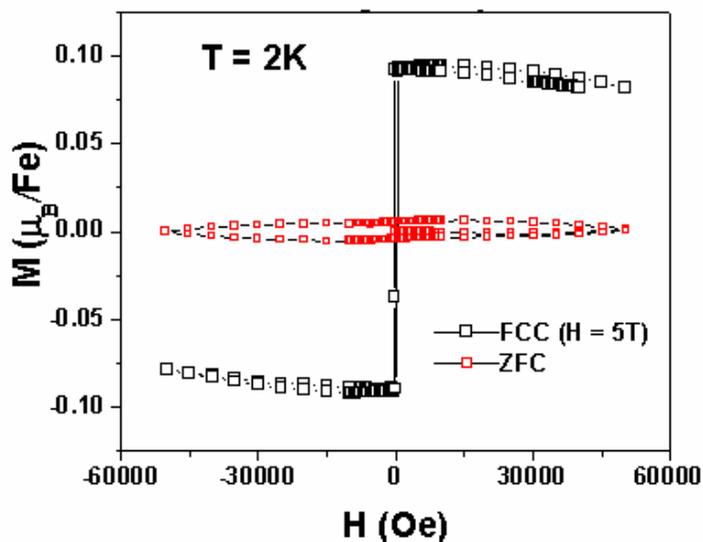
Como foi visto, o magnetismo apresentado pelos compostos da série  $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$  é fraco e provavelmente de curto alcance. Assim, com o intuito de evidenciar o ordenamento ferromagnético dos compostos do centro da série, foram efetuadas medidas “field cooling” da magnetização em função do campo magnético, em que se aplicou um campo magnético de 5T no material, em seguida o composto foi resfriado até 2 K para então ser iniciada a medida de  $M \times H$ . Desta forma, ao favorecer o ordenamento magnético desde altas temperaturas, espera-se que a contribuição magnética no loop de histerese aumente como resultado da rotação de domínios e também devido a um maior volume da amostra sendo induzido a acoplar-se

ferromagneticamente por este procedimento. Essas medidas foram efetuadas no composto  $\text{Ca}_2\text{FeIrO}_6$ , que apresenta comportamento antiferromagnético, e no composto  $\text{Ca}_{1,2}\text{La}_{0,8}\text{FeIrO}_6$ , que apresenta tendência para ferromagnetismo. Observa-se no gráfico abaixo um salto significativo na curva do composto  $\text{Ca}_{1,2}\text{La}_{0,8}\text{FeIrO}_6$ , enquanto que na curva do composto  $\text{Ca}_2\text{FeIrO}_6$  isto não acontece.



**Figura 4.43:** Loops de magnetização em função do campo magnético após “field cooling” com  $H = 5,0 \text{ T}$  para os compostos  $\text{Ca}_{1,2}\text{La}_{0,8}\text{FeIrO}_6$  (preto) e  $\text{Ca}_2\text{FeIrO}_6$  (azul).

Ainda para evidenciar o caráter ferromagnético dos materiais na região central da série, subtraiu-se a contribuição paramagnética da curva do composto  $\text{Ca}_{1,2}\text{La}_{0,8}\text{FeIrO}_6$ . Na figura a seguir temos a comparação entre as medidas de magnetização “Field Cooling” e “Zero Field Cooling”. Ao aplicarmos o campo magnético de 5T desde altas temperaturas, estamos favorecendo o ordenamento magnético do composto e por isso seu caráter ferromagnético se torna mais evidente.



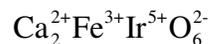
**Figura 4.44:** Comparação entre os loops de magnetização em função do campo nas medidas “zero field cooling” e “field cooling” com  $H = 5$  T para o composto  $\text{Ca}_{1.2}\text{La}_{0.8}\text{FeIrO}_6$ .

#### 4.8 - As interações magnéticas entre os metais de transição na série

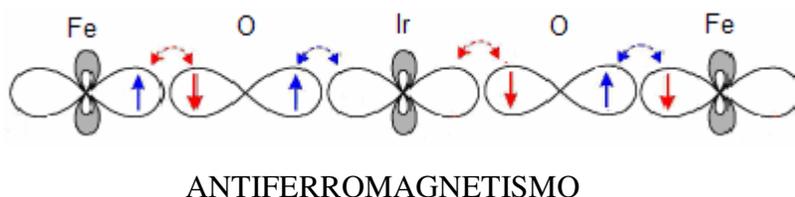
A partir dos resultados obtidos durante a pesquisa com a série  $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$ , podemos concluir que existe uma tendência desse sistema passar de antiferromagnético nas extremidades  $x = 0$  e  $x = 2$  da série, para ferromagnético em compostos da região central da série, em que há concentrações intermediárias de Ca e La. Com base nas regras de Goodenough – Kanamori – Anderson, podemos explicar qualitativamente o comportamento magnético dos compostos da série.

