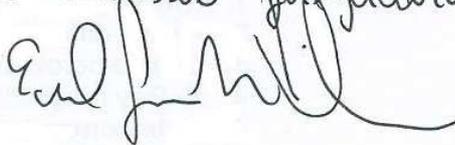


Universidade Estadual de Campinas

**Sondando o acoplamento magnetoelástico e
magnetoelétrico em novos materiais
magneto-resistentes e multiferróicos através de
interações dos raios-x com a matéria**

Tese apresentada ao Instituto de Física “Gleb Wataghin” para obtenção do grau de
Doutor em Física

Este exemplar corresponde à redação final
da Tese de Doutorado defendida pela
aluna Carla Azimonte Bottan e
aprovada pela comissão julgadora.



Carla Azimonte Bottan

Orientador: Eduardo Granado Monteiro da Silva

Projeto financiado pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo

(FAPESP), Processo no. 03/12067-0.

Campinas-SP, Maio de 2009

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP

Az35s

Azimonte Bottan, Carla
Sondando o acoplamento magnetoelástico e
magnetoelétrico em novos materiais magneto-resistentes
e multiferróicos através de interações dos raios-x com
a matéria. / Carla Azimonte Bottan. -- Campinas, SP:
[s.n.], 2009.

Orientador: Eduardo Granado Monteiro da Silva.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de
Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Sincrotron. 2. Raios X – difração. 3. Perovskitas
duplas. 4. Discoísmo circular magnético de raios x.
I. Silva, Eduardo Granado Monteiro da. II. Universidade
Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb
Wataghin". III. Título.

(smcc/ifgw)

- **Título em inglês:** Investigating the magnetoelastic and magnetoelectric coupling in magneto-resistant and multiferroic materials through x-ray interaction with matter
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
 1. Synchrotron
 2. X-ray - diffraction
 3. Double perovskite
 4. X- Ray magnetic circular dichroism
- **Área de concentração:** Física da Matéria Condensada
- **Titulação:** Doutora em ciências
- **Banca examinadora:**

Prof. Eduardo Granado Monteiro da Silva
Prof. Abner de Siervo
Prof. Carlos Manuel Giles Antunes de Mayolo
Prof. Flávio Garcia
Prof. Sérgio Luiz Morelhão
- **Data da defesa:** 08.05.2009
- **Programa de Pós-Graduação em:** Física



Secretaria de Pós-Graduação - Tel: (19) 3521-5305 FAX: (19) 3521-4142
MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **CARLA AZIMONTE BOTTAN - RA 002841**, APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN" DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 08/05/2009.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Eduardo Granado Monteiro da Silva – DEQ/IFGW/UNICAMP
(Orientador da Candidata)

Prof. Dr. Abner de Siervo – DFA/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Carlos Manuel Giles Antunes de Mayolo – DFMC/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Flávio Garcia – Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

Prof. Dr. Sérgio Luiz Morelhão – Departamento de Física Aplicada/IF/USP

Este trabalho é dedicado
ao meu marido Fábio Bottan,
que sempre me incentivou
a seguir adiante.

Agradecimentos

Agradeço em primeiro lugar a Deus por ter me dado força, sem Ele nada seria possível.

Agradeço especialmente ao Eduardo, que me orienta desde 2003, quando começamos o projeto na minha iniciação científica, e após 6 anos de convivência e aprendizado sinto-me preparada para defender meu trabalho de tese de doutorado e para enfrentar novos desafios na minha carreira de cientista.

Aos professores e funcionários do Instituto de Física “Gleb Wataghin” da Unicamp pela ajuda e suporte em minha formação acadêmica. Em especial, agradeço aos colegas e amigos do Grupo de Propriedades Ópticas e Magnéticas em Sólidos (GPOMS) pela colaboração em discussões e pela ajuda em muitos dos experimentos.

Em especial, agradeço ao meu amigo Júlio Criginski Cezar, pelo auxílio nas medidas realizadas no ESRF mostradas neste trabalho. Agradeço a ele também pelas inúmeras explicações e discussões.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron e sua equipe, minha mais profunda gratidão, desde a parte da secretaria que me ajudou nos processos burocráticos até a equipe técnica que me “salvou” em ocasiões que os equipamentos pareciam estar em “greve”, particularmente ao meu grande amigo Evandro Blumer pela ajuda incondicional e apoio durante todo meu doutorado.

Aos técnicos do laboratório Paulo Cesar Silva e Simone Baú Betim pela ajuda na preparação de algumas das amostras.

À minha família e amigos que me apoiaram nos meus estudos e principalmente ao meu marido Fábio pela paciência e compreensão nos dias de minha completa ausência devido aos intermináveis dias de medidas nas linhas de luz.

Ao apoio financeiro da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

Artigos referentes a esse projeto publicados ou em processo de preparação:

“Element- specific broken centrosymmetry in weak ferroelectrics by anomalous x-ray diffraction”

C.Azimonte, E.Granado, S.-W.Cheong *et al.* – em preparação.

“Partly Itinerant versus Fully Localized Magnetism in a 3d – 5d Double Perovskite”

C.Azimonte, J.C.Cezar, E.Granado, A.Rogalev and F.Wilhelm – *preprint*.

Vide *Apêndice 2*

“Incipient Orbital Order in Half-Metallic Ba₂FeReO₆”

C.Azimonte, J.C.Cezar, E.Granado, Q.Huang, J.W.Lynn, J.C.P.Campoy, J.Gopalakrishnan, K.Ramesha, Phys. Rev. Lett. 98, 017204 (2007)

Vide *Apêndice 3*

“Investigation of the local Fe magnetic moments at the grain boundaries of the Ca₂FeReO₆ double perovskite”

C.Azimonte, E.Granado, J.C.Cezar, J.Gopalakrishnan, K.Ramesha J. Appl. Phys. 101, 09H115 (2007)

Vide *Apêndice 4*

Resumo

Nesta tese de doutorado empregamos a união de diferentes técnicas com intuito de estudar as correlações entre as propriedades magnéticas, elétricas e cristalinas em alguns óxidos de metais de transição de interesse atual. Dentre eles se encontram os compostos da família das perovskitas duplas $A_2\text{FeReO}_6$ ($A = \text{Ba}, \text{Ca}$) e o multiferróico DyMn_2O_5 . Esses materiais apresentam extraordinário potencial para aplicações e otimizações de novos dispositivos baseados nos materiais parentes ferroelétricos e ferromagnéticos.

Realizamos medidas de dicroísmo circular magnético de raios-x, difração de raios-x e magnetização-dc. Esses dados, conjuntamente com resultados prévios de difração de nêutrons e cálculos de teoria de banda, mostraram um incipiente ordenamento orbital no sistema meio-metal $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$, onde os elétrons de condução se encontram na fronteira da transição metal-isolante. Para o composto $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$, a união dessas técnicas nos proporcionou um maior entendimento sobre a transição metal-isolante ($T_{\text{MI}} \sim 150 \text{ K}$), levando à proposta de um mecanismo até então nunca descrito para uma transição deste tipo, onde há competição entre um estado colinear otimizando a interação de Dupla Troca e um estado não colinear e localizado estabilizado pela energia magnetocristalina do Re.

No multiferróico DyMn_2O_5 , as medidas de difração anômala de raios-x com aplicação de campo elétrico, fundamentadas na teoria dos pares de Friedel, possibilitaram pela primeira vez a verificação experimental do deslocamento atômico médio dos íons de Mn nessa estrutura que leva à ferroeletricidade, até então não identificado por medidas convencionais de difração de raios-x ou nêutrons.

De maneira geral, o trabalho descrito nesta tese esteve focado no estudo dos acoplamentos magnetocristalino e magnetoelétrico em materiais meio-metálicos que apresentam magnetoresistência de tunelamento e em multiferróicos. O desenvolvimento desta área é condição básica e necessária para viabilizar uma nova geração de dispositivos relacionados à spintrônica.

Abstract

In this doctoral thesis, different techniques were employed to study the correlations between electrical, magnetic and crystalline properties in some transition metal oxides of current interest, such as the double perovskite family $A_2\text{FeReO}_6$ ($A = \text{Ba}, \text{Ca}$) and the multiferroic DyMn_2O_5 . These materials offer extraordinary potential for the application and optimization of new devices based on ferroelectric and ferromagnetic related materials.

X-ray magnetic circular dichroism (XMCD), x-ray diffraction and dc-magnetization measurements were performed. These data, associated with previous neutron results and band structure calculations, show an incipient orbital order in half-metallic $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$ where the conduction electrons are in the proximity of a metal-insulator transition. For the $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$ compound, the combination of these techniques provided insight into the metal-insulator transition ($T_{\text{MI}} \sim 150\text{K}$), leading to the proposal of a new mechanism for this type of transition, according to which a competition between a double-exchange-like collinear state and a localized non-collinear state stabilized by the Re magnetocrystalline energy takes place.

In the multiferroic DyMn_2O_5 , anomalous x-ray diffraction experiments with the application of electric fields, and an interpretation based on Friedel pairs theory, allowed us to see, for the first time, the experimental confirmation of Mn ferroelectric atomic displacements in this structure leading to the ferroelectricity, so far unidentified by conventional x-ray diffraction and neutron diffraction experiments.

In summary, the research described in this thesis was focused in the study of the magnetocrystalline and magnetoelectric coupling in half-metallic materials with tunneling magnetoresistance, as well as in multiferroics. Further development of this area is a basic and necessary condition to bring life to a new generation of devices related to spintronics.

Índice

Agradecimentos.....	ii
Lista de publicações	iii
Resumo.....	iv
Abstract.....	v
Índice.....	vi
Lista de Figuras.....	ix
Lista de Tabelas.....	xvi
Introdução	1
Capítulo 1.....	4
1.1) Espectroscopia de Absorção de Raios-X.....	4
1.2) Dicroísmo Circular Magnético de Raios-X	9
1.2.1) Fundamentos do Dicroísmo Circular Magnético.....	10
1.2.2) Regras de seleção e sua dependência com a polarização da luz.....	11
1.2.3) Modelo de um elétron em dois passos.....	13
1.2.4) Regras de Soma	18
1.2.5) Fontes de erros na aplicação das regras de soma.....	21
1.3) Difração de Raios-X	22
1.3.1) Espalhamento por um elétron	22
1.3.2) Fator de forma atômico.....	22
1.3.3) Espalhamento de raios-x por um cristal	24
1.3.4) Espalhamento anômalo	26
1.4) Lei de Friedel.....	28
Capítulo 2.....	30
2.1) Introdução a uma Fonte de Radiação Síncrotron.....	30
2.2) Estações Experimentais	33
2.2.1) As linhas de difração - D10A-XRD2 Difração De Raios-X De Alta Resolução e D10B-XPD Difração De Raios-X em Policristais.....	33
2.2.2) D04B - XAFS-1 Espectroscopia De Absorção De Raios-X.....	36
2.2.3) D06A - DXAS Espectroscopia De Absorção De Raios-X Dispersivo.....	38
2.2.4) ID08- Espectroscopia De Raios-X Moles Dependente da Polarização.....	40
2.3) Métodos de preparação de amostras para os experimentos.....	42
2.3.1) Preparação das amostras para medidas de dicroísmo circular magnético	42

2.3.1.1) Medidas por transmissão	42
2.3.1.2) Medidas por corrente total de elétrons	43
2.3.2) Preparação das amostras para as medidas de magnetização dc no SQUID (Superconducting Quantum Interferometer Device)	44
2.3.3) Preparação das amostras para medidas de difração de raios-x	44
2.3.3.1) Monocristal de DyMn_2O_5	44
2.3.3.2) Perovskitas Duplas	45
Capítulo 3.....	46
3.1) Introdução	46
3.2) Estrutura Cristalográfica	48
3.3) Perovskita Dupla de $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$	50
3.4) Perovskita Dupla de $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$	53
3.5) Configuração eletrônica.....	56
3.6) Resultados Experimentais.....	63
3.6.1) Difração de Raios-X em Pó.....	64
3.6.2) Magnetização dc	69
3.6.3) Dicroísmo Circular Magnético de Raios-X	71
3.6.3.1) Absorção de Raios-X.....	72
3.6.4) XMCD - Bordas L_2 e L_3 do Re.....	73
3.6.5) XMCD - Bordas L_2 e L_3 do Fe	78
3.6.6) XMCD – Borda K do Fe.....	85
3.6.7) XMCD – Borda K do Oxigênio.....	87
3.7) Discussões	89
3.7.1) Propriedades magnéticas - volume versus superfície dos grãos.....	89
3.7.2) Acoplamento magnetoestrutural – Momento Orbital Re <i>unquenched</i>	90
3.7.3) Transição Metal-Isolante no composto $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$	91
3.8) Conclusões.....	95
Capítulo 4.....	96
4.1) Introdução	96
4.2) Estrutura Cristalográfica das Manganitas ferroelétricas RMn_2O_5 (R = Bi, Y, terras raras)	97
4.3) Método Proposto.....	101
4.4) Detalhes Experimentais	102
4.5) Resultados Experimentais.....	104
4.6) Discussões	111
4.7) Conclusões.....	112
Conclusões Gerais	114
Referências.....	115

Apêndice 1: Detalhes sobre as amostras estudadas	122
Apêndice 2: “ <i>Partly Itinerant versus Fully Localized Magnetism in a 3d – 5d Double Perovskite</i> ”	123
Apêndice 3: “ <i>Incipient Orbital Order in Half-Metallic Ba₂FeReO₆</i> ”	128
Apêndice 4: “ <i>Investigation of the local Fe magnetic moments at the grain boundaries of the Ca₂FeReO₆ double perovskite</i> ”	134

Lista de Figuras

- Figura 1. 1: Seção de choque para um átomo de cobre dentro de um sólido, em função da energia ($h\nu$) para os diferentes processos de interação radiação-matéria. Agradecimento: Júlio Criginski Cezar..... 5
- Figura 1. 2: Diagrama esquemático do processo de absorção de raios-x por um átomo 3d hipotético dentro de um material magnético. Estão representadas as bordas de absorção K ($1s \rightarrow p$), L_1 ($2s_{1/2} \rightarrow p$), L_2 ($2p_{1/2} \rightarrow d$) e L_3 ($2p_{3/2} \rightarrow d$) na aproximação dipolar elétrica. A densidade de estados está representada em função da energia e está dividida em estados de spin *up* ($\rho\uparrow$) e *down* ($\rho\downarrow$). Extraída da ref. [Cezar, 2000]..... 6
- Figura 1. 3: Métodos para se obter o sinal de absorção. (a) Método por transmissão onde as intensidades do feixe incidente I_0 e transmitido I_t são medidas. (b) Medidas por fluorescência, onde I_f é a intensidade dos fótons emitidos através do processo de relaxamento de um elétron excitado (c) Corrente total de elétrons, onde se mede a corrente de reposição devido a elétrons arrancados da amostra..... 8
- Figura 1. 4: Espectro de absorção normalizado pelo salto da borda L_3 do Re, na amostra de $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$ a 305 K. 9
- Figura 1. 5: Espectros de Absorção total (a) (XAS, $\mu_+ + \mu_-$) e dicroísmo circular magnético (b) (XMCD, $\mu_+ - \mu_-$) nas bordas L_2 e L_3 do Fe na amostra de $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$ a $T = 10$ K e $H = 5.5$ T. Em azul e vermelho são dadas a função degrau pela qual o espectro de absorção é subtraído e as integrais dos sinais de absorção total e de dicroísmo, respectivamente. 20
- Figura 1. 6: Esquemático de uma geometria típica de espalhamento por um átomo. Os vetores unitários \mathbf{s}_0 e \mathbf{s} descrevem a direção da radiação incidente e espalhada, respectivamente, e 2θ é o ângulo de espalhamento. 23
- Figura 1. 7: Variação em energia dos valores calculados teoricamente dos fatores de dispersão anômalos f' e f'' para o átomo de Mn..... 27

