

Tese de Doutorado

Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Física “Gleb Wataghin”

“PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ELETRÔNICAS E MAGNÉTICAS DOS ÓXIDOS $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$, $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$ e TbMnO_3 ”

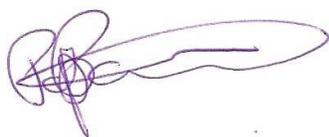
Leandro Félix de Sousa Bufaiçal

Este exemplar corresponde à redação final
da Tese de Doutorado defendida pelo aluno
Leandro Félix de Sousa Bufaiçal e aprovada
ela Comissão Julgadora.
Campinas, 2010

Orientador

Dr. Pascoal J. G. Pagliuso

26/07/2010



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

B863i

Bufaiçal, Leandro Felix de Sousa

Investigação das propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas dos óxidos $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$, $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$ e TbMnO_3 / Leandro Felix de Sousa Bufaiçal. -- Campinas, SP : [s.n.], 2010.

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

1. Perovskita. 2. Ferrimagnetismo. 3. Multiferróico.
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 $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$, $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$ e TbMnO_3 oxides
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
 1. Perovskite
 2. Ferrimagnetism
 3. Multiferroic
- **Área de Concentração:** Física da Matéria Condensada
- **Titulação:** Doutor em Ciências
- **Banca Examinadora:**
 - Prof. Pascoal José Giglio Pagliuso
 - Prof. Eduardo Miranda
 - Prof. Varlei Rodrigues
 - Prof^a Lygia Christina de Moura Walmsley
 - Prof. Claudio de Antonio Cardoso
- **Data da Defesa:** 15-06-2010
- **Programa de Pós-Graduação em:** Física



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **LEANDRO FÉLIX DE SOUSA BUFAIÇAL - RA 003111**, APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN" DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 15/06/2010.

COMISSÃO JULGADORA:

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

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

Prof. Dr. Varlei Rodrigues – DFA/IFGW/UNICAMP

Prof. Dra. Lygia Christina de Moura Walmsley – DF/IGCE/UNESP

Prof. Dr. Claudio Antonio Cardoso – DF/CCET/UFSCAR

Ao meu pai.

Agradecimentos

À minha mãe, Maria Lúcia, e aos meus irmãos, Rafael, João Luís, Maria e Narayana, pelo amor e apoio.

À Silvia Martinek e família, por me proporcionarem a maior alegria da minha vida.

À minha filha Gabriela, por ser a maior alegria da minha vida.

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 Professores Dr. Carlos Rettori e Dr. Eduardo Granado pelos ensinamentos e valiosas discussões.

Aos professores Raimundo Lora-Serrano, Gerivaldo Duque e Leticie Ferreira pela imensa ajuda na execução de experimentos e pelos ensinamentos.

À pós-doutoranda Cris Adriano, pela grande ajuda na execução de várias medidas, principalmente pelas medidas de resistência sob aplicação de pressão.

Aos meus colegas e amigos, Eduardo Bittar, Fernando Garcia, Júlio Tedesco, Lino Holanda, Thales Macedo e Wellington Iwamoto, pelas importantes discussões, pela ajuda na execução de muitos experimentos, e pelo prazer da convivência.

Aos técnicos Adelino, Celso Alves e Walter, pela eficiência e dedicação no suporte técnico dado a este trabalho.

A todos os amigos que fiz durante este percurso.

Resumo

Há muitas décadas os óxidos de metais de transição são tema de grande interesse científico devido à grande variedade de propriedades físicas interessantes que apresentam, com suas possíveis aplicações tecnológicas. Mais recentemente, por exemplo, os óxidos de metais de transição com propriedades multiferróicas ganharam destaque na comunidade científica como potenciais dispositivos magneto-eletrônicos.

Muitos óxidos de metais de transição se formam na estrutura cristalina chamada perovskita simples, com simetria cúbica ou distorcida. Muitos outros óxidos podem se cristalizar numa variante da perovskita simples, a chamada perovskita dupla ordenada (PDO), que possui fórmula geral $A_2B'B''O_6$, onde o íon A ocupa os vértices do cubo enquanto os cátions B' e B'' se alternam nos centros dos octaedros de oxigênio. Dois compostos com estrutura PDO bastante estudados são o Sr_2FeReO_6 e Sr_2FeMoO_6 devido ao fato de apresentarem, entre outras propriedades interessantes, comportamento meio-metálico (half-metal), magnetorresistência por tunelamento à temperatura ambiente, ferrimagnetismo com T_C acima de 400K em ambos os compostos. As propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas dessas PDOs estão altamente conectadas e são fortemente dependentes do grau de hibridização dos orbitais d dos cátions B''.

Assim, se fazem importantes os estudos de novos compostos PDO a fim de se investigar as idéias correntes propostas em literatura e, nesse contexto, reportamos aqui os resultados da síntese e caracterização das séries inéditas $Ca_{2-x}La_xFeIrO_6$ e $Sr_{2-x}La_xFeIrO_6$, onde o Ir, assim como o Re e Mo, é metal de transição, no caso com caráter $5d$, e pode assumir diferentes estados de valência.

As medidas de magnetização indicaram que estes sistemas tendem a evoluir de antiferromagnéticos nas extremidades das séries, $x = 0$ e $x = 2$, para ferrimagnéticos em regiões intermediárias da série. Medidas realizadas no composto de maior magnetização da série de Sr, o $Sr_{1.2}La_{0.8}FeIrO_6$, indicaram que este composto se ordena ferrimagneticamente em torno de 700 K, sendo esta a mais elevada T_C já reportada para perovskitas duplas.

Medidas de resistividade em função da temperatura indicaram que os compostos apresentam comportamento isolante e praticamente nenhum efeito magneto-resistivo. No composto antiferromagnético Sr_2FeIrO_6 foi estudada a resistividade sob efeito de pressão e, embora não tenha ocorrido nenhuma transição metal-isolante, ocorre uma diminuição

sistemática da resistência do material e da inclinação da curva à medida que a pressão aumenta, indicando um comportamento do tipo isolante de Mott nesse composto.

Neste trabalho são apresentados também resultados dos estudos realizados na perovskita TbMnO_3 . Realizamos neste óxido medidas de susceptibilidade magnética, calor específico, Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) e absorção de microondas para várias temperaturas. A susceptibilidade magnética e o calor específico confirmaram para a amostra estudada as temperaturas de transição de fase magnética ($T_N = 41 \text{ K}$) e ferroelétrica (T_{lock}) já reportadas em literatura. Os espectros de EPR mostraram para todo o intervalo de temperatura uma única linha consistente com uma forma de linha Lorentziana e um valor de g independente da temperatura $g = 1.96(3)$ consistente com Mn^{3+} em um meio isolante. A largura de linha sofreu um alargamento com a temperatura seguindo uma lei do tipo C/T . Esse alargamento impediu a observação dos espectros de ressonância em torno das regiões de temperaturas das transições de fase magnética e ferroelétrica. Devido à forte dependência da constante dielétrica com a frequência, as medidas realizadas com a cavidade de campo elétrico não permitiram a observação de qualquer anomalia em torno das temperaturas de transições.

Abstract

For many decades the transition metal oxides are subject of great scientific interest because of the wide variety of interesting physical properties and their potential technological applications. More recently, for example, oxides of transition metals with multiferroic properties have been considered as potential magneto-electronic devices.

Many transition metal oxides form in the perovskite crystalline structure, with cubic or distorted symmetry. Many other oxides can crystallize in a variant of the simple perovskite, called the ordered double perovskite (ODP), which has the general formula $A_2B'B''O_6$, where the A ion occupies the vertices of the cube while the cations B' and B'' alternate in the centers of the oxygen octahedra. Sr_2FeReO_6 and Sr_2FeMoO_6 are two compounds with the ODP structure which were extensively studied due to their interesting properties such as half-metal behavior, tunneling magnetoresistance at room temperature and ferrimagnetic order (T_C above 400 K). The structural, electronic and magnetic properties of these ODPs are highly correlated and are strongly dependent on the strong d orbitals hybridization of the of the B'' cations.

Therefore, studies of new ODP compounds are important in order to investigate the current ideas proposed in the literature and improve the understanding of their physical properties. We report here our results of synthesis and characterization of the unpublished series $Ca_{2-x}La_xFeIrO_6$ and $Sr_{2-x}La_xFeIrO_6$, where the Ir such as Re and Mo are transition metal, with d character that can assume different valence states.

The magnetic measurements indicated that those systems tend to evolve from antiferromagnetics at the ends of the series, $x = 0$ and $x = 2$, to ferrimagnetic for intermediate regions of the series. Measurements performed in the compound of higher magnetization in the Sr serie, $Sr_{1.2}La_{0.8}FeIrO_6$ indicated that this compound orders ferrimagnetic around 700 K, which is the highest T_C ever reported for double perovskites.

Resistivity measurements as a function of temperature indicated that these compounds also exhibit insulating behavior and virtually no magneto-resistive effect. In the antiferromagnetic compound Sr_2FeIrO_6 , the effect of pressure on the resistivity was investigated, and although no metal-insulator transition was seen, there is a systematic decrease of the resistance and the slope of the curve as the pressure increases, indicating a Mott insulator-like behavior in this compound.

This work also presents results on the TbMnO_3 perovskite. We have performed magnetic susceptibility, specific heat, Electron Paramagnetic Resonance (EPR) and microwave absorption measurements at various temperatures. Magnetic susceptibility and specific heat data confirmed the occurrence of a magnetic ($T_N = 41$ K) and ferroelectric (T_{lock}) phase transition. The EPR spectra showed, for the entire temperature range measured, a single Lorentzian line shape and T independent g-value = 1.96 (3), consistent with the resonance of Mn^{3+} in an insulating environment. The width line broadens with the decreasing temperature following a C/T law. This broadening prevented the observation of the resonance spectra near the magnetic and ferroelectric phase transitions. Because of the strong frequency dependence of the dielectric constant, the measurements performed with the electric field cavity also did not allow observation of any anomaly around the ferroelectric transition.

Índice

Dedicatória	iv
Agradecimentos	v
Resumo	vi
Abstract	viii
Lista de tabelas	xii
Lista de figuras	xiii
Capítulo 1: Introdução	1
Capítulo 2: Fundamentação teórica	13
2.1. Propriedades magnéticas da matéria.....	13
2.1.1. <i>Diamagnetismo</i>	14
2.1.2. <i>Paramagnetismo</i>	15
2.1.3. <i>Ferromagnetismo</i> ,	17
2.1.4. <i>Antiferromagnetismo</i>	19
2.1.5. <i>Ferrimagnetismo</i>	20
2.2. Interações magnéticas em óxidos de metais de transição.....	21
2.2.1. <i>O acoplamento entre dois spins</i>	21
2.2.2. <i>Interação magnética de troca direta</i>	25
2.2.3. <i>Interação magnética de dupla-troca</i>	25
2.2.4. <i>Interação magnética de supertroca</i>	27
2.2.5. <i>Regras de Goodenough–Kanamori–Anderson</i>	29
2.3. Ressonância Paramagnética Eletrônica.....	31

2.3.1. Tratamento fenomenológico clássico.	33
2.3.2. Efeito do campo magnético oscilante.	37
2.3.3. Equação de Bloch fenomenológica.	40
2.4. Transporte elétrico.....	43
2.4.1. Teoria de bandas dos sólidos.	44
2.4.2. Movimento dos elétrons numa rede periódica.. . . .	47
2.4.3. Transição metal-isolante de Mott.	48
2.5. Raios X e propriedades estruturais.....	51
2.5.1 Rede de Bravais.	51
2.5.2 Difração de raios X.	54
Capítulo 3: Técnicas experimentais	57
3.1. Crescimento de policristais por reação de estado sólido.....	57
3.2. Medidas de magnetização.....	58
3.3. Equipamento de medidas PPMS.....	61
3.3.1. Resistividade.	62
3.3.2. Calor específico.	62
3.4. Difração de raios-x de pó.....	63
3.5. Medidas de EPR.....	64
Capítulo 4: Resultados experimentais	68
4.1. Série $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$	69
4.1.1 Síntese e caracterização estrutural.	69
4.1.2 Susceptibilidade magnética D.C.	72
4.1.3 Magnetização em função do campo magnético.	79
4.1.4 Calor específico	80

4.1.5 Susceptibilidade A.C.	83
4.1.6 Resistividade D.C.	83
4.2. Série $Sr_{2-x}La_xFeIrO_6$	85
4.2.1 Caracterização estrutural.	85
4.2.2 Susceptibilidade magnética D.C.	89
4.2.3 Calor específico	94
4.2.4 Resistividade D.C.	96
4.2.5 Magnetização em função do campo magnético.	99
4.2.6 Comparação entre as série $Ca_{2-x}La_xFeIrO_6$ e $Sr_{2-x}La_xFeIrO_6$. . .	100
4.2.7 Análise das interações magnéticas	103
4.2.8 Conclusões	105
4.3. $TbMnO_3$	106
4.3.1 Introdução.	106
4.3.2 Resultados e discussão.	110
4.3.1 Conclusões.	115
Capítulo 5: Considerações finais	117
Referências bibliográficas	119

Lista de tabelas

Tabela 2.1: Auto-estados do operador S_1S_2 e auto-valores de S_1S_2 , m_s e s	22
Tabela 4.1: principais resultados obtidos a partir do refinamento Rietveld para a série $Ca_{2-x}La_xFeIrO_6$	70
Tabela 4.2: principais resultados obtidos a partir do refinamento Rietveld para a série $Sr_{2-x}La_xFeIrO_6$	86

Lista de figuras

Figura 1.1: 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	2
Figura 1.2: Gráficos da magnetização em função da temperatura e da resistividade em função da temperatura no composto Sr_2FeReO_6 . Figuras extraídas da referência [5].....	3
Figura 1.3: Magnetização de saturação dos compostos $Sr_2Fe_{1-x}Cr_xReO_6$ 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 [7].....	4
Figura 1.4: Gráficos da resistividade em função da temperatura nos compostos Sr_2MReO_6 e Ca_2MReO_6 . Figura extraída da referência [8].....	5
Figura 1.5: Magnetização do composto Sr_2FeMoO_6 em função da temperatura. Figura extraída da referência [6].....	6
Figura 1.6: Curvas de magnetização do composto Sr_2FeMoO_6 para diferentes porcentagens de desordem catiônica ξ . Figura extraída da referência [13].....	7
Figura 1.7: Curvas de magnetização dos compostos $Sr_2Fe_{1-x}Co_xMoO_6$ ($x = 0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,4; 0,7$ e $0,9$). Figura extraída da referência [11].....	8
Figura 1.8: Curvas de resistência em função da temperatura nos compostos $Sr_2Fe_{1-x}Co_xMoO_6$ ($x = 0,05; 0,4$ e $0,9$). Figura extraída da referência [14].....	8
Figura 1.9: (a) Susceptibilidade magnética em função da temperatura em La_2MgIrO_6 e La_2ZnIrO_6 . (b) Inversa da susceptibilidade em La_2MgIrO_6 e La_2ZnIrO_6	10
Figura 1.10: (a) Susceptibilidade magnética em função da temperatura em La_2CoIrO_6 e La_2NiIrO_6 . (b) Inversa da susceptibilidade em La_2CoIrO_6 e La_2NiIrO_6	10
Figura 1.11: Susceptibilidade magnética molar em função da temperatura para o composto Sr_2FeIrO_6 , medida sob um campo de 1000 G. Figura extraída da referência [16].....	11
Figura 1.12: Condutividade elétrica do composto Sr_2FeIrO_6 em função da temperatura. Figura extraída da referência [16].....	12
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.....	16
Figura 2.2: figura ilustrativa esquematizando domínios magnéticos em um material ferromagnético.....	18
Figura 2.3: gráfico típico de uma medida $M \times H$ num ferromagnético.....	19

Figura 2.4: ilustração de como os momentos de dipolo magnético são orientados pela interação de troca num material antiferromagnético.....	19
Figura 2.5: Comportamento típico de uma curva de susceptibilidade magnética em função da temperatura para um material antiferromagnético.....	20
Figura 2.6: Curvas de ρ 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[17].....	26
Figura 2.7: Figura esquemática ilustrando o acoplamento indireto entre os orbitais d metais de transição em um óxido, intermediados pelo orbital p do oxigênio.....	28
Figura 2.8: 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).....	28
Figura 2.9: desenho esquemático ilustrando o acoplamento antiferromagnético entre dois orbitais d semi-preenchidos intermediados por um orbital p	30
Figura 2.10: desenho esquemático ilustrando o acoplamento ferromagnético entre dois orbitais d semi-preenchidos formando um ângulo de 90° , intermediados por um orbital p	30
Figura 2.11: desenho esquemático ilustrando o acoplamento ferromagnético entre orbitais d ocupados e vazios, intermediados por um orbital p	31
Figura 2.12: Variação da energia dos estados de spin em função do campo magnético aplicado.....	32
Figura 2.13: Precessão do momento magnético $\vec{\mu}$ em torno do campo magnético constante H_0 (xôy é o plano de rotação de H_1 . [21].....	36
Figura 2.14: Projção de H_1 em fase (a) e anti -fase (b) com o campo oscilante H_1	37
Figura 2.15: Campo magnético efetivo em um sistema rodado de coordenadas.....	38
Figura 2.16: Precessão de $\vec{\mu}$ quando imposto, simultaneamente, um campo magnético variável e um campo magnético constante, em um sistema fixo de coordenadas.....	39
Figura 2.17: Partes real e imaginária da susceptibilidade complexa $\chi = \chi' + i\chi''$ em função da frequência, para uma forma geral de linha lorentziana.....	43
Figura 2.18: Desenho esquemático do desdobramento de um nível de energia num sistema de seis átomos, em função da separação R entre átomos adjacentes.....	45
Figura 2.19: formação das bandas de energia a partir dos níveis de energia do átomo de sódio isolado à medida que a separação interatômica diminui. A linha tracejada indica a separação interatômica observada no sódio sólido. As várias bandas superpostas que constituem cada banda p ou d não estão indicadas.....	46
Figura 2.20: Figura ilustrativa de acoplamento antiferromagnético entre íons de um cristal unidimensional.....	48
Figura 2.21: Figura ilustrativa de acoplamento antiferromagnético entre íons de um cristal unidimensional, onde se insere um elétron extra no íon j	48

Figura 2.22: Figura ilustrativa de acoplamento antiferromagnético entre íons de um cristal unidimensional, onde se retira um elétron do íon i.....	49
Figura 2.23: Diagrama de fases do composto $V_{2-x}Cr_xO_3$. Figura extraída da referência [22].....	50
Figura 2.24: diagrama de fases do composto $Ni_2S_{2-x}Se_x$	51
Figura 2.25: esquematização de reflexões de ondas em uma família de planos num estrutura cristalina..	55
Figura 3.1: Processo de síntese e pastilhamento das amostras $Ca_{2-x}La_xFeIrO_6$ e $Sr_{2-x}La_xFeIrO_6$	58
Figura 3.2: 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.....	60
Figura 3.3: Esquema da montagem da amostra para medida de calor específico.....	62
Figura 3.4: Um típico espectrômetro de EPR.....	64
Figura 3.5: Esquema em blocos do Espectrômetro de EPR.....	66
Figura 4.1: Difratogramas dos compostos da série $Ca_{2-x}La_xFeIrO_6$	69
Figura 4.2: parâmetros de rede a , b e c em função da concentração de La (esquerda) e razão a/b em função da concentração de La (direita).....	70
Figura 4.3: Detalhe de alguns picos de difração de raios-x para as concentrações $x = 0, 0.6, 0.8, 1.0$ e 2 da série $Ca_{2-x}La_xFeIrO_6$	71
Figura 4.4: Grau de desordem catiônica nos sítios Fe/Ir em função da concentração de La para a série $Ca_{2-x}La_xFeIrO_6$	72
Figura 4.5: Susceptibilidade magnética do composto Ca_2FeIrO_6 em função da temperatura, medida sob um campo magnético de 1000 G.....	73
Figura 4.6: Susceptibilidade magnética em função da temperatura nos compostos da série $Ca_{2-x}La_xFeIrO_6$	74
Figura 4.7: Evolução de θ_{C-W} em função da concentração x na série $Ca_{2-x}La_xFeIrO_6$	75
Figura 4.8: Medidas de susceptibilidade magnética em função da temperatura nos modos “zero field cooling – field cooling” para os compostos $Ca_{2-x}La_xFeIrO_6$	76
Figura 4.9: Medidas de susceptibilidade magnética em função da temperatura nos modos “field cooled cooling – field cooled warming” para o composto $Ca_{1,2}La_{0,8}FeIrO_6$	77
Figura 4.10: Detalhe do difratograma do composto Ca_2FeIrO_6 , em que se evidencia o pico de maior intensidade da fase espúria ferrita (Fe_2O_3).....	78
Figura 4.11: Dependência com a concentração da porcentagem de ferrita	

nos compostos da série $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$	78
Figura 4.12: Dependência de θ_{C-W} com a concentração de La nos compostos da série $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$	79
Figura 4.13: Esquerda: magnetização em função do campo magnético para alguns compostos da série, medidas à 2K. Direita: contribuição magnética nas curvas $M \times H$ para as concentrações $x = 0, 0.8$ e 2	80
Figura 4.14: Esquerda : C_p/T em função de T nos compostos $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$. Direita: zoom da curva do composto $\text{Ca}_2\text{FeIrO}_6$ em torno de 75 K.....	81
Figura 4.15: detalhes das curvas de calor específico das concentrações $x = 0$ e $x = 1.8$ (esquerda) e pico resultante da subtração ($x = 0$) – ($x = 1.8$) (direita).....	82
Figura 4.16: estimativa da variação de entropia associada à transição antiferromagnética do $\text{Ca}_2\text{FeIrO}_6$	82
Figura 4.17: Susceptibilidade magnética A.C. em função da temperatura para $x = 0$ (esquerda) e $x = 0.3$ (direita).....	83
Figura 4.18: Gráfico log-linear da resistividade elétrica em função da temperatura em alguns compostos da série $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$	84
Figura 4.19: Figura de uma amostra pastilhada, de uma amostra sendo inserida no porta amostra para medida de calor específico e de amostras no porta amostras para medidas de resistividade.....	85
Figura 4.20: Difratogramas dos compostos da série $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$	86
Figura 4.21: Parâmetros de rede a, b e c em função da concentração x para a série $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$	87
Figura 4.22: ângulo β em função da concentração de La na série $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$	87
Figura 4.23: Volume da célula unitária dos compostos da série $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$ em função da concentração x	88
Figura 4.24: Grau de desordem catiônica nos sítios Fe/Ir em função da concentração de La.....	88
Figura 4.25: Susceptibilidade magnética em função da temperatura nos compostos da série $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$	89
Figura 4.26: Inversa da susceptibilidade magnética em função da temperatura para $x = 0, 0.8, 1$ e 2 ...90	
Figura 4.27: Evolução de θ_{C-W} em função da concentração x na série $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$	90
Figura 4.28: Dependência do momento magnético extraído de ajustes com a Lei de Curie-Weiss com x para a série $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$	91
Figura 4.29: Susceptibilidade magnética em função da temperatura no composto $\text{Sr}_{1.2}\text{La}_{0.8}\text{FeIrO}_6$	92
Figura 4.30: Susceptibilidade magnética em função da temperatura em alguns compostos da série....	92
Figura 4.31: Medidas de susceptibilidade magnética em função da temperatura nos modos “zero field cooling – field cooling” para os compostos $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$	93

Figura 4.32: C_p/T em função de T nos compostos $Sr_{2-x}La_xFeIrO_6$	94
Figura 4.33: C_p/T em função de T nos compostos de concentração $x=0, 0.2$ e 0.5 da série.....	95
Figura 4.34: variação de entropia associada à transição antiferromagnética do Sr_2FeIrO_6	96
Figura 4.35: Gráfico log-linear da resistividade elétrica em função da temperatura em alguns compostos da série $Sr_{2-x}La_xFeIrO_6$	97
Figura 4.36: Resistência elétrica em função da temperatura no composto Sr_2FeIrO_6 para diferentes valores de pressão aplicada.....	98
Figura 4.37: Magnetização em função do campo magnético aplicado nos compostos da série $Sr_{2-x}La_xFeIrO_6$, a $T = 2K$ (esquerda) e $T = 400 K$ (direita).....	99
Figura 4.38: Magnetização em função do campo magnético aplicado no composto $Sr_{1.2}La_{0.8}FeIrO_6$, a diferentes temperaturas.....	100
Figura 4.39: Medidas de susceptibilidade magnética em função da temperatura nos modos ZFC-FC para os compostos $Ca_{1.2}La_{0.8}FeIrO_6$ (vermelho) e $Sr_{1.2}La_{0.8}FeIrO_6$ (preto).....	101
Figura 4.40: Curvas $M \times H$ à $2 K$ (esquerda) e contribuição ferromagnética nas curvas $M \times H$ à $2 K$ (direita) nos compostos $Sr_{1.2}La_{0.8}FeIrO_6$ e $Ca_{1.2}La_{0.8}FeIrO_6$	102
Figura 4.41: Gráfico log-linear da resistividade elétrica em função da temperatura nos compostos $Sr_{1.2}La_{0.8}FeIrO_6$ e $Ca_{1.2}La_{0.8}FeIrO_6$	102
Figura 4.42: Diagrama esquemático da interação antiferromagnética entre os íons de Fe^{3+} nos compostos $(Ca,Sr)_2FeIrO_6$	103
Figura 4.43: Diagrama esquemático da interação antiferromagnética entre os íons de Fe^{3+} e Ir^{4+} no composto $(Ca,Sr)LaFeIrO_6$	104
Figura 4.44: Diagrama esquemático da interação antiferromagnética entre os íons de Fe^{3+} no composto La_2FeIrO_6	104
Figura 4.45: acima: esquematização da estrutura cristalina do $TbMnO_3$ à temperatura ambiente. As setas em laranja representam os momentos magnéticos dos íons de Mn ; abaixo: variação espacial ao longo do eixo b dos momentos magnéticos do Mn e da distância interatômica, abaixo de T_N . Figura extraída da referência [34].....	108
Figura 4.46: Polarização elétrica em função da temperatura no composto monocristalino $TbMnO_3$ com campo elétrico aplicado ao longo dos três eixos a, b e c	109
Figura 4.47: Polarização elétrica ao longo do eixo c em função da temperatura no composto monocristalino $TbMnO_3$ para diferentes campos magnéticos aplicados.....	109
Figura 4.48: Curva de susceptibilidade em função da temperatura, medido a $H = 5 kOe$, no monocristal de $TbMnO_3$. O <i>inset</i> mostra a curva para uma região de mais baixa temperatura.....	111
Figura 4.49: Curva de calor específico em função da temperatura no monocristal de $TbMnO_3$	111
Figura 4.50: Espectro de EPR no monocristal de $TbMnO_3$, onde a linha sólida é o melhor ajuste a uma forma de linha Lorentziana.....	112

Figura 4.51: O valor de g (a) e a largura de linha (b) em função da temperatura na amostra de $TbMnO_3$ com o campo magnético externo aplicado na direção do eixo- b113

Figura 4.52: Absorção de microondas em função da temperatura medida em uma cavidade de campo elétrico máximo no centro. O *inset* mostra a comparação dos espectros obtidos na cavidade de campo magnético (O) e na cavidade de campo elétrico (—).....115

1 – Introdução

Os óxidos de metais de transição são tema de grande interesse científico devido a grande quantidade de propriedades físicas interessantes que eles podem apresentar e também devido ao seu potencial tecnológico.

Os óxidos de metais de transição ferroelétricos, como por exemplo o BaTiO_3 [1] da família dos titanatos, foram intensamente estudados nas décadas de 1960 e 1970.

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

Por causa do 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]

Recentemente, os óxidos multiferróicos, que são muito interessantes por apresentarem coexistência e acoplamento entre ordenamentos magnéticos e ferroelétricos, como por exemplo magnetismo e ferroeletricidade, encontraram destaque entre os óxidos de metais de transição mais intensamente estudados. Um exemplo de material multiferróico é o composto TbMnO_3 , que apresenta ordenamento antiferromagnético em coexistência com ferroeletricidade. [4]

Muitos óxidos de metais de transição se formam na estrutura cristalina denominada perovskita, cuja versão mais simples, 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 Fe, Ir) 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 $B = \text{Mn}$, que apresentam o fenômeno da magneto-resistência colossal (MRC) associados

com uma imensa riqueza de propriedades magnéticas, eletrônicas e estruturais. Outros compostos com estrutura perovskita já citados são os titanatos ferroelétricos e o composto multiferrítico TbMnO_3 .

Uma variante da estrutura perovskita simples é a estrutura perovskita dupla ordenada (PDO), que possui 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, na maioria dos casos com simetria mais baixa que cúbica, em geral com estrutura monoclínica ou tetragonal.

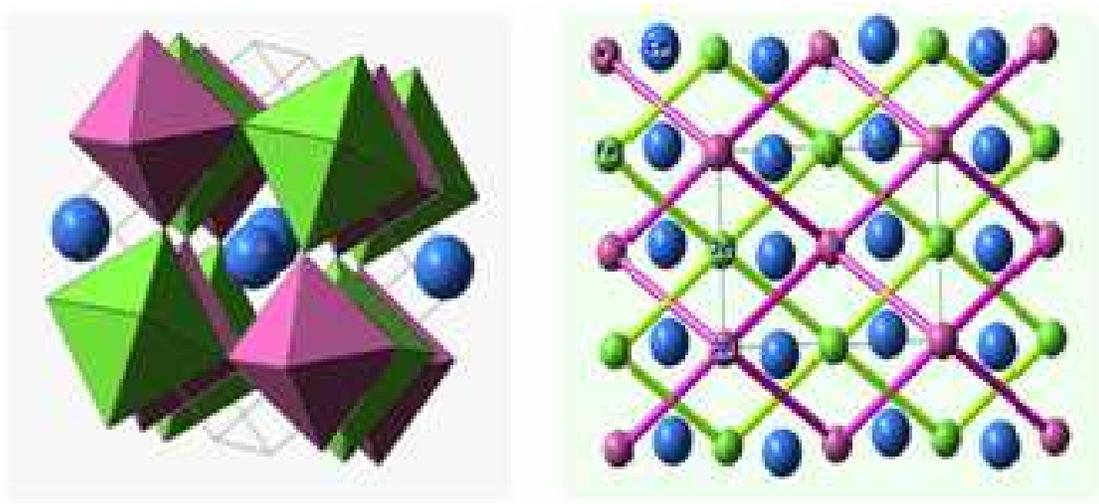


Figura 1.1: Desenhos esquemáticos da estrutura PDO. Os octaedros verdes e vermelhos representam os octaedros de oxigênio contendo os cátions B' e B'' e as bolas azuis os cátions A .

Entre os variados compostos que se formam na estrutura PDO, $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$ e $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 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[5,6]. Acredita-se que estas características estejam associadas com o caráter meio-metálico (“half-metal”) e à alta temperatura de Curie ($T > 400 \text{ K}$) 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 Fe^{3+} ($3d^5$, $S = 5/2$) estão acoplados ferromagneticamente através da interação com os elétrons de condução originados principalmente nos sítios do Mo^{5+} (ou Re^{5+}). Acredita-se que a banda de condução destes materiais seja predominantemente composta por elétrons 4d (ou 5d) do Mo^{5+} (ou Re^{5+}) [5,6]. Faremos agora uma revisão bibliográfica sobre as principais propriedades físicas destas séries que tem relação relevante ao que será abordado neste trabalho.

Os compostos $A_2M\text{ReO}_6$

No caso das PDOs $A_2M\text{ReO}_6$, quando M é íon magnético trivalente, como por exemplo no caso $M = \text{Fe}^{3+}$, o íon de Re apresenta valência +5, que apresenta momento magnético resultante, e nesse caso os íons de Fe e Re se acoplam antiferromagneticamente, resultando em um acoplamento ferrimagnético no composto.

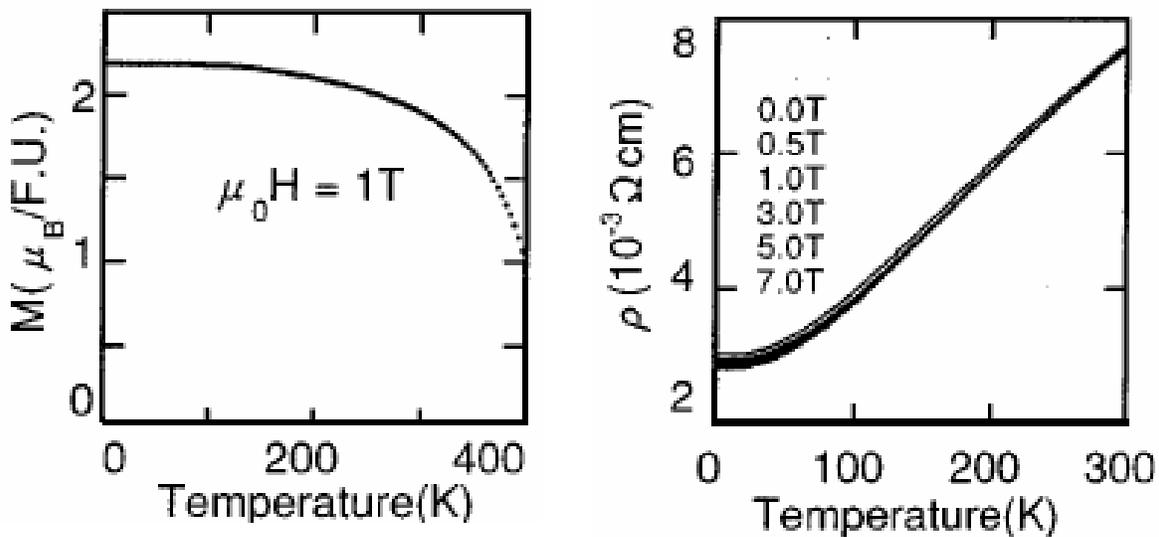


Figura 1.2: Gráficos da magnetização em função da temperatura e da resistividade em função da temperatura no composto $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$. Figuras extraídas da referência [5].

Estudos no composto $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$ indicaram que o íon Fe pode ser Fe^{2+} ou 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 $\text{Fe}^{3+}/\text{Re}^{5+}$)[5]. Nesse caso, o $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$ é um meio-metal com alta temperatura de transição, $T_C \sim 400$ K, e segue a lei de Currie-Weiss acima de T_C .

Estudos de dopagem com Cr no sistema $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{ReO}_6$ revelaram que a magnetização do sistema diminui à medida que a dopagem aumenta[7]. Nesse caso observa-se que a dopagem causa mudanças estruturais, alterando o ângulo de ligação entre os metais de transição e assim diminuindo a magnetização do sistema.