Como os dados de espectroscopia Mössbauer indicaram, a substituição de íons de  $\text{Ca}^{2+}$  por  $\text{La}^{3+}$  não altera a valência dos íons de Ferro na série, que se mantém em  $\text{Fe}^{3+}$ . Assim, a dopagem afeta a valência dos íons de Irídio ao longo da série, que tendem a diminuir sua valência à medida que a concentração  $x$  de La aumenta.

Na extremidade  $x = 0$  da série temos o composto  $\text{Ca}_2\text{FeIrO}_6$ . A valência dos íons de Irídio nesse composto é +5, como nos mostra a fórmula abaixo:

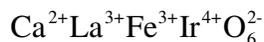


O íon  $\text{Ir}^{5+}$  ( $5d^4$ ,  $J = 0$ ) [9] não possui momento magnético, e assim os íons de Ferro se acoplam antiferromagneticamente, como vemos no esquema abaixo.

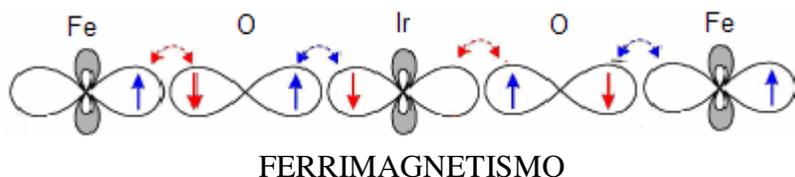


**Figura 4.45:** Diagrama esquemático da interação antiferromagnética entre os íons de  $\text{Fe}^{3+}$  no composto  $\text{Ca}_2\text{FeIrO}_6$ .

No composto  $\text{CaLaFeIrO}_6$ , temos a mesma proporção de íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{La}^{3+}$ , de modo que o Irídio apresenta valência +4 no centro da série.

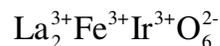


O íon  $\text{Ir}^{4+}$  ( $5d^5$ ,  $J = 5/2$ ) possui um pequeno momento magnético [9], e desta forma vai ocorrer acoplamento antiferromagnético entre os íons de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Ir}^{4+}$ , como ilustrado no esquema abaixo. Como o momento magnético do íon  $\text{Fe}^{3+}$  é maior do que o do  $\text{Ir}^{4+}$ , o momento resultante leva o composto a apresentar ordenamento ferrimagnético.

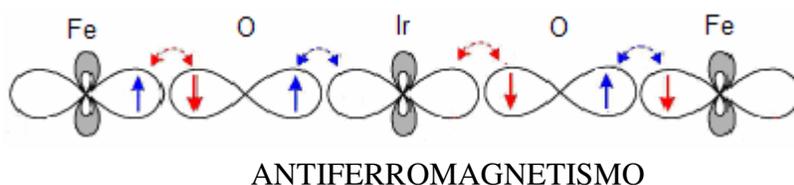


**Figura 4.46:** Diagrama esquemático da interação antiferromagnética entre os íons de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Ir}^{4+}$  no composto  $\text{CaLaFeIrO}_6$ .

No composto da extremidade  $x = 2$  da série os íons de Irídio apresentam valência +3.

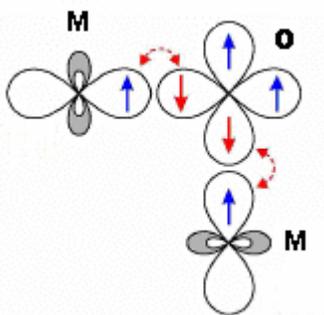


O íon  $\text{Ir}^{3+}$  também é não magnético, ( $5d^6$ ,  $J = 0$ ) [9] de forma que temos novamente, de acordo com as regras de Goodenough – Kanamori – Anderson, acoplamento antiferromagnético entre os íons  $\text{Fe}^{3+}$ , como ilustrado no esquema abaixo.



**Figura 4.47:** Diagrama esquemático da interação antiferromagnética entre os íons de  $\text{Fe}^{3+}$  no composto  $\text{La}_2\text{FeIrO}_6$ .

Foram consideradas acima apenas as interações lineares entre os íons de metais de transição. Na verdade, o sistema é muito mais complexo, inclusive de baixa simetria, em que os ângulos de ligação não são exatamente lineares, enfraquecendo as interações. Além disso, devido à elevada desordem catiônica nos sítios de Fe e Ir, por exemplo, existem interações antiferromagnéticas entre íons Fe—Fe, Ir—Ir, etc. Existem ainda interações fracas e não lineares entre esses metais de transição, como ilustra o esquema abaixo:



**Figura 4.48:** Diagrama esquemático para uma interação não linear entre metais de transição em óxidos.

Essas interações podem levar os compostos a apresentar anisotropia, competição de fases, etc.