- Figura 2. 1: Esquema da fonte de radiação síncrotron do LNLS. Agradecimento: LNLS. 31
- Figura 2. 2: A Luz emitida pela deflexão do feixe nos dipolos é emitida na direção tangencial à trajetória descrita pelos elétrons. Extraída da home page do LNLS. 32
- Figura 2. 3: Diagrama esquemático das linhas de luz de difração de raios-x, XPD e XRD2... 35
- Figura 2. 4: Difratômetro Huber 4+2 círculos da linha XPD do LNLS com a parte superior do arco aberta. Aqui são mostrados, em vermelho, os quatro graus de liberdade (θ , χ , Φ e 2θ) e acoplado ao Huber está o criostato. 35
- Figura 2. 5: Difratômetro Huber 4+2 círculos da linha XRD-2 do LNLS, neste caso o arco é totalmente fechado, possibilitando atingir altos ângulos em χ . Aqui são mostrados, em vermelho, os dois graus de liberdade do sistema de analisador (θ' , $2\theta'$)..... 36
- Figura 2. 6: Esquema da linha XAFS-1 do LNLS. 37
- Figura 2. 7: Esquema da linha dispersiva DXAS-LNLS. Agradecimento: Júlio Criginski Cezar. 38
- Figura 2. 8: Visão lateral da linha ID08- ESRF. O espelho de focalização horizontal não está indicado, mas sua localização é anterior ao primeiro espelho de focalização vertical. O tamanho do feixe na amostra tem aproximadamente 40 μm na vertical e de 800 a 1000 μm na horizontal. 40
- Figura 2. 9: Ondulador da linha ID08. Em cada barra (A_1 , A_2 , A_3 e A_4) a direção campo magnético está variando no sentido das setas cinzas. Pela abertura entre as barras é possível variar a intensidade do campo magnético, possibilitando a seleção da energia do fóton. Pela movimentação longitudinal (setas vermelhas) de duas dessas barras com respeito às outras duas, é possível variar a fase do campo magnético aplicado, controlando assim a polarização da radiação. Extraído da tese de doutorado de Federica Venturine do ESRF. 41
- Figura 3. 1: Representação da perovskita dupla ideal. Onde os átomos de oxigênio se encontram nos vértice dos octaedros, as esferas em azul (verde) localizados no centro do octaedro representam os metais de transição B (B'), e as esferas vermelhas são os átomos alcalinos ou terras raras. Em laranja (azul) são representados os eixos a, b e c na representação cúbica (tetragonal). O tamanho da cela unitária é definido pelo comprimento dos eixos cartesianos. 49
- Figura 3. 2: Estruturas das perovskitas de (a) $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$ e (b) $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$, onde no centro dos octaedros de oxigênio se encontram os metais de transição Fe (verde) e Re (azul) e as esferas vermelhas são os cátions de (a) Ba e (b) Ca. 50

Figura 3. 3: Dependência com a temperatura, para $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$, (a) das frações das fases monoclinicas M1, M2 e SP, (b) da razão entre a intensidade da reflexão magnética (0 1 1) pela soma das intensidades das reflexões (1 0 1) e ($\bar{1}$ 0 1), (c) dos parâmetros de rede a, b, e c (d) da intensidade do pico proibido (0 0 1). No destaque, o pico a 10 K subtraído dos dados a 300 K, e o ajuste feito por uma gaussiana.. Extraído da Ref. [Granado, 2002]..... 51

Figura 3. 4: Resistividade versus temperatura para os compostos $(\text{Sr}_{1-y}\text{Ca}_y)_2\text{FeReO}_6$ ($0 \leq y \leq 1$). O destaque mostra a dependência da função $d(\log_{10} \rho) / d(1/T)$ com a temperatura. Para melhor visualização, o comportamento do composto $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$ ($y = 1.0$) está em destaque vermelho. Extraído da Ref. [Kato, 2002]..... 52

Figura 3. 5: Condutividade óptica para $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$ a temperaturas entre 10 e 300 K. Em destaque azul é apresentado o espectro a alta temperatura (300 K) onde uma componente de Drude (cargas livres) aparece a baixa energia indicando o comportamento metálico, já em vermelho está representado o espectro a baixa temperatura (10 K), onde a componente de Drude desaparece e um gap na condutividade é visto indicado pela seta vertical na energia 0.4 eV. Extraído da Ref. [Kato, 2002]. 53

Figura 3. 6: Resistividade versus temperatura para os compostos $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$. Extraído da Ref. [Prellier, 2000]. 54

Figura 3. 7: (a) Difratoograma de nêutrons a 14 K. Foram feitas análises concomitantes dos dados de difração de nêutrons e raios-x (vide seção 3.6.1). O ajuste dos dados foi feito utilizando um modelo tetragonal $I4/mmm$, pelo método Rietveld. A contribuição magnética foi calculada de acordo com um modelo ferrimagnético dos spins Fe e Re (em vermelho). Os símbolos em cruz e a linha contínua em cinza mostram os dados experimentais e as intensidades calculadas, respectivamente, e a diferença entre eles é dada pela linha em azul. Os coeficientes de confiabilidade R_p , R_{wp} , χ^2 resultantes do ajuste também são dados. 55

Figura 3. 8: Os orbitais $e_g (d_{x^2-y^2}, d_{z^2})$ possuem seus lóbulos orientados espacialmente ao longo dos eixos x, y e z enquanto os $t_{2g} (d_{xy}, d_{zx}, d_{yz})$ estão orientados entre eles. 57

Figura 3. 9: Os orbitais $e_g (d_{x^2-y^2}, d_{z^2})$ espacialmente orientados ao longo das ligações metal de transição – oxigênio são desfavoráveis energeticamente em comparação aos orbitais $t_{2g} (d_{xy}, d_{zx}, d_{yz})$ que possuem seus lóbulos orientados entre elas. Nesta figura tem-se a projeção dos orbitais (a) $d_{x^2-y^2}$ e (b) d_{xy} no plano xy, assim como os orbitais p dos íons de oxigênio..... 58

Figura 3. 10: Diagrama esquemático dos níveis de energia eletrônicos para os átomos de Re^{5+} e Fe^{3+} , com 2 e 5 elétrons na camada d, respectivamente..... 59

- Figura 3. 11: Diagrama de níveis de energia para os estados Re t_{2g} , levando em consideração a hibridização dos orbitais t_{2g} do Fe / Re via orbitais p do oxigênio (V_{dp}), e da interação spin-órbita no Re..... 61
- Figura 3. 12: Cálculos de estrutura de bandas LSDA+U com $U(\text{Fe}) = 4.5$ eV e $U(\text{Re}) = 1$ eV, para os compostos $A_2\text{FeReO}_6$ ($A = \text{Ca}, \text{Ba}$). As linhas sólidas (pontilhadas) representam a densidade de spin *up* (*down*). O nível de Fermi está na posição em energia zero..... 62
- Figura 3. 13: Diagrama esquemático dos níveis de energia do composto ferrimagnético $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$. O nível de Fermi se encontra na linha que liga as subbandas $\text{Re}(t_{2g\downarrow}) - \text{O}(2p) - \text{Fe}(t_{2g\downarrow})$, mostrando o caráter meio-metal nessa perovskita..... 63
- Figura 3. 14: (a) Intensidade do pico de Bragg (0 4 0) em função da temperatura. O desdobramento ocorre a temperatura abaixo de ~ 140 K. (b) Fração entre as duas principais fases M1 e M2, em função da temperatura. 64
- Figura 3. 15: (a) Pico (1 1 2) mais intenso do difratograma a temperatura 10 K e (b) diferença entre o espalhamento de raios-x em torno da posição do pico de Bragg (0 0 1) a temperatura 10 K e 300 K..... 65
- Figura 3. 16: (a) Difratograma de raios-x a 14 K. (b) Desdobramento do pico (0 0 4) a 400 K vista a 14 K pelos picos (2 2 0)/(0 0 4). Os símbolos em cruz e a linha contínua em cinza mostram os dados experimentais e as intensidades calculadas utilizando o modelo tetragonal com simetria $I4/mmm$, respectivamente. O ajuste foi feito pelo método Rietveld e os coeficientes de confiabilidade são R_p , R_{wp} , χ^2 . (c) Medidas diretas da deformação tetragonal $(a - c/\sqrt{2})/a$ (esferas cheias) obtidos por refinamento Rietveld e pela largura meia altura (do *inglês* Full Width Half Maximum - FWHM) da reflexão de Bragg (2 2 0)/(0 0 4) quando esta se torna um único pico abaixo de ~ 200 K (esferas vazias). 66
- Figura 3. 17: Variação relativa da distância interplanar média d das reflexões (2 2 0)/(0 0 4) como função do ângulo α entre o campo magnético $H = 0.9$ T e a direção do vetor transferência de momento Q , a temperaturas abaixo (299 K e 304 K) e acima (314 K e 347 K) de T_C 68
- Figura 3. 18: Dependência da magnetização *bulk* com o campo magnético nas amostras de CFRO (triângulo vazados) e BFRO (quadrados cheios). A linha contínua em vermelho é a extrapolação dos dados até 6 T. As medidas foram obtidas aumentando-se o campo magnético após o resfriamento a campo zero até 10 K. 69
- Figura 3. 19: Dependência com a temperatura da magnetização *bulk* nas amostras de CFRO (triângulo cheios) e BFRO (quadrados cheios). As medidas foram realizadas após o resfriamento até 10 K a campo zero, aumentando-se a temperatura a campo fixo 5 T. 70

- Figura 3. 20: Laços de Histerese, após um resfriamento da amostra de $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$ a campo zero, para temperatura abaixo (80 K) e acima (200 K) da temperatura de transição MI (~ 150 K)..... 71
- Figura 3. 21: Espectros de absorção nas bordas L_2 e L_3 do Re a 300 K, nas amostras de $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$ e $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$ 73
- Figura 3. 22: (a,c) Absorção total (XAS, $\mu_+ + \mu_-$) e (b,d) dicroísmo circular magnético (XMCD, $\mu_+ - \mu_-$) nas bordas L_2 e L_3 do Re, nas amostras de $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$ e $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$. Em azul (linha contínua) e vermelho (linha pontilhada) são dadas a função degrau pela qual o espectro de absorção é subtraído e as integrais dos sinais de absorção total e dicroísmo, respectivamente. Os sinais dicroicos da borda L_3 do Re estão multiplicados por um fator 3 para melhor visualização..... 74
- Figura 3. 23: Dependência com a temperatura (a) do módulo do momento magnético total do Re (quadrados cheios) e (b) dos momentos magnéticos orbital (quadrados vazados) e de spin (círculos vazados). 76
- Figura 3. 24: Dependência com a temperatura do momento magnético total do Re (triângulos vazados) dado pelos valores calculados utilizando os espectros de absorção e dicroísmo das bordas L_2 e L_3 . A linha contínua em preto mostra a razão entre o valor do sinal dicroico no ponto de máximo efeito na borda L_2 do Re ($E = 11.97$ keV) pelo valor da absorção total no mesmo ponto. Essa curva foi re-normalizada sobrepondo os valores dos momentos calculados para Re (triângulos vazados)..... 77
- Figura 3. 25: Histerese (XMCD *versus* H) no máximo do efeito dicroico na borda L_2 do Re (11.97 keV) a 10 K para os compostos CFRO e BFRO. 78
- Figura 3. 26: (a,c) Absorção total (XAS, $\mu_+ + \mu_-$) e (b,d) dicroísmo circular magnético (XMCD, $\mu_+ - \mu_-$) nas bordas L_2 e L_3 do Fe a 10 K, nas amostras de $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$ e $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$. Em azul (linha contínua) e vermelho (linha pontilhada) são dadas a função degrau pela qual o espectro de absorção é subtraído e as integrais dos sinais de absorção total e dicroísmo, respectivamente..... 79
- Figura 3. 27: Dependência com a temperatura (a) do momento magnético total do Fe (quadrados cheios) e (b) dos momentos magnéticos orbital (quadrados vazados) e de spin (círculos vazados). 81
- Figura 3. 28: Dependência com campo magnético dos momentos totais do Fe a 10 K, nas amostras de CFRO (triângulo cheios) e BFRO (quadrados cheios). As medidas foram realizadas invertendo-se a polarização e aumentando o campo..... 82
- Figura 3. 29: Dependência com a temperatura do momento magnético total do Fe, dado pelos valores calculados utilizando os espectros de absorção e dicroísmo das bordas L_2 e L_3 a 5 T, para CFRO (quadrados cheios) e BFRO (quadrados vazados), sobrepostas às respectivas curvas de magnetização *bulk* previamente mostradas na figura 3.19 (linha contínua preta).... 83

- Figura 3. 30: Comparação entre o momento total do Fe (figura 3.28) e a magnetização *bulk* (figura 3.18), a 10 K, em função do campo magnético aplicado para as amostras de CFRO e BFRO. 84
- Figura 3. 31: Histerese (XMCD *versus* H) no máximo do efeito dicróico na borda L₃ do Fe (0.71 keV) para as temperaturas acima (200 K) e abaixo (30 K e 100 K) da temperatura de transição metal-isolante. 85
- Figura 3. 32: (a) Absorção total (XAS, $\mu_+ + \mu_-$) e (b) dicróismo circular magnético (XMCD, $\mu_+ - \mu_-$) na borda K do Fe a 10 K, na amostras de Ca₂FeReO₆. 86
- Figura 3. 33: Histerese (XMCD *versus* H), no máximo do efeito dicróico, nas bordas K (7.13 keV) tomada por fluorescência e L₃ do Fe (0.71 keV) tomada por corrente total de elétrons, a baixa temperatura para o composto CFRO. 86
- Figura 3. 34: (a,c) Absorção com polarização circular paralela (μ_+) e antiparalela (μ_-) ao campo magnético 5 T e (b,d) dicróismo circular magnético (XMCD, $\mu_+ - \mu_-$) na borda K do oxigênio a 10 K, nas amostras de Ca₂FeReO₆ e Ba₂FeReO₆. 88
- Figura 3. 35: Representação do arranjo ferrimagnético dos spins dos átomos de Re (azul) e Fe (verde) na estrutura canteda a baixa temperatura (T < 150 K), no plano ab com z = 0 (esquerda) e z = 1/2 (direita). 92
- Figura 3. 36: Diagrama esquemático (a) na fase metálica (T > 150 K) onde o arranjo entre os momentos atômicos do Fe e Re é antiparalelo colinear e a seta vazada representa os elétrons Re $t_{2g} \downarrow$ compartilhados com nível Fe $t_{2g} \downarrow$ (b) na fase isolante, com *canting* da subrede Fe e/ou Re, onde os momentos são localizados. 94
- Figura 4. 1: Estrutura cristalina de RMn₂O₅, onde no centro dos octaedros MnO₆ se encontram íons Mn⁴⁺ (azul) e na base das pirâmides MnO₅ se localizam os íons de Mn³⁺ (azul). Os átomos de oxigênio e terras raras (R) são representados por esferas vermelhas e verdes, respectivamente. Extraído da Ref. [García-Flores, 2006]..... 98
- Figura 4. 2: Alinhamento dos spins Mn³⁺ (rosa) e Mn⁴⁺ (azul) no plano ab. As setas horizontais representam os spins dos átomos de Mn. As setas vazadas mostram a origem da frustração magnética entre os átomos de Mn³⁺ e Mn⁴⁺, onde o acoplamento antiferromagnético entre eles nem sempre é satisfeito dado a complexidade da rede cristalina. As setas mais largas mostram o deslocamento dos átomos de Mn³⁺ propostos para minimizar a energia de troca entre esses átomos, resultando em uma rede canteda antiferroelétrica no plano ab com polarização resultante ao longo do eixo b. Extraído da Ref. [Cruz, 2006] 99
- Figura 4. 3: Diagrama de fases magnética e dielétrica para DyMn₂O₅, com as regiões de fases magnéticas paramagnética (PM), ordenamento magnético comensurável (CM) e

incomensurável (ICM) e as fases dielétricas paraelétrica (PE), ordenamento ferroelétrico (FE) e ferroelétrico fraco (FEf). 100