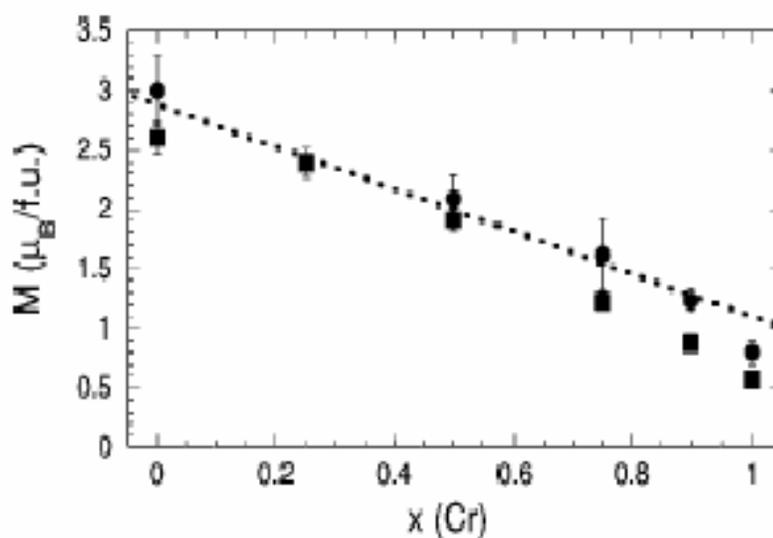


Figura 1.3: Magnetização de saturação dos compostos $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{ReO}_6$ em função da concentração x à $T = 5$ K e $H = 5$ T. Os quadrados representam os dados experimentais. Os círculos representam os valores calculados de acordo com a estequiometria e anti-sítios de cada composto. Figura extraída da referência [7].

Dentre os vários compostos A_2MReO_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 A_2FeReO_6 e A_2CrReO_6 variam de metal para isolante quando A muda de Sr para Ca[8].

Foram realizados ainda importantes estudos das propriedades estruturais e magnéticas dos compostos $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$ e $\text{Sr}_2\text{MnReO}_6$. Os estudos com o $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$ indicaram que esse

material evolui de cúbico e paramagnético para tetragonal e ferrimagnético em torno de 305 K[9].

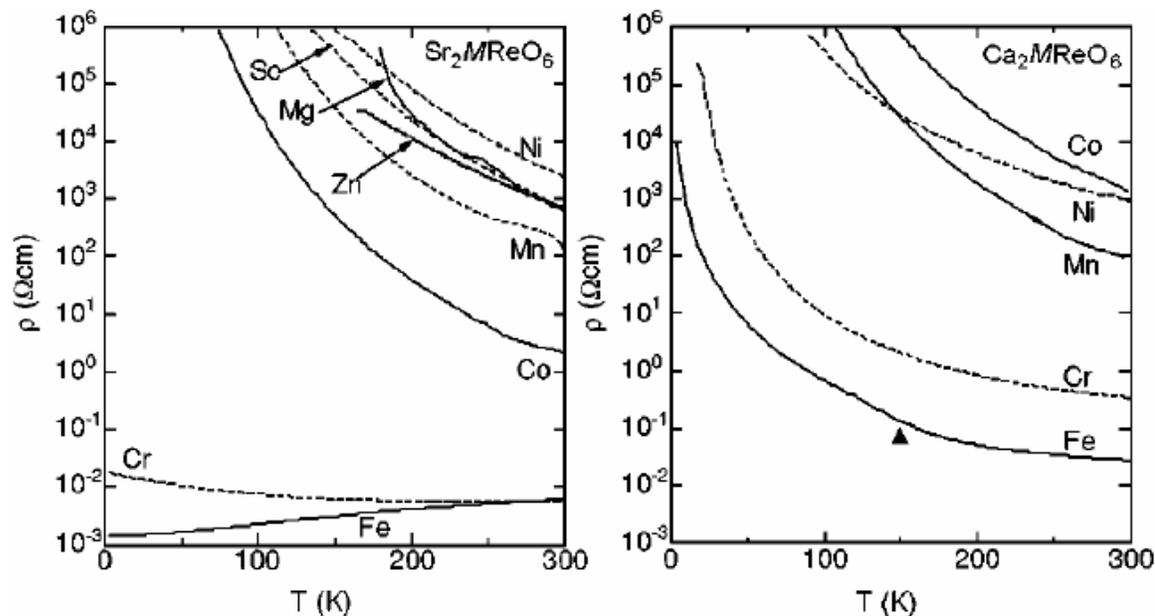


Figura 1.4: Gráficos da resistividade em função da temperatura nos compostos Sr_2MReO_6 e Ca_2MReO_6 . Figura extraída da referência [8].

Já o composto Sr_2MnReO_6 passa de cúbico à monoclinico à 8 K, desviando o ângulo da ligação Mn—O—Re de 180° para 161° e assim diminuindo a interação de supertroca antiferromagnética entre os íons de Mn e de Re[10]. Esses resultados evidenciam a forte correlação entre as propriedades estruturais, magnéticas e de transporte que existe nesses óxidos.

Os compostos Sr_2MMoO_6 :

No caso dos compostos Sr_2MMoO_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 ($T_N < 35$ K)[11].

Já quando o metal de transição M apresenta um estado trivalente, como no caso de $M = \text{Fe}^{3+}$, o íon de Mo torna-se pentavalente e magnético, acoplando-se magneticamente com os íons de Fe.

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 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ [6] para $T > 400$ K. Estes estudos revelaram espectros de ESR ($g \sim 2.01$) associados com 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 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*[12] foi observado, resultado este que contrasta com o que foi encontrado em manganitas.

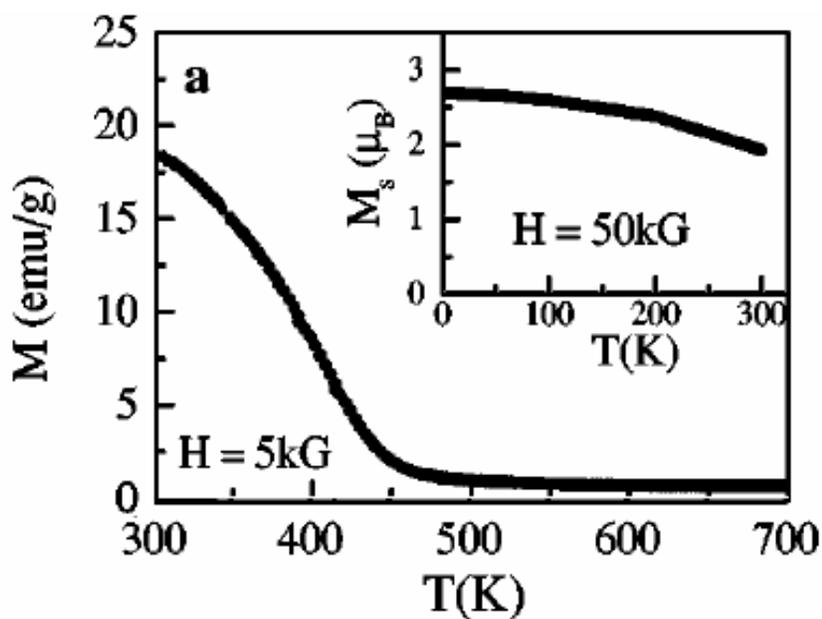


Figura 1.5: Magnetização do composto $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ versus temperatura. Figura extraída da referência [6].

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[13].

No gráfico abaixo temos a magnetização M versus o campo magnético aplicado H para diferentes valores do parâmetro de ordem ξ , definido por

$$\xi = 2(g_{\text{Fe}} - 0,5)$$

onde g_{Fe} é a ocupância do Fe em seu sítio, calculada a partir do refinamento de Rietveld. Observa-se no gráfico um crescimento linear da magnetização de saturação M_s em função de ξ .

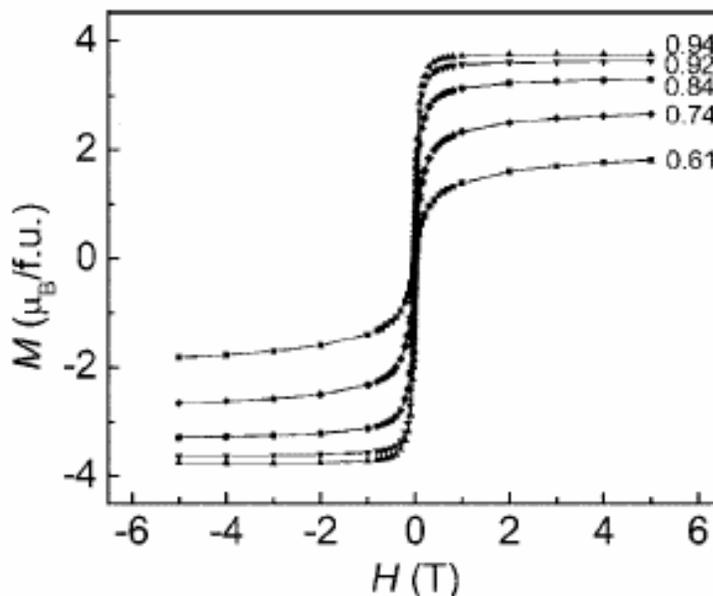


Figura 1.6: Curvas de magnetização do composto $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ para diferentes porcentagens de desordem catiônica ξ . Figura extraída da referência [13].

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 $0,9$ [14]). A figura a seguir corresponde à magnetização em função do campo magnético aplicado para variados valores da concentração x :

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 Co^{2+} substituir o 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.

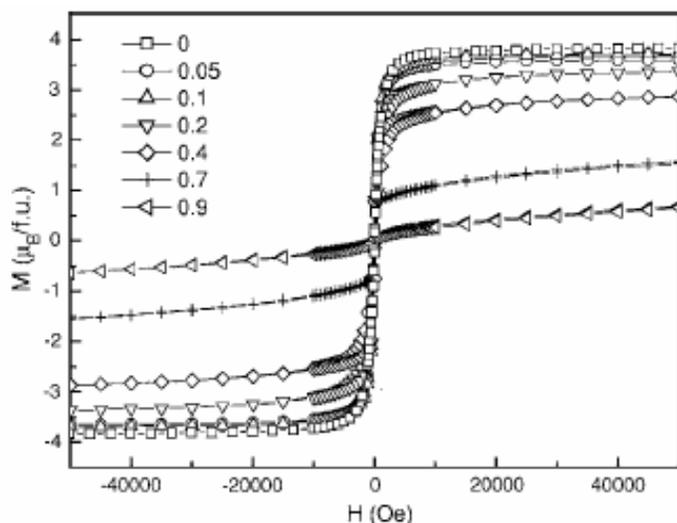


Figura 1.7: Curvas de magnetização dos compostos $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{MoO}_6$ ($x = 0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,4; 0,7$ e $0,9$). Figura extraída da referência [11].

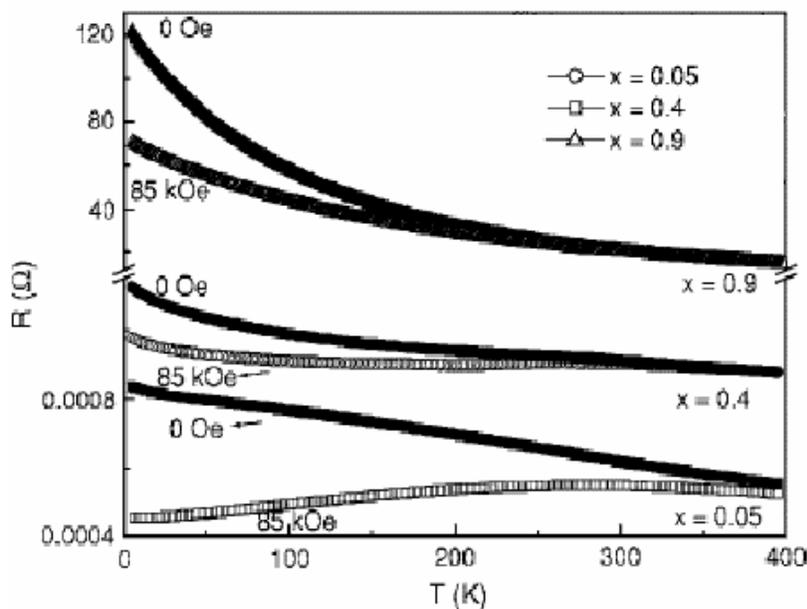


Figura 1.8: Resistência versus temperatura nos compostos $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{MoO}_6$. Figura extraída da referência [14].

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

Os compostos $\text{A}_2\text{M}\text{IrO}_6$

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 que ocorrerá entre os spins dos íons de metal de transição nesses óxidos.

Assim, 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.

Nesse contexto o Ir, assim como o Re e o Mo, 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: Ca^{2+} , 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.

No entanto, o Ir é ainda um elemento pouco explorado em PDOs. Dentre os poucos óxidos $\text{A}_2\text{M}\text{IrO}_6$ já conhecidos, apenas os estudos com os compostos $\text{La}_2\text{M}\text{IrO}_6$ ($M = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}$ e Zn) e o estudo do composto $\text{Sr}_2\text{Fe}\text{IrO}_6$ merecem destaque.

Os compostos da família $\text{La}_2\text{M}\text{IrO}_6$ se formam com estrutura monoclinica, grupo espacial $\text{P}2_1/\text{n}$. Medidas de susceptibilidade magnética em função da temperatura indicaram diferentes tipos de acoplamento magnético entre os íons de metais de transição.[15]. As interações magnéticas nesse compostos são explicadas a partir das interações de supertroca

entre os íons M^{2+} e Ir^{4+} possíveis no sistema, o acoplamento de 180° Ir—O—Ir, o acoplamento de 90° M—O—O—M e o acoplamento de 90° Ir—O—O—Ir.

Como a figura a seguir indica, o composto La_2MgIrO_6 apresenta um ordenamento antiferromagnético em torno de 10 K, creditado ao acoplamento Ir—O—O—Ir, e tal que a grande distância entre os íons de Ir^{4+} levam a esta fraca magnetização. Acredita-se que o composto La_2ZnIrO_6 apresente comportamento semelhante, com ordenamento a temperaturas ainda mais baixas, de modo que não tenham sido evidenciados até 4 K.

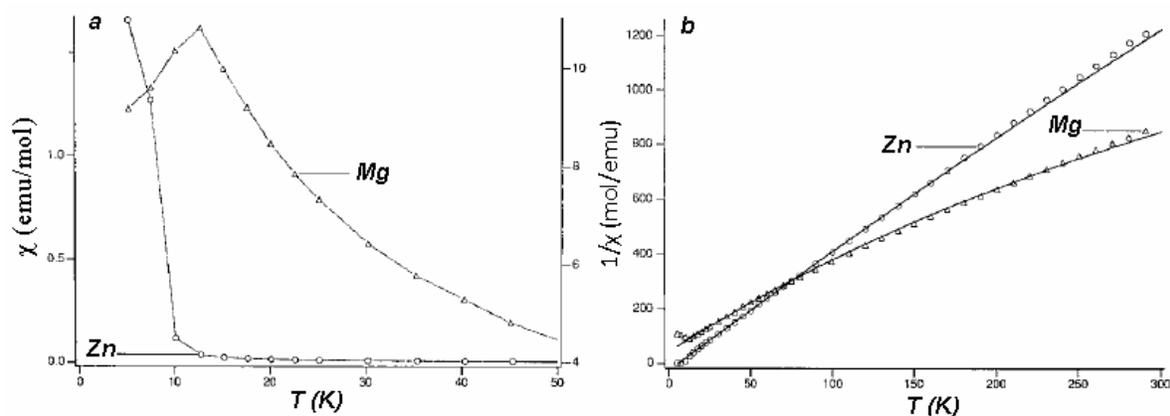


Figura 1.9: (a) Susceptibilidade magnética em função da temperatura em La_2MgIrO_6 e La_2ZnIrO_6 . (b) Inversa da susceptibilidade em La_2MgIrO_6 e La_2ZnIrO_6 .

A figura abaixo evidencia o acoplamento ferromagnético do composto La_2CoIrO_6 , associado ao acoplamento entre os íons Co^{2+} e Ir^{4+} . Já no composto La_2NiIrO_6 , o comportamento complexo da curva estaria associado às diferentes interações possíveis entre os íons de metais de transição.

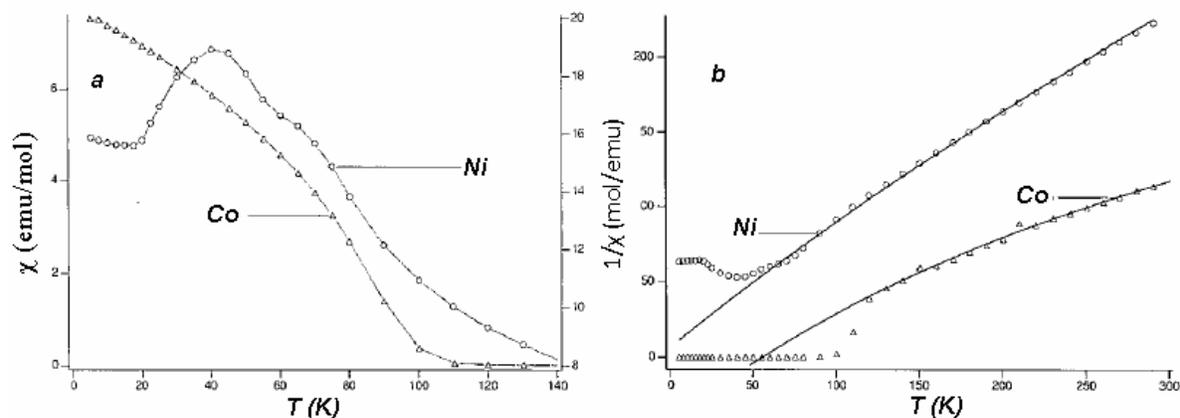


Figura 1.10: (a) Susceptibilidade magnética em função da temperatura em La_2CoIrO_6 e La_2NiIrO_6 . (b) Inversa da susceptibilidade em La_2CoIrO_6 e La_2NiIrO_6 .

Desse modo, o ordenamento magnético nos compostos La_2MIrO_6 está fortemente relacionado com os diferentes tipos de interações de supertroca possíveis nesses compostos e com a estrutura dos sistemas.

Os estudos com o composto $\text{Sr}_2\text{FeIrO}_6$ mostram que este 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 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 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.

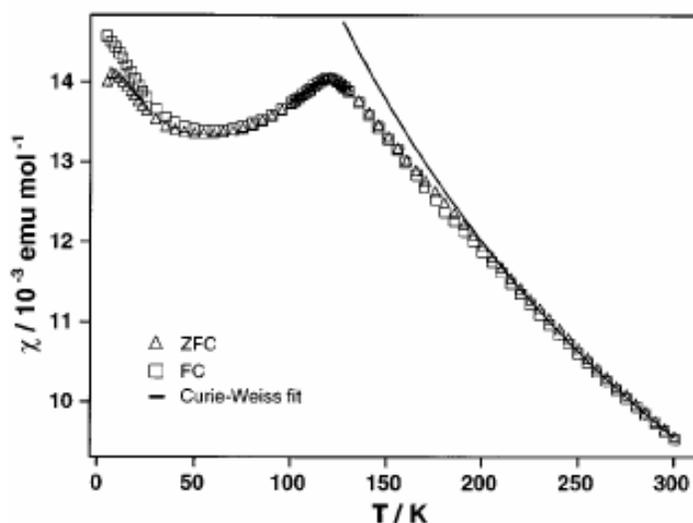


Figura 1.11: Susceptibilidade magnética molar em função da temperatura para o composto $\text{Sr}_2\text{FeIrO}_6$, medida sob um campo de 1000 G. Figura extraída da referência [16].

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.

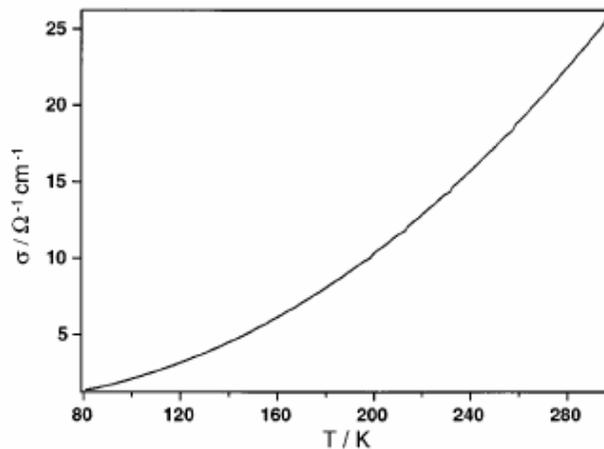


Figura 1.12: Condutividade elétrica do composto $\text{Sr}_2\text{FeIrO}_6$ em função da temperatura. Figura extraída da referência [16].

Apesar dos interessantes resultados citados, PDOs à base de Ir foram muito pouco exploradas até hoje, a despeito do fato de o Irídio possuir uma ampla multiplicidade de valência e um alto grau de delocalização dos seus orbitais $5d$. 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.

Neste contexto, ainda em meu trabalho de mestrado parti em busca de novos compostos PDOs a base de Ir, e apresento neste trabalho de doutorado os resultados da síntese das séries inéditas $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$ e $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$ e do 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. Os estudos da série $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$ se iniciaram no meu mestrado, aos quais dei continuidade no meu doutorado, enquanto a síntese e caracterização da série $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$ se deram exclusivamente no doutorado, e apresento aqui os principais resultados obtidos para as duas séries. Nosso principal objetivo neste trabalho foi investigar a evolução das propriedades físicas dos sistemas à medida que se varia a concentração dos íons Ca (Sr) e La, em que foi dado maior enfoque nas propriedades magnéticas dos materiais.

2- Fundamentação teórica

Neste capítulo iremos descrever brevemente alguns conceitos importantes no entendimento das propriedades físicas dos sistemas estudados. Primeiramente descreveremos 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

No sistema atômico, os elétrons apresentam momento angular associado ao seu movimento orbital em torno do núcleo, resultando em um momento de dipolo magnético associado ao movimento dessa carga.

Além disso, sabemos que os elétrons apresentam um momento angular intrínseco, que chamamos de spin, e ao qual podemos associar um momento de dipolo magnético de spin.

Assim, materiais construídos a partir de certos átomos podem ter momentos de dipolo magnético intrínsecos. Muitas vezes, a estrutura eletrônica do átomo, ou mesmo o arranjo estrutural dos átomos e moléculas no cristal, pode levar cada átomo a apresentar momento magnético resultante nulo. Mas os materiais de maneira geral podem apresentar momentos de dipolo magnético induzidos pela aplicação de um campo magnético externo. Na presença do campo externo, tanto os dipolos permanentes quanto os induzidos reagirão de forma a produzir um campo de indução próprio que modificará o original.

A seguir temos a equação que descreve a situação descrita acima:

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) \quad (1)$$

Onde H é o campo magnético externo aplicado e M é a chamada magnetização, que é a densidade volumétrica de momentos de dipolo magnético, $\vec{\mu}/V$.

Em certos materiais magnéticos, observa-se empiricamente que a magnetização é proporcional ao campo aplicado:

$$\vec{M} = \chi \cdot \vec{H} \quad (2)$$

Onde χ é a chamada susceptibilidade magnética, característica de cada material. A definição exata da susceptibilidade magnética é dada pela equação a seguir:

$$\chi = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{\partial M}{\partial H} \quad (3)$$

A partir da equação 2 podemos escrever a equação 1 da seguinte forma:

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} (1 + \chi) \quad (4)$$

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

2.1.1 – Diamagnetismo

Os materiais diamagnéticos apresentam susceptibilidade magnética negativa. Desse modo, a magnetização tem direção oposta à do campo de indução, e o valor de \vec{B} será menor na região do material diamagnético.

A origem do diamagnetismo segue da Lei de Lenz, que diz que os momentos de dipolo magnético provenientes das correntes induzidas por um campo magnético aplicado se opõem a esse campo.

Um exemplo importante de materiais diamagnéticos são os compostos supercondutores. Tais materiais, além de apresentarem resistividade elétrica nula abaixo de uma certa temperatura crítica T_c , apresentam o efeito Meissner, que consiste na expulsão total das linhas de um campo magnético aplicado, de seu interior. Nesse caso, o campo resultante será nulo no interior do material e, de acordo com a equação 4, $\chi = -1$. Por essa razão os supercondutores são chamados de diamagnéticos perfeitos.

Todos os materiais apresentam uma componente diamagnética, isto é, apresentam uma magnetização contrária ao campo aplicado, porém em materiais convencionais esta contribuição diamagnética à susceptibilidade é da ordem de 10^{-5} emu/cm³ 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. Nos materiais paramagnéticos, os átomos têm momentos de dipolo magnético permanentes, associados com o movimento orbital e o spin dos elétrons, porém esses momentos estão orientados aleatoriamente no material, de modo que a magnetização resultante tende a ser nula.

Um campo magnético aplicado tenderá a orientar esses momentos de dipolo paralelamente ao campo, uma vez que a energia associada à interação entre o momento e o campo é $-\vec{\mu} \cdot \vec{H}$. A consequência disso é uma magnetização que se soma ao campo aplicado, de modo que a susceptibilidade magnética é positiva nos materiais paramagnéticos. À baixas temperaturas, o campo magnético aplicado induz a orientação dos momentos de dipolo razoavelmente bem na maioria dos materiais. No entanto, à medida que a temperatura do material aumenta, a agitação térmica tende a tornar aleatória a orientação dos dipolos magnéticos, contrariando, ou competindo, com a tendência de orientação paralela ao campo. Assim, a susceptibilidade magnética depende da temperatura, e espera-se que decresça com o aumento da temperatura. De fato, para campos aplicados não muito altos e temperaturas não muito baixas, muitos materiais obedecem a lei de Curie:

$$\chi_{molar} = \frac{C}{T} \quad (5)$$

onde $C = p^2/8$, sendo p o momento efetivo.

Observamos neste ponto que um gráfico da inversa da susceptibilidade versus temperatura deve ser uma reta, com inclinação $1/C$, passando pela origem, como ilustrado na figura 2.1.

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.

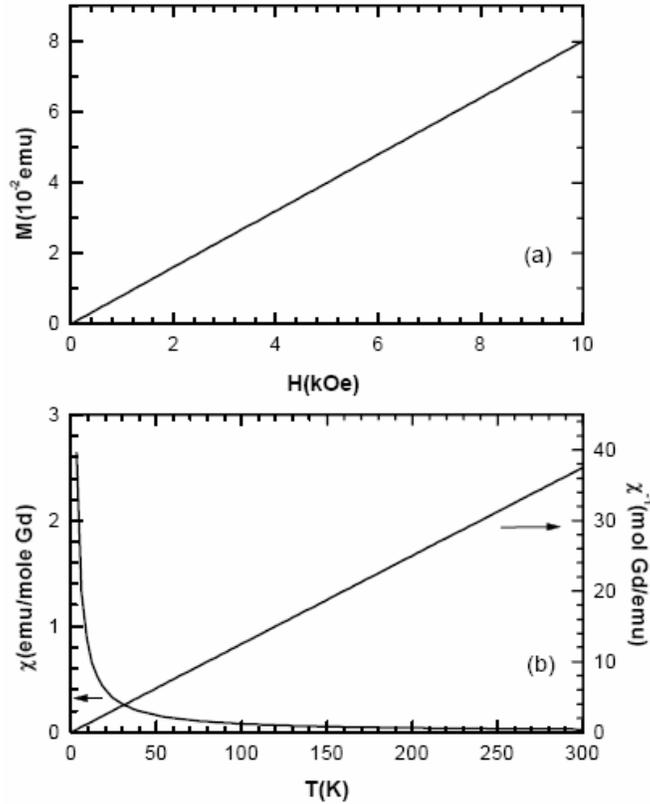


Figura 2.1: (a) Comportamento típico de uma curva de magnetização em função do campo para um paramagneto. (b) Comportamento típico de uma curva de susceptibilidade magnética em função da temperatura e sua inversa para um paramagneto.

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:

$$\chi_C = \frac{N (g\mu_B)^2 J(J+1)}{3V k_B T} \quad (6)$$

onde μ_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:

$$g(JLS) = \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \left[\frac{S(S+1) - L(L+1)}{J(J+1)} \right] \quad (7)$$

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

$$\chi = \frac{1}{3} \frac{N (\mu_B p)^2}{V k_B T} \quad (8)$$

Como mencionado anteriormente, no gráfico da inversa da susceptibilidade típico de um material que segue a lei de Curie, a reta interceptaria a origem. 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* :

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (9)$$

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

A teoria simples do magnetismo resumida na seção anterior assume que os momentos magnéticos de cada íon, ou mesmo os elétrons de condução no caso dos metais, não interagem entre si, ou interagem muito fracamente, de modo que na ausência de um campo magnético externo aplicado os momentos magnéticos se orientam aleatoriamente e a magnetização resultante é nula. Existem casos, porém, em que as interações entre os momentos magnéticos influenciam fortemente o comportamento magnético do material.

Um material ferromagnético apresenta uma magnetização espontânea, ou seja, mesmo na ausência de um campo magnético aplicado. A agitação térmica leva a esses momentos de dipolo magnético uma tendência de se orientarem aleatoriamente, de modo que nesses materiais a susceptibilidade magnética também varia com a temperatura.

À temperaturas suficientemente baixas, as interações que levam à magnetização espontânea dominam, mas a partir de uma certa temperatura crítica, que chamamos de T_C , a energia térmica é suficiente para quebrar esse ordenamento e o material passa a se comportar como um paramagnético.

De maneira geral, um material ferromagnético não tem todo o seu volume magnetizado na mesma direção, mas tem muitas pequenas regiões de direção de magnetização uniforme, denominadas domínios, que podem estar orientados ao acaso uns em relação aos outros. Na figura a seguir temos um esboço esquemático dos domínios em um material ferromagnético.

O aparecimento dos domínios ocorre porque isso tende a diminuir a energia do sistema. Se, pelo contrário, todo o sólido formasse um único domínio uniforme, haveria um

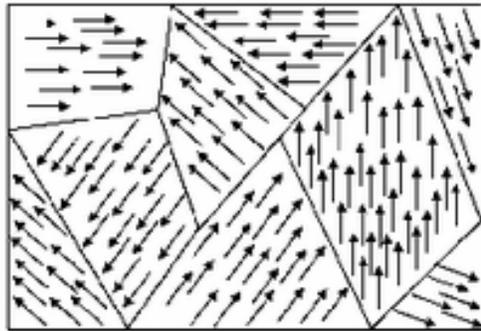


Figura 2.2: figura ilustrativa esquematizando domínios magnéticos em um material ferromagnético.

campo externo extenso e uma grande energia magnética associada a ele. Esse campo pode ser reduzido e, conseqüentemente, a energia do sistema pode ser diminuída, dividindo-se o material em domínios cujas magnetizações tendem a se cancelar mutuamente.

Desse modo, o campo resultante do material tenderá a zero, e a magnetização de um ferromagnético de maneira geral só é observada se for previamente aplicado um campo externo. Após a aplicação do campo, ocorre o crescimento do tamanho dos domínios que se encontram orientados favoravelmente ao campo aplicado, em detrimento e às custas dos demais domínios. Além disso, ocorre uma rotação da direção de magnetização, dentro dos domínios, no sentido de se orientarem paralelamente ao campo aplicado.

Muitas vezes, após desligar o campo magnético externo aplicado, a magnetização do material não vai a zero. Esse efeito é chamado de histerese e ocorre porque os limites (paredes) dos domínios não retornam totalmente às suas posições originais após a remoção do

campo. O movimento dessas paredes não é reversível, e é influenciado pelas imperfeições cristalinas. O material permanece magnetizado mesmo quando não há mais campo externo aplicado. Essa situação é chamada de magnetização remanente. O fenômeno da histerese pode ser observado em uma medida da magnetização em função do campo magnético aplicado, e a seguir temos o esboço de uma curva típica de um material ferromagnético.

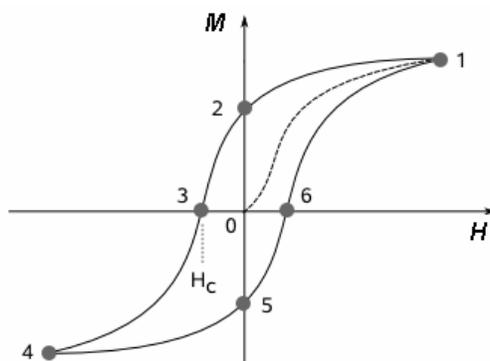


Figura 2.3: gráfico típico de uma medida $M \times H$ num ferromagnético.

Observa-se no gráfico que, ao passar do ponto 1 ao 2, quando já não há mais campo aplicado, o material ainda apresenta uma magnetização remanente. Para retirar essa magnetização deve-se aplicar um campo na direção contrária, denominado campo coercivo.

2.1.4 – Antiferromagnetismo

Nos materiais antiferromagnéticos, as interações de troca levam os átomos vizinhos a assumirem orientações de spin antiparalélas.



Figura 2.4: ilustração de como os momentos de dipolo magnético são orientados pela interação de troca num material antiferromagnético.

Sabe-se que a agitação térmica tende a orientar os momentos de dipolo magnético aleatoriamente, de modo que o comportamento antiferromagnético ocorrerá desde temperaturas suficientemente baixas até certa temperatura, que chamamos de T_N (temperatura

de Néel), a partir da qual a interação de troca antiferromagnética deixa de ser dominante, e o material torna-se paramagnético.

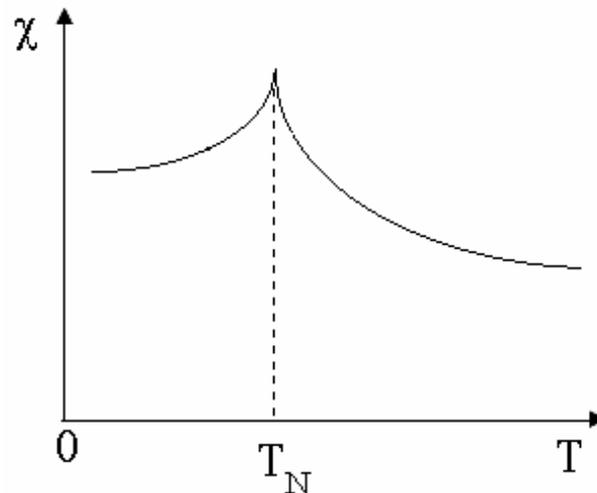


Figura 2.5: Comportamento típico de uma curva de susceptibilidade magnética em função da temperatura para um material antiferromagnético.

Observa-se no gráfico acima que à baixas temperaturas o acoplamento antiferromagnético domina, de modo que mesmo se aplicarmos um campo magnético não muito forte, isso não será o suficiente para reorientar os momentos, e as sub-redes continuam fortemente acopladas, resultando em uma magnetização resultante muito pequena ou nula. Porém, à medida que a temperatura aumenta, a agitação térmica leva a tendência de orientação aleatória, e os spins começam a sentir os efeitos do campo aplicado, aumentando a magnetização, até atingir T_N , a partir da qual o material se torna paramagnético.