É importante enfatizar que as discussões aqui apresentadas são preliminares, baseadas nos dados experimentais apresentados nestes trabalhos que são os únicos existentes para esta série. Mais experimentos, especialmente, usando sondas microscópicas como Mossbauer, Ressonância Paramagnética Eletrônica e até mesmo difração de nêutrons são necessárias para confirmar a presença das fases magnéticas sugeridas na discussão.

No entanto, mesmo preliminares, nossos resultados indicam que as PDO a base de Fe-Ir não parecem muito promissoras em termos do interesse por materiais com magneto-resistência por tunelamento a temperatura ambiente. Apesar da possível presença de ferrimagnetismo no meio da série, os elétrons 5d do Ir parecem ser sempre bem localizados, e a presença do ferrimagnetismo é um mero resultado das Regras de Goodenough.

## 5 - Considerações finais

Neste trabalho conseguimos sintetizar com sucesso a série inédita  $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$ . De maneira geral, mais de 99% do material crescido apresentou a fase desejada, com exceção dos compostos com concentrações de Lantânio muito próximas de  $\text{La}_2\text{FeIrO}_6$ . Apesar de grande esforço ter sido dispensado com o objetivo de melhorar a qualidade dos compostos, esses materiais sempre apresentaram em torno de 20% ou mais de desordem catiônica nos sítios do Ferro e do Irídio. Possivelmente, a presença de desordem catiônica seja uma propriedade inevitável de certas PDO.

O primeiro composto sintetizado durante a pesquisa,  $\text{Ca}_2\text{FeIrO}_6$  ( $x = 0$ ), apresenta ordenamento antiferromagnético bem definido a uma temperatura de aproximadamente 75K. Assim como ocorre no já conhecido composto  $\text{Sr}_2\text{FeIrO}_6$ , acredita-se que, devido à desordem catiônica, há frustração magnética causada pelos íons de Fe situados em anti-sítios.

As medidas de magnetização indicaram que a dopagem com Lantânio leva a uma mudança na natureza das interações magnéticas entre os metais de transição Fe e Ir, possivelmente devido à mudança da valência do Ir. Entretanto, essas interações magnéticas não foram percebidas nas medidas de transporte da maioria dos compostos da série, o que comumente ocorre em materiais com estrutura perovskita dupla.

Nas medidas de resistividade em função da temperatura, não foi observada transição metal-isolante ou magneto-resistência, indicando que, do ponto de vista da condutividade, a desordem domina a resistividade do material.

As medidas de magnetização indicaram ainda que existe um ferrimagnetismo fraco e de curto alcance nos compostos da região central da série, que aparentemente não está relacionado com fases espúrias, embora uma investigação mais completa seja necessária.

Como perspectivas futuras experimentos de Ressonância Paramagnética Eletrônica, Mossbauer, susceptibilidade e resistividade ac para diferentes frequências estarão sendo realizados para continuar a explorar esta série inédita de materiais sintetizados durante este trabalho de mestrado.

# Referências bibliográficas

- [1] A. von Hippel, *Reviews of Modern Physics*, **22**, 3 (1950).
- [2] M. Sigrist and K. Ueda, *Reviews of Modern Physics*, **63**, 2 (1991).
- [3] M. B. Salamon and M. Jaime, *73*, 3 (2001).
- [4] Tese de doutorado Eduardo Granado, UNICAMP (2000).
- [5] C. Zener, *Phys. Rev.* **82**, 403 (1951).
- [6] K. Kopbayashi *et al.*, *Phys. Rev. B* **59**, 17 (1999).
- [7] M. Tovar *et al.*, *Phys. Rev. B* **66**, 024409 (2002).
- [8] M. Itoh *et al.*, *Mat. Science and Engineering B* **41**, (1996).
- [9] A. Abragam and B. Bleaney, *EPR of Transition Íons* (Clarendon, Oxford, 1970).
- [10] Y. H. Huang *et al.*, *Phys. Rev. B* **73**, 104408 (2006).
- [11] H. Chang *et al.*, *Phys. Rev. B* **73**, 104417 (2006).
- [12] J. M. de Teresa *et al.*, *Phys. Rev. B* **71**, 092408 (2005).
- [13] H. Kato *et al.*, *Phys. Rev. B* **69**, 184412 (2004).
- [14] C. Azimonte *et al.*, submetido à *Phys. Rev. Letters*.
- [15] G. Popov *et al.*, *J. Phys.: Condensed Matter* **16**, 135-145 (2004).
- [16] P. D. Battle *et al.*, *Journal of Solid State Chemistry* **145**, 541-548 (1999).
- [17] E. Granado *et al.*, *Phys. Rev. B* **72**, 052406 (2005).
- [18] R. H. Kodama *et al.*, *Phys. Rev. Letters* **77**, 2 (1996).
- [19] J. B. Goodenough, Interscience publ., N. Y. (1963)