Figura 4. 4: Diagrama esquemático mostrando a equivalência entre (a) as medidas dos pares de Friedel ($h k l$) e ($\bar{h} \bar{k} \bar{l}$) e (b) medidas de difração no pico ($h k l$) invertendo o campo elétrico aplicado em um material ferroelétrico hipotético com polarização total P. 102

Figura 4. 5: Porta amostra desenvolvido para medidas com campo elétrico a baixas temperaturas. A placa superior de alumínio foi projetada contendo uma abertura lateral para entrada do feixe de raios-x a baixos ângulos de incidência. O alumínio da parte central (cinza claro) é bastante fino, evitando a absorção dos raios-x e a parte mais externa (transparente) é feito de uma chapa de alumínio para garantir a estabilidade. O isolamento entre as placas foi feito com uma fita de mylar de 6 μm de espessura. Os vetores \mathbf{k}_i e \mathbf{k}_f representam o feixe incidente e espalhado, respectivamente. 103

Figura 4. 6: Curva de fluorescência obtida na linha XRD-2 do LNLS, na configuração Bragg-Brentano com os ângulos $\theta = 45^\circ$ e $2\theta = 90^\circ$ fixos e as fendas após a amostra e antes do detector totalmente abertas. Foi aplicado um fator de correção devido a efeitos de auto-absorção. 105

Figura 4. 7: Componente real f' e imaginária f'' do fator de espalhamento anômalo calculadas a partir dos dados experimentais de fluorescência na borda de absorção do Mn. 106

Figura 4. 8: Scans axiais (θ - 2θ) em torno da reflexão ($3\ 6\ \bar{2}$) (a) em função da polaridade da voltagem aplicada (+,-), e (b) o sinal diferencial elétrico ($I_+ - I_-$). 107

Figura 4. 9: Intensidade integrada do sinal do efeito diferencial elétrico na reflexão ($3\ 6\ \bar{2}$) na energia 6550 eV, próximo à borda K do Mn a 28 K em função da polaridade da voltagem aplicada. 108

Figura 4. 10: Intensidade integrada (a) do sinal do efeito diferencial elétrico e (b) do pico de Bragg na reflexão ($3\ 6\ \bar{2}$) e as componentes (c) imaginária f'' e (d) real f' do fator de espalhamento anômalo em função da energia, à temperatura 28 K. 109

Figura 4. 11: Intensidade integrada do sinal diferencial na reflexão ($3\ 6\ \bar{2}$) em função da temperatura para a polaridade da voltagem aplicada (a) 900V a 6550 eV (esferas) e (b) 400V a 6554 eV (quadrados). 110

Figura 4. 12: Polarização espontânea RMn_2O_5 ($R = \text{Dy, Ho, Tb}$), medida ao longo do eixo b com campo magnético nulo. Extraído da Ref. [Hur, 2004]. 111

Lista de Tabelas

- Tabela 3. 1: Parâmetros estruturais do $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$ obtidos a 14 K a partir de refinamento Rietveld dos dados de difração de raios-x e nêutrons. Também são dadas as distâncias interatômicas e o fator de Debye Waller (B_{iso}). 67
- Tabela 3. 2: Momentos magnéticos orbital (M_{orb}), de spin (M_{spin}), total e a razão entre os momentos ($M_{\text{orb}}/M_{\text{spin}}$) do íon de Re. Os momentos magnéticos do Re no composto de CFRO (BFRO) foram obtidos a partir de medidas tomadas com campo magnético 6 T (0.9 T) e temperatura 25 K (10 K). Os momentos magnéticos do Re na amostra de BFRO foram normalizados pelo fator de magnetização $M(6 \text{ T})/M(0.9 \text{ T}) = 1.42$ 75
- Tabela 3. 3: Momentos magnéticos orbital (M_{orb}), de spin (M_{spin}), total e a razão entre os momentos ($M_{\text{orb}}/M_{\text{spin}}$) do íon de Fe a 10 K. Os momentos magnéticos do Fe no composto de CFRO (BFRO) foram obtidos a partir de medidas realizadas com campo magnético 5 T (5.5 T). 80

Introdução

Uma parte considerável da pesquisa realizada atualmente em Física da Matéria Condensada está concentrada no entendimento de sistemas que apresentam forte acoplamento entre suas propriedades elétricas, magnéticas e cristalinas. Neste contexto, os compostos de óxidos de metais de transição tem chamado bastante atenção, em especial a família de perovskitas duplas $A_2\text{Fe}(\text{Mo},\text{Re})\text{O}_6$ ($A = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$) e o sistema de multiferróicos RMn_2O_5 ($R = \text{Dy}, \text{Bi}, \text{Ho}$).

O grande interesse nos compostos da família das perovskitas duplas vem desde a descoberta do efeito de magnetoresistência gigante de tunelamento nesses meios-metals, onde a resistividade pode ser fortemente variada com aplicação de campo magnético. Já os materiais multiferróicos apresentam simultaneamente propriedades de ordenamento elétrico e magnético, cuja polarização elétrica (magnética) pode ser controlada com aplicação de campo magnético (elétrico). Sendo assim, os compostos $A_2\text{FeReO}_6$ ($A = \text{Ca}, \text{Ba}$), pertencentes à família das perovskitas duplas, e o composto multiferróico DyMn_2O_5 possuem um grande potencial para aplicações e otimizações de dispositivos eletrônicos de controle de propriedades por aplicação de campos magnéticos e elétricos na promissora área da spintrônica.

O objetivo desta tese foi aprofundar o conhecimento sobre as propriedades físicas desses materiais, estudando em particular os acoplamentos magnetoelétrico e magnetoelástico através de interações de raios-x com a matéria.

Primeiramente, no capítulo 1, é feita uma descrição sucinta dos conceitos físicos relacionados às técnicas experimentais. Na seção 1.1 é apresentada uma breve introdução à técnica de espectroscopia de absorção de raios-x. Na seção 1.2 são descritos os fundamentos do dicroísmo circular magnético de raios-x (XMCD), mostrando o modelo simplificado de um elétron em dois passos. Apesar desse modelo não descrever eficientemente os resultados experimentais de XMCD, ele traz de maneira clara as origens fundamentais da técnica. São apresentadas as regras de soma utilizadas para obtenção dos momentos magnéticos orbitais e

de spin a partir do sinal de XMCD, bem como suas condições de validade e possíveis fontes de erros. Na seção 1.3 é dada uma rápida introdução à técnica de difração de raios-x, utilizando o espalhamento por um cristal. Para isso foi introduzido o espalhamento por um elétron, assim como o conceito de fator de forma atômico. Em seguida, foi apresentado o conceito de espalhamento anômalo, necessário para introduzir o conceito de Lei de Friedel descrito na seção 1.4, e fundamental para o modelo proposto para o estudo do composto multiferróico DyMn_2O_5 .

No capítulo 2 é feita uma breve introdução às fontes de radiação síncrotron, em particular às do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) e do European Synchrotron Radiation Facility (ESRF). Na seção 2.1 descrevemos as principais características instrumentais das linhas utilizadas nos experimentos desta tese. No LNLS foram realizadas medidas nas linhas de difração de raios-x D10A-XRD2 e D10B-XPD, assim como nas linhas de espectroscopia de absorção de raios-x D04B-XAS e D06A-DXAS. Também é descrita a linha de espectroscopia de raios-x moles dependente da polarização (ID08) do ESRF. No final deste capítulo (seção 2.3) é feita uma descrição dos métodos de preparação das amostras utilizadas nos experimentos.

Nos dois capítulos seguintes, que constituem a parte central da tese, descrevemos os experimentos e resultados originais deste trabalho. No capítulo 3, as seções 3.1 a 3.4 são dedicadas à introdução da família das perovskitas duplas, descrevendo em particular os compostos estudados nesta tese, $A_2\text{FeReO}_6$ ($A = \text{Ca}, \text{Ba}$), juntamente com alguns trabalhos prévios da literatura que nos incentivaram a realizar estes estudos. Na seção 3.5 são mostradas as interações magnéticas e eletrônicas mais relevantes nesses sistemas, as quais levaram ao entendimento dos resultados experimentais. Por fim, nas seções 3.6 e 3.7 são descritos os resultados experimentais e as análises para os compostos de $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$ e $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$ conjuntamente.

No capítulo 4 é feita uma introdução aos multiferróicos em geral, passando para uma descrição mais detalhada da estrutura cristalográfica das manganitas ferroelétricas RMn_2O_5 ($R = \text{Bi}, \text{Y}$, terras raras) na seção 4.2. Na seção 4.3 é mostrado o método proposto, fundamentado na teoria dos pares de Friedel, utilizado para sondar a origem da ferroeletricidade nesses compostos magneticamente frustrados. Nas seções 4.4 e 4.5 são

descritos o método de medida por espalhamento anômalo e os resultados obtidos. Por fim, nas seções 4.6 e 4.7 são apresentadas as discussões e conclusões.

No Apêndice 1 listamos algumas informações relevantes sobre a procedência das amostras utilizadas nesta tese, como os métodos de preparação e os parâmetros estruturais e magnéticos das mesmas.

Por último, nos apêndices 2, 3 e 4 são apresentados os artigos referentes aos estudos realizados nesta tese.

Capítulo 1

Métodos Experimentais

Este capítulo é dedicado a uma breve introdução aos conceitos envolvidos nas técnicas experimentais utilizadas neste trabalho de doutorado.

1.1) Espectroscopia de Absorção de Raios-X

No processo de interação de um fóton com a matéria, podem ocorrer diversos processos, dentre estes estão: espalhamento (Thompson e Compton), absorção (efeito fotoelétrico), processos de decaimento (fluorescência e Auger) e produção de pares elétron-pósitron. Cada um desses processos possui uma probabilidade de ocorrer, dada pela seção de choque do elemento absorvedor, dependente da energia do fóton incidente, conforme ilustrado na figura 1.1.

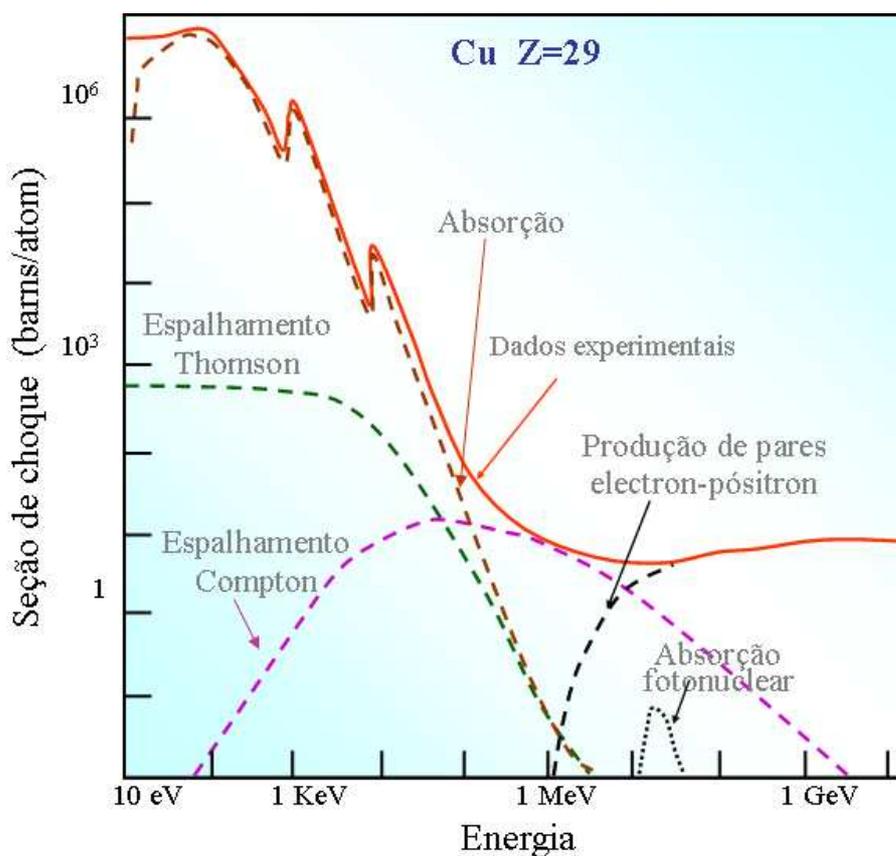


Figura 1. 1: Seção de choque para um átomo de cobre dentro de um sólido, em função da energia ($h\nu$) para os diferentes processos de interação radiação-matéria. Agradecimento: Júlio Criginski Cezar.

Na região de raios-x, o processo mais comum é o efeito fotoelétrico, onde um átomo absorve um fóton quando este possui energia suficiente para promover elétrons do átomo para níveis energéticos superiores desocupados ou para o contínuo de energias, conforme representado na figura 1.2.