2.1.5 –Ferrimagnetismo

Nos materiais ferrimagnéticos, o acoplamento entre íons vizinhos é antiferromagnético. Porém, nesse caso os íons vizinhos são diferentes, apresentando momentos de dipolo magnéticos diferentes, de forma que o sistema apresentará uma magnetização resultante não nula. Em várias situações, o comportamento do material ferrimagnético se assemelha ao do ferromagnético, e exemplos de compostos que apresentam

acoplamento ferrimagnético são as perovskitas duplas já citadas $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$ e $\text{Sr}_2\text{FeMoReO}_6$, e também alguns dos compostos apresentados nesse trabalho.

Ferromagnetismo, ferrimagnetismo e antiferromagnetismo são estados ordenados, e as transições de fase para estes estados 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 se manifesta como anomalia no calor específico, que ocorrem em alguns compostos que serão apresentados nesse trabalho.

2.2 - Interações magnéticas em óxidos de metais de transição

Passaremos agora a descrever alguns dos mecanismos microscópicos que governam as propriedades magnéticas da matéria, em particular de óxidos de metais 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} :

$$\mathbf{H} = A\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad (10)$$

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

$$\mathbf{S}_T = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 \quad (11)$$

de forma que

$$(\mathbf{S}_T)^2 = (\mathbf{S}_1)^2 + (\mathbf{S}_2)^2 + 2\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2. \quad (12)$$

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 12, temos

$$\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 = \begin{cases} 1/4 & \text{se } s = 1 \\ 3/4 & \text{se } s = 0 \end{cases} \quad (13)$$

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 singlete ($m_s = 0$) e o estado $s = 1$ um tripleto ($m_s = -1, 0, 1$).

Na base a seguir

$$|\uparrow\uparrow\rangle, |\uparrow\downarrow\rangle, |\downarrow\uparrow\rangle, |\downarrow\downarrow\rangle \quad (14)$$

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 desta base encontrar os auto-estados de $\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$, que são combinações lineares dos estados da base inicial (14):

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 Ψ 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 χ , 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,

$$\Psi_{\text{espaço}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{\varphi(\vec{r}_1)\xi(\vec{r}_2) \pm \varphi(\vec{r}_2)\xi(\vec{r}_1)}{\sqrt{2}} \quad (15)$$

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:

$$\Psi_{\text{espaço}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{\varphi(\vec{r}_1)\varphi(\vec{r}_2) - \varphi(\vec{r}_2)\varphi(\vec{r}_1)}{\sqrt{2}} = 0 \quad (16)$$

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 singleto ($s = 0$) e simétrica no estado tripleto ($s = 1$). Chamando essa parte de spin de χ_S no caso singleto e χ_T no caso tripleto, teremos as seguintes funções de onda Ψ_S e Ψ_T para cada caso:

$$\Psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi(\vec{r}_1)\xi(\vec{r}_2) + \varphi(\vec{r}_2)\xi(\vec{r}_1)] \chi_S \quad \text{singleto} \quad (17)$$

$$\Psi_T = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi(\vec{r}_1)\xi(\vec{r}_2) - \varphi(\vec{r}_2)\xi(\vec{r}_1)] \chi_T \quad \text{tripleto} \quad (18)$$

A energia dos estados será:

$$E_S = \int \psi_S^* H \psi_S dr_1 dr_2 \quad (19)$$

$$E_T = \int \psi_T^* H \psi_T dr_1 dr_2 \quad (20)$$

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

$$E_S - E_T = 2 \int \varphi^*(\vec{r}_1) \xi^*(\vec{r}_2) H \varphi(\vec{r}_2) \xi(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (21)$$

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

$$\mathbf{J} = \frac{E_S - E_T}{2} = \int \varphi^*(\vec{r}_1) \xi^*(\vec{r}_2) H \varphi(\vec{r}_2) \xi(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (22)$$

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

$$H^{spin} = -2\mathbf{J} \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad (23)$$

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:

$$H = -\sum_{i,j} \mathbf{J}_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (24)$$

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, como mencionado anteriormente, os íons de metais de transição estão intermediados por íons de oxigênio, e 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 dupla-troca

Na interação magnética de dupla-troca, o acoplamento entre os íons de metais de transição se dá por intermédio de um elétron itinerante que oscila entre esses íons. Um exemplo bastante conhecido de materiais em que essa interação pode ocorrer são as chamadas manganitas, que são óxidos de metais de transição à base de Mn.

Um exemplo particularmente interessante de manganita é o composto $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. Nesse sistema é possível ocorrer ordenamento ferromagnético quando o íon magnético apresenta valência mista. O átomo de terra-rara La é trivalente (La^{3+}) enquanto o alcalino terroso Ca é bivalente (Ca^{2+}), de forma que para valores intermediários da concentração x teremos uma quantidade x de íons de Mn com valência Mn^{4+} enquanto $1-x$ íons serão Mn^{3+} . Desta forma, os três elétrons t_{2g} da camada de valência dos íons 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 .

No exemplo citado, $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, as propriedades físicas estão intimamente relacionadas com a proporção de Mn^{3+} e Mn^{4+} , e o sistema varia 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 magnetorresistência negativa é máximo [17]. A figura a seguir ilustra o fenômeno da MRC para o composto $\text{Ca}_{0,78}\text{La}_{0,22}\text{MnO}_3$.

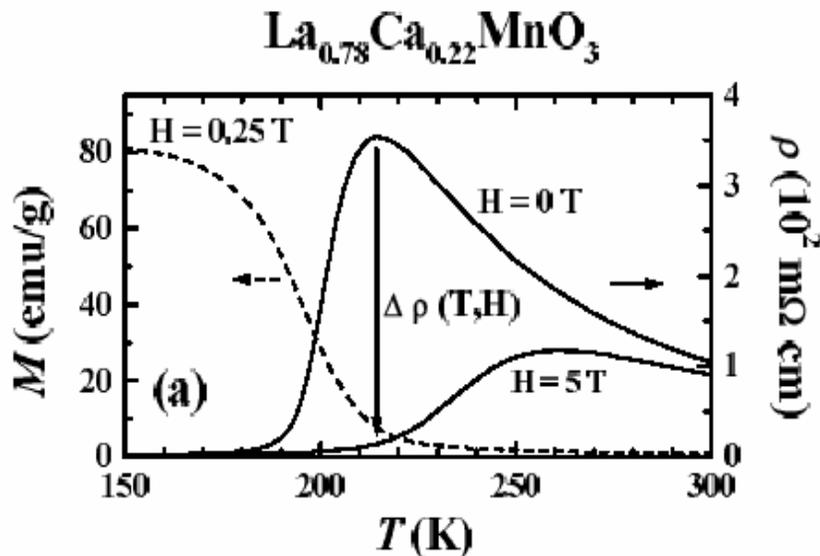


Figura 2.6: Curvas de ρ vs T para $H = 0$ T e $H = 5$ T, para a amostra de $\text{La}_{0,78}\text{Ca}_{0,22}\text{MnO}_3$.

Em linha pontilhadas está mostrada a curva de magnetização da mesma amostra para $H=0,25$ T. Figura extraída da referência[17].

Observa-se pela curva pontilhada que o material se ordena ferromagneticamente em torno de 175K, e pela curvas de resistividade 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 ferromagnética é a interação magnética de dupla-troca. A valência mista dos íons de manganês (Mn^{3+} e Mn^{4+}) permite o salto do elétron itinerante e_g , que se encontra no Mn^{3+} , para o íon Mn^{4+} , quando os spins dos dois íons estão alinhados ferromagneticamente, aumentando assim a condutividade do composto. Observa-se ainda que, quando o sistema é submetido a um campo magnético de 5T, a resistividade diminui drasticamente e a transição metal-isolante se dá a mais altas temperaturas. Nesse caso, ao aplicarmos o campo, estamos favorecendo o ordenamento ferromagnético do sistema, ou seja, estamos favorecendo o mecanismo de dupla-troca, e com isso aumentando a condutividade do composto.

O mecanismo de dupla-troca não prevê apenas acoplamento ferromagnético entre íons de metais de transição vizinhos. No composto Sr_2FeMoO_6 já citado, por exemplo, o comportamento meio-metálico do sistema é explicado pela condutividade devida ao elétron itinerante do Mo^{5+} ($4d^1$, $S = 1/2$). Mas como o íon de Fe^{3+} apresenta a configuração chamada de “high spin”, com todos seus elétrons emparelhados paralelamente ($3d^5$, $S = 5/2$), esta transferência eletrônica só é possível se os íons de Fe e Mo se acoplarem antiferromagneticamente entre si, resultando num acoplamento ferrimagnético[18].

2.2.4 - Interação magnética de supertroca

Assim como na interação magnética de dupla-troca, na supertroca há uma interação de troca indireta entre íons magnéticos não vizinhos que é mediada por um íon não magnético que se encontra entre os dois íons magnéticos. No caso dos óxidos, o íon intermediário seria o oxigênio. Esse tipo de interação é de longo alcance e geralmente leva ao ordenamento antiferromagnético.

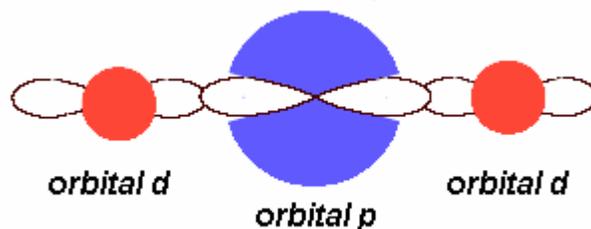


Figura 2.7: Figura esquemática ilustrando o acoplamento indireto entre os orbitais *d* metais de transição em um óxido, intermediados pelo orbital *p* do oxigênio.

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 tende a favorecer o acoplamento antiferromagnético. Ele depende do grau de superposição dos orbitais e por isso a interação de supertroca depende fortemente do ângulo de ligação M—O—M.

A figura a seguir ilustra a interação magnética de supertroca nos óxidos de metais de transição. 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 2.8: 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).

Como pode se observar na figura acima, é vantajoso do ponto de vista da energia cinética para o sistema se ordenar antiferromagneticamente, uma vez 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 foi dito, a integral de troca consiste não apenas no termo correspondente a energia cinética do sistema mas também ao termo correspondente a repulsão coulombiana. 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 a partir da integral de troca pode-se prever o tipo de ordenamento que o sistema apresentará.

A partir do cálculo da integral de troca podemos chegar nas regras de Goodenough-Kanamori-Anderson para acoplamento magnético nos óxidos de metais de transição, que veremos a seguir.

2.2.5 - Regras de Goodenough–Kanamori–Anderson

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].

O termo da hamiltoniana correspondente à interação entre dois íons magnéticos é dado pela interação de troca de Heisenberg:

$$H_{troca} = -J \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \quad (25)$$

onde \mathbf{S}_1 e \mathbf{S}_2 são os spins de cada um dos íons (para simplificar estamos considerando que o momento de dipolo magnético de cada íon seja dado por seu spin, mas a equação vale para o

caso geral se substituirmos o spin de cada íon pelo seu momento total \mathbf{J}), e J é a chamada integral de troca, que corresponde ao acoplamento entre os dois orbitais.

A integral de troca depende do ângulo de ligação entre os metais de transição, assim como do grau de hibridização e ocupação dos orbitais d dos metais de transição, e a partir do cálculo da integral de troca podemos chegar nas três regras de Goodenough-Kanamori-Anderson para acoplamento magnético nos óxidos de metais de transição, que serão descritas a seguir.

1) *A interação entre orbitais semi-preenchidos formando um ângulo de 180° é relativamente forte e antiferromagnética.* Este caso está ilustrado na figura a seguir.

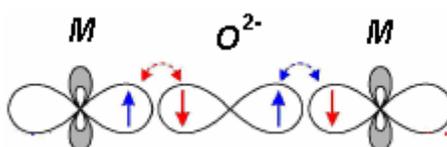


Figura 2.9: desenho esquemático ilustrando o acoplamento antiferromagnético entre dois orbitais d semi-preenchidos intermediados por um orbital p .

Nesse caso, os cálculos levam a uma integral de troca de valor negativo. A partir da hamiltoniana de Heisenberg acima, observa-se que é energeticamente favorável ao sistema que os spins se acoplem antiferromagneticamente.

2) *A interação entre orbitais semi-preenchidos formando um ângulo de 90° é relativamente fraca e ferromagnética.*

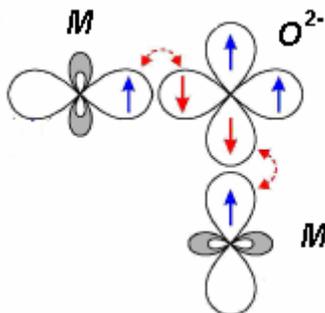


Figura 2.10: desenho esquemático ilustrando o acoplamento ferromagnético entre dois orbitais d semi-preenchidos formando um ângulo de 90° , intermediados por um orbital p .

Neste caso, a integral de troca é positiva, de modo que o acoplamento ferromagnético entre os íons diminui a energia do sistema.

3) *Quando a interação de troca é devida à superposição de orbitais ocupados e vazios, formando um ângulo de 180°, o ordenamento é relativamente fraco e ferromagnético.*

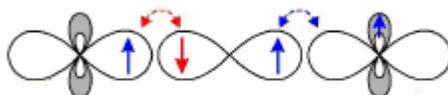


Figura 2.11: desenho esquemático ilustrando o acoplamento ferromagnético entre orbitais d ocupados e vazios, intermediados por um orbital p.

Neste caso temos novamente uma integral de troca positiva, e o acoplamento ferromagnético ocorrerá preferencialmente.

2.3 – Ressonância Paramagnética Eletrônica

A técnica de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR – Electron Paramagnetic Resonance) estuda basicamente sistemas que possuem um momento magnético localizado, dentre os quais se destacam aqueles relativos aos íons de elementos químicos do grupo de transição em que as camadas externas possuem elétrons não emparelhados. Dentre os quais, podemos destacar os elementos do grupo do Ferro (3d), do grupo do Paládio (4d), dos grupos das terras raras (4f) e do grupo dos actinídeos (5f).

O fenômeno de EPR é mais simplesmente explicado por considerar primeiramente o comportamento de um elétron livre (Wilmschurst, 1968). De acordo com a teoria quântica, o elétron possui um momento magnético intrínseco relacionado ao seu *spin*. Na presença de um campo magnético, ele irá sentir então a atuação de um torque tendendo alinhar seu momento magnético com o campo. A energia do sistema, no entanto, depende do ângulo entre o momento magnético e o campo magnético aplicado. Dessa forma, a teoria quântica estipula que somente dois valores de energia são permitidos, significando que o *spin* do elétron só pode assumir dois ângulos relativos ao campo aplicado (0° ou 180°).

Se radiação eletromagnética é aplicada com uma frequência que corresponde à separação entre as energias permitidas, a energia é absorvida do campo eletromagnético. Este é o fenômeno de EPR.

A condição de ressonância é obtida assumindo que o momento magnético do elétron é $\beta = \mu_B$ (magneton de Bohr) e que cada momento deve estar alinhado paralelamente ou antiparalelamente ao campo magnético aplicado. É então mostrado que a diferença de energia ΔE entre as duas condições é dada por

$$\Delta E = g\beta H_0 = 2\beta H_0 \quad (26)$$

onde H_0 é o valor do campo magnético aplicado e o fator-g para o elétron livre é tomado como 2.

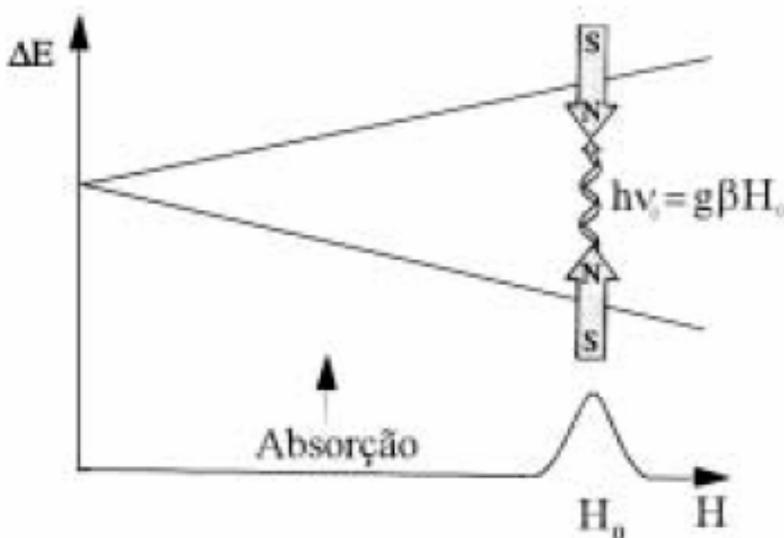


Figura 2.12: Variação da energia dos estados de spin em função do campo magnético aplicado.

Se considerarmos, por outro lado, elétrons ligados ao átomo, as condições se tornam diferentes (Wilmschurst, 1968). Muitas vezes o fenômeno de EPR não é observado devido aos elétrons tenderem a se emparelhar uns com os outros. Quando o emparelhamento está completo, virtualmente nenhum magnetismo devido ao spin é observado e o material é considerado diamagnético. Quando o emparelhamento está incompleto, a substância é

considerada paramagnética e EPR, a princípio, pode ser observada. No caso de elétrons ligados, a condição para ressonância é dada pela Equação:

$$\Delta E = h\nu_0 = g\beta H_0 \quad (27)$$

onde: g é então chamado de *fator de separação espectroscópico* (FSE), ou simplesmente fator- g , e ν_0 é a frequência na qual ocorre EPR.

Para elétrons livres, o valor- g é igual a 2,002319, enquanto que para elétrons desemparelhados em átomos, moléculas e cristais, os valores- g são diferentes e dependerão dos detalhes eletrônicos de cada composto em particular. Não devemos confundir o fator- g de uma ressonância com o fator de Landé. Na verdade, o fator- g só é igual ao fator de Landé para o caso de um elétron livre, onde $L = 0$ e o valor do momento angular total J é igual ao valor do momento angular de spin S .

$$g_J \cong \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \frac{S(S+1) - L(L+1)}{J(J+1)} = \frac{3}{2} + \frac{1}{2} = 2 \quad (28)$$

Usualmente, é através da posição da linha de EPR que encontramos o factor- g , ou seja, através de uma função que depende basicamente da razão da frequência pelo campo magnético na condição de ressonância, como mostrado na Equação abaixo [20].

$$g = \frac{h \nu_0}{\beta H_0} = 714,488 \frac{\nu_0(\text{GHz})}{H_0(\text{G})} \quad (29)$$

2.3.1 - Tratamento Fenomenológico clássico de EPR

A teoria fenomenológica de ressonância paramagnética eletrônica está baseada na descrição clássica do comportamento dinâmico do vetor momento magnético $\vec{\mu}$ de uma partícula, ou do correspondente momento magnético \vec{M} de um *ensemble* de partículas em um campo magnético externo. Embora as equações de Bloch, que descrevem a magnetização

macroscópica de um *ensemble* de partículas, tenham sido primeiramente aplicadas para RMN, elas podem ser modificadas para se obter uma explicação compreensiva do fenômeno de EPR, diferindo do fenômeno de RMN somente na faixa de frequência do campo oscilante. A teoria de Bloch foi originalmente aplicada para um sistema paramagnético de dois níveis, mas não há dificuldade alguma em estendê-la para a descrição de absorção e relaxação paramagnética de um sistema de vários níveis. [21]

No tratamento clássico, se associarmos um momento magnético ao movimento microscópico do elétron em sua órbita, teremos uma relação geral entre este momento magnético e o momento angular orbital:

$$\vec{\mu}_L = \frac{e}{2m_e} \vec{L} = \gamma_1 \vec{L} \quad (30)$$

onde $\vec{\mu}_L$ é o momento magnético orbital, e é a carga fundamental do elétron, m_e é a massa do elétron, γ é a razão giromagnética e $\vec{L} = m_e \vec{v} \times \vec{r}$, o momento angular. Se associarmos também um momento magnético ao momento angular intrínseco do elétron, ou seja, o momento angular de *spin* S , teremos:

$$\vec{\mu}_S = g_e \frac{e}{m_e} \vec{S} = \gamma_2 \vec{S} \quad (31)$$

onde g_e é o fator de Landé do elétron com valor 2,0023.

Genericamente, podemos associar o momento angular total \mathbf{J} , dado pela soma dos momentos angulares orbital e de *spin*, a um momento magnético, como:

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{J} \quad (32)$$

onde γ depende do momento angular \mathbf{J} .

Quando na presença de um campo magnético externo H_0 , este momento magnético sofre a ação de um torque τ , que tende a alinhar o momento magnético $\vec{\mu}$ com \mathbf{H}_0 .

$$\vec{\tau} = -\vec{\mu} \times \vec{H}_0 \quad (33)$$

Por sua vez, como visto anteriormente, a energia magnética associada ao momento magnético na presença do campo magnético externo é dada por:

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} \quad (34)$$

O momento angular total \mathbf{J} varia com uma taxa correspondente ao seu torque:

$$\vec{\tau} = \frac{d\vec{J}}{dt} \quad (35)$$

A partir destas considerações, podemos obter a relação:

$$\frac{d\vec{J}}{dt} = \frac{1}{\gamma} \frac{d\vec{\mu}}{dt} \quad (36)$$

Assim, teremos a seguinte equação de movimento para o momento magnético μ :

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = -\gamma \vec{\mu} \times \vec{H}_0 \quad (37)$$

Vemos então que as equações de movimento ao longo dos eixos cartesianos fixos (sistema do laboratório) são dadas por:

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_x}{dt} &= -\gamma(\mu_z H_y - \mu_y H_z) \\ \frac{d\mu_y}{dt} &= -\gamma(\mu_x H_z - \mu_z H_x) \\ \frac{d\mu_z}{dt} &= -\gamma(\mu_y H_x - \mu_x H_y) \end{aligned} \quad (38)$$

Considerando o campo magnético constante ao longo do eixo z, com $H_z = H_0$ e $H_x = H_y = 0$, teremos as relações a seguir:

$$\frac{d\mu_x}{dt} = \gamma(\mu_y H_0) = \omega_0 \mu_y$$

$$\frac{d\mu_y}{dt} = -\gamma(\mu_x H_0) = -\omega_0 \mu_x$$

$$\frac{d\mu_z}{dt} = 0$$
(39)

onde $\omega_0 = \gamma H_0$.

As soluções destas equações são dadas por:

$$\mu_x(t) = a \cos(\omega_0 t)$$

$$\mu_y(t) = a \text{sen}(\omega_0 t)$$

$$\mu_z(t) = cte$$
(40)

Logo, podemos observar que o momento magnético $\vec{\mu}$ realiza um movimento de precessão em torno do campo \mathbf{H}_0 , com uma frequência constante, ν , formando um ângulo fixo com a direção do campo, como ilustra a figura abaixo.

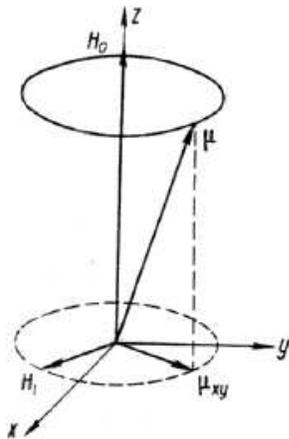


Figura 2.13: Precessão do momento magnético $\vec{\mu}$ em torno do campo magnético constante H_0 ($x\hat{o}y$ é o plano de rotação de H_1). [21]

2.3.2 - Efeito do Campo Magnético Oscilante

Vamos analisar o efeito do campo magnético alternado da microonda sobre um momento magnético μ , precessionando em um campo magnético constante H_0 . Consideremos, para tanto, um campo de alta frequência circularmente polarizado H_1 em superposição ao momento magnético μ , de tal maneira que $H_1 \ll H_0$ e $H_1 \perp H_0$. A atuação de H_1 afeta o ângulo de precessão de μ , com respeito a H_0 . Isto ocorre devido ao torque extra τ_1 agindo no sistema. O movimento do momento magnético μ em superposição ao campo externo H_0 e ao campo variável H_1 é essencialmente dependente da relação entre a frequência de precessão ω_0 , do vetor μ e da frequência ω do campo magnético variável aplicado ao plano $x\hat{o}y$.

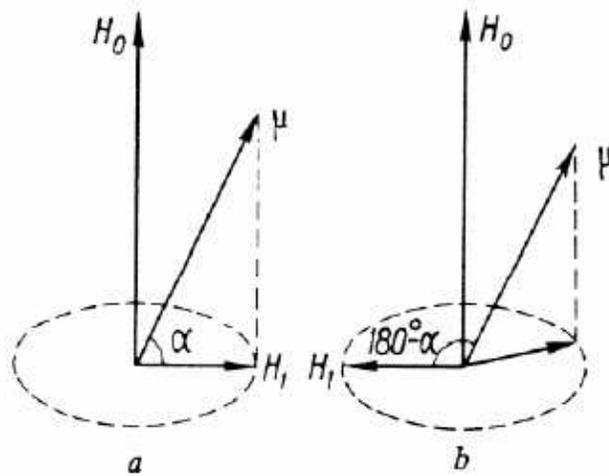


Figura 2.14: Projeção de μ em fase (a) e anti-fase (b) com o campo oscilante H_1 .

Para a situação em que $\omega \neq \omega_0$, $\vec{\mu}_{xy}$ precessiona com frequência $|\omega - \omega_0|$ (alternadamente em fase ou anti-fase com o campo variável H_1). Quando a direção de $\vec{\mu}_{xy}$ coincide com a de H_1 , um torque $|\vec{\tau}_1| = |\vec{\mu} \cdot \vec{H}_1 \sin \alpha|$ age no dipolo magnético, enquanto que a condição para anti-fase é dada por $|\vec{\tau}_1| = |\vec{\mu} \cdot \vec{H}_1 \sin(180^\circ - \alpha)|$.

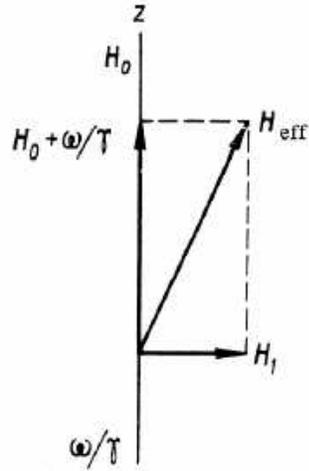


Figura 2.15: Campo magnético efetivo em um sistema rodado de coordenadas.

Desta maneira, o vetor momento magnético não é defletido significativamente da direção inicial, desde que a média no tempo de τ_1 sobre todo intervalo Δt é zero.

No entanto, se nos encontramos na situação em que $\omega = \omega_0$, o torque τ_1 age continuamente, sem mudar seu sinal e, portanto, não se anula sobre qualquer período Δt . Dessa forma, o dipolo é eventualmente invertido alterando sua energia de interação com o campo magnético externo H_0 . Esta é claramente a situação de ressonância: a energia do sistema muda somente quando $\omega = \omega_0$. O movimento do dipolo magnético é convenientemente descrito em um sistema de coordenadas rodado onde H_1 é constante. Os movimentos deste sistema de coordenadas estão relacionados com o sistema fixo pelas equações:

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \left(\frac{d\vec{\mu}}{dt} \right)_r + \vec{\omega} \times \vec{\mu} \quad (41)$$

ou

$$\gamma(\vec{H} \times \vec{\mu}) = \left(\frac{d\vec{\mu}}{dt} \right)_r + \vec{\omega} \times \vec{\mu} \quad (42)$$

Isto dá a equação de momento magnético no sistema rodado:

$$\left(\frac{d\vec{\mu}}{dt} \right)_r = -[\vec{\mu}(\gamma\vec{H} - \vec{\omega})] \quad (43)$$

onde $\vec{H} = H_1 \cos(\omega t)\hat{i} + H_1 \sin(\omega t)\hat{j} + H_0\hat{k}$.

Como visto acima, podemos assumir que o campo magnético efetivo age no dipolo no sistema rodado.

$$\vec{H}_{eff} = \left(\vec{H}_0 - \frac{\omega}{\gamma} \right) + \vec{H}_1 \quad (44)$$

logo, a equação de variação temporal do momento pode ser escrita na forma:

$$\left(\frac{d\vec{\mu}}{dt} \right)_r = -\gamma \vec{\mu} \times \vec{H}_{eff} \quad (45)$$

Isto mostra que no sistema rodado o vetor μ precessa em torno de \mathbf{H}_{eff} com frequência angular $\Omega = \gamma \mathbf{H}_{eff}$. Quando $\omega = \omega_0$ (ressonância), $\mathbf{H}_1 = \mathbf{H}_{eff}$, tal que μ precessa em torno do campo \mathbf{H}_1 com frequência ω .

Retornando então ao sistema do laboratório, devemos permitir a precessão de μ em torno de \mathbf{H}_0 . Assim, desde que normalmente $H_1 \ll H_0$, a precessão em torno de \mathbf{H}_0 é muito mais rápida do que em torno de \mathbf{H}_1 .

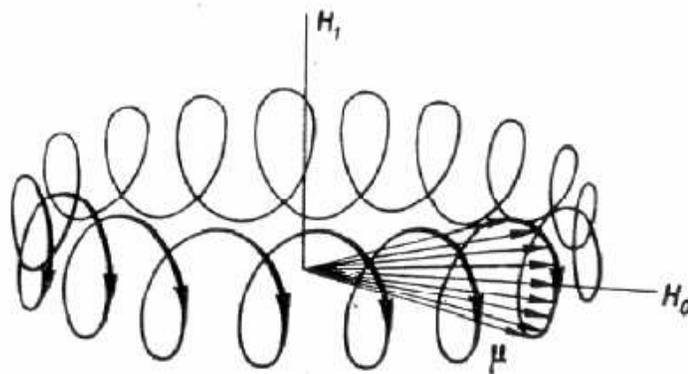


Figura 2.16: Precessão de $\vec{\mu}$ quando imposto, simultaneamente, um campo magnético variável e um campo magnético constante, em um sistema fixo de coordenadas.

2.3.3 - Equação de Bloch Fenomenológica

Tendo descrito o comportamento do momento magnético de uma única partícula, podemos agora estudar as propriedades magnéticas de um *ensemble* de partículas em um campo magnético externo introduzindo o conceito de magnetização macroscópica M de um meio paramagnético.

Quando um pulso de campo oscilatório é aplicado, o sistema é perturbado, saindo do estado de equilíbrio. Dessa forma, o vetor \mathbf{M} desvia de sua direção inicial, e as componentes transversais M_x e M_y aparecem. Estas componentes devem ser atribuídas à precessão de todos os momentos μ_i com o campo \mathbf{H}_1 com mesma fase. O retorno ao estado de equilíbrio (quando H_1 é desligado) é primeiramente caracterizado pela quebra da precessão em fase das componentes transversais de μ_i causando o desaparecimento de M_x e M_y . Este processo é devido às interações entre os dipolos individuais e não envolve a troca de energia entre o sistema de spin e a rede. O retorno ao estado de equilíbrio pela componente longitudinal de μ_i (a qual está alinhada paralela a direção $H_0 = H_z \hat{k}$) leva ao aumento da componente longitudinal da magnetização macroscópica M_x e M_y . Isto é acompanhado por uma mudança na energia do sistema de spin no campo externo e também pela transferência parcial da energia do dipolo magnético para a rede. O primeiro dos processos acima é geralmente o mais rápido dos dois e ambos são descritos por uma lei exponencial. As mudanças nas componentes longitudinais e transversais da magnetização são descritas pelas equações de relaxação, derivadas das Equações de Bloch, a seguir:

$$\frac{d\vec{M}_z}{dt} = -\frac{\vec{M}_z - \vec{M}_0}{T_1}$$

$$\frac{d\vec{M}_y}{dt} = -\frac{\vec{M}_y}{T_2}$$

(46)

$$\frac{d\vec{M}_x}{dt} = -\frac{\vec{M}_x}{T_2}$$

Aqui, T_1 e T_2 são constantes fenomenológicas que descrevem o processo exponencial de relaxação para o equilíbrio termodinâmico. Os tempos de relaxação longitudinal e transversal T_1 e T_2 introduzidos por Bloch essencialmente coincidem com os bem conhecidos tempos de relaxação spin-rede e spin-spin, respectivamente.

As equações de movimento para \vec{M}_x , \vec{M}_y e \vec{M}_z com relação aos campos \vec{H}_0 e \vec{H}_1 , são:

$$\begin{aligned}\frac{d\vec{M}_x}{dt} &= -\gamma[\vec{M}_y \cdot \vec{H}_0 - \vec{M}_z \cdot \vec{H}_1 \text{sen } \omega t] - \frac{\vec{M}_x}{T_2} \\ \frac{d\vec{M}_y}{dt} &= -\gamma[\vec{M}_z \cdot \vec{H}_1 \cos \omega t - \vec{M}_y \cdot \vec{H}_0] - \frac{\vec{M}_y}{T_2} \\ \frac{d\vec{M}_z}{dt} &= -\gamma[\vec{M}_x \cdot \vec{H}_1 \text{sen } \omega t - \vec{M}_y \cdot \vec{H}_1 \cos \omega t] - \frac{\vec{M}_z - \vec{M}_0}{T_1}\end{aligned}\tag{47}$$

Fazendo uma transformação para um sistema rodado e lembrando que $\vec{M}_0 = \chi \vec{H}_0$, podemos obter, após alguma álgebra, [21] as componentes da magnetização macroscópica:

$$\vec{M}_x = \chi_0 \omega_0 \vec{H}_1 T_2 \left[\frac{(\omega_0 - \omega) T_2 \cos \omega t + \text{sen } \omega t}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \right]\tag{48}$$

$$\vec{H}_1 = H_1(\hat{i} \cos \omega t + \hat{j} \text{sen } \omega t) + H_1(\hat{i} \cos \omega t - \hat{j} \text{sen } \omega t) = \hat{i} 2 \cos \omega t$$

$$\vec{M}_y = \chi_0 \omega_0 \vec{H}_1 T_2 \left[\frac{-(\omega_0 - \omega) T_2 \text{sen } \omega t + \cos \omega t}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \right]\tag{49}$$

$$\vec{M}_z = \chi_0 \vec{H}_1 \left[\frac{(\omega_0 - \omega)^2 T_2^2 - 1}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \right]\tag{50}$$

Recordemos que o campo \vec{H}_1 pode ser expresso como uma soma de componentes circularmente polarizadas à direita e à esquerda.

$$\vec{H}_1 = H_1(\hat{i} \cos \omega t \pm \hat{j} \text{sen} \omega t) \quad (51)$$

A influência da componente não ressonante $H_1(\hat{i} \cos \omega t - \hat{j} \text{sen} \omega t)$ pode ser desprezada em comparação à componente ressonante $H_1(\hat{i} \cos \omega t + \hat{j} \text{sen} \omega t)$. Desde que a susceptibilidade magnética dinâmica χ seja um número complexo, a magnetização macroscópica pode ser expressa como:

$$M = \chi H = (\chi' - i\chi'')(2H_1 \cos \omega t + i2H_1 \text{sen} \omega t) \quad (52)$$

Sua parte real é, então:

$$\text{Re}[M] = \chi'(2H_1 \cos \omega t) + \chi''(2H_1 \text{sen} \omega t) \quad (53)$$

e, portanto:

$$\chi' = \frac{1}{2} \chi_0 \omega_0 T_2 \left[\frac{(\omega_0 - \omega) T_2}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \right] \quad (54)$$

$$\chi'' = \frac{1}{2} \chi_0 \omega_0 T_2 \left[\frac{1}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \right] \quad (55)$$

A parte real da susceptibilidade magnética dinâmica χ' está em fase com o campo oscilante externo. Isto não afeta a potência de microonda absorvida no meio paramagnético, mas meramente descreve um efeito reativo, resultando em um deslocamento da frequência de ressonância. A expressão de χ' mostra que o efeito reativo se anula na ressonância e possui duas “abas” largas de sinais opostos em cada lado do pico.