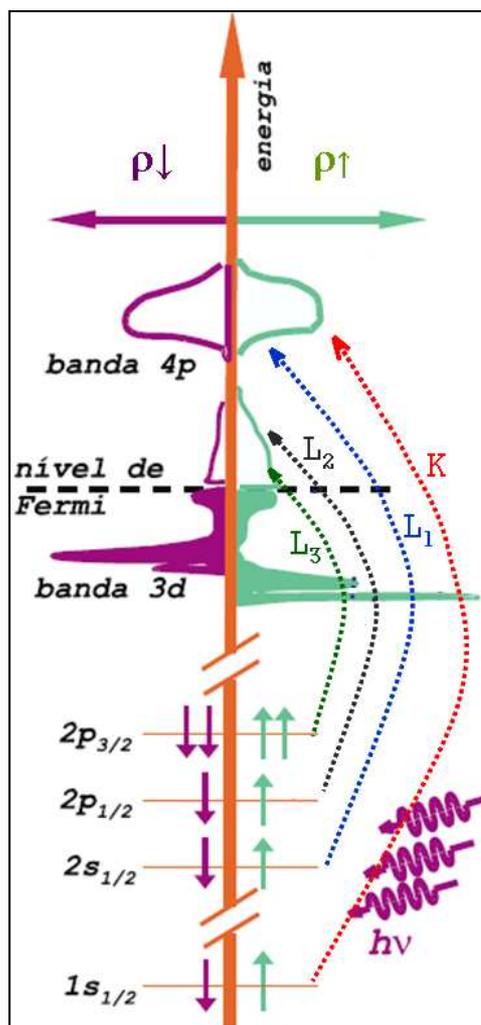


Figura 1. 2: Diagrama esquemático do processo de absorção de raios-x por um átomo 3d hipotético dentro de um material magnético. Estão representadas as bordas de absorção K ($1s \rightarrow p$), L_1 ($2s_{1/2} \rightarrow p$), L_2 ($2p_{1/2} \rightarrow d$) e L_3 ($2p_{3/2} \rightarrow d$) na aproximação dipolar elétrica. A densidade de estados está representada em função da energia e está dividida em estados de spin *up* ($\rho\uparrow$) e *down* ($\rho\downarrow$). Extraída da ref. [Cezar, 2000]

Quantitativamente, a absorção é dada pelo coeficiente de absorção linear μ . Por definição, μdz é a atenuação do feixe quando este atravessa uma espessura de material dz em uma dada posição z a partir da superfície do material. Sendo assim, a equação da intensidade $I(z)$ é dada por:

$$dI = -I(z)\mu dz \quad (1.1)$$

A solução desta equação diferencial é simples e tem como condição inicial que a intensidade na superfície seja a intensidade do feixe incidente ($I(z=0) = I_0$), temos então:

$$I(z) = I_0 e^{-\mu(E)t} \Rightarrow \mu(E)t = \ln\left(\frac{I_0}{I(E)}\right) \quad (1.2)$$

Onde t é a espessura total da amostra. Esta equação é válida para medidas pelo método de transmissão, onde o feixe atravessa a amostra e se mede a intensidade do feixe incidente (I_0) e transmitido (I) (vide figura 1.3(a)), obtendo assim μt , termo conhecido como absorbância. Neste caso, o gráfico que relaciona a absorbância de uma amostra com a energia é chamado de espectro de absorção.

Para os casos onde não é possível medir a intensidade do feixe transmitido, são utilizados outros métodos equivalentes para se obter o sinal de absorção, como medidas por fluorescência e corrente total de elétrons.

Em medidas por fluorescência, a intensidade final detectada I_f é proporcional ao número de fótons de fluorescência emitidos pela amostra (vide figura 1.3(b)). Neste caso, o sinal de absorção é dado pela relação:

$$\mu \propto \frac{I_f}{I_0} f\left(\frac{I_f}{I_0}\right) \quad (1.3)$$

onde $f\left(\frac{I_f}{I_0}\right)$ é um termo de correção devido a efeitos de auto-absorção [Haskel].

Para o caso de medidas por corrente total de elétrons, os elétrons arrancados da amostra são repostos por um material condutor e essa corrente gerada é medida. Neste caso, o sinal de absorção é proporcional à corrente elétrica medida (vide figura 1.3(c)).

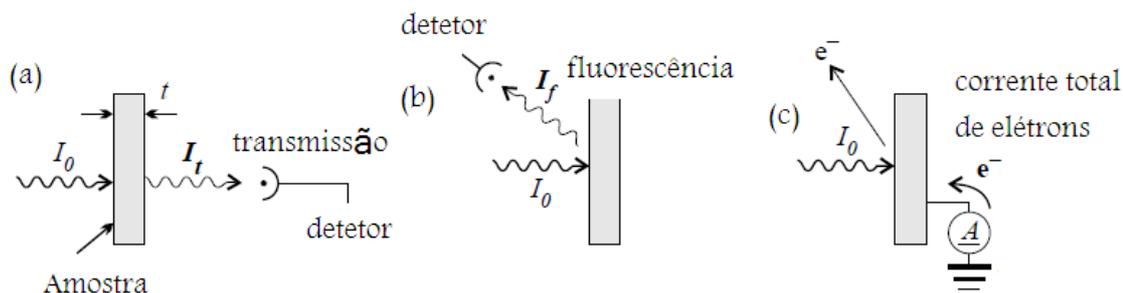


Figura 1. 3: Métodos para se obter o sinal de absorção. (a) Método por transmissão onde as intensidades do feixe incidente I_0 e transmitido I_t são medidas. (b) Medidas por fluorescência, onde I_f é a intensidade dos fótons emitidos através do processo de relaxamento de um elétron excitado (c) Corrente total de elétrons, onde se mede a corrente de reposição devido a elétrons arrancados da amostra.

O espectro de absorção de um material decresce monotonicamente com o aumento da energia dos fótons, porém quando esta é suficiente para excitar um elétron de um nível profundo do átomo, a absorção aumenta drasticamente e observa-se um salto abrupto no espectro de absorção. A esse salto dá-se o nome de borda de absorção.

Quando o elétron é excitado do nível $1s$, chamamos de absorção da borda K. A borda L corresponde à retirada de um elétron do nível $n = 2$, a borda M corresponde ao nível $n = 3$. Dado que o nível $n = 2$ é dividido em $2s$ (borda L_1), $2p_{1/2}$ (borda L_2) e $2p_{3/2}$ (borda L_3), existem 3 bordas L, como mostrado na figura 1.2. A separação da borda L em L_2 e L_3 é devido ao forte acoplamento spin-órbita do nível $2p$. Analogamente, existem cinco bordas M.

Na figura 1.4 temos a absorvância para a amostra de $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$, medida por transmissão na região da borda L_3 do Re, tomada na linha de espectroscopia de absorção de raios-x (XAFS1-D04B) do LNLS.

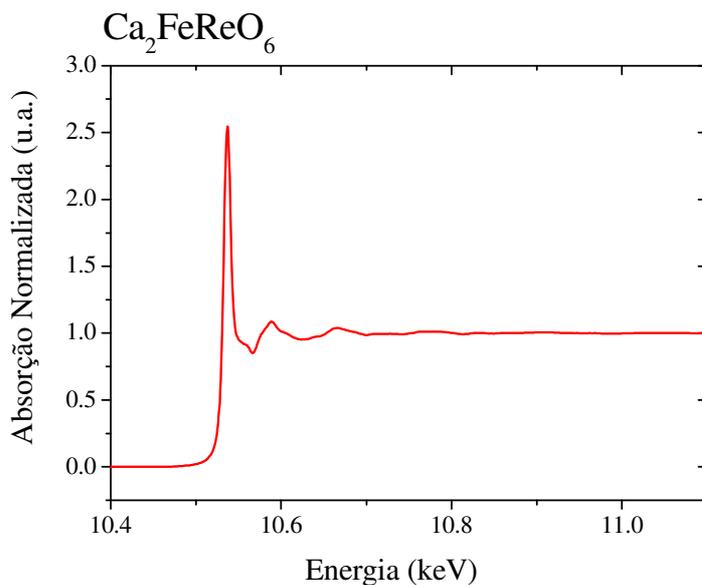


Figura 1. 4: Espectro de absorção normalizado pelo salto da borda L_3 do Re, na amostra de $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$ a 305 K.

As experiências de absorção de raios-x (XAS do inglês X-Ray Absorption Spectroscopy) realizadas nesta tese foram feitas nas duas regiões do espectro denominadas raios-x moles e raios-x duros. Para a primeira região usamos a linha de luz ID08 do ESRF, e para a segunda região utilizamos as linhas XAFS1-D04B e DXAS-D06A no LNLS e ID12 do ESRF. Uma descrição detalhada dessas linhas será dada no capítulo 2.

1.2) Dicroísmo Circular Magnético de Raios-X

Dicroísmo Circular Magnético de Raios-X (XMCD do inglês X-Ray Magnetic Circular Dichroism) é uma técnica relativamente nova utilizada para sondar as propriedades magnéticas microscópicas. XMCD é diferente das técnicas tradicionais de magnetometria pelo fato de possuir seletividade do elemento atômico e por permitir medidas diretas dos momentos magnéticos orbital e de spin do átomo estudado.

Selecionando diferentes faixas de energia é possível extrair informações sobre a polarização dos momentos orbital e de spin da banda de condução ou dos orbitais localizados,

os quais estão intimamente relacionados com o magnetismo dos elétrons itinerantes ou localizados, respectivamente.

Essa técnica começou a ser intensamente usada no começo da década de 90, quando Carra e Thole desenvolveram as regras de soma, permitindo pela primeira vez a quantização dos momentos orbital (M_{orb}) e de spin (M_{spin}) do estado fundamental [Carra, 1993; Thole, 1992].

Nos últimos anos, a técnica experimental de dicroísmo magnético por absorção de raios-x polarizados circularmente, produzidos em fontes de radiação síncrotron, destacou-se como uma importante ferramenta para o entendimento das propriedades magnéticas dos materiais.

1.2.1) Fundamentos do Dicroísmo Circular Magnético

Por definição, o espectro de XMCD é obtido pela diferença entre os espectros de absorção para a luz circularmente polarizada à esquerda e à direita, na presença de um campo magnético estático aplicado ao longo do eixo do feixe de luz síncrotron que incide sobre a amostra. De maneira equivalente é possível manter a polarização da luz incidente fixa e inverter o campo magnético aplicado.

Podemos encontrar a origem do efeito dicroico nos processos de interação do fóton com a matéria. Essa interação não se dá diretamente pela interação do campo magnético (transversal) do fóton com o spin do elétron, e sim pela interação spin-órbita a qual acopla o spin com o espaço real.

Um modelo semi-clássico pode ser usado para descrever o processo de absorção dependente da direção do spin, onde os níveis de energia atômicos são quantificados e o campo magnético dos fótons é descrito pelas equações de Maxwell.

O Hamiltoniano de interação é escrito da seguinte maneira:

$$H_{\text{int}} = - \left[\sum_i \frac{q}{m} \vec{p}_i \cdot \vec{A}(r_i) - \sum_i \frac{q^2}{2m} A(r_i)^2 \right] - \left[\sum_i g_i \frac{q}{m} \vec{S} \cdot \vec{B}(r_i) \right] \quad (1.4)$$

onde os elétrons são caracterizados por suas massas m , carga q , momentos \vec{p} e spin \vec{S} e os fótons são descritos pelo seu campo eletromagnético (\vec{E} e \vec{B}), onde \vec{E} é relacionado com o vetor potencial \vec{A} .

Como podemos ver, o terceiro termo contém a dependência do spin. Entretanto, este termo não age na parte espacial da função de onda, então em primeira aproximação este termo não acopla o estado inicial e final no processo de absorção. Considerando que as funções de onda do estado inicial e final permanecem ortogonais durante o processo de absorção, tem-se que a probabilidade de transição devido ao terceiro termo do Hamiltoniano de interação é nula.

Apenas o primeiro termo é relevante para o processo de absorção e pode ser calculado utilizando-se uma aproximação dipolar canônica.

A probabilidade de transição de um estado inicial $|i\rangle$ para um estado final $|f\rangle$ é dada pela regra de ouro de Fermi, a qual é encontrada a partir de teoria da perturbação dependente do tempo para potencial harmônico:

$$\Gamma_{i,f} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{i,f} \left| \langle f | \vec{r} \cdot \vec{\epsilon} | i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (1.5)$$

onde $\vec{\epsilon}$ é o campo elétrico dos raios-x.

Essa probabilidade não depende diretamente do spin, sendo assim, seu valor é conservado durante o processo de absorção: $\Delta m_s = 0$. O processo de absorção dependente do spin será induzido pelo acoplamento spin-órbita, sendo mais sensíveis a esta interação os estados iniciais dos níveis de caroço do que o estado final dos fotoelétrons excitados. Isso se deve ao fato do acoplamento spin-órbita dos níveis de caroço ser maior do que dos níveis de valência, dado que sua amplitude é proporcional à $\frac{1}{r} \frac{dV}{dr}$, onde r é a distância elétron-núcleo e $V(r)$ é o potencial ao qual o elétron está sujeito [Eisberg, 1985].

1.2.2) Regras de seleção e sua dependência com a polarização da luz

O Hamiltoniano de interação depende da polarização $\hat{\epsilon}$ do campo elétrico incidente. Para um feixe se propagando na direção Oz cuja polarização é circular para direita (+) ou para esquerda (-), a expressão para a polarização do campo elétrico pode ser escrita como

$$\hat{\epsilon}^{\pm} = \frac{\hat{e}_x \pm i\hat{e}_y}{\sqrt{2}} \quad (1.6)$$

O vetor posição é expresso da seguinte maneira:

$$\vec{r} = x\hat{e}_x + y\hat{e}_y + z\hat{e}_z \quad (1.7)$$

Sendo assim, podemos escrever o operador dipolar dependente da polarização da seguinte maneira:

$$\vec{r} \cdot \hat{\epsilon}^{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}}(x \pm iy) \quad (1.8)$$

usando coordenadas esféricas,

$$x = r \sin \theta \cos \varphi = -\sqrt{\frac{2\pi}{3}} r (Y_1^1 - Y_1^{-1}) \quad (1.9)$$

$$y = r \sin \theta \sin \varphi = i\sqrt{\frac{2\pi}{3}} r (Y_1^1 + Y_1^{-1}) \quad (1.10)$$

$$z = r \cos \theta = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} r Y_1^0 \quad (1.11)$$

sendo assim, a equação 1.8 pode ser escrita:

$$\vec{r} \cdot \hat{\epsilon}^{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}}(x \pm iy) = \mp \sqrt{\frac{4\pi}{3}} r Y_1^{\pm 1} \quad (1.12)$$

onde as funções Y_l^m são chamadas de *harmônicos esféricos*.

Os elementos da matriz de transição, os quais são combinações dos harmônicos esféricos são não nulos apenas quando $\Delta l = \pm 1$, $\Delta m_l = +1$ e $\Delta m_l = -1$ para polarização circular para esquerda e direita, respectivamente, onde l é o momento angular orbital, m_l é sua projeção ao longo da direção z e Δm_s é sempre igual a zero.

Finalmente, pode-se escrever as seções de choque para polarização à esquerda σ_+ e à direita σ_- como sendo:

$$\sigma_{\pm} = \frac{4\pi^2 \omega^2}{c} \sum_{\vec{j}} \left| \left\langle i \left| \sqrt{\frac{4\pi}{3}} r Y_1^{\pm 1} \right| f \right\rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \rho(E_f) \quad (1.13)$$

Onde ω é a frequência do fóton incidente, $\rho(E_f)$ é a densidade de estados desocupados na energia final E_f , $|i\rangle$ e $|f\rangle$ são as funções de onda atômicas dos estados inicial e final do fotoelétrion. Sendo assim, a medida de assimetria definida pelo XMCD toma a seguinte forma:

$$XMCD = \frac{\sigma_+ - \sigma_-}{\sigma_+ + \sigma_-} \quad (1.14)$$

1.2.3) Modelo de um elétron em dois passos

O modelo apresentado a seguir considera apenas a interação spin-órbita na aproximação de uma única partícula. A primeira consequência dessa consideração é a quebra de degenerescência que acontece em estados de mesmo momento angular orbital (l), porém com diferentes momentos angulares totais j nos sub-níveis $j=l+s$ e $j=l-s$. Tem-se também que levar em consideração o efeito Fano, que associa uma ligeira contração ou expansão da parte radial da função de onda com a configuração do acoplamento spin-órbita, mudando a probabilidade de acontecer uma determinada transição.

Quando levamos em conta a quebra de degenerescência devido à interação spin-órbita, temos que a energia de cada sub-nível ($j=l\pm s$) depende se o acoplamento entre o spin (s) e o momento orbital (l) é paralelo ou antiparalelo, sendo este último o caso energeticamente mais favorável, implicando em ser este o estado mais ligado. Sendo assim, como existe uma orientação particular do momento orbital em uma transição, e como esta orientação implica em uma orientação relativa do spin do elétron, podendo ser paralela ou anti-paralela (dependendo do estado j), isto ocasionará uma preferência por um estado de polarização do spin do elétron. Desta maneira, o acoplamento da helicidade do fóton ao momento angular orbital faz com que uma transição eletrônica, indiretamente, possa vir a ser spin-polarizada.

No primeiro passo, consideramos a excitação de um elétron de caroço por um fóton de polarização circular que carrega um momento angular ($+\hbar$ para fóton circularmente polarizado à direita e $-\hbar$ para circularmente polarizado à esquerda), o qual, por conservação de momento angular, é transferido ao fotoelétron.

No segundo passo, o fotoelétron é capturado nos estados vazios da banda de valência e assim a probabilidade de transição é dependente do número de estados finais disponíveis com spin paralelo ao spin do fotoelétron, visto que nos materiais magnéticos há um momento magnético resultante, e portanto existe uma diferença de densidade de estados com spin *up* e *down* devido à interação de troca entre os spins eletrônicos.

Neste modelo pode-se escrever o coeficiente de atenuação de uma amostra magnética sobre a qual incidem raios-x circularmente polarizados à direita (+) e à esquerda (-), da seguinte maneira:

$$\sigma_{\pm 1} = K(\alpha_{\uparrow}^{\pm 1} \rho_{\uparrow} + \alpha_{\downarrow}^{\pm 1} \rho_{\downarrow}) \quad (1.15)$$

Onde $\alpha_{\uparrow\downarrow}^{\pm 1}$ são as probabilidades de excitar um elétron de spin *up* (\uparrow) ou *down* (\downarrow) com radiação circularmente polarizada à esquerda (+) ou à direita (-), e $\rho_{\uparrow(\downarrow)}$ é a densidade de estados livres das bandas *up* (*down*) e K é uma constante de proporcionalidade.

Essas expressões mostram que o fotoelétron com spin *up* somente pode ser absorvido pela sub-banda com spin *up*, e vice versa.

Considerando que ao reverter a helicidade do fóton somente o sinal da polarização do fotoelétron muda, mas não sua magnitude, pode ser usada a seguinte simplificação:

$$\alpha_{\uparrow}^{+1} = \alpha_{\downarrow}^{-1} = \alpha' \quad \text{e} \quad \alpha_{\downarrow}^{+1} = \alpha_{\uparrow}^{-1} = \alpha \quad (1.16)$$

Sendo assim, podemos escrever

$$XMCD = \frac{\sigma_+ - \sigma_-}{\sigma_+ + \sigma_-} = \frac{\alpha' - \alpha}{\alpha' + \alpha} \frac{\rho_{\uparrow} - \rho_{\downarrow}}{\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}} = \frac{1}{2} P_e \cdot \frac{\Delta\rho}{\rho} \quad (1.17)$$

$$P_e = \frac{\alpha' - \alpha}{\alpha' + \alpha} \quad \text{e} \quad \frac{\Delta\rho}{2\rho} = \frac{\rho_{\uparrow} - \rho_{\downarrow}}{\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}} \quad (1.18)$$

Onde ρ é a densidade de carga, $\Delta\rho$ é a densidade média de polarização de spin na banda de valência e o termo P_e é definido como polarização do fotoelétron e é conhecido como fator de Fano.

Assumiu-se até aqui que a luz incidente era 100% polarizada. Entretanto, isso nem sempre é válido, sendo necessário um fator multiplicativo P_c de correção. Sendo assim, temos:

$$XMCD = \frac{1}{2} P_e P_c \cdot \frac{\Delta\rho}{\rho} \quad (1.19)$$

É interessante notar que a polarização do fotoelétron é independente da energia do fóton e da natureza do estado final, dependente somente da helicidade do fóton. Sendo assim, neste

modelo, o XMCD é somente proporcional à diferença entre as densidades de estados livres com spin *up* e *down* (eq. 1.19).

A polarização do foto-elétron (P_e) pode ser escrita como:

$$P_e = P_{\uparrow} - P_{\downarrow} = \frac{\alpha_{\uparrow}}{\alpha_{\uparrow} + \alpha_{\downarrow}} - \frac{\alpha_{\downarrow}}{\alpha_{\uparrow} + \alpha_{\downarrow}} \quad (1.20)$$

Onde P_{\uparrow} e P_{\downarrow} são respectivamente, a probabilidade da radiação com uma determinada polarização excitar um foto-elétron com spin *up* e com spin *down*.

Podemos calcular essas probabilidades a partir dos valores dos pesos relativos $\alpha_{\uparrow, \downarrow}$.

Para exemplificar, vamos fazer esse cálculo, usando a aproximação dipolar elétrica, para o caso das bordas L_2 ($p_{1/2} \rightarrow d$) e L_3 ($p_{3/2} \rightarrow d$) [Cohen].

As bordas L_2 e L_3 envolvem transições eletrônicas do tipo $p \rightarrow d$, como a camada p apresenta interações spin-órbita há um desdobramento do estado inicial (p) em dois estados de momento angular total $j = l - s = 1/2$ (borda L_2) e $j = l + s = 3/2$ (borda L_3).

Neste caso a integral radial $\mathfrak{R}(j)$, que conecta o estado inicial p ($l = 1$; $j = 1/2$ ou $j = 3/2$) e d ($l = 2$), pode ser escrita como:

$$\mathfrak{R}(j) = \int R^*(l=2)R(l=1, j)r^3 dr \quad (1.21)$$

Onde as funções R são as partes radiais das funções de onda eletrônica.

Vamos usar uma ferramenta da mecânica quântica para escrever os estados inicial e final. Sendo assim, escreveremos os auto-estados $|j; m_j\rangle$ de J^2 e J_z em função dos auto estados de l^2 , s^2 , l_z , s_z $|l, s; m_l, m_s\rangle$;

$$\left\{ \begin{array}{l} \left| \frac{1}{2}; \frac{1}{2} \right\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}} \left| 1, \frac{1}{2}; 1, \downarrow \right\rangle + \sqrt{\frac{1}{3}} \left| 1, \frac{1}{2}; 0, \uparrow \right\rangle \\ \left| \frac{1}{2}; -\frac{1}{2} \right\rangle = \sqrt{\frac{1}{3}} \left| 1, \frac{1}{2}; 0, \downarrow \right\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}} \left| 1, \frac{1}{2}; -1, \uparrow \right\rangle \end{array} \right. \quad (1.22)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \left| \frac{3}{2}; \frac{3}{2} \right\rangle = \left| 1, \frac{1}{2}; 1, \uparrow \right\rangle \\ \left| \frac{3}{2}; \frac{1}{2} \right\rangle = \sqrt{\frac{1}{3}} \left| 1, \frac{1}{2}; 1, \downarrow \right\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}} \left| 1, \frac{1}{2}; 0, \uparrow \right\rangle \\ \left| \frac{3}{2}; -\frac{1}{2} \right\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}} \left| 1, \frac{1}{2}; 0, \downarrow \right\rangle + \sqrt{\frac{1}{3}} \left| 1, \frac{1}{2}; -1, \uparrow \right\rangle \\ \left| \frac{3}{2}; -\frac{3}{2} \right\rangle = \left| 1, \frac{1}{2}; -1, \downarrow \right\rangle \end{array} \right. \quad (1.23)$$

Sendo assim, dentro da aproximação dipolar elétrica, a probabilidade de um fóton com helicidade λ gerar um fotoelétron com spin m_s' será:

$$\alpha_{m_s'}^{\lambda} = \left| \langle f | \vec{r} \cdot \vec{\epsilon}^{\lambda} | i \rangle \right|^2 = \sum_{m_l', m_s'} \left| \langle l', s'; m_l', m_s' | r Y_{\lambda}^{(1)} | j, m_j \rangle \right|^2 \quad (1.24)$$

Resolvendo o produto triplo da equação 1.24 utilizando as funções de onda escritas nas equações 1.22 e 1.23, e tendo em vista que os harmônicos esféricos agem apenas sob a parte angular da função de onda $|l, s; m_l, m_s\rangle = |s; m_s\rangle |l; m_l\rangle$ e que os auto-estados que formam a base do espaço de spin precisam ser ortogonais, temos:

Para a borda L_2 ,

$$\alpha_{\uparrow}^{+1}(L_2) = \frac{4\pi}{3} \left[\frac{1}{3} \left| \langle 2; 1 | Y_1^1 | 1; 0 \rangle \right|^2 + \frac{2}{3} \left| \langle 2; 0 | Y_1^1 | 1; -1 \rangle \right|^2 \right] \mathfrak{R}^2 \left(\frac{1}{2}, \uparrow \right) = \frac{1}{9} \mathfrak{R}^2 \left(\frac{1}{2}, \uparrow \right) = \alpha_{\downarrow}^{-1}(L_2) \quad (1.25)$$

e

$$\alpha_{\downarrow}^{+1}(L_2) = \frac{4\pi}{3} \left[\frac{2}{3} \left| \langle 2; 2 | Y_1^1 | 1; 1 \rangle \right|^2 + \frac{1}{3} \left| \langle 2; 1 | Y_1^1 | 1; 0 \rangle \right|^2 \right] \mathfrak{R}^2 \left(\frac{1}{2}, \downarrow \right) = \frac{1}{3} \mathfrak{R}^2 \left(\frac{1}{2}, \downarrow \right) = \alpha_{\uparrow}^{-1}(L_2)$$

Para a borda L_3 ,

$$\alpha_{\uparrow}^{+1}(L_3) = \frac{4\pi}{3} \left[\left| \langle 2; 2 | Y_1^1 | 1; 1 \rangle \right|^2 + \frac{2}{3} \left| \langle 2; 1 | Y_1^1 | 1; 0 \rangle \right|^2 + \frac{1}{3} \left| \langle 2; 0 | Y_1^1 | 1; -1 \rangle \right|^2 \right] \mathfrak{R}^2 \left(\frac{3}{2}, \uparrow \right) = \frac{5}{9} \mathfrak{R}^2 \left(\frac{3}{2}, \uparrow \right) = \alpha_{\downarrow}^{-1}(L_3) \quad (1.26)$$

e

$$\alpha_{\downarrow}^{+1}(L_3) = \frac{4\pi}{3} \left[\frac{1}{3} \left| \langle 2; 2 | Y_1^1 | 1; 1 \rangle \right|^2 + \frac{2}{3} \left| \langle 2; 1 | Y_1^1 | 1; 0 \rangle \right|^2 + \left| \langle 2; 0 | Y_1^1 | 1; -1 \rangle \right|^2 \right] \mathfrak{R}^2 \left(\frac{3}{2}, \downarrow \right) = \frac{1}{3} \mathfrak{R}^2 \left(\frac{3}{2}, \downarrow \right) = \alpha_{\uparrow}^{-1}(L_3)$$

Fazendo a hipótese de que a diferença entre as integrais radiais são desprezadas diante da diferença entre os elementos de matriz angulares, isto é :

$$\Re^2\left(\frac{3}{2}, \uparrow\right) = \Re^2\left(\frac{3}{2}, \downarrow\right) \text{ e } \Re^2\left(\frac{1}{2}, \uparrow\right) = \Re^2\left(\frac{1}{2}, \downarrow\right) \quad (1.27)$$

Temos que as probabilidades de se excitar um elétron com spin *up* (\uparrow) e spin *down* (\downarrow) com radiação circularmente polarizada à direita ($\lambda = +1$) nas bordas L_2 e L_3 são:

$$\frac{\alpha_{\uparrow}^{+1}}{\alpha_{\uparrow}^{+1} + \alpha_{\downarrow}^{+1}}(L_3) = 0,625 \text{ , } \frac{\alpha_{\downarrow}^{+1}}{\alpha_{\downarrow}^{+1} + \alpha_{\uparrow}^{+1}}(L_3) = 0,375 \quad (1.28)$$

$$\frac{\alpha_{\uparrow}^{+1}}{\alpha_{\downarrow}^{+1} + \alpha_{\uparrow}^{+1}}(L_2) = 0,25 \text{ , } \frac{\alpha_{\downarrow}^{+1}}{\alpha_{\downarrow}^{+1} + \alpha_{\uparrow}^{+1}}(L_2) = 0,75 \quad (1.29)$$

Com esses dados, temos que o grau de polarização do fotoelétron nas bordas L_2 e L_3 é dado por:

$$P_e(L3) = \frac{\alpha_{\uparrow}^{+1} - \alpha_{\downarrow}^{+1}}{\alpha_{\uparrow}^{+1} + \alpha_{\downarrow}^{+1}} = 0,25 \quad (1.30)$$

$$P_e(L2) = \frac{\alpha_{\uparrow}^{+1} - \alpha_{\downarrow}^{+1}}{\alpha_{\uparrow}^{+1} + \alpha_{\downarrow}^{+1}} = -0,5 \quad (1.31)$$

Podemos tirar a informação de que o sinal dicróico das bordas L_2 e L_3 são opostos e que o sinal referente à borda L_2 tem o dobro de intensidade do da borda L_3 .

Este modelo nos mostra uma maneira simples de entender XMCD e como este se relaciona tanto com o acoplamento spin-órbita quanto com a diferença de densidade entre as bandas de valências spin *up* e *down*. Porém, experimentalmente, o sinal de dicróismo pode ter diferentes proporções entre as bordas. Essa diferença se dá pelo fato deste modelo não levar em consideração o acoplamento spin-órbita dos níveis *d*, nem a hibridização entre as funções de onda do nível de caroço e de valência. Apesar disso, trata-se de um modelo simples e didático que mostra de maneira clara as origens fundamentais de um sinal de XMCD.

Uma análise quantitativa mais precisa e complexa de XMCD pode ser feita usando teoria de multipletos, cuja abordagem multieletrônica considera as camadas semi-preenchidas nos

estados inicial e final do processo estudado. Devido ao fato dessa teoria levar em conta efeitos de correlação eletrônica a partir de um modelo atômico local, ela se aplica aos casos em que o estado final do fotoelétron é localizado. Em consequência da forte interação entre o buraco e os elétrons deste nível, é necessário levar em consideração todos os elétrons que interagem. Nesse contexto se encaixam as bordas L de metais de transição com bandas d e bordas M de terras-raras com bandas f [F. de Groot e J.Vogel, 2006].