A componente imaginária χ'' da susceptibilidade magnética dinâmica está em anti-fase com o campo de alta frequência e tem um caráter ressonante. É esta componente que determina a absorção da potência de microonda pelo meio paramagnético. Assim, a função $\chi''(\omega)$ dependente da frequência reflete a forma de linha de absorção paramagnética, observada experimentalmente através de espectrômetros de EPR.

Na Figura abaixo podemos verificar o comportamento das componentes χ' e χ'' da susceptibilidade magnética, evidenciando as curvas de dispersão e absorção da potência de microonda, respectivamente.

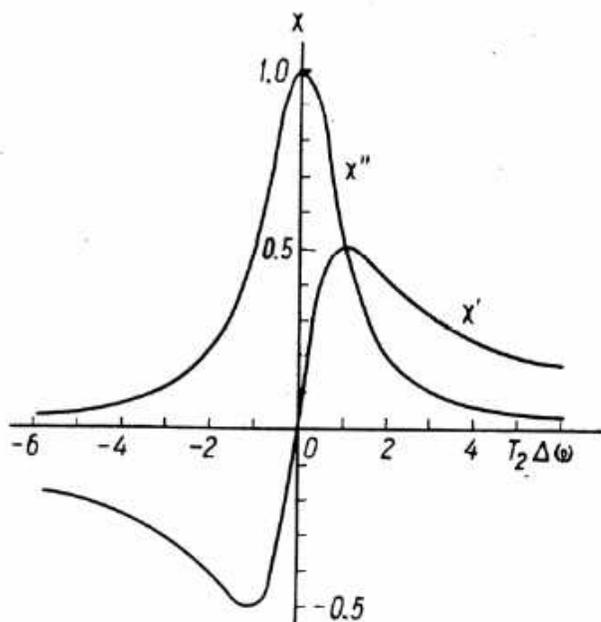


Figura 2.17: Partes real e imaginária da susceptibilidade complexa $\chi = \chi' + i\chi''$ em função da frequência, para uma forma geral de linha lorentziana.

Como descrito no capítulo 3, por razões experimentais a curva obtida no experimento de EPR é, de fato, a derivada da curva de absorção χ'' .

2.4 – Transporte elétrico

Os sólidos cristalinos se classificam, basicamente, segundo o tipo predominante de ligação, sendo os tipos principais o molecular, o iônico, o covalente e o metálico.

Os sólidos moleculares são constituídos por moléculas tão estáveis que mantêm praticamente suas individualidades quando próximas umas das outras. Os elétrons na molécula se encontram todos emparelhados de modo que os átomos das diferentes moléculas

não formam ligações covalentes uns com os outros, e a força de ligação entre eles é a fraca atração de Van der Waals.

Os sólidos iônicos, como por exemplo o NaCl, consistem em uma formação regular, tridimensional, de íons alternadamente positivos e negativos, tendo o sistema uma energia mais baixa do que se os íons estivessem separados. A estrutura é estável porque a energia de ligação devido à atração eletrostática resultante é superior à energia gasta para transferir os elétrons que criarão os íons isolados a partir dos átomos neutros.

Os sólidos covalentes contêm átomos ligados por elétrons de valência compartilhados, como no caso das ligações covalentes em moléculas. As ligações são direcionais e determinam o arranjo geométrico dos átomos na estrutura cristalina.

Os sólidos metálicos exibem uma ligação que pode ser vista como um caso limite da ligação covalente, em que os elétrons de valência, de certo modo, participam de todos os íons do cristal.

2.4.1- Teoria de bandas dos sólidos

Para entendermos o efeito de se colocar um grande número de átomos próximos num sólido, iremos considerar inicialmente apenas dois átomos que estão inicialmente distantes. Todos os níveis de energia desse sistema terão uma dupla degenerescência de troca, isto é, para o sistema total, a parte espacial da autofunção dos elétrons pode conter uma combinação das autofunções individuais que seja simétrica ou anti-simétrica numa troca de pares de coordenadas eletrônicas (a autofunção total deve ser anti-simétrica pelo princípio de exclusão de Pauli).

Mas à medida que os dois átomos são aproximados, a degenerescência de troca é removida. Isto porque, quando os átomos estão suficientemente próximos a ponto de as autofunções individuais dos átomos se superporem, a energia do sistema dependerá da simetria da autofunção espacial. Conseqüentemente, um dado nível de energia do sistema é desdobrado em dois.

Analogamente para um sistema de três átomos, teríamos uma tripla degenerescência de troca dos níveis de energia, e assim por diante. Para N átomos (uma rede cristalina), cada nível de um desses átomos dá origem a um nível do sistema N vezes degenerado quando os átomos estão bem afastados. Quando a separação diminui, cada um desses níveis se desdobra num conjunto de N níveis.

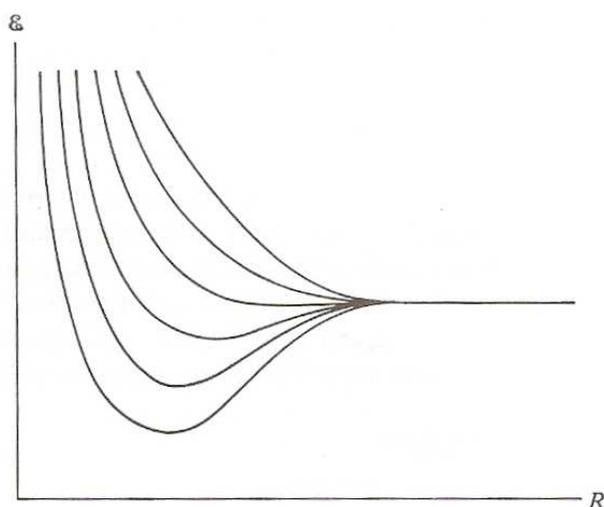


Figura 2.18: Desenho esquemático do desdobramento de um nível de energia num sistema de seis átomos, em função da separação R entre átomos adjacentes.

Assim, para sistemas reais (sólidos têm um número de átomos da ordem de $10^{23}/\text{cm}$) os níveis desdobrados estarão tão próximos uns dos outros que praticamente formam uma banda contínua de energia. Com isso, pode haver superposição entre níveis que inicialmente estavam separados. Para exemplificar, temos na figura a seguir a formação das bandas de energia a partir dos níveis de energia do Sódio.

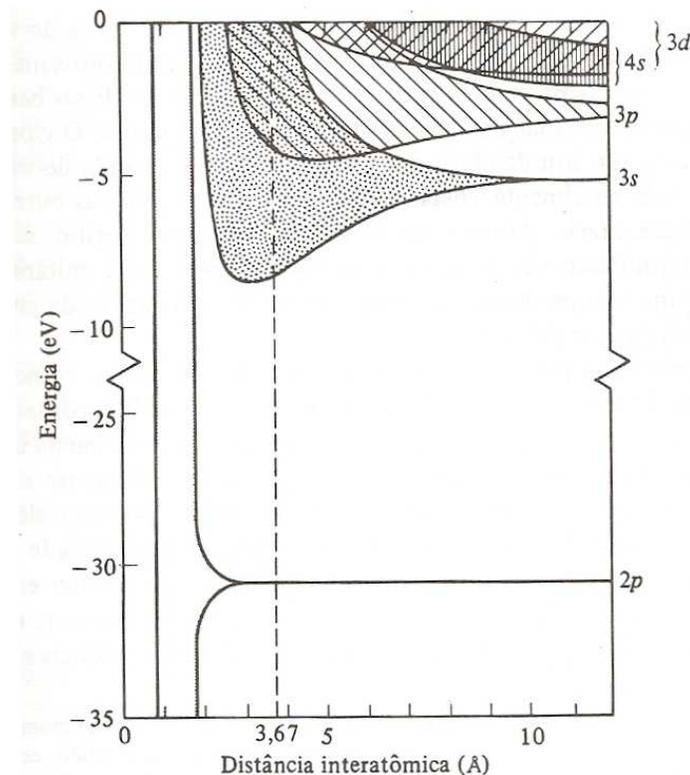


Figura 2.19: Formação das bandas de energia a partir dos níveis de energia do átomo de sódio isolado à medida que a separação interatômica diminui. A linha tracejada indica a separação interatômica observada no sódio sólido. As várias bandas superpostas que constituem cada banda p ou d não estão indicadas.

As bandas das camadas mais internas do átomo têm todos os níveis ocupados. As bandas provenientes dos elétrons de valência podem estar ocupadas ou não. Se um campo elétrico for aplicado ao sólido, os elétrons vão adquirir uma energia extra apenas se existirem níveis de energia disponíveis não ocupados dentro do intervalo de energia que a intensidade do campo elétrico aplicado permitirá aos elétrons adquirir. Se não existirem níveis vazios vizinhos, o elétron não poderá ganhar energia e o sólido se comportará como um isolante. O que vai determinar se as bandas contendo os elétrons de valência são cheias ou vazias é a valência dos átomos que constituem o sólido e a geometria da rede cristalina na qual este se solidifica.

No átomo livre, o número quântico magnético (m_l) é degenerado em energia, ou seja, autofunções com mesmos números quânticos principal (n) e azimutal (l) mas diferentes números quânticos magnéticos terão o mesmo autovalor. Já na rede cristalina a

degenerescência dos níveis atômicos dos elétrons de valência com relação ao número quântico magnético m_l será removida, pois os elétrons não estão mais no potencial esfericamente simétrico, mas sim num potencial de menor simetria que depende da geometria do cristal. Por isso, por exemplo, o nível cinco vezes degenerado de uma subcamada d de um átomo isolado dará origem a cinco bandas de N níveis, cada uma sendo capaz de conter dois elétrons de spin oposto, num cristal contendo N átomos desse tipo.

2.4.2 – Movimento dos elétrons numa rede periódica

Como os sólidos metálicos podem ser vistos como um caso limite da ligação covalente entre os íons, em que os elétrons de valência participam de todos os íons do metal, podemos aproximar esse sistema a um modelo de elétrons num poço de potencial (com as dimensões do material), formando um gás de férmions. Embora a princípio esse modelo possa parecer um tanto irreal, uma vez que sabemos que o sistema tem um potencial periódico, ele consegue explicar algumas propriedades do metal, sendo portanto muitas vezes utilizado.

No entanto, modelos do elétron livre, como o de Drude e Sommerfeld por exemplo, falham em explicar uma vasta gama de propriedades dos sistemas. Naturalmente, um modelo mais completo e que descreva melhor o comportamento dos sólidos deve levar em conta as interações dos elétrons com os íons, dos elétrons entre si, dos íons entre si etc, assim como a periodicidade da rede. Tal modelo deve levar em conta o fato de que os elétrons estão sujeitos a um potencial periódico, que varia de acordo com a periodicidade da rede cristalina em que o material se forma.

Neste caso, as funções de onda não serão ondas progressivas senoidais de amplitude constante (como no modelo do elétron livre), mas sim ondas que exibem a periodicidade da rede em sua amplitude. Além disso, os elétrons podem ser espalhados pela rede quando a condição de Bragg é satisfeita, ou seja, quando o comprimento de onda de de Broglie dos elétrons corresponde à periodicidade no espaçamento dos íons. Esses efeitos produzem mudanças na resistência do cristal à condução de eletricidade.

No modelo de Bloch, se a periodicidade espacial da rede é \mathbf{a} , as autofunções não têm a forma de uma onda progressiva da partícula livre, $\psi(\vec{r}) = Ae^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$, mas sim a forma periódica:

$$\psi(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (56)$$

onde a periodicidade exige que $u_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{a}) = u_{\vec{k}}(\vec{r} + n\vec{a})$, e a função de onda total será:

$$\psi(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega t)} \quad (57)$$

2.4.3 – Transição metal-isolante de Mott

A partir da aproximação de campo médio em uma rede de potencial periódico, a solução da equação de Schroedinger vai ser uma função de Bloch, onde $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ é a função periódica e as energias permitidas são separadas em bandas. Se as bandas são totalmente cheias ou vazias e não há acoplamento (overlap) entre elas o cristal é um não metal, e a resistividade tende a infinito quando a temperatura tende a zero. Se a banda é parcialmente preenchida o material é um metal (numa análise simplificada), e no cristal perfeito a resistividade iria para zero quando a temperatura tendesse a zero.

Vamos agora considerar um arranjo cristalino de N átomos de um elétron acoplados antiferromagneticamente, e supor que os átomos estejam longe o suficiente para que o acoplamento entre as funções de onda seja pequeno.



Figura 2.20: Figura ilustrativa de acoplamento antiferromagnético entre íons de um cristal unidimensional.

Suponhamos que se introduza um elétron extra num átomo qualquer, j, do sistema. A partir das autofunções individuais toma-se o determinante de Slater para obter a função de onda de todo o sistema, $\psi_j(q_1, q_2, \dots, q_{N+1})$, onde os q_n são as coordenadas e spin dos elétrons.



Figura 2.21: Figura ilustrativa de acoplamento antiferromagnético entre íons de um cristal unidimensional, onde se insere um elétron extra no íon j.

Uma vez que o elétron extra pode estar em qualquer átomo do cristal, os auto-estados do sistema vão ter a forma do somatório em j:

$$\sum_j e^{i\vec{k}\cdot\vec{a}_j} \psi_j \quad (58)$$

em que a soma é sobre a metade dos átomos, pois tal elétron deve ter spin oposto ao spin do átomo hospedeiro. A partir das auto-funções podemos definir a integral de troca J:

$$J = \int \psi_j^* H \psi_{j+2} dq_1 dq_2 \dots dq_{N+1} \quad (59)$$

Supondo agora o caso contrário, em que se retira um elétron de um átomo qualquer, i, do sistema:



Figura 2.22: Figura ilustrativa de acoplamento antiferromagnético entre íons de um cristal unidimensional, onde se retira um elétron do íon i.

Teremos o respectivo determinante de Slater para N-1 elétrons: $\psi_i'(q_1, q_2, \dots, q_{N-1})$, a respectiva função de onda do sistema:

$$\sum_i e^{i\vec{k}\cdot\vec{a}_i} \psi_i' \quad (60)$$

e a integral de acoplamento:

$$J' = \int \psi_i^* H \psi_{i+2} dq_1 dq_2 \dots dq_{N-1} \quad (61)$$

Desse modo, ao retirar-se um elétron de um átomo i e inserir num átomo j, se definirmos E com sendo a afinidade eletrônica do átomo e I sua energia de ionização, a energia ϵ necessária para formar tal sistema será aproximadamente $\epsilon \approx I - E \pm J \pm J'$. Desta forma, a energia necessária para que o elétron vá de um íon para outro dependerá dos valores das integrais de troca J e J'. No caso de antiferromagnetismo, a integral de acoplamento é

negativa e, se os valores absolutos de J e J' forem grandes o suficiente, a energia necessária para tirar elétron de um íon e colocar em outro pode ser zero ou próxima de zero, e o material seria um metal, não sendo necessária energia de ativação para produzir os portadores de carga.

Uma possível maneira de se fazer isto seria através da aplicação de pressão no material pois, de maneira geral, o acoplamento entre os íons aumenta quando os parâmetros de rede do cristal diminuem.

Isto é observado por exemplo no óxido $V_{2-x}Cr_xO_3$. Observamos no diagrama de fases a seguir que, a partir de uma determinada pressão aplicada no composto, ele transita de isolante para metálico [22].

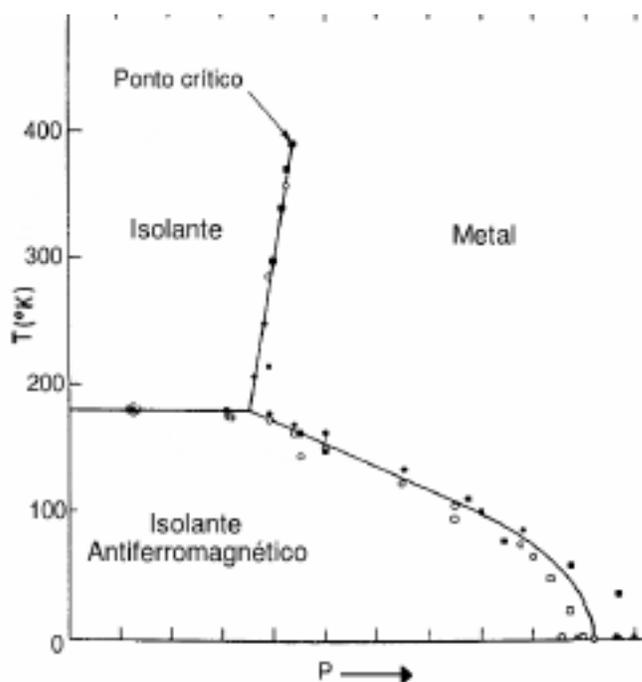


Figura 2.23: Diagrama de fases do composto $V_{2-x}Cr_xO_3$. Figura extraída da referência [22]

Uma outra maneira de alterar o acoplamento entre os metais de transição seria no processo de “pressão química”, ou em outras palavras, através da alteração de íons que compõem o sistema. No composto $NiS_{2-x}Se_x$, por exemplo, a medida que trocamos Se por S, estamos diminuindo os parâmetros de rede do sistema, uma vez que o Se é menor que o S, e para concentrações da ordem de $x = 0.4$ de Se, o material se torna metálico.[23]

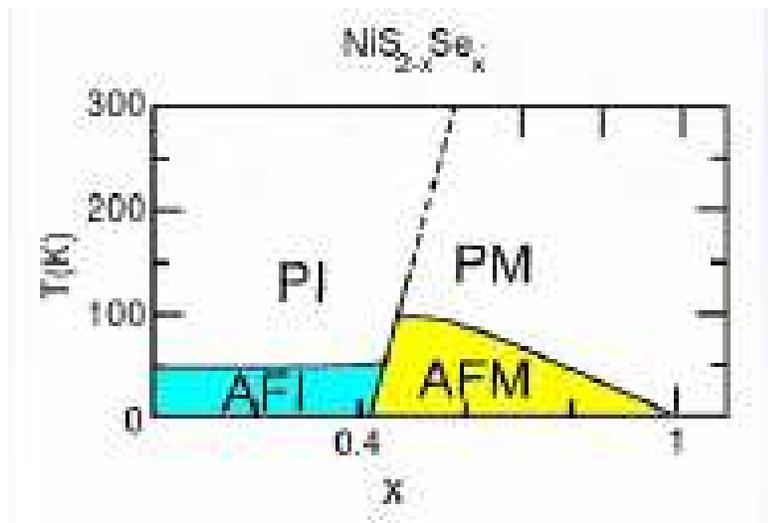


Figura 2.24: diagrama de fases do composto $\text{Ni}_2\text{S}_{2-x}\text{Se}_x$.

2.5 – Raios X e propriedades estruturais

Uma investigação experimental em física do estado sólido quase sempre começa com um estudo da estrutura do material sob análise. De uma maneira geral podemos dizer que todas as propriedades de um sólido cristalino se relacionam de um modo ou de outro à sua estrutura cristalina.

A técnica mais comum usada para a determinação destas estruturas é a difração de raios X, porém antes de descrever esta técnica experimental é importante descrevermos brevemente os tipos de estruturas cristalinas que um sólido pode ter.

2.5.1 - Rede de Bravais

O estado cristalino se caracteriza por uma repetição espacial de uma estrutura básica que pode conter um ou mais átomos ligados entre si, e para o entendimento deste assunto é essencial o conceito de uma rede de Bravais.

Uma rede de Bravais é um conjunto infinito de pontos dispostos regularmente no espaço, tal que qualquer ponto desta rede pode ser descrito por um vetor do tipo:

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad (62)$$

Onde n_1 , n_2 e n_3 são números inteiros e \vec{a}_1 , \vec{a}_2 e \vec{a}_3 são vetores que não pertencem ao mesmo plano, e que são os chamados vetores primitivos da célula básica..

Embora o conceito de rede de Bravais seja matemático, uma vez que cada rede contém um número infinito de pontos, um sólido cristalino real possui um número finito de pontos, embora esse número seja muito grande. Desse modo, iremos desprezar os átomos das superfícies dos sólidos em nossa descrição.

Rede recíproca

A descrição das propriedades físicas de um material é muitas vezes facilitada se utilizarmos o conceito de rede recíproca. Cada rede cristalina tem a ela associada uma rede recíproca que, por definição, é formada por vetores de onda \vec{K} que satisfazem a condição:

$$e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}} = 1 \quad (63)$$

Para todo e qualquer vetor \vec{R} da rede direta. Esta definição embute a propriedade de periodicidade da rede de Bravais. Consideremos, por exemplo, a onda plana $e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}}$:

$$e^{i\vec{K} \cdot (\vec{r} + \vec{R})} = e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}} = e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} \quad (64)$$

Como devemos esperar.

Os vetores \vec{K} da rede recíproca também formam uma rede de Bravais, e a periodicidade da rede recíproca possui importantes conseqüências, por exemplo, para a análise de problemas envolvendo elétrons de condução em cristais.

A rede recíproca pode ser gerada a partir dos vetores da rede direta da seguinte forma:

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}; \quad \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_2 \cdot (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1)}; \quad \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_3 \cdot (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)} \quad (65)$$

e a partir disto podemos perceber que $\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi \delta_{ij}$.

A importância da rede recíproca nos estudos de difração de raios X reside na relação entre planos de pontos na rede direta e vetores da rede recíproca. De fato, podemos formar um plano de pontos na rede de Bravais a partir de quaisquer três pontos não colineares, e podemos formar, obviamente, planos equivalentes de pontos, que serão paralelos ao primeiro. Teremos então uma família de planos. A relação entre uma família de planos da rede direta e vetores da rede recíproca está no fato de que cada família de planos da rede direta tem a ela associada um vetor da rede recíproca que será perpendicular a ela.

Para demonstrar isto, tomemos por exemplo uma família de planos arbitrária e um vetor unitário \hat{n} perpendicular a ela. Como algum dos planos irá conter o ponto $\vec{r} = 0$, tal que $e^{i\hat{n}\cdot\vec{r}} = 1$, e supondo que a distância entre os planos seja d , podemos definir o vetor $\vec{K} = \frac{2\pi}{d}\hat{n}$. Assim, $e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} = 1$ ($\vec{K}\cdot\vec{r} = 0$), e será assim para qualquer ponto \vec{r} do plano. Agora, se pegarmos um ponto \vec{r}' de outro plano, separado de uma distância d do plano original que contem o ponto $\vec{r} = 0$, teremos $\vec{r}' = \vec{r} + d\hat{n}$ e assim:

$$e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}'} = e^{i\vec{K}\cdot(\vec{r}+d\hat{n})} = e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} e^{i\vec{K}\cdot d\hat{n}} = e^{i\frac{2\pi}{d}\hat{n}\cdot d\hat{n}} = e^{i2\pi} = 1 \quad (66)$$

Desta forma, representamos uma família de planos por um vetor da rede recíproca normal a esses planos:

$$\vec{K} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3 \quad (67)$$

Para tornar essa escolha única, convencionou-se escolher o menor vetor possível, ou seja, os menor conjunto de números inteiros h , k e l . Esse são os chamados índices de Miller.

Existem 14 tipos de redes de Bravais, que são obtidas a partir dos sete tipos de sistemas cristalinos. Qualquer cristal pode ser descrito a partir de uma dessas 14 redes de Bravais, e para entender quais são os sistemas cristalinos, tomemos uma rede descrita pelos vetores \vec{a} , \vec{b} e \vec{c} , cujos ângulos entre tais vetores sejam respectivamente α , β e γ . Os tipos de sistemas cristalinos são:

Cúbico: $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Tetragonal: $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Hexagonal: $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$

Monoclínico: $a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$

Ortorrômico: $a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Triclínico: $a \neq b \neq c$, $\alpha \neq \beta \neq \gamma$

Romboédrico: $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$

2.5.2 - Difração de raios X

Num experimento de difração, incide-se radiação de raios X num material a ser estudado e analisa-se o espectro de radiação difratado pelo material, para diferentes ângulos de incidência. A radiação de raios X é produzida pela rápida desaceleração de cargas elétricas (geralmente elétrons) que inicialmente estavam em altas velocidades.

Um aparelho usual de produção de raios X pode ser feito a partir de dois eletrodos colocados em um tubo, que pode conter algum gás ou vácuo em seu interior. Mantém-se uma voltagem entre os eletrodos e aquece-se o catodo de forma a permitir a ionização de seus átomos, liberando elétrons. Esses elétrons são acelerados pela diferença de potencial em direção ao anodo, e ao “colidirem” com este, diminuem suas energias cinéticas. A diferença entre as energias inicial e final dos elétrons é a energia dos fótons de raios X liberados no processo. A maior parte desta energia é convertida em calor, apenas uma parcela sendo convertida em radiação de raios X.

Muitas vezes, a energia incidente excita elétrons dos átomos do alvo que, ao retornarem ao estado inicial, emitem fótons de comprimentos de onda característicos, e observa-se assim picos no espectro de difração de raios X coletados a partir do experimento descrito.

Muitas vezes é conveniente trabalhar com radiação monocromática, ou seja, ondas eletromagnéticas de praticamente mesmo comprimento de onda, de modo que se utiliza-se filtros para selecionar o comprimento de onda desejado. As ondas de raios X têm comprimentos de onda da ordem de 10^{-10} m, sendo este o espaçamento interatômico típico nos

cristais, de modo que a difração de raios X é comumente utilizada para estudar as propriedades estruturais dos cristais.

Na figura a seguir temos um esboço de ondas de raio X incidindo em um cristal, fazendo um ângulo θ com certa família de planos do cristal cuja distancia interplanar é d .

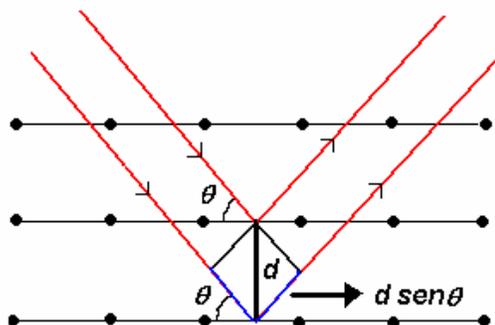


Figura 2.25: esquematização de reflexões de ondas em uma família de planos num estrutura cristalina.

Os caminhos percorridos pelas duas ondas desenhadas são diferentes, a diferença em distância sendo $2d \cos(90^\circ - \theta) = 2d \operatorname{sen}\theta$. Para que a interferência entre as duas ondas seja construtiva, essa diferença deve ser igual a um número inteiro de comprimentos de onda λ da onda incidente:

$$n \lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad , \quad \text{onde } n = \text{número inteiro.}$$

Essa é a chamada Lei de Bragg.

Observa-se portanto que apenas para certos valores do ângulo de incidência θ essa equação será obedecida. Num espectro de difração de raios X usual, a amostra é girada em relação à direção do feixe incidente, varrendo-se o ângulo θ até que a lei de Bragg seja satisfeita para certos valores. No espectro coletado aparecerão alguns picos, sendo cada pico relacionado com um conjunto de planos que o gera.

A partir do difratograma obtido, podemos obter informações a respeito da estrutura cristalina do material, como sua simetria, parâmetros de rede etc. Para uma determinação detalhada das propriedades estruturais utilizamos o método de Refinamento Rietveld, que se baseia no método dos mínimos quadrados e utiliza um programa computacional que gera um difratograma teórico, calculado a partir dos dados iniciais a respeito dos átomos que constituem o cristal, do grupo de simetria esperado (ou mesmo a partir das propriedades

estruturais de algum composto parecido), e comparado com o difratograma experimental. Através do método dos mínimos quadrados, utilizando parâmetros de comparação entre os difratogramas experimental e calculado, como por exemplo o R_{wp} (*weighted error ratio*), que computa a razão entre as intensidades dos difratogramas calculado e experimental, o programa vai ajustando o difratograma teórico (e com isso suas propriedades estruturais) até que ele se aproxime o máximo possível do difratograma experimental.

3 - Técnicas Experimentais

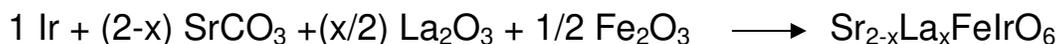
Este capítulo é dedicado a uma breve introdução das técnicas experimentais utilizadas neste trabalho de mestrado.

3.1 - Crescimento de policristais por reação de estado sólido

Os compostos das séries $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$ e $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$ foram sintetizados pela técnica de reação de estado sólido, em que mistura-se quantidades estequiométricas e em forma de pó dos elementos que compõem o cristal a ser formado e em seguida se faz 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.

No caso específico das séries $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$ e $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$, foram utilizados os óxidos precursores CaO , SrCO_3 , La_2O_3 , Fe_2O_3 e Ir metálico em forma de pó, cujas estequiometrias seguiam as equações:



Os precursores de cada composto foram misturados em um almofariz até atingirem uma coloração homogênea e, 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

°C/h até atingir 900 °C, ficando nesta temperatura por 24 horas, em atmosfera ambiente, seguindo de um resfriamento à 200 °C / h até a temperatura ambiente. Após o primeiro tratamento, o material foi novamente pulverizado, misturado e então prensado em forma de pastilha para viabilizar medidas posteriores. Após o pastilhamento, o material foi aquecido novamente por 24 horas, desta vez à temperatura de 1100 °C.



Figura 3.1: Processo de síntese e pastilhamento das amostras $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$ e $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$.

Nos primeiros meses deste trabalho, vários tempos e temperaturas de síntese foram testados, até que tratamento acima foi estabelecido. Este processo foi utilizado para quase todas as concentrações da série, com exceção da concentração $x = 0$, $\text{Sr}_2\text{FeIrO}_6$, ao qual foram aplicados cinco *steps* de temperatura: 800°C por 24 hs, 975°C por 5 dias, 1050°C por 5 dias, 1100°C por 8 dias e 1150°C por 6 dias, respectivamente, nos quais entre cada *step* o material era novamente misturado e prensado. No caso do composto $\text{Sr}_2\text{FeIrO}_6$ este processo de síntese resultou em amostras de melhor qualidade, enquanto nas demais concentrações da série o processo com dois *steps* levou a melhores resultados. Após esses processos, são obtidas as fases das amostras policristalinas $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$.

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 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 ± 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 3.1 apresenta os principais componentes do equipamento. Magnetômetros usando Superconducting Quantum Interference Devices (SQUID) como elemento detector permitem 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 DC, no segundo SQUID RF. O segundo caso corresponde ao MPMS utilizado em nossas medidas.

A medida é realizada movendo a amostra através das bobinas de detecção supercondutoras que são localizadas fora da câmara da amostra e no centro do ímã. 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.

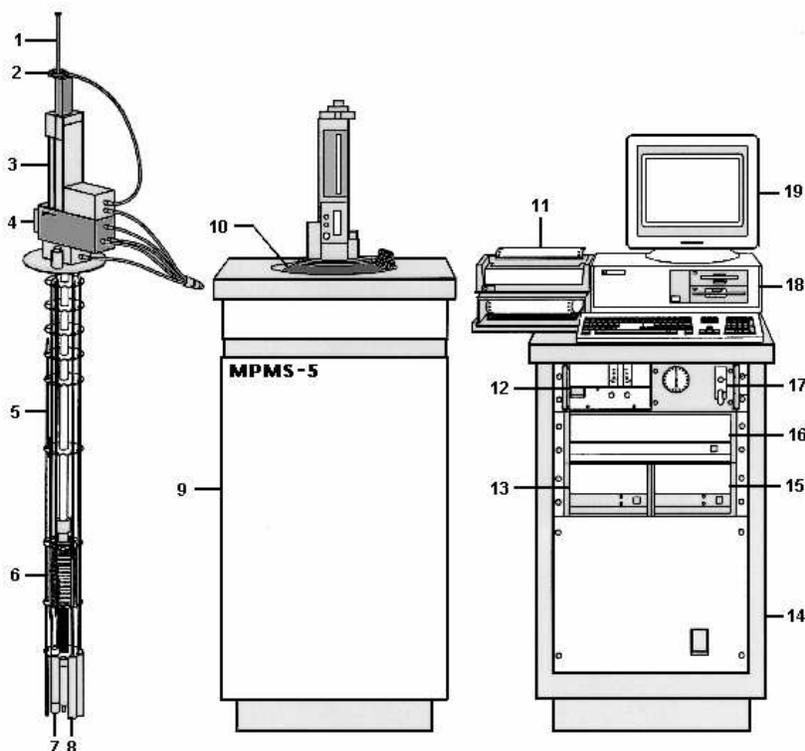


Figura 3.2: Esquema do magnetômetro SQUID contendo os seus principais componentes:

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.

As variações de corrente nas bobinas de detecção produzem variações correspondentes na voltagem de saída do SQUID que são proporcionais ao momento magnético da amostra. A

calibração do momento magnético do sistema é feita usando uma amostra padrão - paládium - da qual se conhece sua massa e sua susceptibilidade magnética. Em nosso caso, a calibração foi feita à temperatura ambiente, medindo a susceptibilidade paramagnética do Pd ($m = 0,240$ g) sobre um intervalo de campo magnético de ± 5 T. Da inclinação obtemos a susceptibilidade ($\chi_{Pd} = M/H$), e este valor é ajustado a $5,25 \times 10^{-6}$ 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 foram realizadas no PPMS medidas de resistividade DC, magnetorresistividade 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 ± 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.

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)

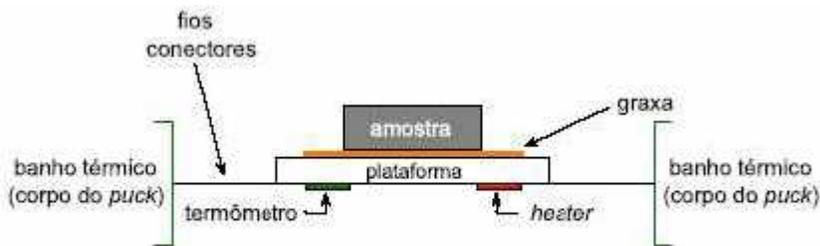


Figura 3.3: Esquema da montagem da amostra para medida de calor específico.

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, que posteriormente é 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_{α} . A componente K_{β} foi retirada com um filtro de Ni. O detector foi de cintilação. Os dados foram coletados à temperatura ambiente entre os ângulos $10^{\circ} < 2\theta < 100^{\circ}$ com um *step* de $0,02^{\circ}$.

A partir dos difratogramas obtidos podemos obter informações da estrutura cristalina para cada amostra. Para uma determinação detalhada das propriedades estruturais utilizamos o método de Refinamento Rietveld, que se baseia no método dos mínimos quadrados e utiliza um programa computacional que gera um difratograma teórico, calculado a partir dos dados iniciais a respeito dos átomos que constituem o cristal, do grupo de simetria esperado (ou mesmo a partir das propriedades estruturais de algum composto parecido), e comparado com o difratograma experimental. Através do método dos mínimos quadrados, o programa vai ajustando o difratograma teórico (e com isso suas propriedades estruturais) até que ele se aproxime o máximo possível do difratograma experimental.

3.5 - Medidas de EPR

O espectrômetro de EPR utilizado neste trabalho é um espectrômetro comercial Bruker, modelo ELEXSYS-500, o qual está ilustrado na Figura 3.4.



Figura 3.4: Um típico espectrômetro de EPR.

Nela estão indicados os principais componentes do espectrômetro, que neste trabalho serão designados da seguinte forma: a) A *Ponte de Microondas* que contém os componentes que geram, controlam e/ou medem a frequência e a intensidade da microonda emitida e refletida. b) O *Sistema Cavidade* que engloba a cavidade de ressonância juntamente com a guia de onda, os componentes que suportam a amostra e que direcionam e controlam a microonda incidente e refletida da cavidade. c) Os *Sistemas de Detecção* e de *Modulação* têm as funções de monitorar, detectar, amplificar e gravar o sinal de EPR. d) E finalmente, o

Sistema de Eletroímãs que é o responsável por produzir um campo magnético homogêneo, estável e linearmente variável.

Iremos considerar, a seguir, uma breve descrição das funções de cada sistema, descrevendo primeiramente a cavidade ressonante devido a sua importância central.

Princípio de Funcionamento do Espectrômetro de EPR

Fundamentalmente, o princípio do espectrômetro de EPR se baseia na detecção da potência absorvida pela amostra em função do campo magnético H_0 aplicado.

No espectrômetro de EPR, uma radiação de microonda é gerada por um diodo *Gun*, com frequências bem definidas para cada banda: S(4,0 GHz), X (9.5 GHz) e Q (34 GHz) e com uma potência máxima de aproximadamente 200 mW. A radiação é, então, direcionada por um circulador (que permite que o sinal passe num só sentido), nivelada por um sistema de controle de potência (“power leveler”), dividida em um feixe que é atenuado e mandado para a cavidade em que se encontra a amostra e outro que é atenuado e utilizado num acoplador direcional para a detecção do sinal refletido pela amostra. Dois sistemas de modulação de diferentes frequências estão conectados em paralelo com as bobinas de modulação. A partir da radiação de microonda (fixa) e do campo magnético aplicado (variável), temos um sinal que pode fornecer uma função P(H).

O sinal detectado é pré-amplificado e enviado à unidade de modulação, através de um sistema seletor que processa o sinal, convertendo-o numa diferença de potencial (d.c) que é conectada ao eixo y do registrador.

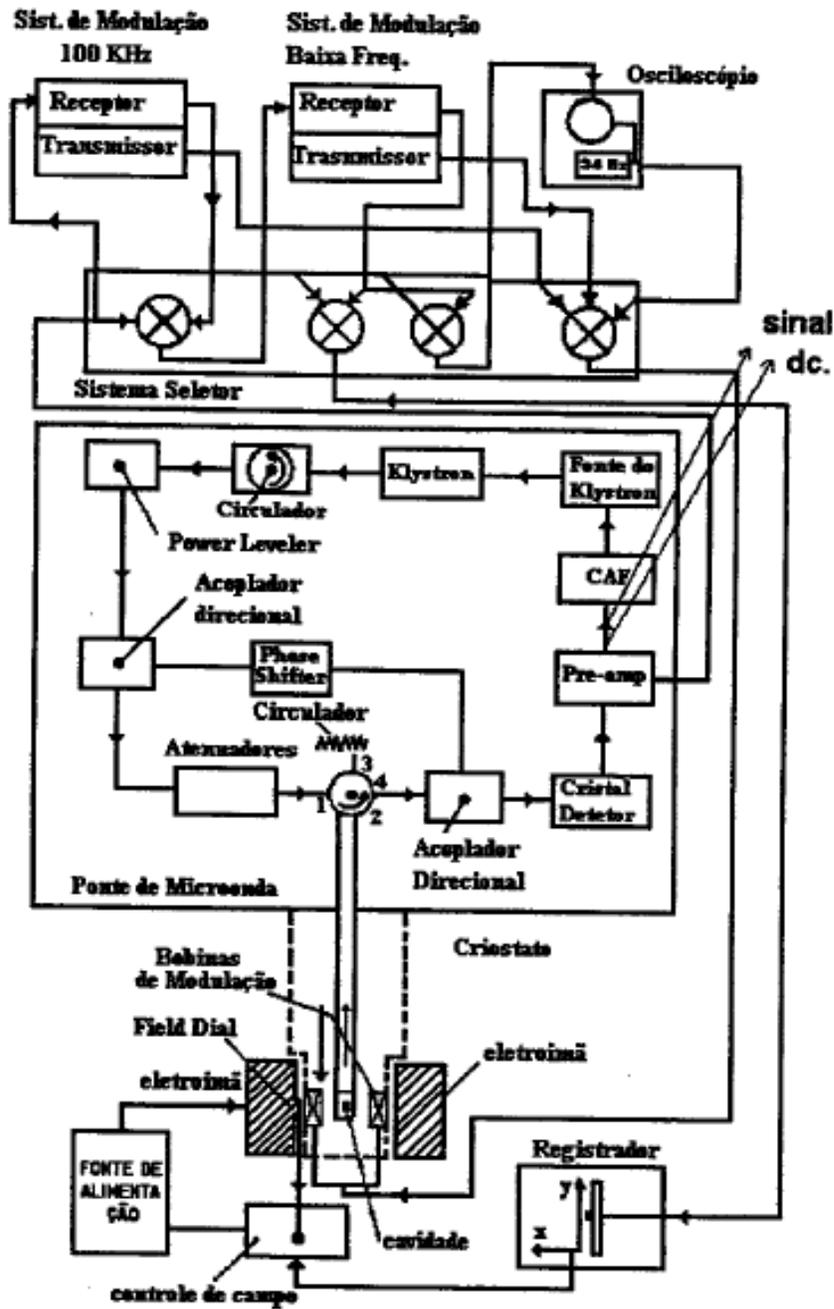


Figura 3.5: Esquema em blocos do Espectrômetro de EPR

Uma componente importante do aparato experimental é o Controle Automático de Frequência (CAF), que consiste de um pré-amplificador, um amplificador, um detector e um

refletor. Esse aparato é utilizado na estabilização das flutuações entre a frequência do “Klystron” ou do diodo Gun e a frequência de ressonância da cavidade.

O espectrômetro utilizado tem como forma de linha registrada a derivada da linha de absorção. Isto acontece pela utilização de um detector sensível à fase (“Lock-in detector”). Entre as vantagens obtidas (para medidas de EPR), têm-se a possibilidade de maior precisão na medida da largura de linha (distância entre os dois picos).

A medida de EPR consiste basicamente em colocar a amostra sob investigação no interior da cavidade de microonda de alto-Q, onde se concentra o campo r.f. (rádio frequência). A fonte de microonda é ajustada à frequência de ressonância da cavidade e, com isso, conserva-se a frequência praticamente constante enquanto o campo magnético é variado até que a condição de ressonância seja satisfeita. Quando a energia de microonda é absorvida pelo sistema magnético, ou seja, quando a absorção de energia do campo de microondas ocorre, há um aumento nas perdas totais na cavidade reduzindo então o fator - Q efetivo. A conseqüente mudança na onda estacionária no sistema de guia de onda acoplado deve então ser observada por um detector (diodo). O sinal detectado por sua vez alimenta o receptor e o sistema de saída associado (Orton, 1968).

4 – Resultados experimentais

4.1 – Série $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$

4.1.1 – Síntese e caracterização estrutural

Os compostos da série $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$ foram sintetizados nas concentrações $x = 0, 0.3, 0.6, 0.8, 1.0, 1.8$ e 2 através do método de Reação de Estado sólido Convencional. Para a caracterização da 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 $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$. Encontrou-se uma clara indexação dos picos experimentais com uma estrutura PDO monoclinica, com grupo espacial $\text{P2}_1/\text{n}$.

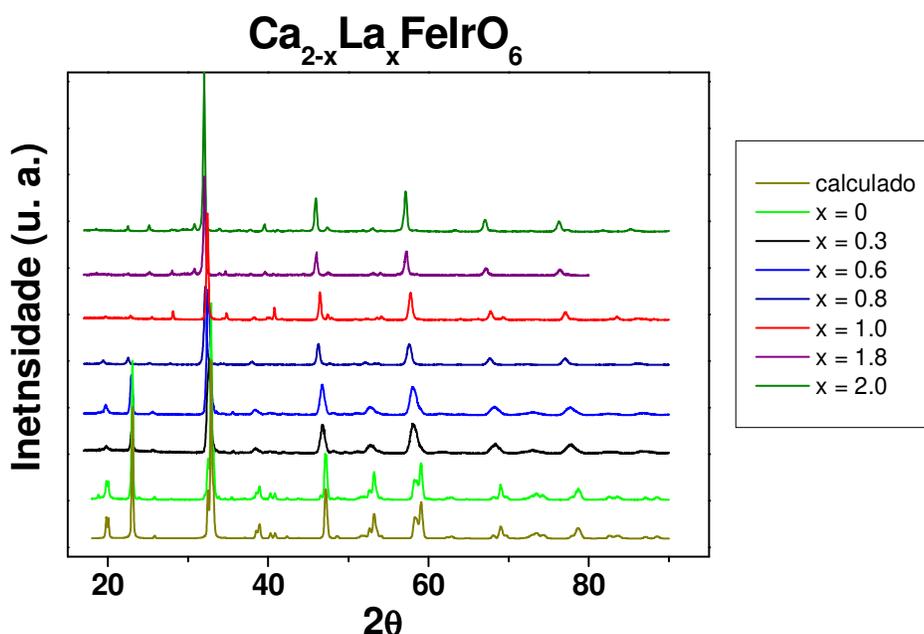


Figura 4.1: Difratogramas dos compostos da série $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$.

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 alguns compostos da série. Para a maioria dos compostos a qualidade do refinamento foi satisfatória, comparável ao obtido para compostos desta família na literatura, com um $R_{\text{wp}} = 8.85\%$ [15]. 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 ~ 1 %. No entanto, para a amostra de La puro $x = 2$, a qualidade do refinamento não superou o $R_{wp} = 35.7\%$, e para este caso ficou evidente a presença de Ir metálico, La_2O_3 e Fe_2O_3 , com concentrações da ordem de por cento. Os principais parâmetros obtidos a partir do refinamento estão tabelados abaixo.

$Ca_{2-x}La_xFeIrO_6$	$x = 0$	$x = 0.6$	$x = 0.8$	$x = 2$
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)
β (o)	90.01(1)	90.53(1)	90.39(1)	89.69(1)
Desordem Fe/Ir	~20(5)%	~30(5)%	~35(5)%	~36(5)%
R_{wp}	9.92%	8.22%	4.93%	35.7%

Tabela 4.1: principais resultados obtidos a partir do refinamento Rietveld para a série $Ca_{2-x}La_xFeIrO_6$.

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 de La (x) aumenta, como podemos observar no gráfico a seguir.

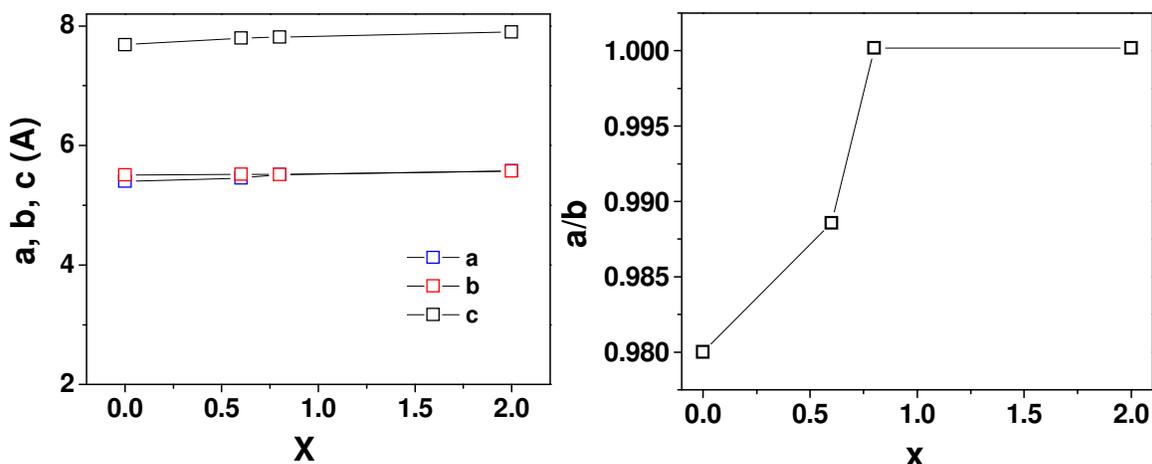


Figura 4.2: parâmetros de rede a , b e c em função da concentração de La (esquerda) e razão a/b em função da concentração de La (direita).

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 β é sempre diferente de 90° . À seguir temos um detalhe de um pico nos espectros de difração de raio-x relativos às 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 La aumenta o desdobramento desaparece e a largura do pico tende a diminuir, evidenciando a tendência de aumento de simetria da série.

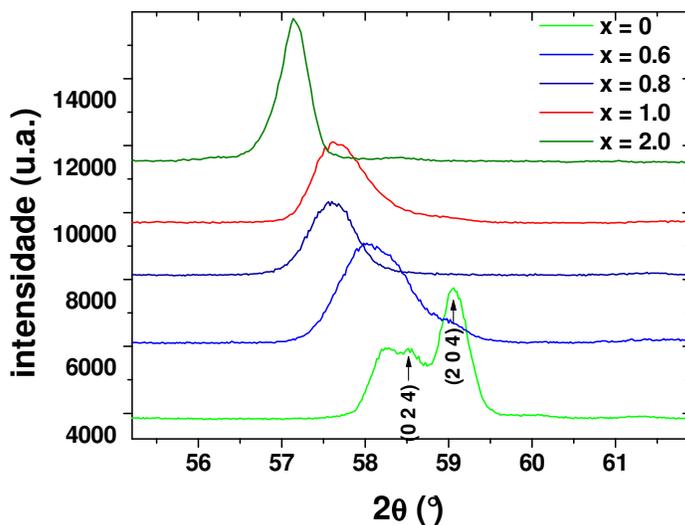


Figura 4.3: Detalhe de alguns picos de difração de raios-x para as concentrações $x = 0, 0.6, 0.8, 1.0$ e 2 da série $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$.

Do Refinamento Rietveld obteve-se também a desordem catiônica nos sítios do Ferro e do Irídio para cada composto estudado. A seguir vemos o gráfico da desordem em função da concentração x .

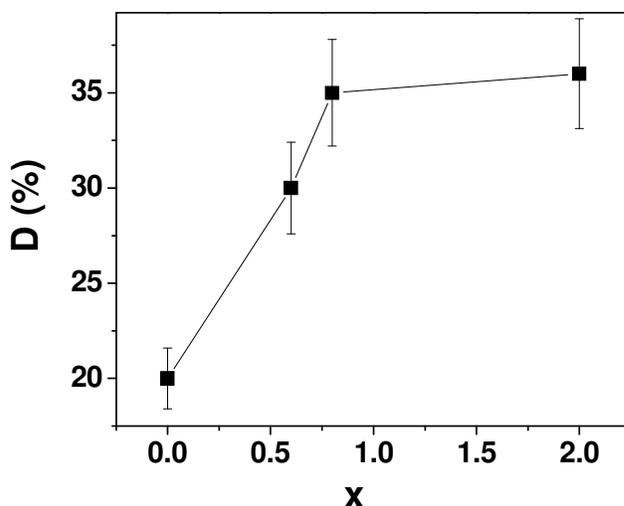


Figura 4.4: Grau de desordem catiônica nos sítios Fe/Ir em função da concentração de La para a série $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$.

Observa-se que a desordem catiônica aumenta com a concentração de La. O mesmo padrão de desordem também foi obtido através de medidas Mössbauer realizadas pelo grupo da professora Dra. Elisa Saitovitch, do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), para esse material 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 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 Ir^{3+} mais parecido quimicamente com o Fe^{3+} e portanto aumentando a possibilidade de permutação entre esses dois íons durante o processo de síntese do material.

4.1.2 - Susceptibilidade magnética D.C.

Durante a pesquisa, o primeiro composto da série $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$ a ser sintetizado foi o $\text{Ca}_2\text{FeIrO}_6$ ($x = 0$). A seguir temos o gráfico da susceptibilidade magnética em função da temperatura para esse composto, em que observamos um pico a 75 K que, por simples analogia ao comportamento observado no composto já citado $\text{Sr}_2\text{FeIrO}_6$, deve estar associado a um ordenamento antiferromagnético em torno de $T_N = 75$ K. Observa-se ainda, tanto na curva de susceptibilidade do $\text{Ca}_2\text{FeIrO}_6$ quanto do $\text{Sr}_2\text{FeIrO}_6$ uma contribuição paramagnética

na susceptibilidade, estando associada com a frustração magnética causada pela desordem catiônica.

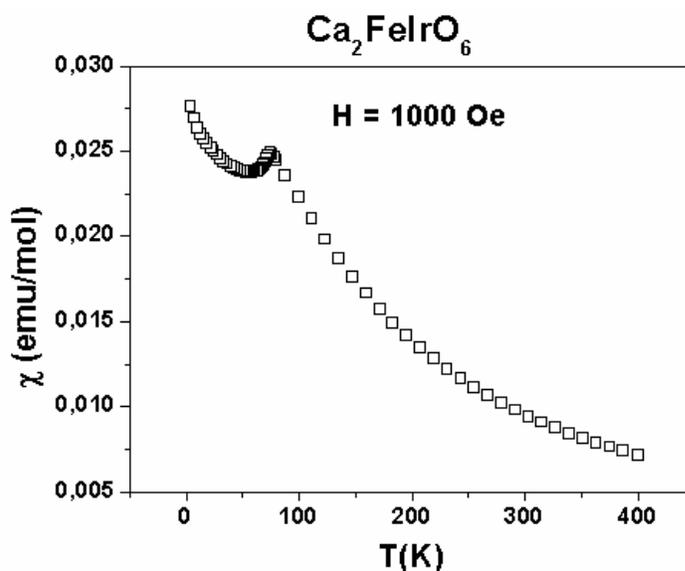


Figura 4.5: Susceptibilidade magnética do composto Ca₂FeIrO₆ em função da temperatura, medida sob um campo magnético de 1000 G.

As medidas de Mössbauer indicaram que, assim como no composto Sr₂FeIrO₆, a valência do Ir é +5 neste material, e indicaram ainda uma desordem catiônica de aproximadamente 20% nos sítios do Fe/Ir, estando por tanto de acordo com o resultado obtido por refinamento Rietveld.

Medidas de susceptibilidade magnética em função da temperatura também foram feitas para os demais compostos da série. 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 $x = 2$.

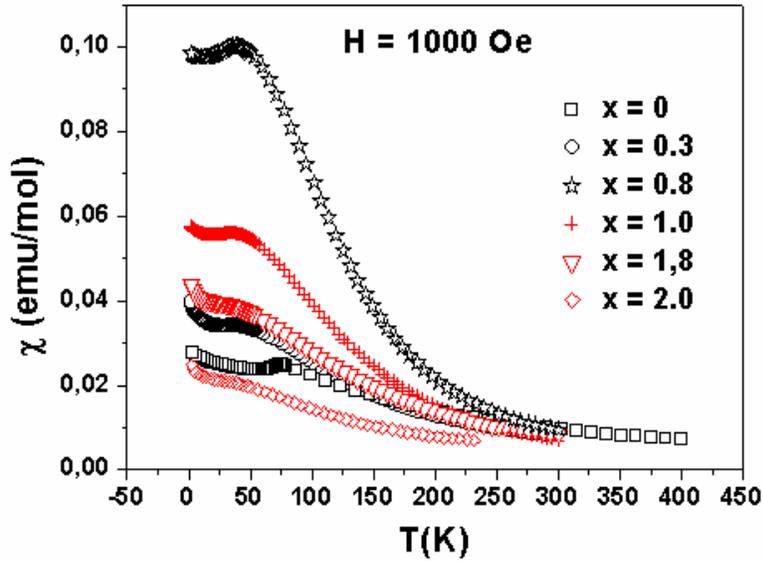


Figura 4.6: Susceptibilidade magnética em função da temperatura nos compostos da série $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$.

Do gráfico da inversa da susceptibilidade realizou-se ajustes de curva para cada 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, θ_{C-W} , é negativa para as concentrações das extremidades da série, $x = 0$ e $x = 2$. Já em concentrações intermediárias de Ca e La, θ_{C-W} é positiva.

Observa-se do gráfico que θ_{C-W} é negativo (-72 K) em $x = 0$, evidenciando o ordenamento antiferromagnético em $\text{Ca}_2\text{FeIrO}_6$. À 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 θ_{C-W} vai diminuindo com a concentração x até se tornar negativo novamente em $\text{La}_2\text{FeIrO}_6$, 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.

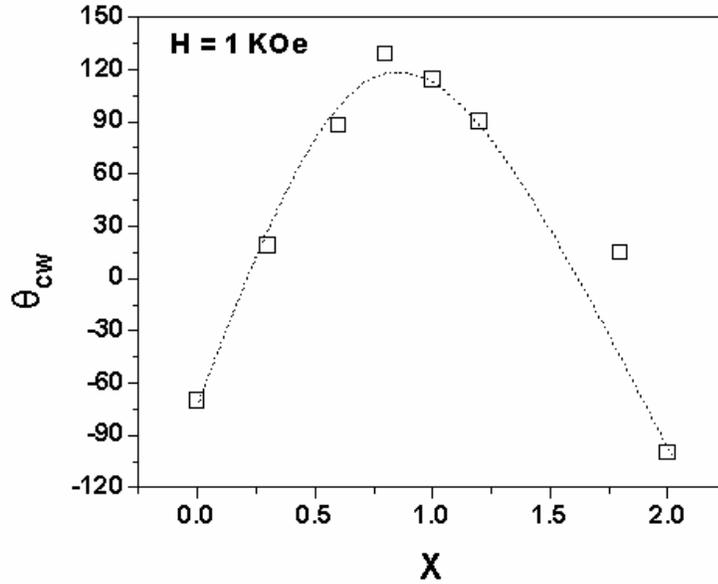


Figura 4.7: Evolução de θ_{C-W} em função da concentração x na série $Ca_{2-x}La_xFeIrO_6$.

Como a análise estrutural da série evidenciou, existe um desordem catiônica nos sítios do Fe e Ir inerente ao sistema e que aumenta à medida que a dopagem com La aumenta. Desta forma, podemos especular que a desordem leva à competição de fases magneticamente frustradas, antiferromagnéticas e ferrimagnéticas nos compostos centrais da série, onde ocorre acoplamento antiferromagnético entre os íons de Fe e Ir, de modo que temos um ordenamento ferrimagnético resultante na ligação $Fe^{3+}-O-Ir^{4+}-O-Fe^{3+}$. Já nas regiões em que os íons de Fe e Ir ocupam anti-sítios, os íons de Fe se acoplam antiferromagneticamente nas ligações $Fe-O-Fe$, ocorrendo o mesmo nas ligações $Ir-O-Ir$.

A fim de verificar essa competição entre fases antiferromagnéticas e ferrimagnéticas ao longo da série foram efetuadas medidas de susceptibilidade magnética “zero field cooling – field cooling” (ZFC-FC), 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 magnético está sendo favorecido desde altas temperaturas.

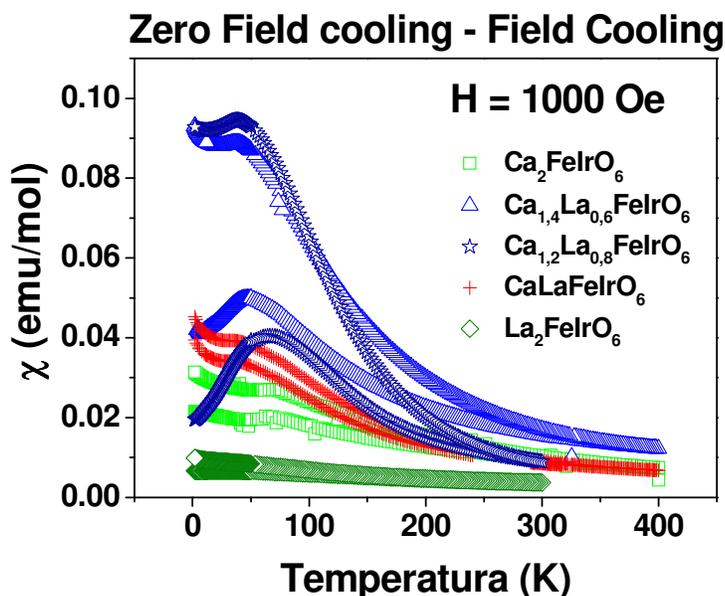


Figura 4.8: Medidas de susceptibilidade magnética em função da temperatura nos modos “zero field cooling – field cooling” para os compostos $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$.

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. Estes resultados são típicos 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 [24, 25].

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.

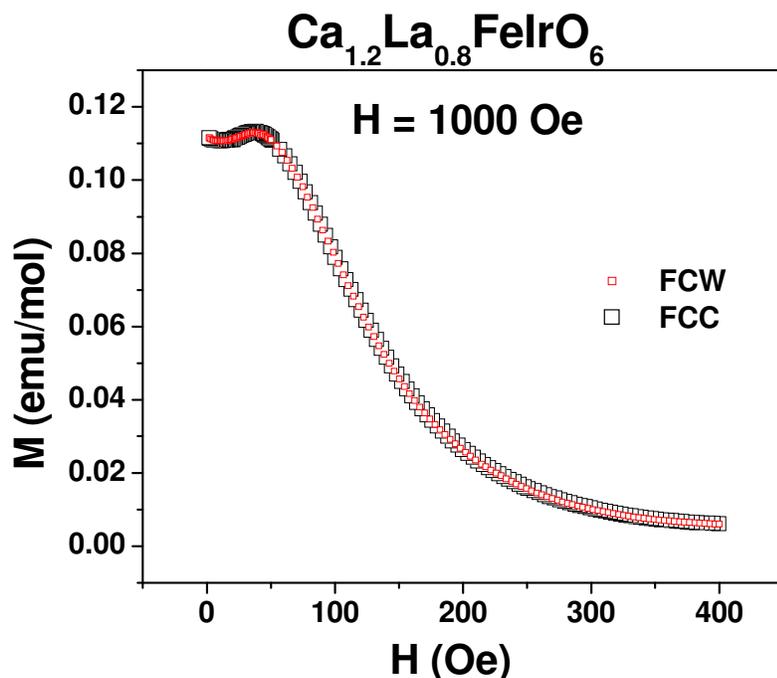


Figura 4.9: Medidas de susceptibilidade magnética em função da temperatura nos modos “field cooled cooling – field cooled warming” para o composto $\text{Ca}_{1.2}\text{La}_{0.8}\text{FeIrO}_6$.

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 Fe_2O_3 .

No gráfico a seguir temos o difratograma do composto $\text{Ca}_2\text{FeIrO}_6$, em que se evidencia a presença do pico de maior intensidade de Fe_2O_3 , composto que é um dos óxidos precursores dos compostos da série e que apresenta um ordenamento antiferromagnético em torno de 960 K.

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 de Fe_2O_3 encontrado em cada difratograma. Assim, obteve-se uma estimativa da porcentagem dessa fase espúria em cada composto da série.

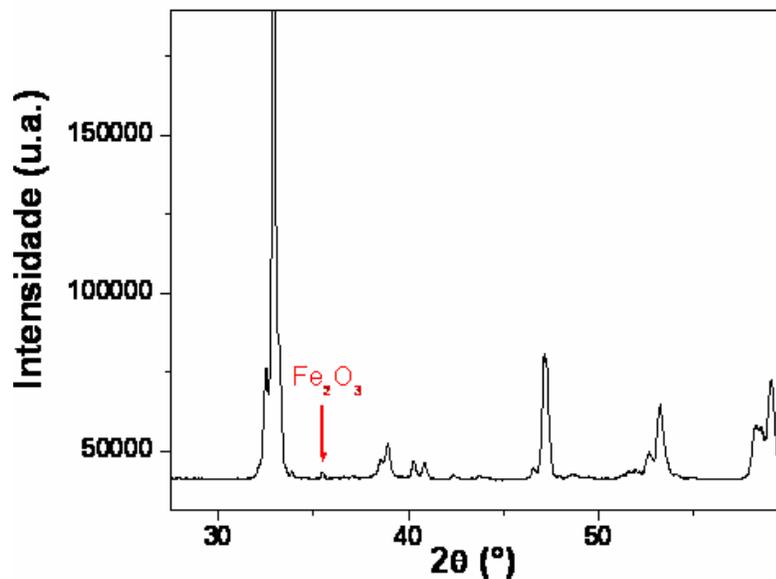


Figura 4.10: Detalhe do difratograma do composto $\text{Ca}_2\text{FeIrO}_6$, em que se evidencia o pico de maior intensidade da fase espúria hematita (Fe_2O_3).

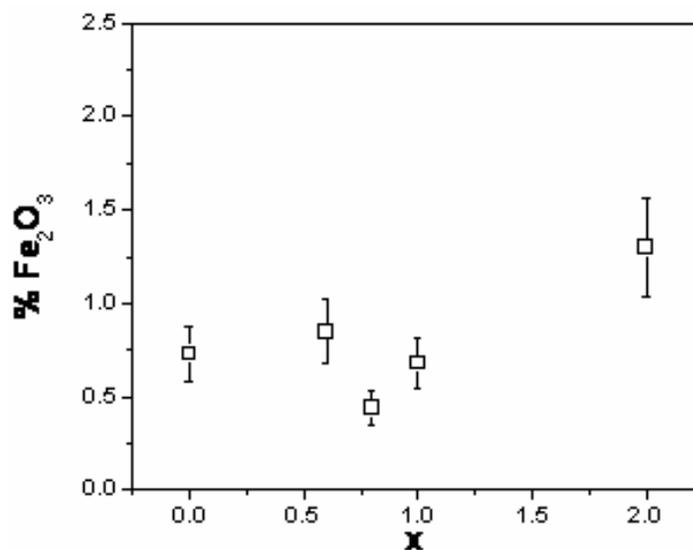


Figura 4.11: Dependência com a concentração da porcentagem de ferrita nos compostos da série $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$.

Como se observa, a porcentagem de Fe_2O_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 a seguir.

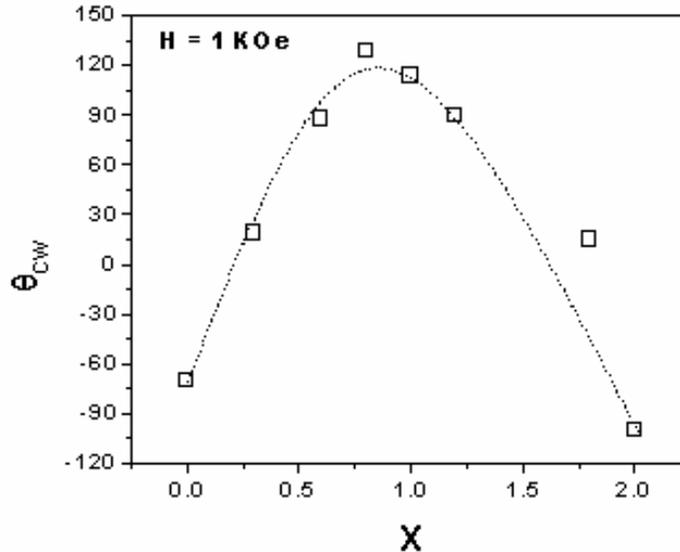


Figura 4.12: Dependência de $\theta_{C.W}$ com a concentração de La nos compostos da série $Ca_{2-x}La_xFeIrO_6$.

Além disso, a amostra que contém a maior quantidade da fase Fe_2O_3 é justamente La_2FeIrO_6 , que se mostrou a menos magnética. Estes resultados indicam que o comportamento magnético da série não está associado com nenhuma fase espúria.

4.1.3 - Magnetização em função do campo magnético

Com o intuito de investigar mais detalhadamente o comportamento magnético do sistema, foram realizadas também medidas da magnetização em função do campo magnético aplicado 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, calculou-se a inclinação média das curvas $M \times H$ (ida e volta, campos positivos e negativos) na região de altos campos ($H > |2.0|$ T) de cada composto, e em seguida subtraiu-se das curvas a reta com a inclinação calculada passando por zero para cada composto. O resultado pode ser observado no gráfico da direita.

Observa-se no gráfico que nos compostos das extremidades da 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 ferrimagnético, a histerese aumenta consideravelmente, quase que revelando um *loop* ferromagnético.

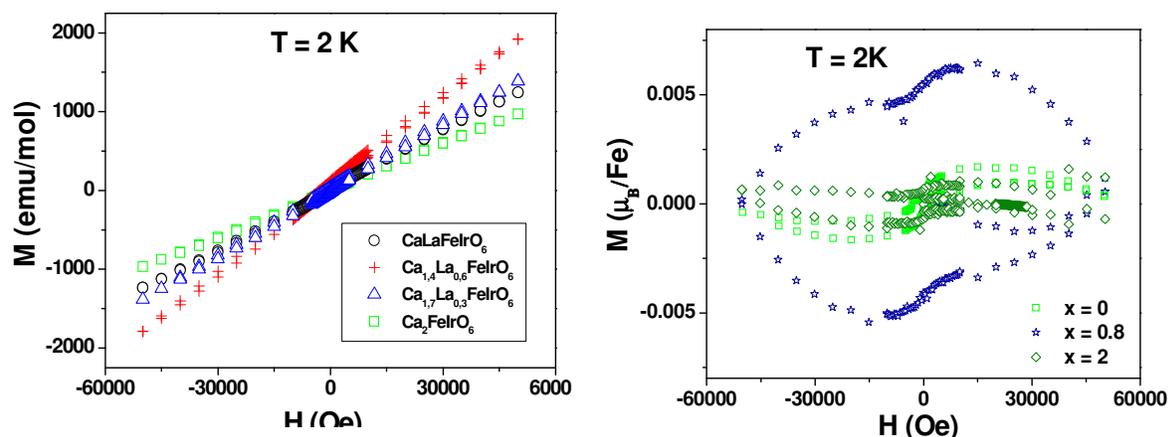


Figura 4.13: Esquerda: magnetização em função do campo magnético para alguns compostos da série, medidas à 2K. Direita: contribuição magnética nas curvas $M \times H$ para as concentrações $x = 0, 0.8$ e 2 .