1.2.4) Regras de Soma

Carra *et al.* e Thole *et al.* [Carra, 1993; Thole, 1992] desenvolveram duas regras de soma magneto-ópticas dentro de uma aproximação de transições do tipo dipolo elétrico num modelo localizado considerando um único íon em uma simetria de campo cristalino arbitrária, incluindo também efeitos de hibridização. Essas regras de soma ligam quantitativamente o valor da área do sinal de XMCD ao valor dos operadores magnéticos (\mathbf{L}_z e \mathbf{S}_z) projetados sobre o eixo de quantização (eixo de aplicação do campo magnético) no estado fundamental.

A primeira dessas regras associa a área sobre a curva de XMCD em uma borda de um nível profundo (numero quântico orbital c) ao valor médio por elétron do operador momento orbital \mathbf{L}_z da camada de valência (numero quântico orbital l), podendo ser expressa por:

$$\int_{j_++j_-} d\omega(\mu_+ - \mu_-) / \int_{j_++j_-} d\omega(\mu_+ + \mu_- + \mu_0) = \frac{1}{2} \frac{l(l+1) + 2 - c(c+1)}{l(l+1)(4l+2-n)} \langle L_z \rangle \quad (1.32)$$

A outra regra de soma está associada a apenas uma parte da borda, a qual foi separada devido ao acoplamento spin-órbita, e mostra o valor esperado do operador S_z em função do valor esperado de T_z (operador de dipolo magnético $\left[\sum_i \vec{s}_i - 3\hat{r}_i(\hat{r}_i \cdot \vec{s}_i) \right]_z$). Desta forma, a regra é expressa como:

$$\frac{\int_{j_+} d\omega(\mu_+ - \mu_-) - [(c+1)/c] \int_{j_-} d\omega(\mu_+ - \mu_-)}{\int_{j_+ + j_-} d\omega(\mu_+ + \mu_- + \mu_0)} = \frac{l(l+1) - 2 - c(c+1)}{3c(4l+2-n)} \langle S_Z \rangle + \frac{l(l+1)[l(l+1) + 2c(c+1) + 4] - 3(c-1)^2(c+2)^2}{6lc(l+1)(4l+2-n)} \langle T_Z \rangle \quad (1.33)$$

As integrais são feitas nas bordas de absorção j_+ e j_- , onde $j_{\pm} = c \pm 1/2$. O valor esperado do operador dipolo magnético $\langle T_Z \rangle$ oferece uma medida da anisotropia do campo dos spins quando a nuvem atômica está distorcida devido às interações spin-órbita e/ou por efeitos de campo cristalino.

Essas regras de soma são aplicadas com sucesso às bordas L dos metais de transição e às bordas M dos Terras Raras. Elas foram confirmadas experimentalmente para alguns sistemas tais como ferro e cobalto e demonstram uma boa concordância (de 3%) para a razão dos momentos orbital e de spin e também para os momentos individuais (de 7%) com relação àqueles obtidos por medidas do fator giromagnético de Einstein-de Haas [Chen, 1995].

Nesta tese, utilizamos as regras de soma para tirar os momentos magnéticos orbital e de spin dos átomos de Re e Fe nas perovskitas duplas $A_2\text{FeReO}_6$ ($A = \text{Ca}, \text{Ba}$), utilizando as bordas de absorção L_2 e L_3 . Sendo assim, podemos escrever as regras de soma da seguinte maneira:

$$M_{orb} = - \frac{4 \int_{L_3+L_2} (\mu_+ - \mu_-) d\omega}{3 \int_{L_3+L_2} (\mu_+ + \mu_-) d\omega} (10 - n_{nd}) \quad (1.34)$$

$$M_{spin} = - \frac{2 \int_{L_3} (\mu_+ - \mu_-) d\omega - 4 \int_{L_2} (\mu_+ - \mu_-) d\omega}{\int_{L_3+L_2} (\mu_+ + \mu_-) d\omega} * (10 - n_{nd}) \left(1 + \frac{7 \langle T_Z \rangle}{2 \langle S_Z \rangle}\right)^{-1} \quad (1.35)$$

onde M_{orb} e M_{spin} são os momentos magnéticos orbitais e de spin em unidades de μ_B/atom , respectivamente, n_{nd} é o numero de ocupação dos elétrons na camada de valência do átomo de

metal de transição estudado e $\langle S_Z \rangle$ é igual à metade do M_{spin} em unidades atômicas Hartree. Nessas equações o espectro de polarização linear μ_0 foi substituído por $[\mu_+(\omega) + \mu_-(\omega)]/2$.

Na figura 1.5 é mostrado o sinal de XMCD ($\mu_+ - \mu_-$) e a absorção total XAS ($\mu_+ + \mu_-$) nas bordas L_2 e L_3 do Fe para a amostra de $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$, assim como suas integrais. Essas medidas foram realizadas na linha de espectroscopia de raios-x moles dependente da polarização (ID08) no ESRF.

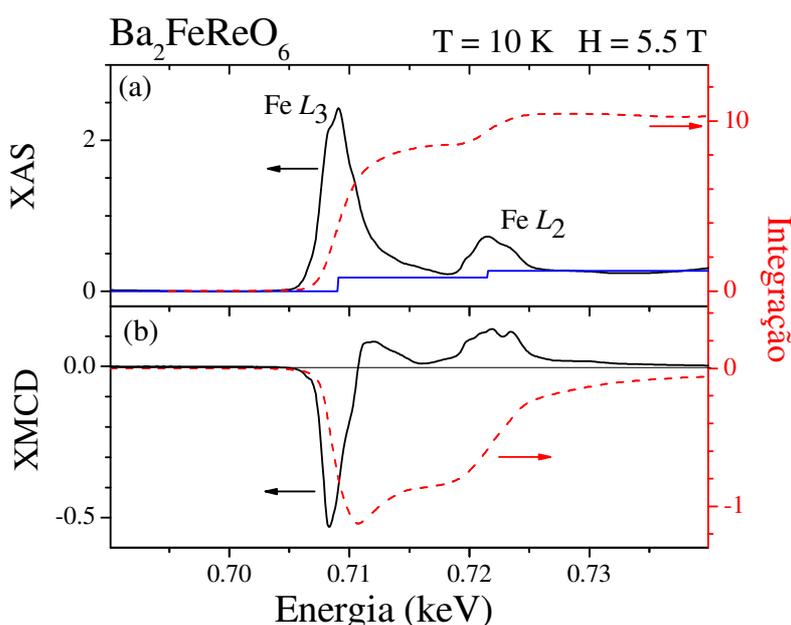


Figura 1. 5: Espectros de Absorção total (a) (XAS, $\mu_+ + \mu_-$) e dicroísmo circular magnético (b) (XMCD, $\mu_+ - \mu_-$) nas bordas L_2 e L_3 do Fe na amostra de $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$ a $T = 10 \text{ K}$ e $H = 5.5 \text{ T}$. Em azul e vermelho são dadas a função degrau pela qual o espectro de absorção é subtraído e as integrais dos sinais de absorção total e de dicroísmo, respectivamente.

O valor do termo de dipolo magnético $\langle T_Z \rangle$ pode ser desprezado em alguns casos:

i- para sistemas nos quais o átomo estudado se encontra em um sítio de alta simetria. No caso das perovskitas duplas estudadas nesta tese, CFRO e BFRO apresentam simetria monoclinica e tetragonal, respectivamente, porém os átomos de Re e Fe estão no centro de octaedros de oxigênio, tendo assim um ambiente com alta simetria [Wu, 1994].

ii- quando a interação spin-órbita é fraca comparada com outras interações presentes no sistema como interação de troca e campo cristalino. O valor da interação spin-órbita no átomo

de Fe^{3+} é praticamente nula e no Re^{5+} é aproximadamente 0.4 eV [Serrate., 2007], uma ordem de grandeza menor do que as outras interações nesses materiais.

Para estimar o valor do termo de dipolo magnético $\langle T_Z \rangle$ em materiais onde este não pode ser desprezado, existem cálculos que podem ser realizados a partir do conhecimento da simetria do campo cristalino e das propriedades atômicas do material.

1.2.5) Fontes de erros na aplicação das regras de soma

Existem alguns fatores que podem gerar erros nos resultados obtidos para os momentos magnéticos de spin e orbital quando se aplicam as regras de soma.

Quando as bordas de absorção não são totalmente separadas devido ao fraco acoplamento spin-órbita do nível de caroço, como é o caso das bordas L_2 ($2p_{1/2} \rightarrow 3d$) e L_3 ($2p_{3/2} \rightarrow 3d$) do Fe (vide figura 1.5), há uma forte sobreposição das densidades eletrônicas dos estados $2p_{1/2}$ e $2p_{3/2}$, levando ao erro no cálculo do momento magnético de spin (eq. 1.35). Teramura *et. al.*, calcularam esse efeito para Fe^{2+} e Fe^{3+} e obtiveram fatores de correção 0.875 e 0.685, respectivamente [Teramura, 1996].

Outro erro associado ao valor das integrais vem da ausência de um critério bem definido para extração do salto de absorção do espectro de absorção. Em nossa análise, adotamos o critério onde as linhas de base da função degrau coincidem com os valores do espectro de absorção total logo antes e depois da borda.

Por fim, o número de ocupação dos elétrons na camada de valência (n_{nd}) pode ser obtido a partir de cálculos de estrutura eletrônica de banda, porém este cálculo não é trivial e o valor calculado pode apresentar uma pequena incerteza.

Parte desses problemas é eliminada se, ao invés de calcularmos cada momento separadamente, calcularmos a razão entre essas duas grandezas, uma vez que não seria mais necessário o termo n_{nd} nem a integral do denominador das expressões (1.34) e (1.35). Teríamos então a seguinte expressão:

$$\frac{M_{spin}}{M_{orb}} = \frac{3}{2} \left(\frac{3 \int_{L_3} (\mu_+ - \mu_-) d\omega - 2 \int_{L_3+L_2} (\mu_+ - \mu_-) d\omega}{\int_{L_3+L_2} (\mu_+ - \mu_-) d\omega} \right) * \left(1 + \frac{7 \langle T_Z \rangle}{2 \langle S_Z \rangle} \right)^{-1} \quad (1.36)$$

1.3) Difração de Raios-X

1.3.1) Espalhamento por um elétron

O campo elétrico oscilante associado ao feixe de raios-x incidente obriga o elétron a oscilar em torno de sua posição de equilíbrio. Tendo em vista que toda partícula carregada acelerada emite radiação, este elétron emite uma onda eletromagnética que possui o mesmo comprimento de onda da radiação incidente (espalhamento elástico). A intensidade do feixe de raios-x espalhado por um elétron de carga $-e$ e massa m a uma distância r do elétron é dada por:

$$I = I_0 \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \quad (1.37)$$

onde I_0 é a intensidade do feixe incidente e 2θ o ângulo de espalhamento da radiação, sendo a onda eletromagnética plana e polarizada [Warren].

1.3.2) Fator de forma atômico

Considerando que um elétron isolado espalha raios-x com intensidade I (eq. 1.37), seria de se esperar que num átomo de Z elétrons a intensidade fosse ZI . Porém, devido às distâncias entre os elétrons num átomo serem da ordem do comprimento de onda dos raios-x, as ondas que eles espalham interferem umas com as outras, de forma que só teremos uma intensidade ZI na direção de incidência dos raios-x. Para o espalhamento em outras direções temos

interferência parcialmente destrutiva, assim, a amplitude total cai com o aumento do ângulo de espalhamento.

O fator de espalhamento atômico é definido como a relação entre a amplitude do campo elétrico espalhado por um átomo (E_a), ou melhor, pelos elétrons de um átomo, e a amplitude do campo elétrico espalhado por um único elétron desse átomo (E_e),

$$f = \frac{E_a}{E_e} \quad (1.38)$$

O valor máximo de f é Z (número atômico do átomo) e ocorre quando os elétrons espalham em fase, na direção de incidência ($2\theta = 0$).

O fator de espalhamento atômico também depende do comprimento de onda da radiação incidente. Para um valor fixo de θ , f será menor para comprimentos de onda mais curtos, visto que, a diferença de caminho será maior com relação ao comprimento de onda, levando a uma maior interferência.

Considerando um átomo esférico com o seu centro coincidente com a origem do sistema de coordenadas e com os elétrons distribuídos em uma nuvem eletrônica negativa cuja densidade é dada por ρ (vide figura 1.6), o vetor de espalhamento \mathbf{S} é dado pela expressão:

$$\vec{S} = \frac{\vec{s} - \vec{s}_0}{\lambda} \quad (1.39)$$

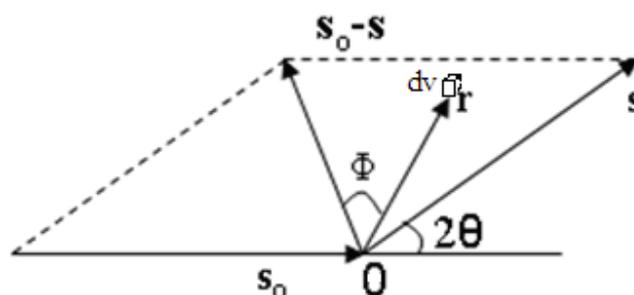


Figura 1. 6: Esquemático de uma geometria típica de espalhamento por um átomo. Os vetores unitários \mathbf{s}_0 e \mathbf{s} descrevem a direção da radiação incidente e espalhada, respectivamente, e 2θ é o ângulo de espalhamento.

A partir da figura 1.6, vemos que o módulo do vetor espalhamento \mathbf{S} é uma função do ângulo de espalhamento, e pode ser dado por:

$$|\vec{S}| = \frac{2|\text{sen}\theta|}{\lambda} \quad (1.40)$$

O valor do módulo de \mathbf{S} pode variar de 0 a $2/\lambda$. Desta forma, o vetor \mathbf{S} está descrito num espaço onde cada eixo de seu sistema de coordenadas tem dimensão do recíproco da distância. Este espaço de coordenadas é nomeado espaço recíproco. Comumente, o vetor de espalhamento é relacionado com o vetor transferência de número de onda \mathbf{Q} por uma constante $\vec{Q} = 2\pi\vec{S}$.

Portanto, a onda total espalhada por um pequeno volume dv numa posição \mathbf{r} terá uma amplitude proporcional à $\rho(\mathbf{r})dv$ e uma fase $\Phi = 2\pi\mathbf{r}\cdot\mathbf{S}$, ou seja, a amplitude da onda espalhada será igual a:

$$\rho(\vec{r}) \exp(2\pi i(\vec{r} \cdot \vec{S})) dv, \quad (1.41)$$

Conseqüentemente a onda total espalhada por um átomo é calculada pela soma das ondas espalhadas pelos elementos de volume dv :

$$f(\vec{S}) = \int_{\text{vol. do átomo}} \rho(\vec{r}) \exp(2\pi i(\vec{r} \cdot \vec{S})) dv \quad (1.42)$$

A expressão acima representa o fator de espalhamento atômico devido à distribuição espacial dos elétrons independente da energia dos raios-x utilizada. Curvas do espalhamento atômico para diversos átomos estão tabeladas [Int. Table].