No entanto, pode-se 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, há frustração magnética ou acoplamento antiferromagnético entre os íons de Fe nas ligações $\text{Fe}—\text{O}—\text{Fe}$, ocorrendo o mesmo nas ligações $\text{Ir}—\text{O}—\text{Ir}$.

4.1.4 - Calor específico

A seguir temos os gráficos das medidas de calor específico em função da temperatura.

Apenas em $\text{Ca}_2\text{FeIrO}_6$ se observa uma anomalia na curva do calor específico, evidenciada no gráfico, 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, estando portanto associada com a transição antiferromagnética deste composto.

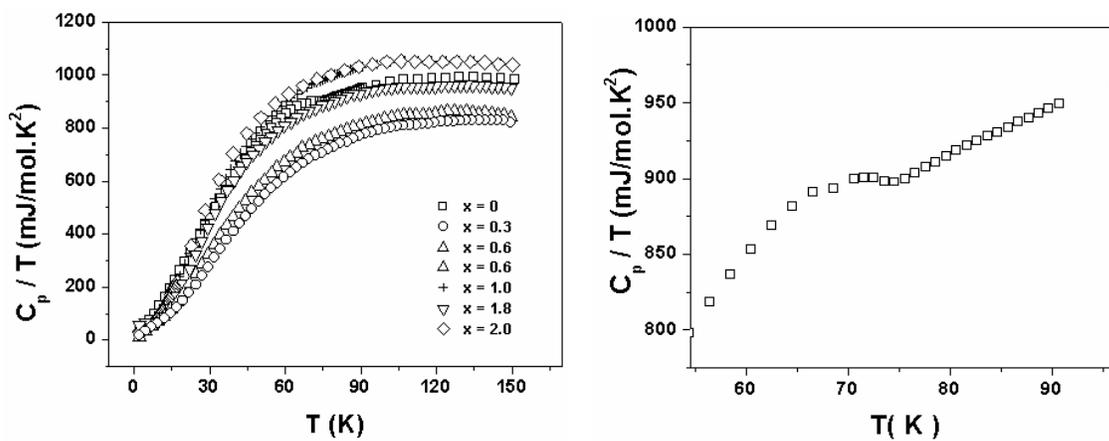


Figura 4.14: Esquerda : C_p/T em função de T nos compostos $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$. Direita: zoom da curva do composto $\text{Ca}_2\text{FeIrO}_6$ em torno de 75 K.

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.[5].

A fim de investigar a entropia associada à transição antiferromagnética do composto $\text{Ca}_2\text{FeIrO}_6$, subtraí da curva desse composto a curva de um outro composto da série que apresenta contribuição fonônica semelhante ($\text{Ca}_{0.2}\text{La}_{1.8}\text{FeIrO}_6$).

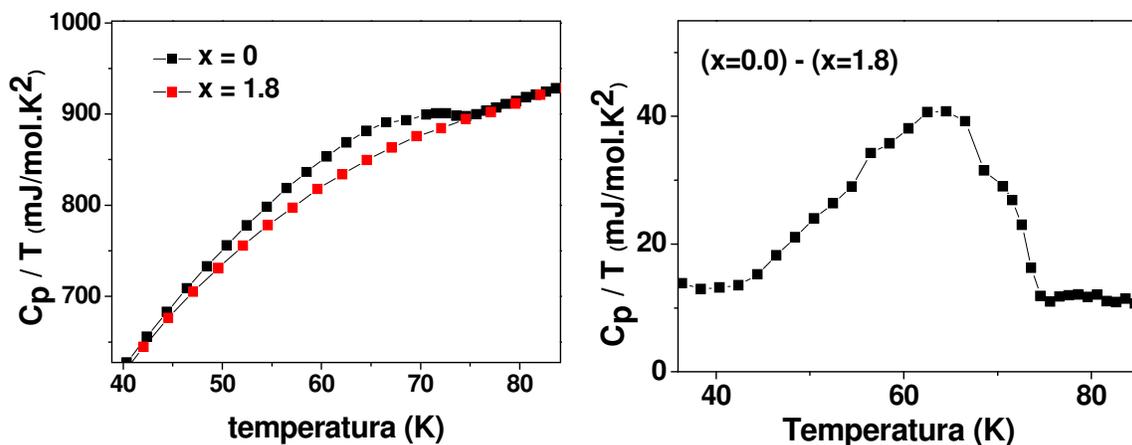


Figura 4.15: detalhes das curvas de calor específico das concentrações $x = 0$ e $x = 1.8$ (esquerda) e pico resultante da subtração $(x = 0) - (x = 1.8)$ (direita).

O pico resultante foi integrado, dando uma estimativa da variação de entropia associada à transição.

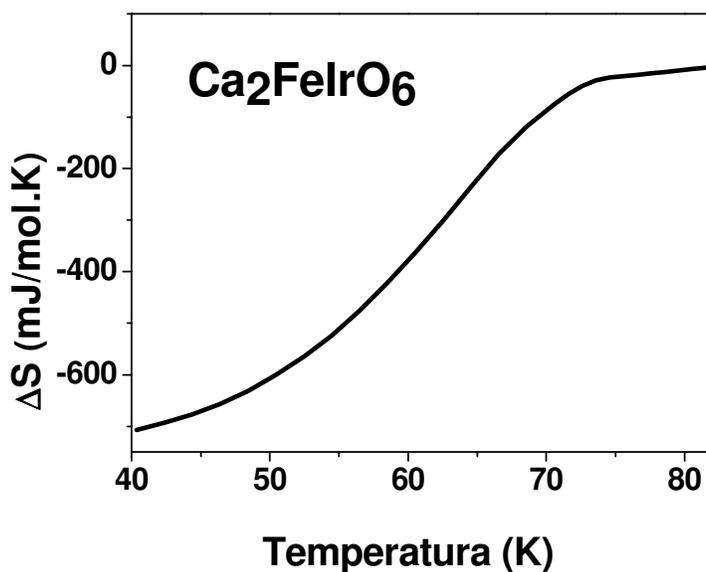


Figura 4.16: estimativa da variação de entropia associada à transição antiferromagnética do $\text{Ca}_2\text{FeIrO}_6$.

A variação de entropia calculada para um sistema com momento magnético $J = \frac{1}{2}$ é $\Delta S \sim 5750 \text{ mJ/mol}\cdot\text{K}$, sendo bem maior que a variação de $\sim 700 \text{ mJ/mol}\cdot\text{K}$ estimada para o $\text{Ca}_2\text{FeIrO}_6$, indicando uma alta frustração magnética devida à desordem catiônica no sistema.

4.1.5 – Susceptibilidade A.C.

Para verificar se o comportamento magnético do composto da extremidade $x = 0$ da série, $\text{Ca}_2\text{FeIrO}_6$, não seria devido a efeito de vidro de spin (*spin glass*), foram feitas medidas de susceptibilidade magnética A.C. (em que o campo tem sua origem em uma corrente alternada) em função da temperatura para varias frequências de alteração de corrente, tanto no composto puro $x = 0$, quanto para o composto de menor dopagem da série, $x = 0.3$.

Os resultados não mostram nenhum deslocamento sistemático dos picos, de modo que aparentemente o pico encontrado nas medidas de magnetização e calor específico pro composto $\text{Ca}_2\text{FeIrO}_6$ não estaria associado a *spin glass*.

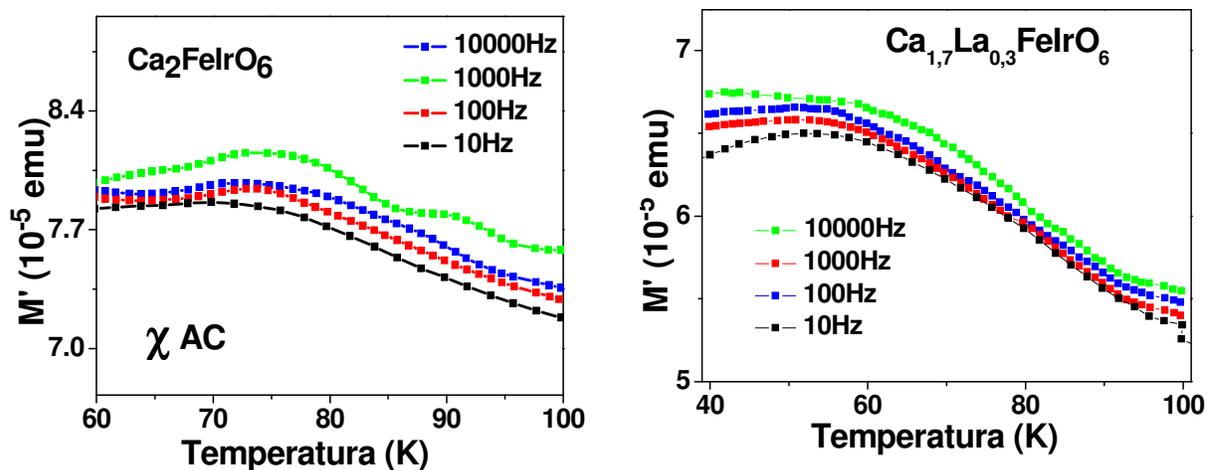


Figura 4.17: Susceptibilidade magnética A.C. em função da temperatura para $x = 0$ (esquerda) e $x = 0.3$ (direita).

4.1.6 - Resistividade D.C.

A fim de investigar a evolução das propriedades de transporte associadas às propriedades magnéticas como se encontra em outras PDO [3,6] realizamos medidas da resistividade elétrica D.C. em função da temperatura para diferentes campos magnéticos para amostras ao longo da série.

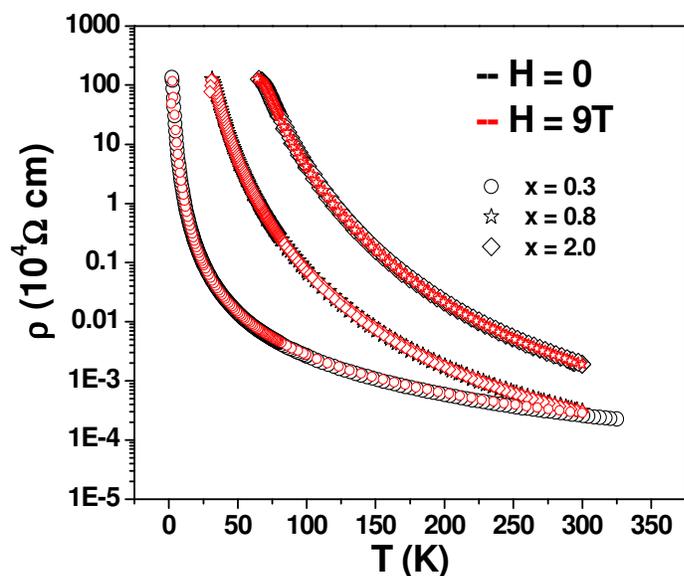


Figura 4.18: Gráfico log-linear da resistividade elétrica em função da temperatura em alguns compostos da série $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$.

Como se observa, o sistema apresenta comportamento isolante. Embora a substituição de Ca^{2+} por La^{3+} com a dopagem cause a mudança da valência dos íons de Irídio de Ir^{5+} para Ir^{4+} e 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.

Observa-se ainda que o sistema não 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 [11]. 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.

4.2 – Série $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$

Com base nos resultados obtidos com a série $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$, e tendo comparado o composto por mim sintetizado $\text{Ca}_2\text{FeIrO}_6$ com o já conhecido em literatura $\text{Sr}_2\text{FeIrO}_6$, a síntese da série inédita $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$ se mostrou interessante. Se a nova série à base de Sr fosse sintetizada com sucesso, esperava-se obter resultados semelhantes aos obtidos com os compostos à base de Ca, talvez até com menor resistividade e maior magnetização, uma vez que o composto $\text{Sr}_2\text{FeIrO}_6$ apresenta menor desordem catiônica (~7%) nos sítios do Ferro e do Irídio do que o $\text{Ca}_2\text{FeIrO}_6$ (~20%). Assim, apresento nesta seção os principais resultados do processo de síntese da série também inédita $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$ e do estudo detalhado de suas propriedades estruturais, magnéticas e de transporte.

4.2.1 - Caracterização estrutural

Os compostos da série $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$ foram sintetizados através do método de reação de estado sólido convencional, num processo análogo ao da série $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$.

Como citado anteriormente, o processo de prensagem é fundamental para viabilizar várias medidas posteriores, como resistividade e calor específico. No entanto, para a caracterização estrutural fizemos difração de raios X de pó, de modo que os materiais foram moídos até se tornarem pó novamente.

A seguir temos a figura de processos de execução de medidas experimentais.

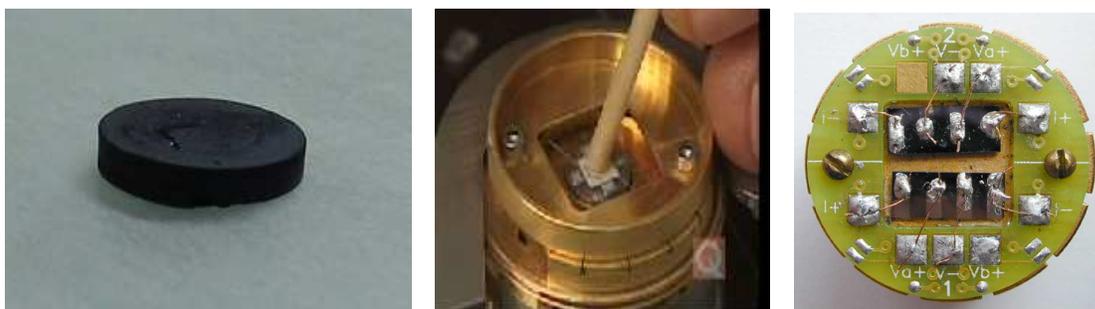


Figura 4.19: Figura de uma amostra pastilhada, de uma amostra sendo inserida no porta amostra para medida de calor específico e de amostras no porta amostras para medidas de resistividade.

Assim como em $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$, os compostos da série $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$ também se formam em estrutura monoclinica, com grupo espacial $\text{P2}_1/\text{n}$.

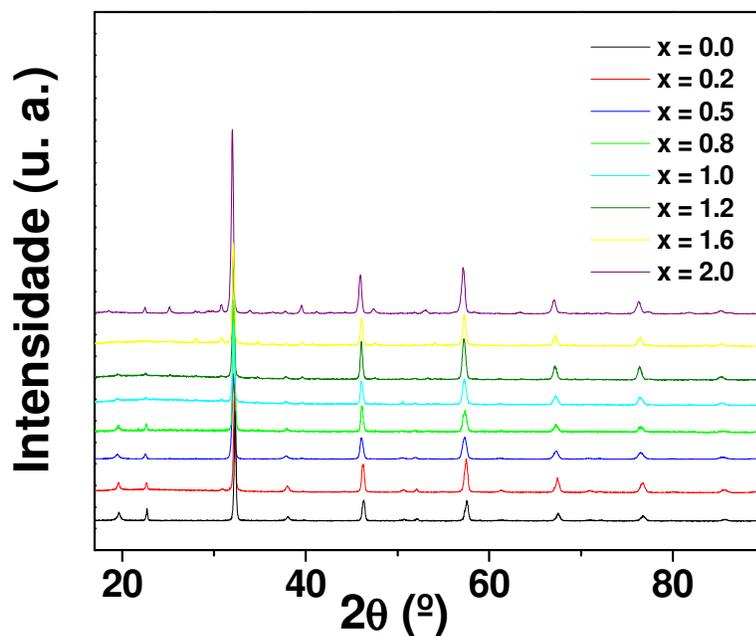


Figura 4.20: Difratogramas dos compostos da série $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$.

Para uma investigação detalhada das propriedades estruturais do sistema foram realizados refinamentos Rietveld nos difratogramas obtidos nas medidas de raios x, e os principais resultados obtidos estão tabelados a seguir.

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	D (%)	χ^2	R_{wp}
$x = 0.0$	5.5500	5.5785	7.8416	89.87	9	4.52	7.8
$x = 0.2$	5.5779	5.5512	7.8426	89.92	17	3.9	14
$x = 0.5$	5.5600	5.5961	7.8539	89.77	23	3.6	11.4
$x = 0.8$	5.556	5.5909	7.8495	89.78	21	3.3	11.9
$x = 1.0$	5.5632	5.5892	7.8635	89.80	27	2.13	12.4
$x = 1.2$	5.568	5.5729	7.8916	89.71	32	5.49	15.4
$x = 1.6$	5.5706	5.5679	7.8919	89.71	40	3.61	16.2
$x = 2.0$	5.5731	5.5725	7.8965	89.69	36	8.8	35.7

Tabela 4.2: Principais resultados obtidos a partir do refinamento Rietveld.

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

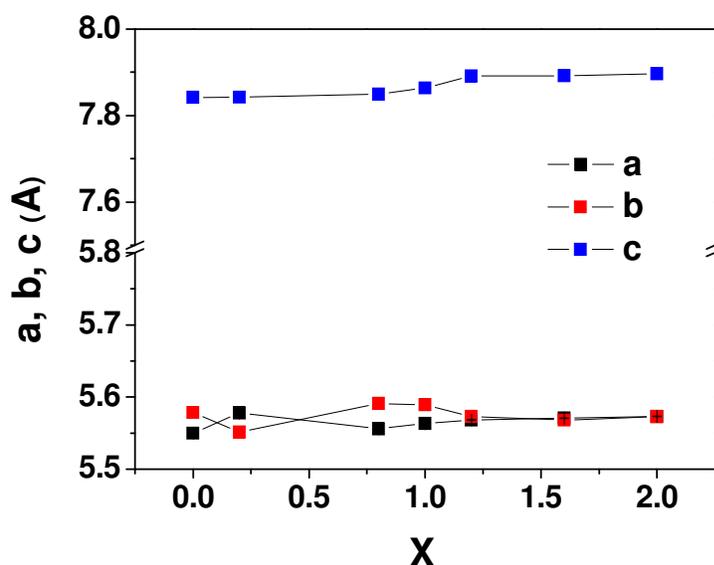


Figura 4.21: Parâmetros de rede a , b e c em função da concentração de La para a série $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$.

Observamos no gráfico uma suave e não sistemática variação nos parâmetros de rede à medida que a concentração de La varia, com uma tendência de aumento do parâmetro c e com uma tendência de aproximação dos valores dos parâmetros a e b .

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

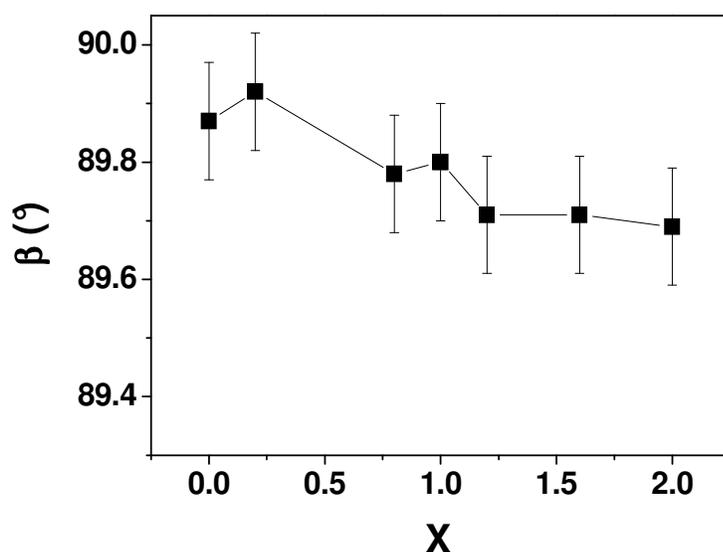


Figura 4.22: ângulo β em função da concentração de La na série $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$.

Observa-se no gráfico uma pequena diminuição do ângulo β à medida que a concentração de La aumenta, indicando uma leve tendência de diminuição da simetria do sistema.

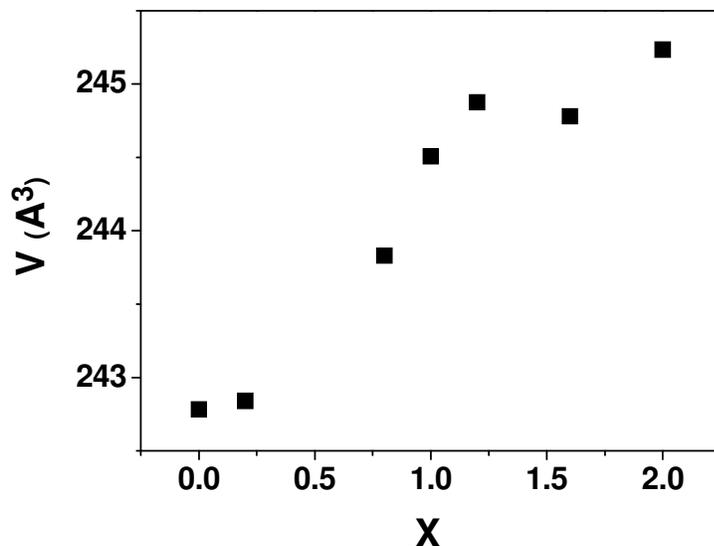


Figura 4.23: Volume da célula unitária dos compostos da série $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$ em função da concentração x .

O gráfico acima mostra um aumento da célula unitária dos compostos da série à medida que a concentração de La aumenta, o que é consistente com o fato de o raio atômico do La ser maior que o do Sr. Do Refinamento Rietveld obteve-se também a desordem catiônica nos sítios do Ferro e do Irídio para cada composto estudado. A seguir vemos o gráfico da desordem em função da concentração x .

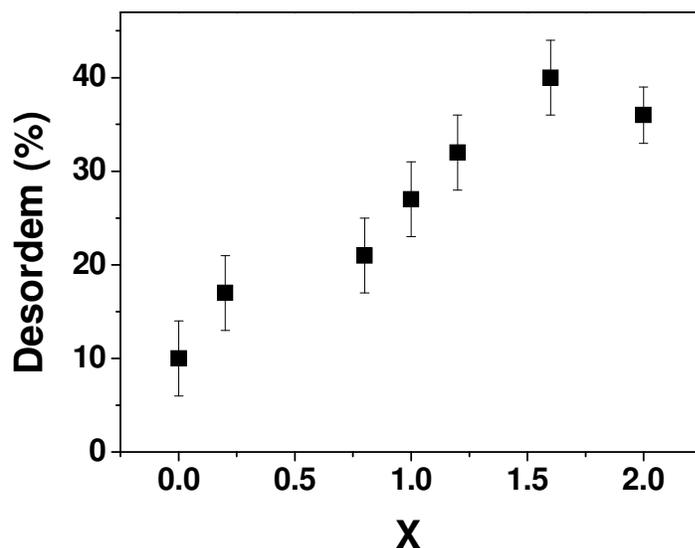


Figura 4.24: Grau de desordem catiônica nos sítios Fe/Ir em função da concentração de La.

Observa-se que, assim como ocorre na série $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$, na série de Sr a desordem catiônica aumenta com a concentração de La, de modo que também neste caso o aumento na desordem com a dopagem poderia ser explicado pela mudança de valência do Ir como consequência da dopagem com La^{+3} em substituição ao Sr^{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 Ir^{3+} mais parecido quimicamente com o Fe^{3+} e portanto aumentando a possibilidade de permutação entre esses dois íons durante o processo de síntese do material.

4.2.2 - Susceptibilidade magnética D.C.

Após a caracterização estrutural da série, partimos para o estudo das propriedades magnéticas do sistema. Na figura a seguir temos as curvas de susceptibilidade magnética em função da temperatura nos compostos da série.

Observa-se no gráfico que, assim como em $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$, na série $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$ a susceptibilidade magnética também 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 $x = 2.0$.

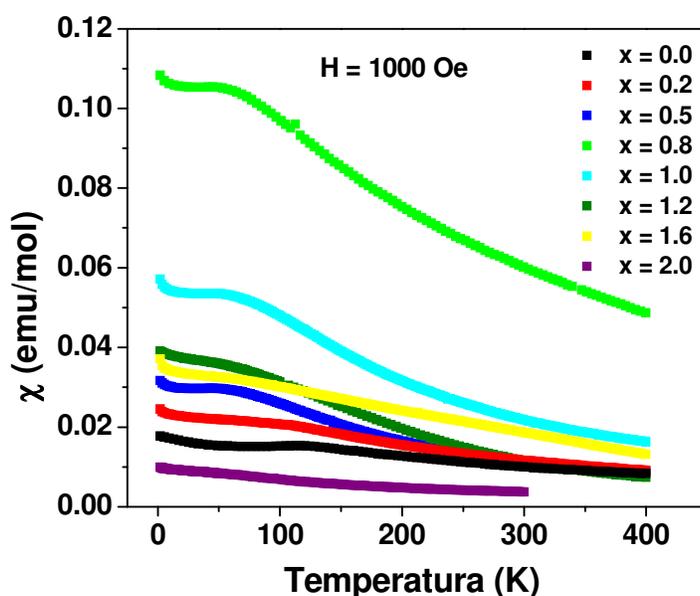


Figura 4.25: Susceptibilidade magnética em função da temperatura nos compostos da série $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$.

Do gráfico da inversa da susceptibilidade realizou-se ajustes de curva para cada 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, θ_{C-W} , é negativa para as concentrações das extremidades da série, $x = 0$ e $x = 2$. Já em concentrações intermediárias de Ca e La, θ_{C-W} é positiva.

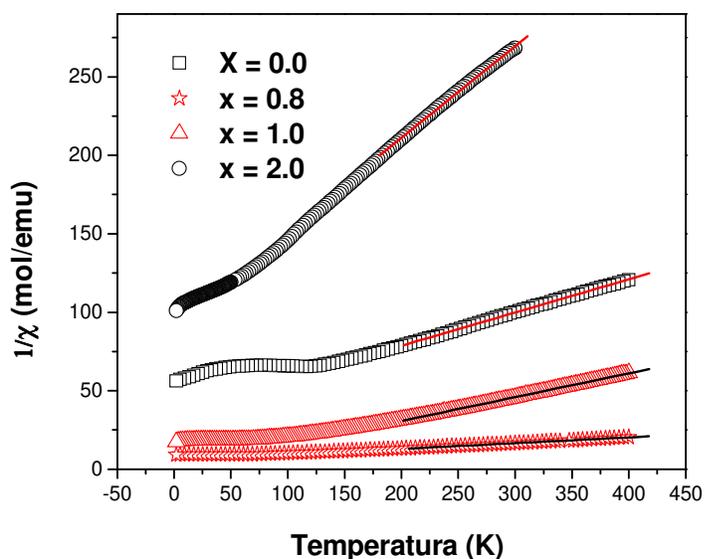


Figura 4.26: Inversa da susceptibilidade magnética em função da temperatura para $x = 0, 0.8, 1$ e 2 .

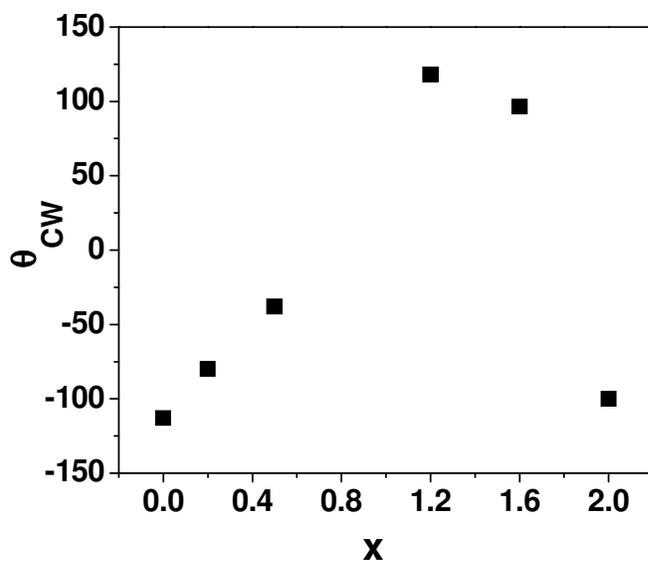


Figura 4.27: Evolução de θ_{C-W} em função da concentração x na série $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$.

O gráfico 4.27 traz uma investigação mais detalhada da variação de θ_{C-W} com a dopagem com La. Observa-se que θ_{C-W} é negativo (-115 K) em $x = 0$, evidenciando o ordenamento antiferromagnético em Sr_2FeIrO_6 . À medida que a concentração de Lantânio aumenta, a temperatura de Curie-Weiss se torna positiva e vai aumentando até atingir os valores mais altos na região central da série. Em seguida θ_{C-W} vai diminuindo à medida que x aumenta 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, tal que o sistema passa de antiferromagnético nas extremidades da série, $x = 0$ e $x = 2$, para ferromagnético em valores intermediários de concentração de Sr e La, num comportamento análogo ao encontrado para a série $Ca_{2-x}La_xFeIrO_6$.

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 $6 \mu_B$, estando de acordo com o momento magnético calculado para o Fe^{3+} , $5.9 \mu_B$.

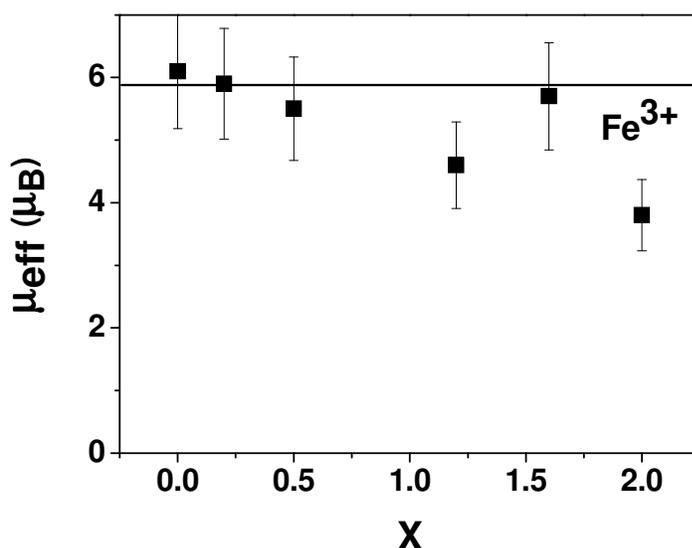


Figura 4.28: Dependência do momento magnético extraído de ajustes com a Lei de Curie-Weiss com x para a série $Sr_{2-x}La_xFeIrO_6$.

Uma vez que a medida de susceptibilidade magnética indicou que o composto de maior magnetização da série, $Sr_{1.2}La_{0.8}FeIrO_6$, parecia apresentar uma forte magnetização mesmo à temperatura de 400 K, decidimos investigar suas propriedades à altas temperaturas.

O gráfico a seguir apresenta a medida de susceptibilidade magnética em função da temperatura realizada desde $T = 2\text{ K}$ até $T \sim 1000\text{ K}$.

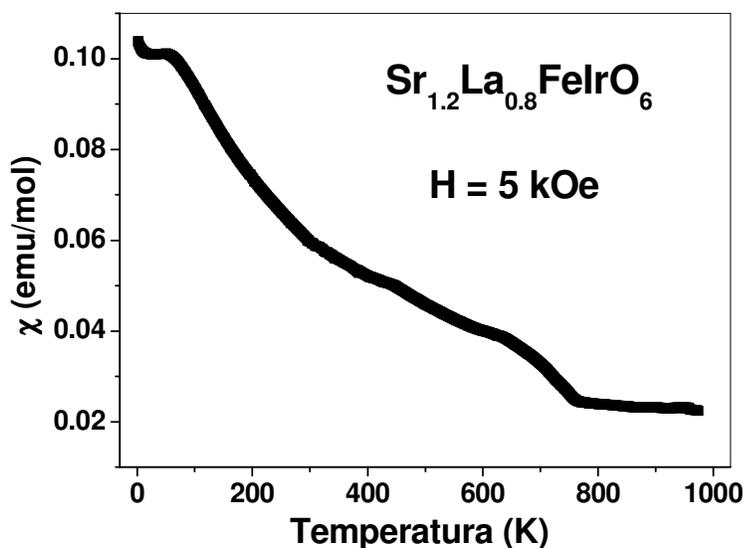


Figura 4.29: Susceptibilidade magnética em função da temperatura no composto $\text{Sr}_{1.2}\text{La}_{0.8}\text{FeIrO}_6$.

Como podemos observar, esse composto parece apresentar um ordenamento ferrimagnético à temperaturas bem altas, $T_C \sim 700\text{ K}$, sendo essa a maior T_C encontrada em perovskitas duplas.

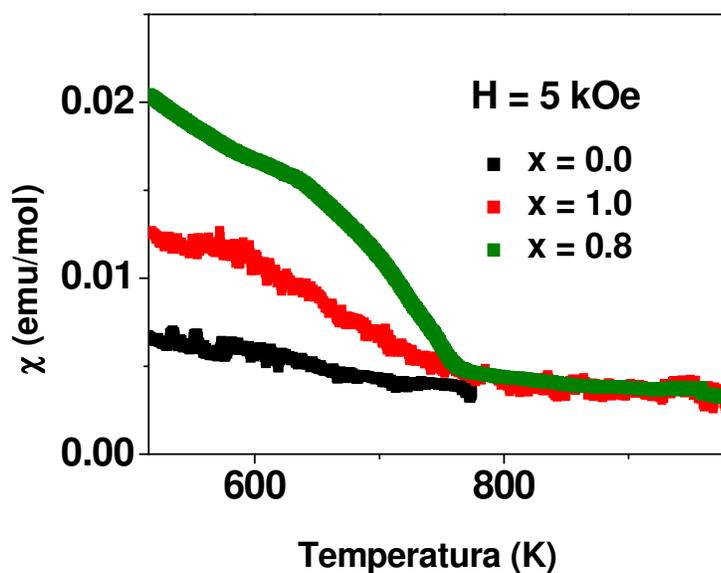


Figura 4.30: Susceptibilidade magnética em função da temperatura em alguns compostos da série.

Um outro comentário que devemos fazer a respeito desta medida é que, como pode-se perceber, há um curto intervalo de temperaturas em que o sistema se encontra na fase paramagnética, de modo que não conseguimos ajustar esse intervalo com a lei de Curie-Weiss, como pode ser observado no gráfico de θ_{C-W} mostrado anteriormente.

Foram realizadas também medidas de magnetização à altas temperaturas nos compostos de concentração $x = 0$ (antiferromagnético) e $x = 1$ (região ferrimagnética). Podemos perceber que o composto de concentração $x = 1.0$ ainda parece apresentar uma transição em ~ 700 K, enquanto o composto de concentração $x = 0$ não apresenta ordenamento nesta faixa de temperatura.

Também para esta série fizemos medidas ZFC – FC da susceptibilidade magnética. Observa-se no gráfico um resultado semelhante ao encontrado para a série de Ca, em que nas concentrações dos extremos da série, $x = 0$ e 2, a diferença entre as medidas “filed 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. Estes resultados são típicos 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 [24, 25].

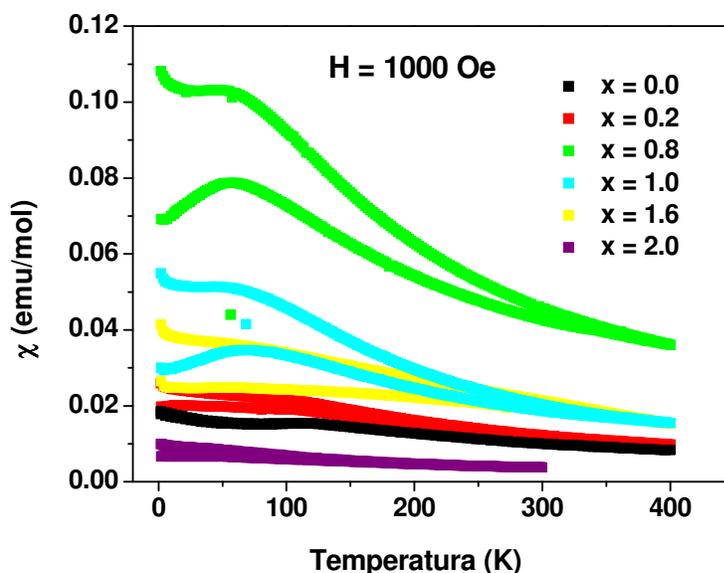


Figura 4.31: Medidas de susceptibilidade magnética em função da temperatura nos modos “zero field cooling – field cooling” para os compostos $Sr_{2-x}La_xFeIrO_6$.

Medidas de Ressonância Paramagnética Eletrônica à varias temperaturas 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 a linha de EPR seja muito larga devido às fortes correlações magnéticas no sistema, impossibilitando a observação do sinal.

4.2.3 - Calor específico

Foram feitas medidas do Calor específico a campo zero em função da temperatura nos compostos da série. Para a maioria dos compostos, não há nenhuma anomalia perceptível que poderia estar associada às propriedades magnéticas do sistema. No entanto, para o composto $\text{Sr}_2\text{FeIrO}_6$ se observa uma anomalia na curva do calor específico, evidenciada no gráfico a seguir, em que existe um pequeno pico em torno de 120 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.

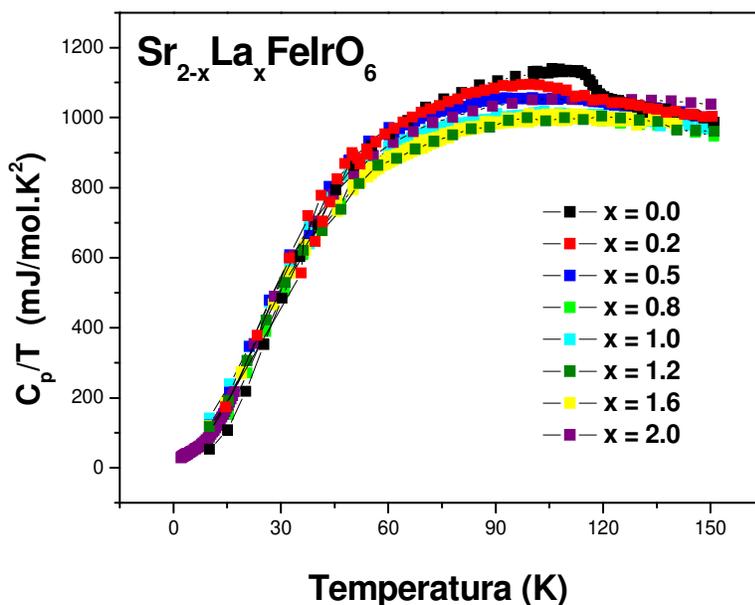


Figura 4.32: C_p/T em função de T nos compostos $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$.

Da figura a seguir podemos observar também que o composto de menor dopagem sintetizado, $\text{Sr}_{1.8}\text{La}_{0.2}\text{FeIrO}_6$ ainda apresenta uma anomalia no calor específico, sendo esse pico mais largo e à mais baixas temperaturas que o do composto $x = 0$. Já para o próximo composto da série, $\text{Sr}_{1.5}\text{La}_{0.5}\text{FeIrO}_6$, não se observa mais nenhuma anomalia.

Nos demais compostos da série acreditamos que, como nenhuma anomalia foi evidenciada, provavelmente não exista qualquer transição magnética de longo alcance no intervalo de temperatura analisado. Outro fator que poderia estar ocultando qualquer evidencia de transições seria a maior desordem catiônica nesses compostos, que poderia estar alargando os picos de tal maneira que eles seriam mascarados pela contribuição fonônica.

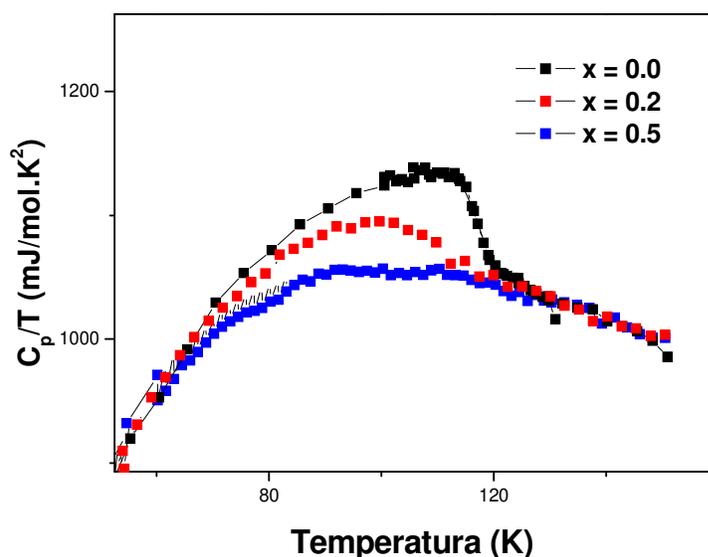


Figura 4.33: C_p/T em função de T nos compostos de concentração $x=0, 0.2$ e 0.5 da série $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$.

Para estimar a variação de entropia associada à transição antiferromagnética em $\text{Sr}_2\text{FeIrO}_6$, subtraímos da curva deste composto a curva referente ao composto $\text{Sr}_{1.5}\text{La}_{0.5}\text{FeIrO}_6$ e integramos o pico resultante.

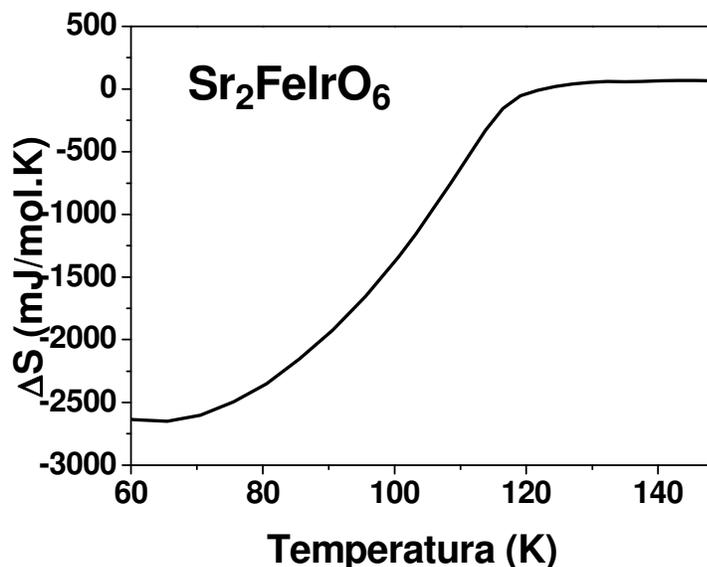


Figura 4.34: Estimativa da variação de entropia associada à transição antiferromagnética do $\text{Sr}_2\text{FeIrO}_6$.

A variação da entropia estimada é $\Delta S \sim 2500 \text{ mJ/mol.K}$, sendo um pouco menor que a metade da variação calculada para um sistema com momento magnético $J = \frac{1}{2}$ ($\Delta S \sim 5750 \text{ mJ/mol.K}$), o que seria novamente explicado pela frustração magnética causada pela desordem catiônica. É importante notar ainda que o valor obtido para este composto é consideravelmente maior que o encontrado para $\text{Ca}_2\text{FeIrO}_6$ ($\Delta S \sim 700 \text{ mJ/mol.K}$), o que poderia estar de acordo com a menor desordem catiônica apresentada pelo composto de Sr.

4.2.4 - Resistividade D.C.

Uma vez que alguns óxidos de metais de transição reportados em literatura apresentam mudanças em suas propriedades de transporte elétrico associadas a transições magnéticas [4,5,6], realizamos medidas da resistência elétrica D.C. em função da temperatura para diferentes campos magnéticos para amostras ao longo da série.

O gráfico a seguir da resistividade elétrica em função da temperatura mostra que os compostos apresentam comportamento isolante. Além disso, não se percebe nenhuma evolução sistemática na resistividade da série, de modo que, embora a substituição de Sr^{2+} por

La^{3+} com a dopagem cause a mudança de valência dos íons de Irídio de Ir^{5+} para Ir^{4+} e 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.

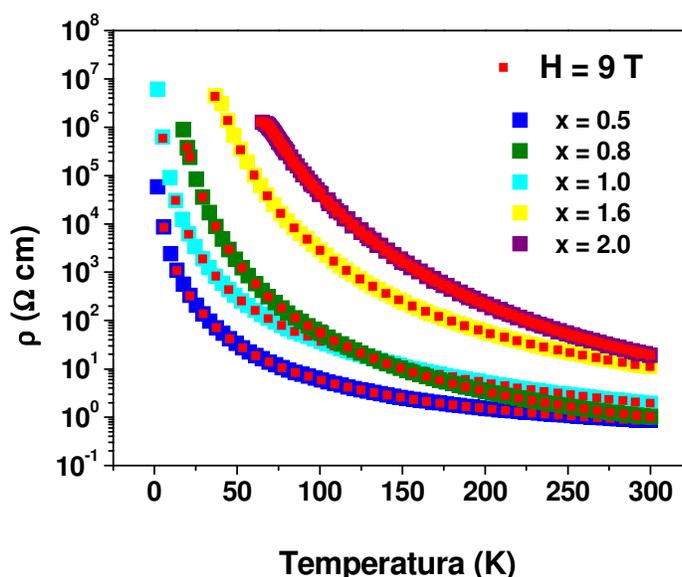


Figura 4.35: Gráfico log-linear da resistividade elétrica em função da temperatura em alguns compostos da série $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$.

O gráfico acima ainda mostra (em vermelho) medidas de resistividade elétrica em função da temperatura realizadas com um campo magnético de 9 T aplicado aos compostos. Observa-se que, assim como os compostos da série de Ca, nenhum dos compostos desta série apresenta comportamento magneto-resistivo.

Além da forte correlação entre as propriedades de transporte e magnéticas, sabe-se que os óxidos de metais de transição exibem um forte acoplamento entre as propriedades estruturais e eletrônicas [23]. Deste modo, mudanças estruturais poderiam influenciar nas propriedades de transporte do sistema, e a fim de verificar isto realizamos no composto $\text{Sr}_2\text{FeIrO}_6$ medidas de resistência em função da temperatura para diferentes valores de pressão aplicada ao composto.

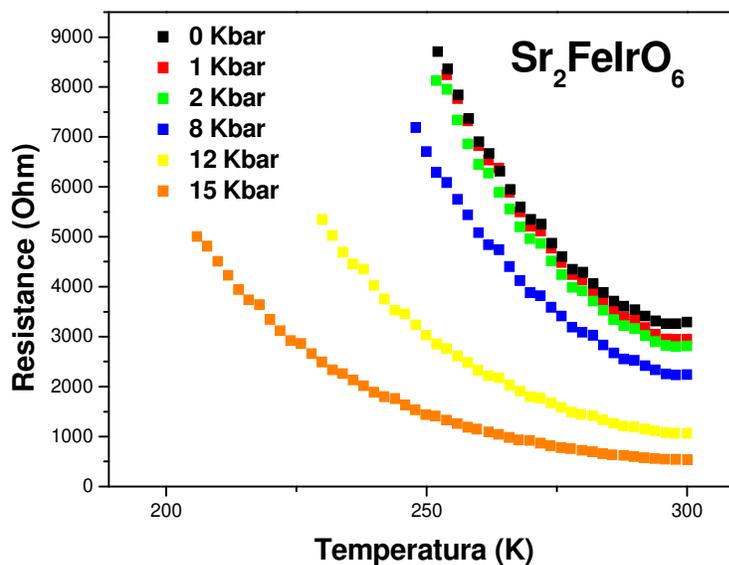


Figura 4.36: Resistência elétrica em função da temperatura no composto $\text{Sr}_2\text{FeIrO}_6$ para diferentes valores de pressão hidrostática aplicada.

O gráfico mostra uma sistemática diminuição da resistência do material à medida que a pressão aplicada aumenta. Além disso, houve uma mudança na inclinação das curvas, indicando uma forte correlação entre as propriedades estruturais e o acoplamento entre os íons, em que pequenas mudanças nos parâmetros de rede levariam a variações no acoplamento orbital entre os íons de metal de transição da amostra, conseqüentemente variando a mobilidade dos elétrons. Tais resultados, além do caráter antiferromagnético evidenciado nas medidas de susceptibilidade magnética e calor específico, indicam para o composto $\text{Sr}_2\text{FeIrO}_6$ um possível comportamento do tipo isolante de Mott. Nesse caso, o aumento da pressão estaria aproximando os átomos e com isso aumentando o acoplamento entre eles.

No entanto, não se observa nenhuma transição metal-isolante para este sistema, de modo que provavelmente a pressão aplicada não foi o suficiente para causar uma transição de Mott.

4.2.5 - Magnetização em função do campo magnético

A fim de investigar mais detalhadamente a evolução da série $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$, que seria antiferromagnética nas extremidades e ferrimagnética na região central, realizamos medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado nos compostos da série nas temperaturas $T = 2 \text{ K}$ e $T = 400 \text{ K}$.

Como podemos observar, nas curvas obtidas para os compostos das extremidades da série não há *loops* de histerese, enquanto que na região central observamos alguns *loops* que estariam associados à contribuição ferrimagnética da magnetização.

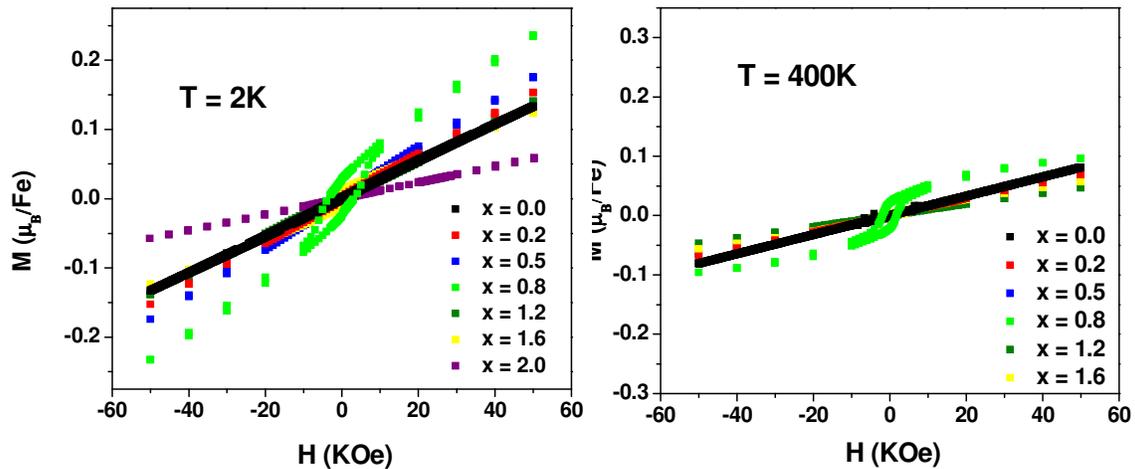


Figura 4.37: Magnetização em função do campo magnético aplicado nos compostos da série $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$, a $T = 2\text{K}$ (esquerda) e $T = 400 \text{ K}$ (direita).

Podemos observar também que o composto ferrimagnético de maior magnetização, $\text{Sr}_{1.2}\text{La}_{0.8}\text{FeIrO}_6$, apresenta um *loop* de histerese mesmo à $T = 400 \text{ K}$, o que está de acordo com as medidas de susceptibilidade magnética, que indicam que este composto se ordena com uma elevada T_C de aproximadamente 700 K . Para este composto, realizamos medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado à altas temperaturas.

Como mostra a figura a seguir, ocorre uma sistemática diminuição na magnetização e no *loop* de histerese à medida que a temperatura aumenta.. E na medida realizada à $T = 850\text{ K}$ (acima de T_C) não há *loop* e observamos uma curva típica de um paramagnético.

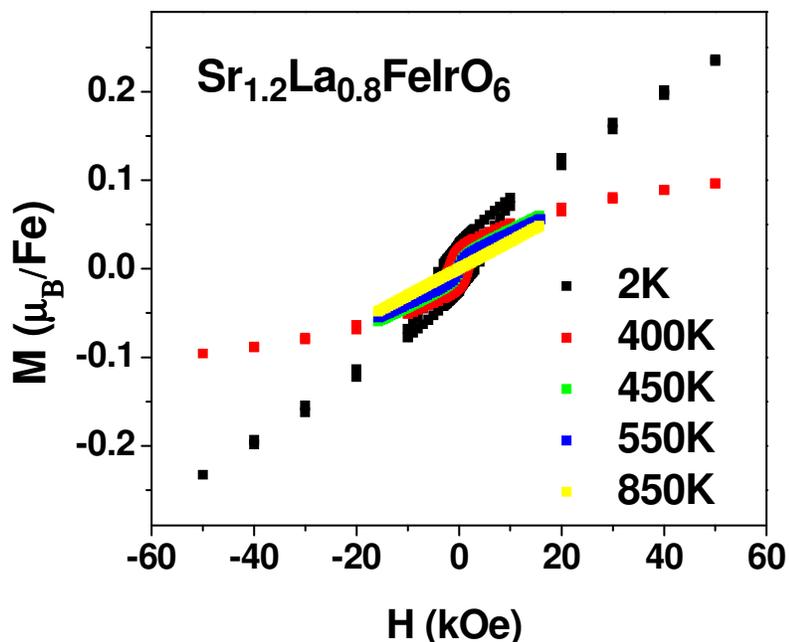


Figura 4.38: Magnetização em função do campo magnético aplicado no composto $\text{Sr}_{1.2}\text{La}_{0.8}\text{FeIrO}_6$ a diferentes temperaturas.

4.2.6 – Comparação entre as séries $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$ e $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$

Os resultados apresentados para as séries $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$ e $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$ indicaram uma tendência de mudança na natureza das interações magnéticas ao longo das séries, em que os sistemas passam de antiferromagnéticos nas extremidades, $x = 0$ e $x = 2$, para ferrimagnéticos nas regiões centrais das séries, $x \sim 1$. Além disso, como a caracterização estrutural das séries revelou, o sistema a base de Sr apresenta menor desordem catiônica nos sítios do Fe/Ir, de modo que podemos esperar maior acoplamento magnético entre os íons de metais de transição neste sistema, resultando em maior magnetização e ordenamentos a mais altas temperaturas etc.

Nesta seção fazemos uma comparação entre as duas séries. Mais especificamente, iremos comparar os compostos de maior magnetização de cada série, $\text{Sr}_{1.2}\text{La}_{0.8}\text{FeIrO}_6$ e $\text{Ca}_{1.2}\text{La}_{0.8}\text{FeIrO}_6$.

Na figura a seguir temos um gráfico das medidas ZFC-FC dos dois compostos. Observa-se na figura uma magnetização ligeiramente maior para o composto à base de Sr. Observamos ainda que este composto apresenta uma menor histerese entre as medidas “Field Cooling” e “Zero Field Cooling”. Acreditamos que isto se deva ao fato de a maior desordem catiônica no composto de Ca levar a uma maior competição entre fases.

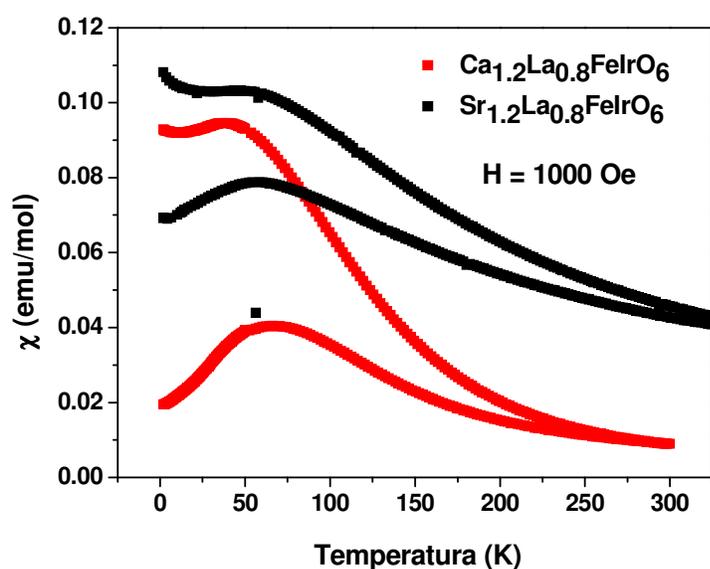


Figura 4.39: Medidas de susceptibilidade magnética em função da temperatura nos modos ZFC-FC para os compostos $\text{Ca}_{1.2}\text{La}_{0.8}\text{FeIrO}_6$ (vermelho) e $\text{Sr}_{1.2}\text{La}_{0.8}\text{FeIrO}_6$ (preto).

Observamos a maior magnetização no composto de Sr nas curvas $M \times H$ a seguir. Uma vez que a curva do composto de Ca é praticamente a de um paramagnético, e a fim de evidenciar a contribuição ferrimagnética nas curvas de cada composto, calculamos a inclinação média das curvas $M \times H$ (ida e volta, campos positivos e negativos) na região de altos campos ($H > |2.0| \text{ T}$) de cada composto, e em seguida subtraímos das curvas a reta com a inclinação calculada, passando por zero, para cada composto.

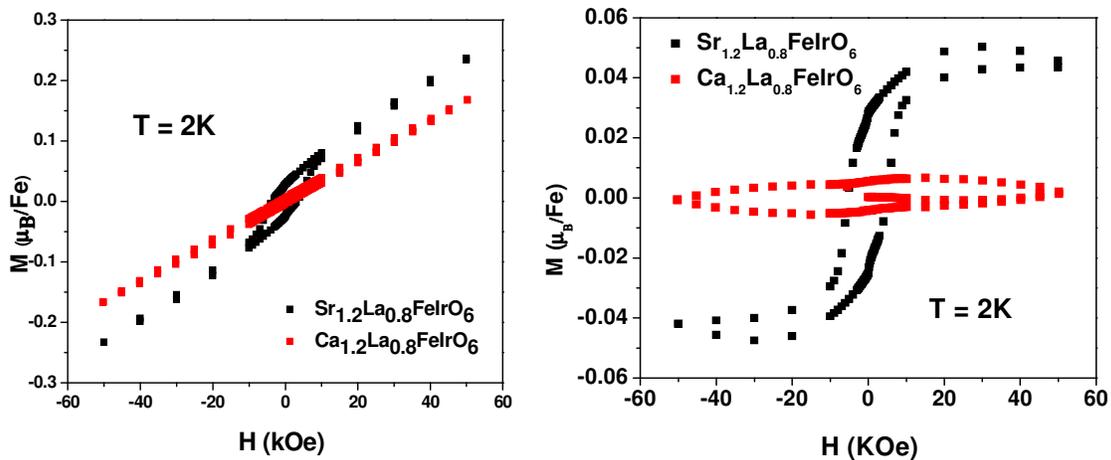


Figura 4.40: Curvas $M \times H$ à 2 K (esquerda) e contribuição ferromagnética nas curvas $M \times H$ à 2K (direita) nos compostos $\text{Sr}_{1.2}\text{La}_{0.8}\text{FeIrO}_6$ e $\text{Ca}_{1.2}\text{La}_{0.8}\text{FeIrO}_6$.

Percebemos na figura que o composto $\text{Ca}_{1.2}\text{La}_{0.8}\text{FeIrO}_6$ apresenta uma baixa magnetização resultante, enquanto que para o composto $\text{Sr}_{1.2}\text{La}_{0.8}\text{FeIrO}_6$ temos uma curva típica de um ferrimagnético.

Temos abaixo a comparação das curvas de resistividade entre os dois compostos.

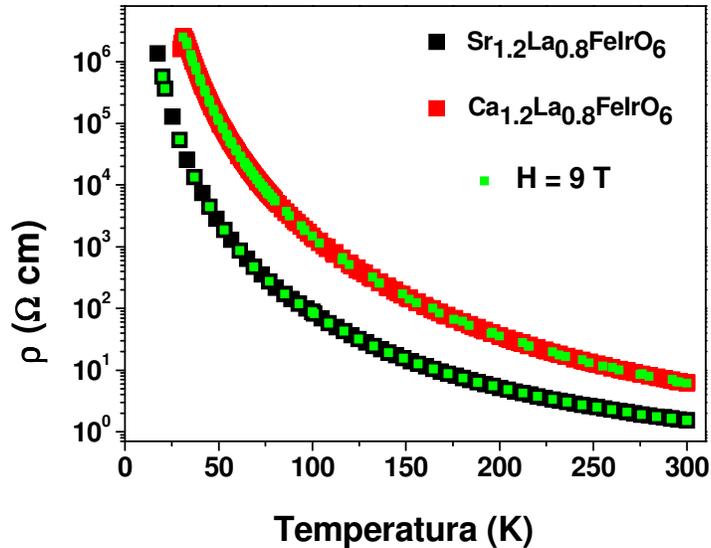


Figura 4.41: Gráfico log-linear da resistividade elétrica em função da temperatura nos compostos $\text{Sr}_{1.2}\text{La}_{0.8}\text{FeIrO}_6$ e $\text{Ca}_{1.2}\text{La}_{0.8}\text{FeIrO}_6$

Embora ambos os compostos sejam altamente isolantes e não apresentem nenhum efeito magneto-resistivo, podemos perceber que o composto à base de Sr apresenta uma

menor resistividade ao longo de todo intervalo de temperaturas medido. Novamente, creditamos isso ao fato de a menor desordem catiônica permitir um melhor acoplamento entre os íons de metais de transição, possibilitando uma maior mobilidade eletrônica.

4.2.7 – Análise das interações magnéticas ao longo das séries

A partir dos resultados obtidos durante a pesquisa com as séries $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$ e $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$, podemos interpretar que os compostos das extremidades $x = 0$ e $x = 2$ sejam antiferromagnéticos, enquanto em compostos da região central das séries, em que há concentrações intermediárias de Ca (Sr) e La, temos uma mudança para comportamento ferromagnético ou ferrimagnético. É comum em perovskitas duplas que o acoplamento antiferromagnético entre os metais de transição resultem em um ordenamento ferrimagnético, e desta forma podemos, com base nas regras de Goodenough–Kanamori–Anderson, na desordem catiônica nos sítios do Fe/Ir e na mudança da valência do Ir ao longo da série, explicar qualitativamente o comportamento magnético dos compostos da região central das séries que aparentemente apresentam transições ferrimagnéticas com elevada T_C .

Como os dados de espectroscopia Mössbauer indicaram para os compostos da série $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$, a substituição de íons de Ca^{2+} por La^{3+} não altera a valência dos íons de Ferro na série, que se mantém em 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. Podemos especular que o mesmo ocorra para a série de Sr, de modo que na extremidade $x = 0$ da série temos o composto $(\text{Ca,Sr})_2\text{FeIrO}_6$. Neste caso, o Ir terá valência +5 (Ir^{5+} , $5d^4$, $J = 0$) [12] e este íon não possui momento magnético resultante, e assim os íons de Ferro se acoplam antiferromagneticamente, como vemos no esquema abaixo.

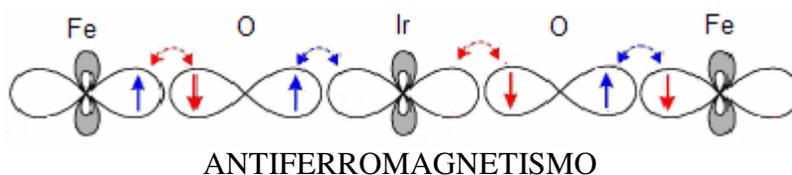
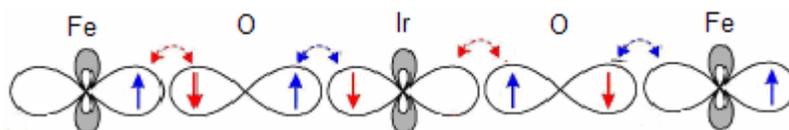


Figura 4.42: Diagrama esquemático da interação antiferromagnética entre os íons de Fe^{3+} nos compostos $(\text{Ca,Sr})_2\text{FeIrO}_6$.

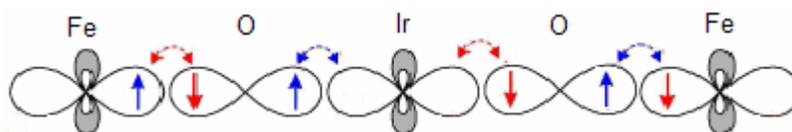
Na região central da série, em que temos compostos do tipo $(\text{Ca,Sr})\text{LaFeIrO}_6$, temos aproximadamente a mesma proporção de íons Sr^{2+} e La^{3+} , de modo que o Irídio apresenta valência +4 (Ir^{4+} , $5d^5$, $J = 5/2$), e nesse caso íon possui momento magnético [12], e desta forma vai ocorrer acoplamento antiferromagnético entre os íons de Fe^{3+} e Ir^{4+} , como ilustrado no esquema abaixo. Como o momento magnético do íon Fe^{3+} é maior do que o do Ir^{4+} , o momento resultante leva o composto a apresentar ordenamento ferrimagnético.



FERRIMAGNETISMO

Figura 4.43: Diagrama esquemático da interação antiferromagnética entre os íons de Fe^{3+} e Ir^{4+} no composto $(\text{Ca,Sr})\text{LaFeIrO}_6$.

No composto da extremidade $x = 2$ da série os íons de Irídio apresentam valência +3, e o íon Ir^{3+} também é não magnético ($5d^6$, $J = 0$) [12], de forma que temos novamente, de acordo com as regras de Goodenough – Kanamori – Anderson, acoplamento antiferromagnético entre os íons Fe^{3+} .



ANTIFERROMAGNETISMO

Figura 4.44: Diagrama esquemático da interação antiferromagnética entre os íons de Fe^{3+} no composto $\text{La}_2\text{FeIrO}_6$.

Na análise acima foram consideradas 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 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, que podem levar os compostos a apresentarem 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 estas séries. Mais experimentos, especialmente usando sondas microscópicas como Mossbauer, Ressonância Paramagnética Eletrônica e difração de nêutrons são necessárias para confirmar a presença das fases magnéticas sugeridas na discussão.

4.2.8 – Conclusões

Conseguimos sintetizar com sucesso as séries inéditas $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$ e $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$. Os compostos de ambas as séries apresentam simetria monoclinica, com grupo espacial $\text{P2}_1/\text{n}$, e o refinamento Rietveld realizado a partir dos difratogramas de raios x revelaram que os compostos da série de Sr apresentam menor desordem catiônica nos sítios do Fe e Ir, resultado este que, acreditamos, explicaria a maior magnetização e menor resistividade deste sistema em comparação com a série de Ca.

Os compostos $\text{Ca}_2\text{FeIrO}_6$ e $\text{Sr}_2\text{FeIrO}_6$ ($x = 0$) apresentam ordenamentos antiferromagnéticos, $T_N \sim 75$ K e $T_N \sim 120$ K, respectivamente, como indicam as medidas de susceptibilidade magnética e calor específico. Uma análise da variação da entropia associada a essas transições indicou um ordenamento fraco e de curto alcance causado pela desordem catiônica presente nos compostos.

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. Medidas de magnetização realizadas à altas temperaturas no composto $\text{Sr}_{1.2}\text{La}_{0.8}\text{FeIrO}_6$ indicaram uma transição ferrimagnética aproximadamente em 700 K, não sendo encontrada em literatura nenhuma outra perovskita dupla com T_C tão elevada.

Nas medidas de resistividade em função da temperatura, observamos um caráter isolante e ausência de efeitos magneto-resistivos em ambas as séries. No entanto, medidas realizadas no composto antiferromagnético $\text{Sr}_2\text{FeIrO}_6$ mostram uma forte dependência da resistividade com a pressão aplicada, indicando a possibilidade de este material vir a ser um isolante de Mott.

4.3 – TbMnO₃

4.3.1 – Introdução

Os compostos multiferróicos, materiais que apresentam coexistência de propriedades elétricas e magnéticas, têm atraído grande interesse científico nos últimos anos devido a possíveis aplicações tecnológicas como dispositivos magneto-eletrônicos. No entanto, para a maioria dos materiais conhecidos, o acoplamento entre as propriedades magnéticas e elétricas ainda não é suficiente para permitir aplicações tecnológicas.

O efeito magneto-elétrico, ou seja, a indução de polarização através da aplicação de um campo magnético ou a indução de magnetização através da aplicação de um campo elétrico, foi primeiramente prevista por Pierre Curie [26], e subsequentemente atraiu grande interesse científico nas décadas de 60 e 70 [27-29]. Mais recentemente, estudos relacionados a ferroelétricos magnéticos voltaram a ser foco de interesse científico.

Apesar disto, os mecanismos microscópicos básicos que originam as interessantes propriedades estruturais dos materiais multiferróicos ainda não são compreendidos e são tema de uma grande quantidade de estudos científicos.

Em materiais ferroelétricos não magnéticos como o BaTiO₃ as propriedades ferroelétricas são explicadas considerando o grau de hibridização entre os orbitais p ocupados dos íons de oxigênio e orbitais d desocupados dos íons do metal de transição [30]. Neste caso, a polarização elétrica ocorre porque os orbitais p do oxigênio formam estados fortemente hibridizados com os orbitais d vazios do metal de transição, provocando o deslocamento do íon de metal de transição em direção aos oxigênios. Contudo, a existência de orbitais d vazios exclui o aparecimento do magnetismo.