1.3.3) Espalhamento de raios-x por um cristal

A amplitude total espalhada por um cristal será a soma das ondas espalhadas por cada cela unitária, sendo que o espalhamento por uma cela unitária é dado pela soma vetorial das ondas espalhadas por todos os átomos da mesma,

$$F(\vec{S}) = \sum_{j=1}^N f_j \exp(2\pi i(\vec{r}_j \cdot \vec{S})) \quad (1.43)$$

onde $\mathbf{r}_j = \mathbf{a}x_j + \mathbf{b}y_j + \mathbf{c}z_j$ e x_j, y_j, z_j são as coordenadas fracionárias do j -ésimo átomo, definidas como, $x_j = X_j/a, y_j = Y_j/b$ e $z_j = Z_j/c$, onde X_j, Y_j, Z_j são as coordenadas absolutas do átomo na cela unitária de eixos \mathbf{a}, \mathbf{b} e \mathbf{c} .

A amplitude da onda espalhada pela primeira cela unitária relativa à origem, na direção do eixo \mathbf{a} , é simplesmente $F(\vec{S})$. Já a amplitude espalhada pela segunda cela unitária relativa à mesma origem é $F(\vec{S}) \exp(2\pi i \vec{a} \cdot \vec{S})$, visto que todas as distâncias estão deslocadas pelo vetor \mathbf{a} . A amplitude da onda espalhada pela n -ésima cela unitária é $F(\vec{S}) \exp(2\pi i (n-1) \vec{a} \cdot \vec{S})$. Conseqüentemente a amplitude total espalhada por uma cadeia de células unitárias seria:

$$G(\vec{S}) = \sum_{n=1}^T F(\vec{S}) \exp(2\pi i (n-1) \vec{a} \cdot \vec{S}) \quad (1.44)$$

onde T é o número total de celas unitárias dentro do cristal.

A onda de cada cela unitária está fora de fase com sua vizinha por uma quantidade de $2\pi \vec{a} \cdot \vec{S}$. Assim, conforme o número de celas unitárias aumenta, a amplitude total espalhada $G(\vec{S})$ fica da mesma ordem de $F(\vec{S})$, que para raios-x é muito pequena para ser observada.

O espalhamento só será observado quando a diferença de fase entre as ondas espalhadas, por celas unitárias sucessivas, for um múltiplo inteiro de 2π , ou seja, $\mathbf{a} \cdot \mathbf{S} = h$, onde h é um número inteiro.

Sob estas circunstâncias as ondas se somam para formar uma onda espalhada mais intensa, que é proporcional em magnitude a $T |F(\vec{S})|$. Em resumo, para uma cadeia desse tipo, só observamos espalhamento quando $\mathbf{a} \cdot \mathbf{S} = h$.

Para um cristal tridimensional, a condição para ocorrer difração é que as relações $\mathbf{a} \cdot \mathbf{S} = h$, $\mathbf{b} \cdot \mathbf{S} = k$ e $\mathbf{c} \cdot \mathbf{S} = l$ sejam simultaneamente satisfeitas. Estas condições correspondem às conhecidas equações de Laue.

Considerando as equações de Laue temos que,

$$\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{S} = (\mathbf{a}x_j + \mathbf{b}y_j + \mathbf{c}z_j) \cdot \mathbf{S} = (hx_j + ky_j + lz_j) \quad (1.45)$$

portanto a equação 1.43 pode ser escrita como:

$$F(h k l) = \sum_{j=1}^N f_j \exp 2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (1.46)$$

O termo $F(h k l)$ é conhecido como fator de estrutura.

Difração de raios-x é muito utilizada na caracterização de amostras monocristalinas ou policristalinas. Para cada reflexão $(h k l)$, existe uma relação entre a intensidade do pico difratado e o módulo do fator de estrutura cristalina, dado por:

$$I(hkl) \propto |F(hkl)|^2 \quad (1.47)$$

Com base nas equações de Laue e na equação 1.47, é possível resolver a estrutura cristalina de um material a partir de seu difratograma. As posições e intensidades relativas dos picos de Bragg permitem identificar a estrutura, quantificar as fases cristalinas presentes e a composição, enquanto que a largura dos picos permite a determinação do tamanho dos cristalitos e das distorções na rede cristalina. Nesta tese foram realizadas medidas de difração utilizando as linhas XPD e XRD-2 do LNLS. Uma descrição detalhada sobre essas linhas será dada no capítulo 2.

1.3.4) Espalhamento anômalo

Quando a energia do fóton incidente está próxima à energia da borda de absorção do elemento estudado, o fator de forma atômico f se torna complexo e pode ser expresso da seguinte forma:

$$f(E) = f^0 + f'(E) + if''(E) \quad (1.48)$$

onde E é a energia do fóton incidente, f^0 é o fator de forma atômico dado pela equação 1.42 para energia do fóton incidente longe da borda de absorção e f' e f'' são as componentes real e imaginária do termo de dispersão anômalo.

A componente imaginária f'' é diretamente relacionada ao coeficiente de absorção linear $\mu(E)$ e sua medida pode ser obtida experimentalmente, a partir daí pode-se calcular a

componente real f' pela transformada de Kramers-Kronig utilizando a equação de dispersão dada por:

$$f'(E) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{f''(E')E'}{E^2 - E'^2} dE' \quad (1.49)$$

Na figura 1.7 temos a dependência em energia dos valores calculados teoricamente das componentes f' e f'' para o átomo de Mn com a borda K Mn em 6539 eV. [Henke]

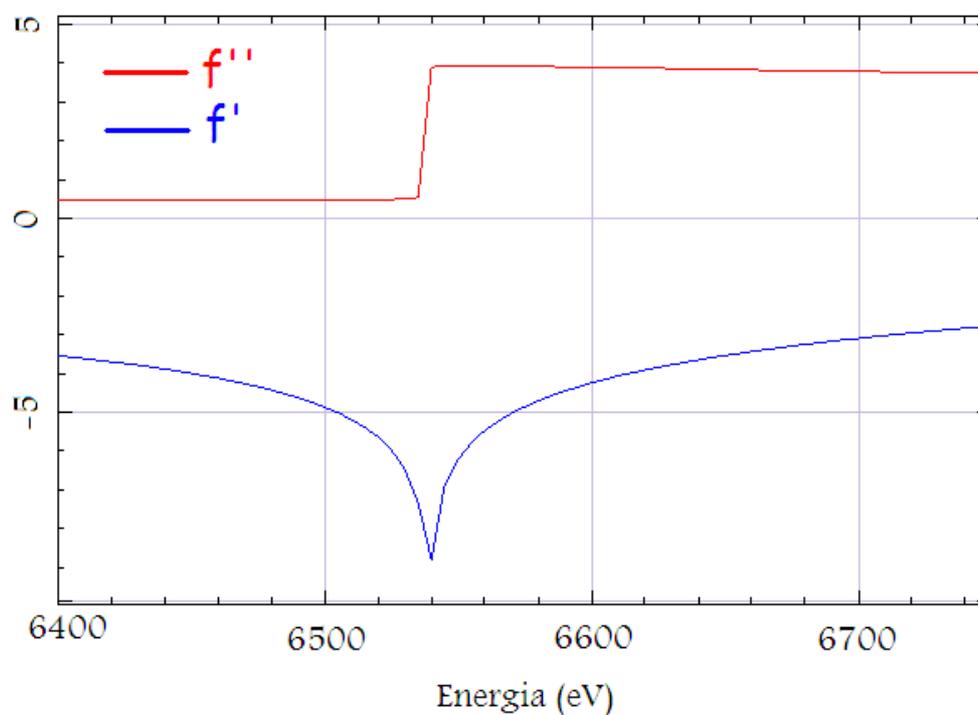


Figura 1. 7: Variação em energia dos valores calculados teoricamente dos fatores de dispersão anômalos f' e f'' para o átomo de Mn.

1.4) Lei de Friedel

A lei de Friedel determina que, para espalhamento com energia longe da borda de absorção (não ressonante), onde a componente imaginária do fator de espalhamento atômico (f'') é nula, as intensidades das reflexões $(h k l)$ e $(\bar{h} \bar{k} \bar{l})$ são iguais. A relação é deduzida da seguinte maneira, consideremos o fator de estrutura cristalina da reflexão de índices $(h k l)$, $F(h k l)$, como segue,

$$F(h k l) = \sum_{j=1}^N f_j \exp 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j) \quad (1.50)$$

e o fator de estrutura da reflexão de índices $(\bar{h} \bar{k} \bar{l})$,

$$F(\bar{h} \bar{k} \bar{l}) = \sum_{j=1}^N f_j \exp 2\pi i (-hx_j - ky_j - lz_j) \quad (1.51)$$

$$\text{e } \alpha(h k l) = \arctan \left(\frac{\left| \sum_{j=1}^N f_j \sin 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j) \right|}{\left| \sum_{j=1}^N f_j \cos 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j) \right|} \right) \text{ é o ângulo de fase do vetor } F(h k l).$$

Tomando-se os módulos para os fatores de estrutura das reflexões de índices $(h k l)$ e $(\bar{h} \bar{k} \bar{l})$, temos que os módulos são iguais;

$$|F(h k l)| = |F(\bar{h} \bar{k} \bar{l})| \quad (1.52)$$

e as fases tem a seguinte relação,

$$\alpha(h k l) = -\alpha(\bar{h} \bar{k} \bar{l}) \quad (1.53)$$

Tendo em vista que o padrão de difração depende do módulo ao quadrado do fator de estrutura cristalino (eq. 1.47), ele será centrossimétrico no espaço recíproco ($I(h k l) = I(\bar{h} \bar{k} \bar{l})$), mesmo que a estrutura não possua um centro de simetria no espaço real.

Quando há espalhamento anômalo, o fator de espalhamento atômico é dado por um número imaginário dado pela equação 1.48, sendo assim o fator de estrutura cristalino (eq. 1.46) é dado por:

$$F(h k l) = \left(\sum_{j=1}^N (f_j^0 + f_j') \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) - \sum_{j=1}^N (f_j'') \operatorname{sen} 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \right) + i \left(\sum_{j=1}^N (f_j^0 + f_j') \operatorname{sen} 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) + \sum_{j=1}^N (f_j'') \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \right) \quad (1.54)$$

Quando a estrutura é centro-simétrica (possui um centro de inversão), onde cada átomo com coordenada (x,y,z) possui um equivalente (-x,-y,-z), o fator de espalhamento cristalino é uma grandeza real e a lei de Friedel continua válida.

Quando há uma quebra de simetria e a estrutura perde o centro de inversão, há a quebra da lei de Friedel, onde a condição dada pela equação 1.52 não é mais válida e tem-se $I(h k l) \neq I(\bar{h} \bar{k} \bar{l})$. Em tais casos, as pequenas diferenças entre as intensidades dos picos difratados $I(h k l)$ e $I(\bar{h} \bar{k} \bar{l})$ podem ser usadas para fornecer informações sobre a estrutura cristalina.

Capítulo 2

Instrumental

Parte dos resultados apresentados nesta tese foi obtida nas Linhas de Luz D04B-XAS, D06A-DXAS, D10B-XPD e D10A-XRD2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) e parte nas linhas ID08, ID12 do European Synchrotron Radiation Facility (ESRF). Abaixo faremos uma breve descrição do funcionamento dessas fontes de radiação síncrotron, assim como das linhas de luz utilizadas nos experimentos.

2.1) Introdução a uma Fonte de Radiação Síncrotron

Radiação síncrotron é a luz emitida pela deflexão de um feixe de partículas carregadas por um campo magnético. As fontes de radiação síncrotron possuem um sistema que possibilita a injeção do feixe de elétrons no anel principal de armazenamento. Tal sistema é composto por um acelerador linear (linac) e um anel acelerador síncrotron intermediário (booster) como mostrado no esquema da figura 2.1.

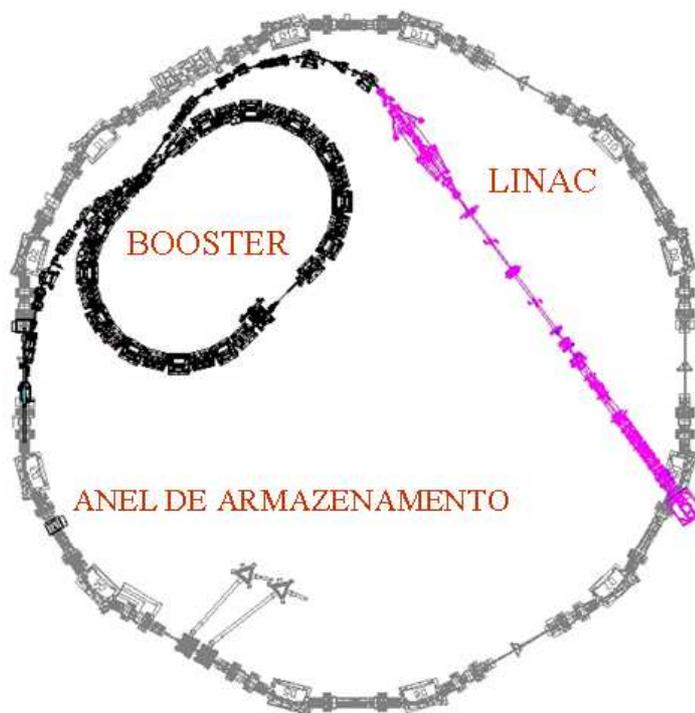


Figura 2. 1: Esquema da fonte de radiação síncrotron do LNL. Agradecimento: LNL.

O processo de injeção, iniciado pelo linac, se dá em pulsos de duração pré-determinada que dependem da configuração de funcionamento do anel. O booster possui cavidades de radiofrequência (rf), com frequência igual ao do anel principal, responsável pela divisão desse pulso em pacotes cujo espaçamento entre eles deve ser um múltiplo inteiro do comprimento de onda da rádio frequência. Apenas os elétrons fora de fase com a cavidade de rf são perdidos. Pode-se ver então que a injeção do booster para o anel de armazenamento é bastante eficiente, pois os elétrons já são injetados em pacotes sincronizados com a rf do anel principal.

O armazenamento dos elétrons no anel é feito sob um ambiente de ultra-alto vácuo, com magnetos nas seções curvas responsáveis pela deflexão radial destes elétrons e seções retas onde podem ser instalados dispositivos de inserção como onduladores e wigglers, dependendo do tipo de experimento que é realizado. Além disso, a trajetória das cargas elétricas é

corrigida continuamente por eletroímãs quadrupolares e sextupolares, minimizando as oscilações em torno da órbita ideal.

A radiação síncrotron é obtida quando um pacote de elétrons relativísticos atravessa um dos dipolos magnéticos e sente um campo magnético perpendicular à sua trajetória. A luz assim produzida é emitida tangencialmente à trajetória com um máximo de intensidade colimada no plano da órbita, conforme mostrado na figura 2.2 [Jackson].