Uma vez que o campo elétrico cristalino separa os orbitais d dos metais de transição em um dubleto e_g e um tripleto t_{2g} , o mecanismo anterior responsável pela ferroeletricidade em metais de transição com orbitais d vazios poderia explicar a mútua existência de ferroeletricidade e magnetismo em óxidos do tipo CaMnO₃ ou nas cromitas RCrO₃ (R = Terra Rara). Isto é, os orbitais e_g vazios do Cr³⁺ e do Mn⁴⁺ poderiam formar estados híbridos com os orbitais p do oxigênio e deslocar os íons de metais de transição formando dipolos elétricos, e

os elétrons dos orbitais t_{2g} seriam responsáveis pelo magnetismo do material. Contudo, o forte caráter covalente do estado híbrido formado pelos orbitais p e d (e_g) implicaria na formação de um estado singlete $1/\sqrt{2}(d_{\uparrow}p_{\downarrow} - d_{\downarrow}p_{\uparrow})$. Por outro lado, os elétrons nos orbitais t_{2g} que estão distribuídos segundo as regras de Hund não podem interagir com o elétron que forma o estado híbrido singlete e deste modo esse tipo de interação forma um tipo de *pair breaking* parecido com aquele que ocorre em supercondutores de estado singlete. Por esse motivo CaMnO_3 e RCrO_3 não são ferroelétricos. No entanto, os compostos com estrutura perovskita BiMnO_3 e BiFeO_3 , os quais exibem ferroeletricidade e magnetismo simultaneamente são duas exceções a essa regra. Obviamente, nesses materiais o magnetismo vem dos orbitais d semi-preenchidos do Fe e Mn e a ferroeletricidade é atribuída ao átomo de Bi. Ao contrário do que acontece com os dois elétrons de valência do Bi^{3+} ou Pb^{2+} (em PbVO_3 , por exemplo) que formam estados fortemente hibridizados (geralmente sp^2 ou sp^3), nos compostos BiMnO_3 e BiFeO_3 os elétrons de valência permanecem isolados formando os chamados “*lone pairs*” e dando origem deste modo a momento de dipolos elétricos espontâneos. Apesar do esforço em tentar explicar a origem da coexistência da ferroeletricidade e do magnetismo em um mesmo material esse assunto ainda não é completamente entendido para todos os materiais multiferróicos. O mecanismo acima descrito não pode explicar, por exemplo, a ferroeletricidade em materiais magnéticos como TbMnO_3 .

Além das propriedades ferroelétricas, outro aspecto interessante dos materiais multiferróicos são seus complexos diagramas de fases. O composto HoMoO_3 [31,32], por exemplo, apresenta um rico diagrama de fases, com transições de fase adicionais relacionadas a reorientações de spin dos íons de Mn^{3+} .

Outro exemplo é o $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$, que apresenta um fascinante diagrama de magnetização em função da temperatura, onde a fase paramagnética apresenta dois ordenamentos de spin incomensuráveis distintos, e à medida que a temperatura diminui, o sistema se estabiliza num ordenamento antiferromagnético “canted” [33]. Os detalhes deste interessante diagrama de fases dependem fortemente da direção do campo magnético aplicado em relação aos eixos cristalográficos.

O composto TbMnO_3 é um isolante que apresenta estrutura perovskita com simetria ortorrômbica, grupo espacial $Pbnm$. A configuração eletrônica dos íons de Mn^{3+} é idêntica a

de compostos semelhantes que são conhecidos por apresentarem o interessante fenômeno da magnetorresistência colossal, como LaMnO_3 , que apresenta configuração $t_{2g}^3 e_g^1$. No entanto, LaMnO_3 apresenta ordenamento antiferromagnético do tipo A, enquanto o TbMnO_3 apresenta ordenamento antiferromagnético senoidal dos íons de Mn^{3+} ao longo do eixo b em $T_N = 41 \text{ K}$ [34], com vetor de onda $\mathbf{q} = (0, k_s, 1)$ na célula unitária ortorrômbica, e com k_s incomensurável. A figura a seguir esquematiza as estruturas cristalina e magnética do TbMnO_3 .

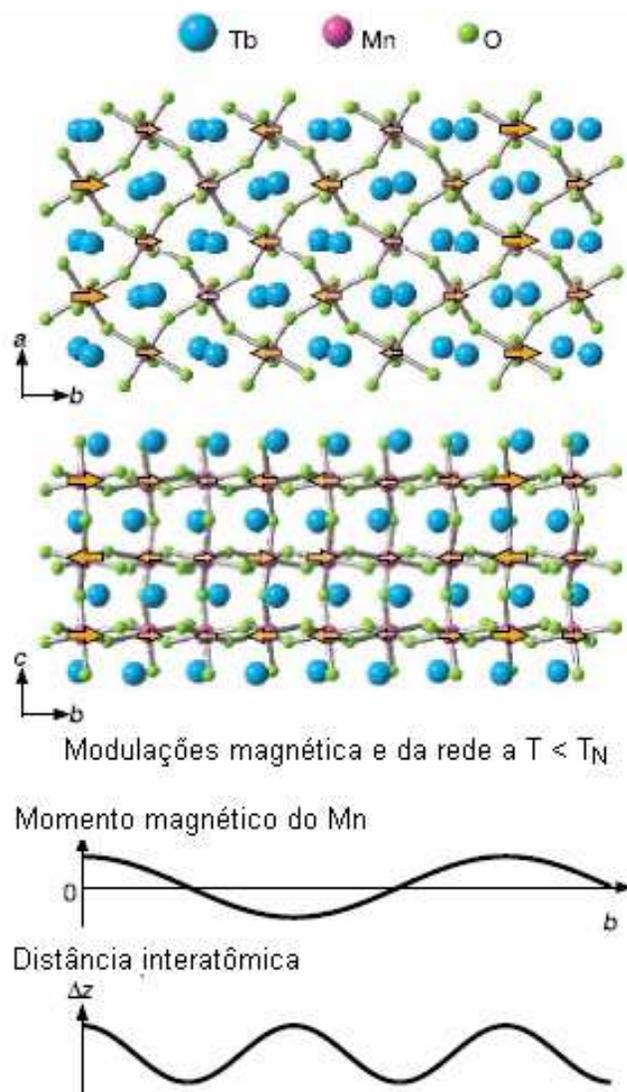


Figura 4.45: acima: esquematização da estrutura cristalina do TbMnO_3 à temperatura ambiente. As setas em laranja representam os momentos magnéticos dos íons de Mn; abaixo: variação espacial ao longo do eixo b dos momentos magnéticos do Mn e da distância interatômica, abaixo de T_N . Figura extraída da referência [34].

Este composto apresenta polarização espontânea ao longo do eixo c , com $T_{\text{lock}} = 28 \text{ K}$, como podemos observar na figura a seguir.

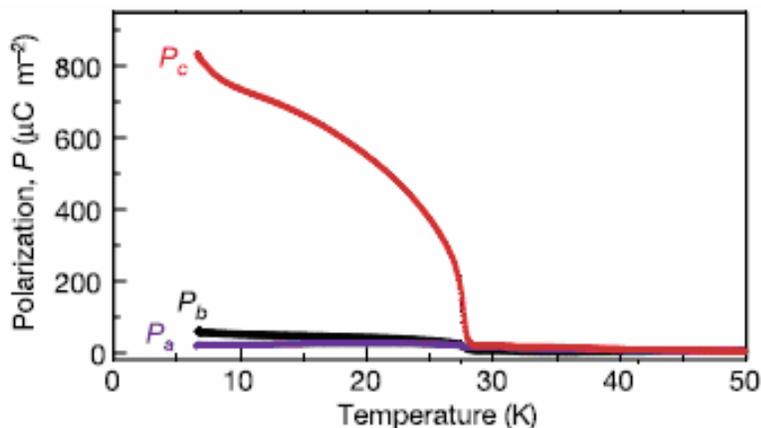


Figura 4.46: Polarização elétrica em função da temperatura no composto monocristalino TbMnO_3 com campo elétrico aplicado ao longo dos três eixos a , b e c . Figura extraída da referência [4].

Assim como em outros materiais com fases incomensuráveis, tais que a modulação da rede está conectada com uma polarização elétrica que varia espacialmente, no multiferróico TbMnO_3 encontra-se relação entre a magnetização e a polarização elétrica c , como podemos observar na figura abaixo.

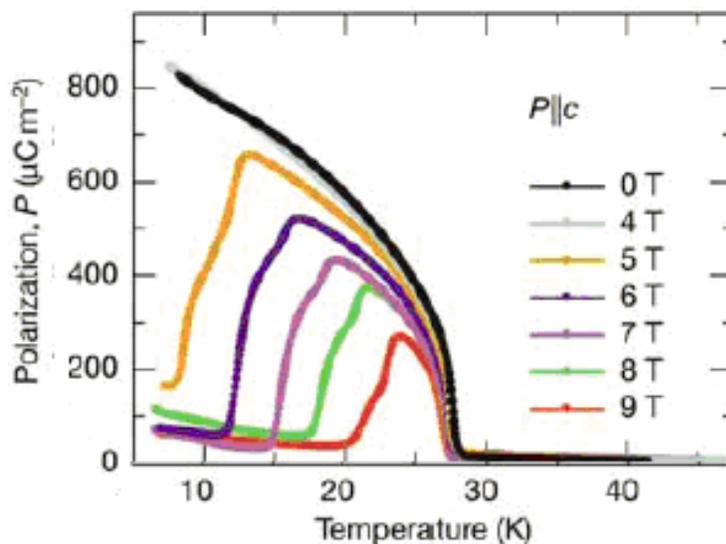


Figura 4.47: Polarização elétrica ao longo do eixo c em função da temperatura no composto monocristalino TbMnO_3 para diferentes campos magnéticos aplicados. Figura extraída da referência [4].

Apesar do esforço em tentar explicar a origem da coexistência da ferroeletricidade e do magnetismo em um mesmo material esse assunto ainda não é completamente entendido para todos os materiais multiferróicos. No composto TbMnO_3 , por exemplo, entre a temperatura de Néel, T_N , e a temperatura de ordem ferroelétrica, T_{lock} , ($28 \text{ K} = T_{lock} \leq T \leq T_N = 41 \text{ K}$), TbMnO_3 apresenta uma fase modulada do momento magnético do íon de Mn devido ao acoplamento com a rede. Esse estado modulado de *spins* tem sido explicado em termos da frustração magnética causada pela combinação de uma distorção da rede (estado incomensurável) e do ordenamento orbital. Porém, essa explicação ainda não é completamente aceita na comunidade científica. Em geral, a ferroeletricidade e o magnetismo são efeitos mutuamente excludentes tornando muito difícil a realização simultânea dessas duas propriedades em um mesmo material. Por esse motivo, existem poucos exemplos de materiais onde as duas propriedades possam ser observadas ao mesmo tempo, o que torna esses materiais ainda mais interessantes.

Como observamos, o composto TbMnO_3 apresenta uma grande variedade de propriedades físicas interessantes, e com o intuito de investigar suas propriedades magnéticas realizamos medidas de ressonância paramagnética eletrônica, absorção de microondas não ressonante, calor específico e susceptibilidade magnética à diferentes temperaturas, variando a temperatura entre 4,2 K e 600 K, objetivando obter novas informações a respeito das interações magnéticas e elétricas que originam as fases ordenadas à baixas temperaturas encontradas neste material.

4.3.2 - Resultados e discussão

Os resultados apresentados nesta seção foram obtidos com um monocristal de TbMnO_3 fornecido pelo colaborador T. Kimura (LANL - USA), crescido através da técnica de fusão em um forno de lâmpadas (floating zone) [4]. Para viabilizar as medidas, o cristal foi cortado de modo a se tornar uma placa fina e orientado através do método Laue.

A figura a seguir mostra a curva de magnetização em função da temperatura neste composto. O *inset* da figura mostra a região de baixa temperatura ($T < 20 \text{ K}$). Em acordo com os resultados recentes publicados na literatura [4] nós observamos anomalias relacionadas às temperaturas de transição antiferromagnética do Mn ($T_N \approx 41 \text{ K}$), à temperatura de transição

ferroelétrica ($T_{lock} \approx 28$ K) e provavelmente à temperatura de ordenamento do íon de Tb ($T \approx 8$ K).

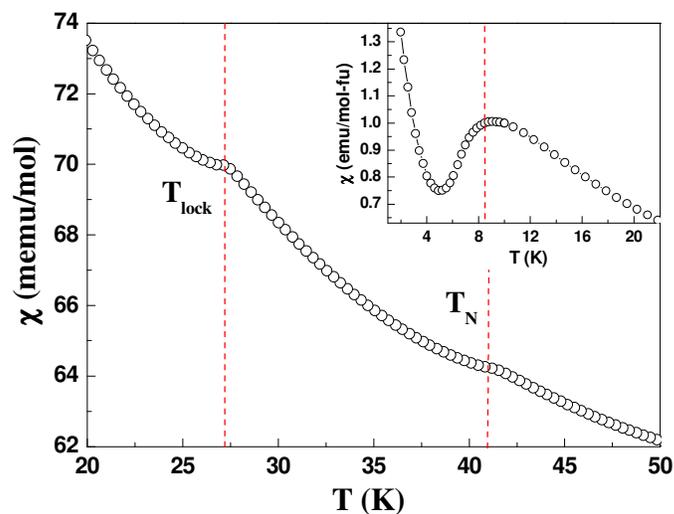


Figura 4.48: Curva de susceptibilidade em função da temperatura, medido a $H = 5$ kOe, no monocristal de $TbMnO_3$. O *inset* mostra a curva para uma região de mais baixa temperatura.

Foram realizadas também medidas de calor específico em função da temperatura no composto, como podemos observar na figura abaixo.

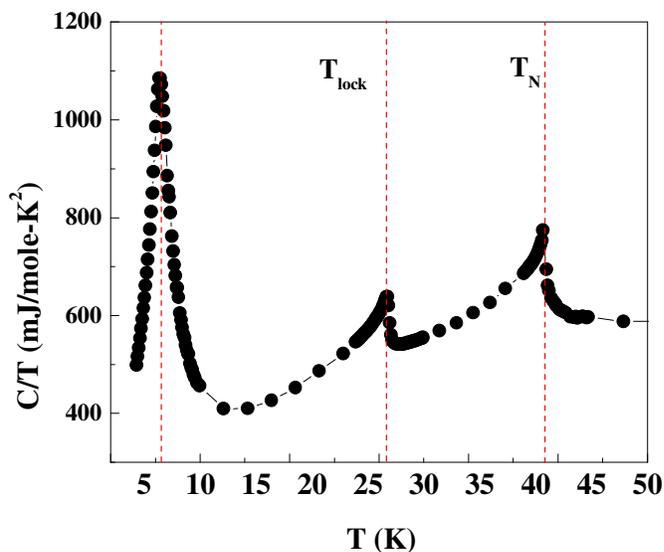


Figura 4.49: Curva de calor específico em função da temperatura no monocristal de $TbMnO_3$.

Nesta curva observamos a presença de três picos, nas mesmas temperaturas das anomalias encontradas na curva de magnetização, estando portanto associados com à temperatura de ordenamento antiferromagnético dos íons de Mn, à $T_N \approx 41$ K, à temperatura de polarização espontânea $T_{lock} \approx 28$ K, e à temperatura de ordenamento antiferromagnético dos íons de Tb à $T_N \approx 8$ K.

Como comentado anteriormente, os íons de Mn se ordenam antiferromagneticamente ao longo do eixo b abaixo de $T_N \approx 41$ K, formando uma estrutura magnética modulada que deve estar associada a efeitos magnetoelásticos. O acoplamento da rede com os momentos magnéticos gera um estado incomensurável que por sua vez induz a ordem ferroelétrica a $T_{lock} = 28$ K. O pico adicional que ocorre a $T = 8$ K está relacionado com o ordenamento dos íons de Tb^{3+} ($J = 6$). Apesar do íon de Tb^{3+} possuir elétrons desemparelhados nos orbitais f ele só se ordena em temperaturas mais baixas do que ambas as temperaturas de ordenamento ferroelétrico e magnético.

A figura a seguir mostra um espectro de ressonância paramagnética eletrônica, realizado a $T = 300$ K, ajustado a uma forma de linha Lorentziana (linha sólida em vermelho), consistente portanto com o comportamento isolante do composto.

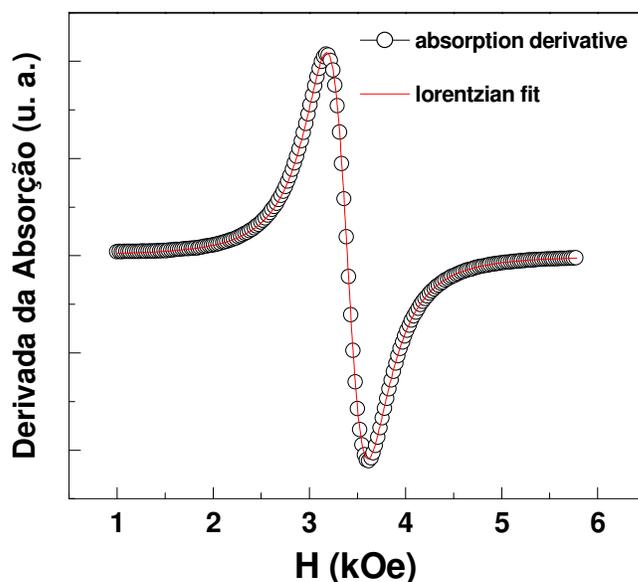


Figura 4.50: Espectro de EPR no monocristal de $TbMnO_3$, onde a linha sólida é o melhor ajuste a uma forma de linha Lorentziana.

Foram realizadas medidas de EPR no intervalo de temperatura $120 \text{ K} < T < 600 \text{ K}$. A figura a seguir mostra a largura de linha e o valor de g em função da temperatura com o campo magnético externo aplicado ao longo do eixo b . Apesar do valor de g apresentar um comportamento isotrópico em todo o intervalo de temperatura, o alargamento da linha como função da temperatura seguiu um comportamento do tipo C/T que é típico de sistemas que apresentam correlações de curto alcance na fase paramagnética bem acima da temperatura de ordenamento.

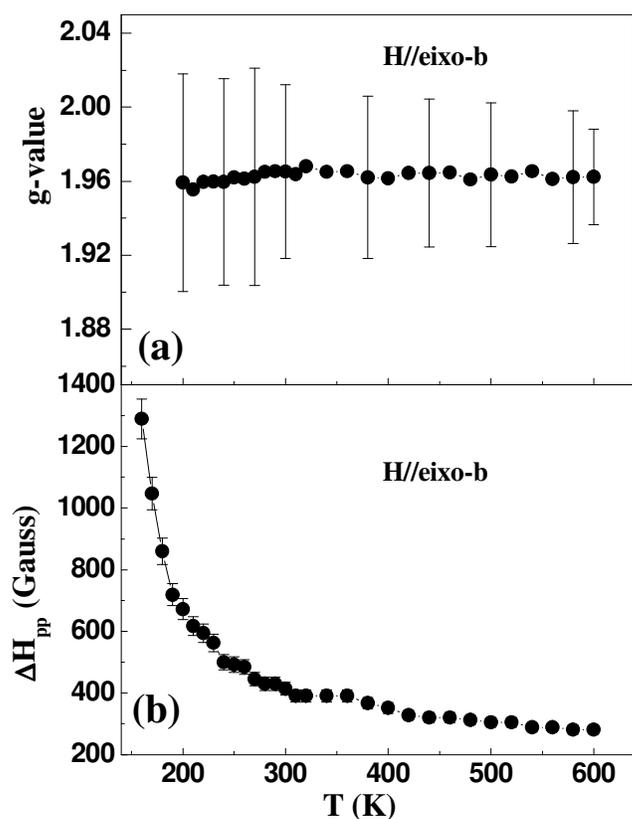


Figura 4.51: O valor de g (a) e a largura de linha (b) em função da temperatura na amostra de TbMnO_3 com o campo magnético externo aplicado na direção do eixo- b .

Essa dependência da largura de linha com a temperatura pode ser entendida em termos do comportamento universal da dinâmica de *spins* que ocorre em muitas amostras de manganitas [35,36]. Infelizmente, devido à presença de fortes correlações de curto alcance, ou a distribuições de campos, foi impossível acompanhar, para o caso particular do TbMnO_3 , o

espectro de ressonância para temperaturas abaixo de 120 K. No entanto, esse fato pode indicar que o sistema possui frustração magnética relacionada provavelmente com o arranjo dos *spins* na rede cristalina, competições microscópicas entre os diferentes tipos de interações tais como interação de *exchange* anisotrópico, efeito do campo elétrico cristalino e interação elétron-fônon.

O ordenamento ferroelétrico está diretamente ligado a uma distorção da rede que dá origem a dipolos elétricos. Em particular, no composto de TbMnO_3 essa distorção é espacialmente modulada gerando uma modulação do momento magnético do Mn^{3+} , ou seja, a variação da distância entre os íons Mn^{3+} provoca a mudança na intensidade da constante de *exchange*. No entanto, essa distorção sentida pelos íons de Mn^{3+} deveria ser observada nos espectros de ressonância através da variação do valor de *g* ou da largura de linha. Infelizmente, devido ao alargamento da linha, nós não observamos espectros para temperatura menores do que 120 K.

Então, nós procuramos explorar a região de transição ferroelétrica usando absorção direta não ressonante de microonda. Para isso, utilizamos uma cavidade com campo elétrico máximo no centro da cavidade (TE_{103}). Esse procedimento foi adotado devido à característica ferroelétrica da amostra, ou seja, na temperatura de transição ferroelétrica a constante dielétrica da amostra pode sofrer uma mudança brusca afetando o fator *Q* da cavidade [4].

A figura a seguir mostra a dependência com a temperatura da absorção não-ressonante medida em uma cavidade de campo elétrico máximo no centro. No *inset* da figura os espectros de ressonância obtidos nas cavidades de campo elétrico e de campo magnético são comparados. Como pode ser visto, nenhuma anomalia foi detectada para a temperatura de transição de fase ferroelétrica. Por outro lado, a queda no sinal de absorção observada para o espectro medido na cavidade de campo elétrico é consistente com o quase nulo valor do campo magnético no centro da cavidade.

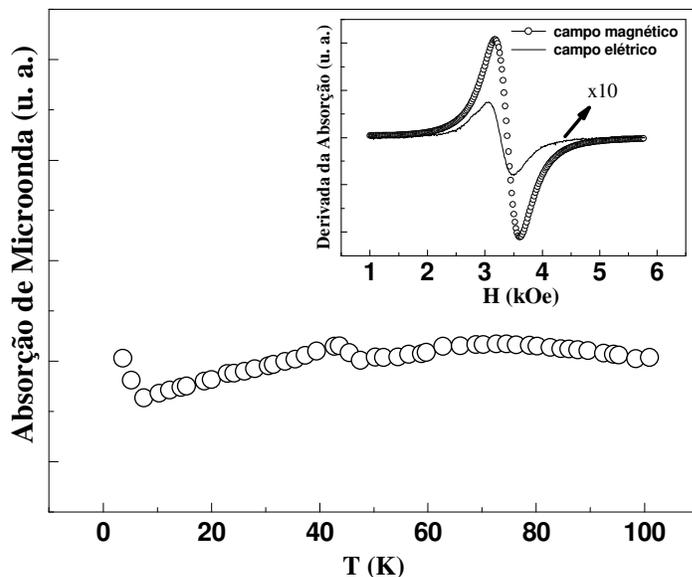


Figura 4.52: Absorção de microondas em função da temperatura medida em uma cavidade de campo elétrico máximo no centro. O *inset* mostra a comparação dos espectros obtidos na cavidade de campo magnético (O) e na cavidade de campo elétrico (—).

Como pode ser observado, o sinal de absorção de microondas não foi afetado na região de temperatura em que o ordenamento ferroelétrico (T_{lock}) ocorre. Em materiais de alta constante dielétrica tal como $\text{CaCu}_3\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ a constante dielétrica pode diminuir drasticamente a depender da frequência usada[37,38] Deste modo, nós acreditamos que o alto valor constante dielétrica observada por Kimura [4] para $f = 10$ kHz foi fortemente reduzida para o experimento de RPE, onde a frequência é de $f = 9.5$ GHz

4.3.3 – Conclusões

Como conclusão, nós medimos a susceptibilidade magnética, calor específico e ressonância paramagnética eletrônica em um monocristal do material multiferróico TbMnO_3 . A susceptibilidade magnética e o calor específico confirmaram as temperaturas de transição de fase magnética ($T_N = 41$ K) e ferroelétrica ($T_{lock} = 28$ K) deste composto. Os espectros de EPR mostraram para todo o intervalo de temperatura uma única linha consistente com uma forma de linha Lorentziana e um valor de g independente da temperatura $g = 1.96(3)$, consistente com Mn^{3+} em um meio isolante. A largura de linha sofreu um alargamento com a temperatura seguindo uma lei do tipo C/T . Esses resultados revelam a presença de correlações

de curto alcance para temperaturas muito maiores do que T_N . Abaixo de $T = 120$ K essas correlações são responsáveis pelo alargamento da linha de ressonância. Infelizmente, esse alargamento impediu a observação dos espectros de ressonância em torno das regiões de temperaturas das transições de fase magnética e ferroelétrica. Devido à forte dependência da constante dielétrica com a frequência, as medidas realizadas com a cavidade de campo elétrico também não permitiram a observação de qualquer anomalia em torno das temperaturas de transições.

5 - Considerações finais

Nos estudos com os compostos com estrutura perovskita dupla à base de Fe e Ir, conseguimos sintetizar com sucesso as séries inéditas $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$ e $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$. 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 grande desordem catiônica nos sítios do Ferro e do Irídio. Possivelmente, a presença de desordem catiônica seja uma propriedade inevitável de certas PDO.

Os compostos $\text{Ca}_2\text{FeIrO}_6$ e $\text{Sr}_2\text{FeIrO}_6$ apresentam ordenamento antiferromagnético, com $T_N \sim 75\text{K}$ e $T_N \sim 120\text{K}$, respectivamente. Acredita-se que, devido à desordem catiônica, há frustração magnética causada pelos íons de Fe e Ir 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.

Os compostos de ambas as séries apresentam comportamento isolante, ausência de transição metal-isolante ou magneto-resistência, indicando que, do ponto de vista da condutividade, a desordem domina a resistividade do material. O composto antiferromagnético $\text{Sr}_2\text{FeIrO}_6$ apresenta dependência da resistência com a pressão aplicada, indicando a possibilidade de apresentar um comportamento do tipo isolante de Mott.

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.

É importante enfatizar que as discussões aqui apresentadas são preliminares, baseadas nos dados experimentais apresentados nestes trabalhos que são os únicos existentes para estas

séries. Mais experimentos, especialmente, usando sondas microscópicas como Mossbauer, Ressonância Paramagnética Eletrônica, microscopia 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 magnetoresistência 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.

Nos estudos do material multiferrítico TbMnO_3 , as medidas de susceptibilidade magnética e calor específico confirmaram as temperaturas de transição de fase magnética ($T_N = 41 \text{ K}$) e ferroelétrica ($T_{lock} = 28 \text{ K}$) do composto.

Nas medidas de EPR, observou-se um forte alargamento da largura de linha à medida que a temperatura abaixa, o que impossibilitou a observação dos espectros de ressonância em torno das regiões de temperaturas das transições de fases magnética e ferroelétrica. Também não foi observada na medida realizada com a cavidade de campo elétrico anomalia em torno da temperatura de transição ferroelétrica do composto, indicando dependência da constante dielétrica com a frequência, uma vez que há reportado em literatura observação da transição através de medidas realizadas à mais baixas frequências. Como perspectivas futuras, seria interessante investigar o comportamento do composto em frequências intermediárias, através de medidas de impedância.

Como resultado deste trabalho de tese, três artigos foram publicados [39,40,41]. Além desses artigos, tive participação em mais três artigos publicados pelo nosso grupo [42-44], cujos temas não foram abordados nessa dissertação de tese.

Referências

- [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, *Reviews of Modern Physics*, **73**, 3 (2001).
- [4] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, Y. Tokura, *Nature*, **426**, 55 (2003).
- [5] K. Kobayashi, T. Kimura, Y. Tomioka, H. Sawada, K. Terakura, Y. Tokura, *Physical Review B*, **59**, 17 (1999).
- [6] M. Tovar, M. T. Causa, A. Butera, *Physical Review B* **66**, 024409 (2002).
- [7] J. M. de Teresa, D. Serrate, C. Ritter, J. Blasco, MR. Ibarra, L. Morellon, W. Tokarz, *Physical Review B* **71**, 092408 (2005).
- [8] H. Kato, T. Okuda, Y. Okimoto, Y. Tomioka, K. Oikawa, T. Kamiyama, Y. Tokura, *Physical Review B* **69**, 184412 (2004).
- [9] C. Azimonte, J. C. Cezar, E. Granado, Q. Huang, J.W. Lynn, J. C. P. Campoy, J. Gopalakrishnan, K. Ramesha, *Physical Review Letters*, **98**, 017204 (2007)
- [10] G. Popov, M. V. Lobanov, E. V. Tsiper, M. Greenblatt, E. N. Caspi, A. Borissov, V. Kiryukhin, J.W. Lynn, *Journal of Physics - Condensed Matter* **16**, 135-145 (2004).
- [11] M. Itoh, I. Ohta, Y. Inaguma, *Science and Engineering B* **41**, (1996).
- [12] A. Abragam and B. Bleaney, *EPR of Transition Ions* (Clarendon, Oxford, 1970).
- [13] Y. H. Huang, M. Karppinen, H. Yamauchi, J. B. Goodenough, *Physical Review B* **73**, 104408 (2006).
- [14] H. Chang, M. Garcia-Hernandez, M. Retuerto, J. A. Alonso, *Physical Review B* **73**, 104417 (2006).
- [15] R. C. Currie, J. F. Vente, E. Frikkee, D. J. W. Ijdo, *Journal of Solid State Chemistry*, **116**, 199-204 (1995)
- [16] P. D. Battle, G. R. Blake, T. C. Gibb, J. F. Vente, *Journal of Solid State Chemistry* **145**, 541-548 (1999).

- [17] Tese de doutorado de Eduardo Granado Monteiro da Silva, UNICAMP (2000).
- [18] T. H. Kim, M. Uehara, S. W. Cheong, S. Lee, *Applied Physics Letters* **74**, 12 (1999)
- [19] J. B. Goodenough, Interscience publ., N. Y. (1963)
- [20] Bersohn e Baird, *Introduction to Electron Paramagnetic Resonance* (1966).
- [21] Sorin Vlasova, *Electron Paramagnetic Resonance* (1973)
- [22] A. Jayaraman *et al*, *Physical Review B*, **2**, 3751 (1970)
- [23] H. S. Jarrett, R. J. Bouchard, J. L. Gilsson, G. A. Jones, S. M. Marcus, J. F. Weiher, *Materials Research Bulletin*, **8**, 877 (1973)
- [24] E.Granado, R.R.Urbano, C.A.Perez, C.Azimonte, J.W.Lynn, R.A.Souza,N.M.Souza-Neto, A.Y.Ramos, G.L.Bychkov, S.V.Shiryaev, S.N.Barilo, *PRB* **72**, 052406 (2005).
- [25] R.H.Kodama, A.E.Berkowitz, E.J.McNiff, S.Foner, *Phys. Rev. Letters* **77**, 2 (1996).
- [26] P. Curie, *Journal of Physics*, **3**, 393-395 (1894)
- [27] T. H. O'Dell, *The Electrodynamics of Megneto-Electric Media* (1970)
- [28] A. J. Freeman e H. Schmid, *Magnetoelectric Interaction Phenomena in Crystals* (1975)
- [29] G. A. Smolenskii e I. E. Chupis, *Sovietic Phys. Usp.*, **25**, 475 (1982)
- [30] M. Kenzelmann, A. B. Harris, S. Jonas, C. Broholm, J. Schefer, S. B. Kim, C. L. Zhang, S. W. Cheong, O. P. Vajk, J. W. Lynn, *Phys. Review Letters*, **95**, 087206 (2005)
- [31] T. Lottermoser, T. Lonkai, U. Amann, D. Hohlwein, J. Ihringer, M. Fiebig, *Nature*, **430**, 541 (2004)
- [32] B. Lorenz, A. P. Litvinchuk, M. M. Gospodinov, C. W. Chu, *Physical Review Letters*, **92**, 87204-1 (2004)
- [33] G. Lawes, A. B. Harris, T. Kimura, N. Rogado, R. J. Cava, A. Aharony, O. Entin-Wohlman, T. Yildirim, M. Kenzelmann, C. Broholm, A. P. Ramirez, *Physical Review Letters*, 87205-1 (2005)
- [34] S. Quezel *et al*, *Physica B*, **86-88**, 916-918 (1977)
- [35] E. Granado, N. O. Moreno, H. Martinho, A. Garcia, J. A. Sanjurjo, I. Torriani, C. Rettori, J. J. Neumeier, S. B. Oseroff, *Physical Review Letters* **86**, 5385 (2001)

- [36] E. Granado, N. O. Moreno, H. Martinho, A. Garcia, J. A. Sanjurjo, I. Torriani, C. Rettori, S. B. Oseroff, J. J. Neumeier, C. J. McClellan, S. W. Cheong, Y. Tokura, *Physical Review B*, **58**, 11435 (1998)
- [37] C. C. Homes, T. Vogt, S. M. Shapiro, S. Wakimoto, A. P. Ramirez, *Science*, **293**, 673 (2001)
- [38] A. Tselev, C. M. Brooks, S. M. Anlage, H. Zheng, L. Salamanca-Riba, R. Ramesh, M. A. Subramanian, *Physical Review B*, **70**, 144101 (2004)
- [39] L. Bufaiçal, L.M. Ferreira, R. Lora-Serrano, O. Agüero, I. Torriani, E. Granado, P. G. Pagliuso, A. Caytuero, E. Baggio-Saitovich, *J. Applied Physics*, **103**, 07F716 (2008)
- [40] L. Bufaiçal, L.M. Ferreira, R. Lora-Serrano, E. Granado, P. G. Pagliuso, A. Caytuero, E. Baggio-Saitovich, *Physica B – Condensed Matter*, **404**, 3285 (2009)
- [41] J. G. S. Duque, P. G. Pagliuso, C. Rettori, L. Bufaiçal, N. O. Moreno, R. R. Urbano, T. Kimura, *IEEE Transactions on Magnetics*, **42**, 3084 (2006)
- [42] R. Lora-Serrano, D. J. Garcia, E. Miranda, C. Adriano, L. Bufaiçal, J. G. S. Duque, P. G. Pagliuso, *Physica B – Condensed Matter*, **404**, 3059 (2009)
- [43] J. G. S. Duque, E. Miranda, A. M. O. Belon, L. Bufaiçal, C. Rettori, P. G. Pagliuso, *Physica B – Condensed Matter*, **398**, 430 (2007)
- [44] R. R. Urbano, E. M. Bittar, M. A. Pires, L. M. Ferreira, L. Bufaiçal, C. Rettori, P. G. Pagliuso, B. Magill, S. B. Oseroff, J. D. Thompson, J. L. Sarrao, *Physical Review B*, **75**, 045107 (2007)