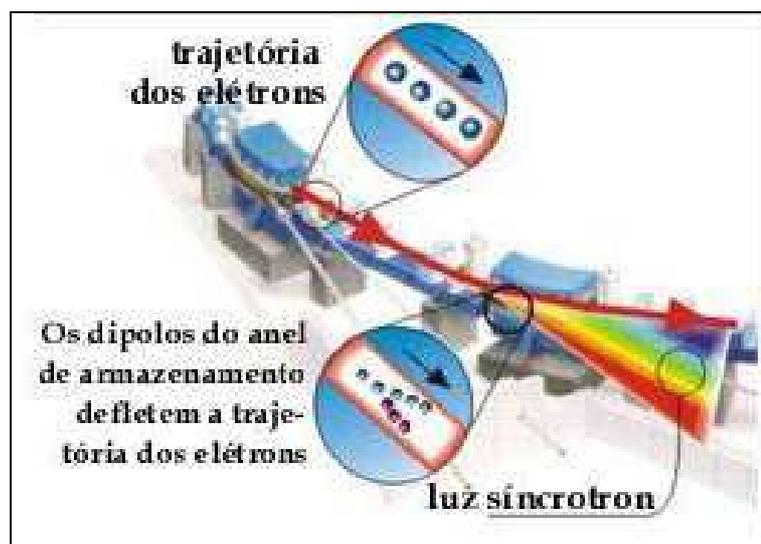


Figura 2. 2: A Luz emitida pela deflexão do feixe nos dipolos é emitida na direção tangencial à trajetória descrita pelos elétrons. Extraída da home page do LNLS.

Dentre as propriedades da radiação síncrotron, merecem destaques o amplo espectro de energia, o alto grau de colimação, a polarização linear no plano da órbita dos elétrons e elíptica ou circular fora do plano, a estrutura temporal bem definida (determinada pelo número e tamanho dos pacotes de elétrons injetados), a estabilidade da posição e intensidade do feixe.

Em um único anel de armazenamento podemos ter diversas linhas de luz operando independentemente, sendo os únicos fatores limitantes (1) a quantidade de dipolos que compõe o anel e (2) o número de saídas de luz existentes em cada dipolo.

Um parâmetro importante para caracterizar a intensidade da luz é a quantidade de carga elétrica armazenada no anel, medida como uma corrente elétrica. Este valor decresce com o

tempo, devido à perda de cargas elétricas por colisões com gases residuais, entre outros motivos.

A fonte de radiação síncrotron no LNLS é de segunda geração, constituída de um anel de armazenamento de elétrons de 1,37 GeV com um booster de 500 MeV e um acelerador linear (linac) de 120 MeV. Tendo uma corrente máxima de injeção de 250 mA. No anel principal, existem 12 dipolos magnéticos com duas saídas cada, sendo o campo magnético de 1,67 T, e 4 seções retas onde futuramente podem ser colocados dispositivos de inserção. As linhas de luz do LNLS utilizadas durante esta tese são montadas diretamente nas saídas dos dipolos magnéticos.

Para encerrar essa introdução às fontes síncrotron, descrevemos também rapidamente o anel de armazenamento do ESRF. Este é um síncrotron de terceira geração onde se acelera elétrons até uma energia final de 6 GeV, possuindo um acelerador linear de 200 MeV. A corrente inicial armazenada no anel é de 200 mA. É composto de 64 dipolos arranjados em 16 celas, cada cela contendo uma sessão reta com diferentes dispositivos de inserção. As linhas ID12 e ID08 do ESRF, utilizadas em alguns dos experimentos desta tese, possuem onduladores, e assim a intensidade do feixe monocromático a 8 keV é aproximadamente 10^6 vezes maior que o obtido nas linhas do LNLS.

2.2) Estações Experimentais

2.2.1) As linhas de difração - D10A-XRD2 Difração De Raios-X De Alta Resolução e D10B-XPD Difração De Raios-X em Policristais.

As linhas de luz XPD-D10B (difração de raios-x em policristais) e XRD2-D10A (difração de raios-x de alta resolução) do LNLS são dedicadas exclusivamente às medidas de difração de raios-x de pó e monocristais, respectivamente. As duas linhas de difração XPD e XRD2 utilizadas em experimentos deste trabalho possuem uma óptica semelhante e cobrem a região de raios-x duros (4 - 15 keV).

O alto fluxo de fótons ($\sim 10^{10}$ fótons/s.mrad a 8 keV) e uma óptica de feixe quase paralelo nestas linhas permitem uma ótima resolução experimental e uma boa estatística quando comparado às fontes convencionais e à fonte de nêutrons.

As medidas podem ser realizadas em diferentes configurações, alta resolução/média intensidade ou alta intensidade/média resolução. No modo de alta resolução, podem ser utilizados cristais analisadores de Si(1 1 1), Si(3 3 3), Ge(1 1 1), e Ge(2 2 0) para a linha XPD e Si (1 1 1) e Si (2 2 0) para XRD2, sendo este modo apropriado para solução e/ou refinamento de estruturas cristalinas onde é desejada mínima sobreposição entre picos de Bragg, já que a resolução angular instrumental em 2θ é de $\sim 0.01^\circ$. No modo de alta intensidade da XPD, é possível usar um analisador de Grafite (0 0 2) para diminuir o background, sendo que neste modo a resolução experimental é dada pela abertura das fendas antes do detector.

Essas linhas possuem espelho de raios-x, que tem como função focalizar meridionalmente o feixe e servir como um filtro passa baixo em energia, eliminando assim harmônicos de ordem superior.

O monocromador é do tipo sagital constituído de dois cristais de Si(1 1 1) independentes, sendo o primeiro cristal na forma de um retângulo, posicionado sobre uma base de cobre por onde passa o sistema com circulação de água para troca de calor devido à carga térmica do feixe no cristal. O segundo cristal tem uma forma triangular e é montado paralelo ao primeiro sobre uma mesa de translação vertical. Esse segundo cristal possui um sistema que possibilita a sua curvatura, utilizada para focalização sagital do feixe na amostra.

Os difratômetros dessas linhas são do tipo 4+2 círculos, tendo três graus de liberdade que permitem orientar a amostra (θ, χ, Φ) e o quarto é o braço 2θ onde fixamos o detector. Os outros dois graus de liberdade ($\theta', 2\theta'$) são do sistema de analisadores que é acoplado ao braço 2θ . Este pode ser operado em diferentes configurações, dependendo do tipo de experimento realizado, além de possibilitar o acoplamento de equipamentos de controle de temperatura como criostatos e fornos. Apesar de suas similaridades, o ciclo χ desse difratômetro na linha XRD-2 é fechado, possibilitando atingir altos ângulos em χ . Já para a linha XPD o ciclo χ é aberto, não afetando as medidas de difração em pó.

Abaixo, a figura 2.3 apresenta um esquema geral das linhas de difração e as figuras 2.4 e 2.5 mostram o difratômetro Huber para as linhas XPD e XRD-2, respectivamente.

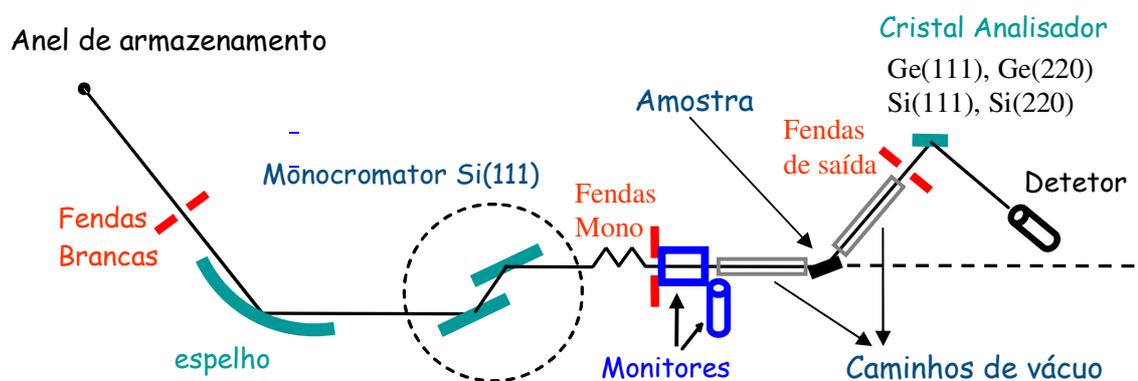


Figura 2. 3: Diagrama esquemático das linhas de luz de difração de raios-x, XPD e XRD2.

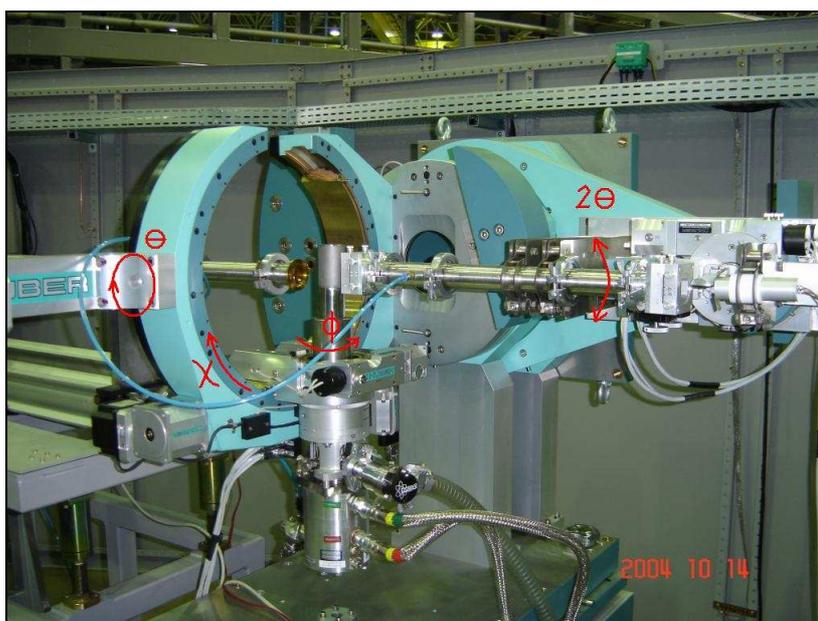


Figura 2. 4: Difratômetro Huber 4+2 círculos da linha XPD do LNL5 com a parte superior do arco aberta. Aqui são mostrados, em vermelho, os quatro graus de liberdade (θ , χ , Φ e 2θ) e acoplado ao Huber está o criostato.

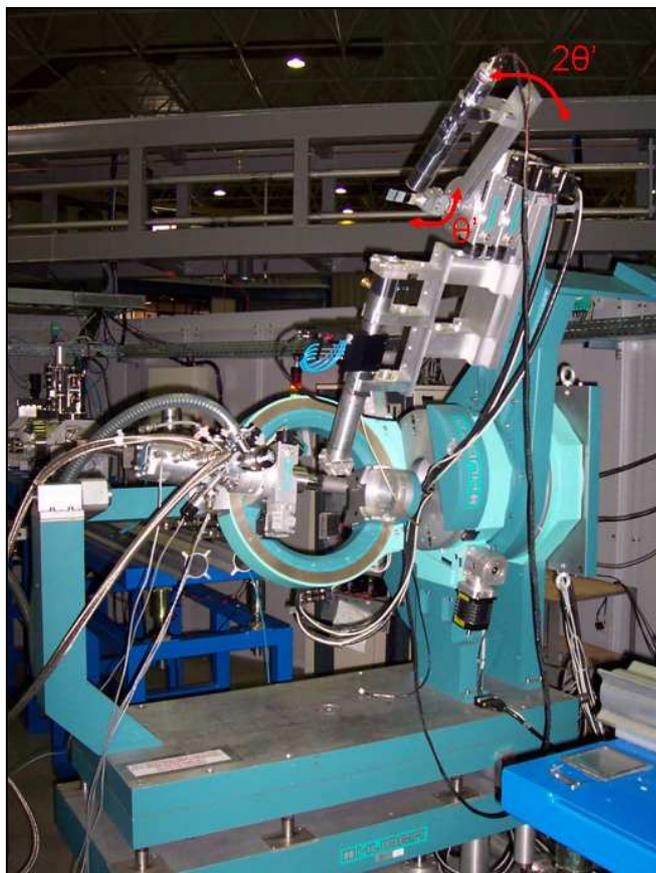


Figura 2. 5: Difratorômetro Huber 4+2 círculos da linha XRD-2 do LNLS, neste caso o arco é totalmente fechado, possibilitando atingir altos ângulos em χ . Aqui são mostrados, em vermelho, os dois graus de liberdade do sistema de analisador (θ' , $2\theta'$).

2.2.2) D04B - XAFS-1 Espectroscopia De Absorção De Raios-X

A linha de espectroscopia de absorção de raios-x, mostrada na figura 2.6, cobre a faixa de raios-x duros 3 a 24 keV, possuindo um monocromador do tipo cristal sulcado composto de dois cristais de Si acoplados arranjados paralelamente. O primeiro tem a função de escolher a energia em que se quer trabalhar e o segundo coloca o feixe de saída na mesma direção do de entrada. Esse arranjo garante o paralelismo dos cristais durante a varredura em energia.

Nesta linha existem dois cristais de Si, um na orientação (1 1 1) que cobre a faixa de energia entre 3 e 14 keV e outro na orientação (2 2 0) que opera entre as energias 10 e 24 keV.

As medidas realizadas nesta linha foram tomadas por transmissão, onde o feixe incidente I_0 e o transmitido pela amostra I são medidos por câmaras de ionização localizadas antes e após a amostra.

Para se fazer a calibração em energia é utilizado um padrão de um elemento com borda de absorção na região de energia de interesse. Essa medida é realizada simultaneamente à medida da amostra, onde o padrão é colocado entre as duas últimas câmaras de ionização.

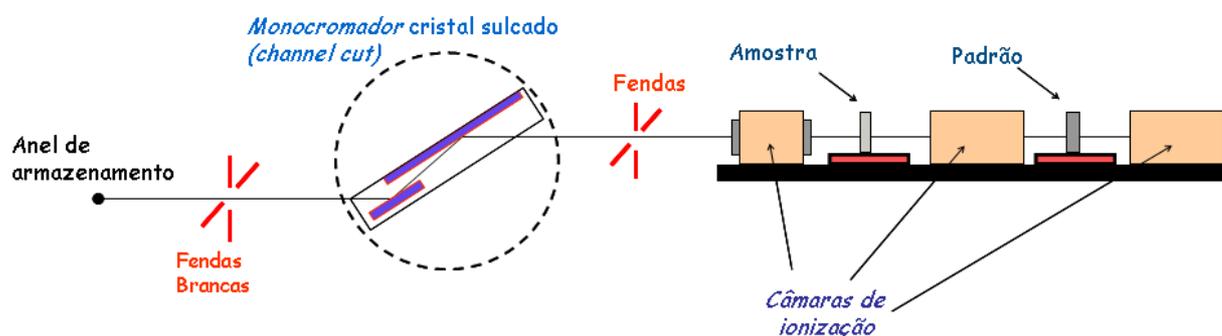


Figura 2. 6: Esquema da linha XAFS-1 do LNLS.

Nesta tese, a linha XAFS-1 foi utilizada para medidas de absorção nas bordas L_2 e L_3 do Re das amostras policristalinas CFRO e BFRO, utilizando uma folha metálica de AsGa e Ge como padrões para calibração em energia das bordas L_3 e L_2 do Re respectivamente. Esses dados foram usados para conversão do eixo dado em pixel das medidas de dicroísmo magnético circular obtidas na linha DXAS do LNLS para escala em energia.

2.2.3) D06A - DXAS Espectroscopia De Absorção De Raios-X Dispersivo

O primeiro elemento óptico da linha de luz DXAS é um espelho coberto por Ródio, é utilizado em incidência rasante para focalizar verticalmente o feixe de raios-x e para evitar a presença de harmônicos no feixe, analogamente às linhas de difração apresentadas anteriormente. O esquema dessa linha é mostrado na figura 2.7.

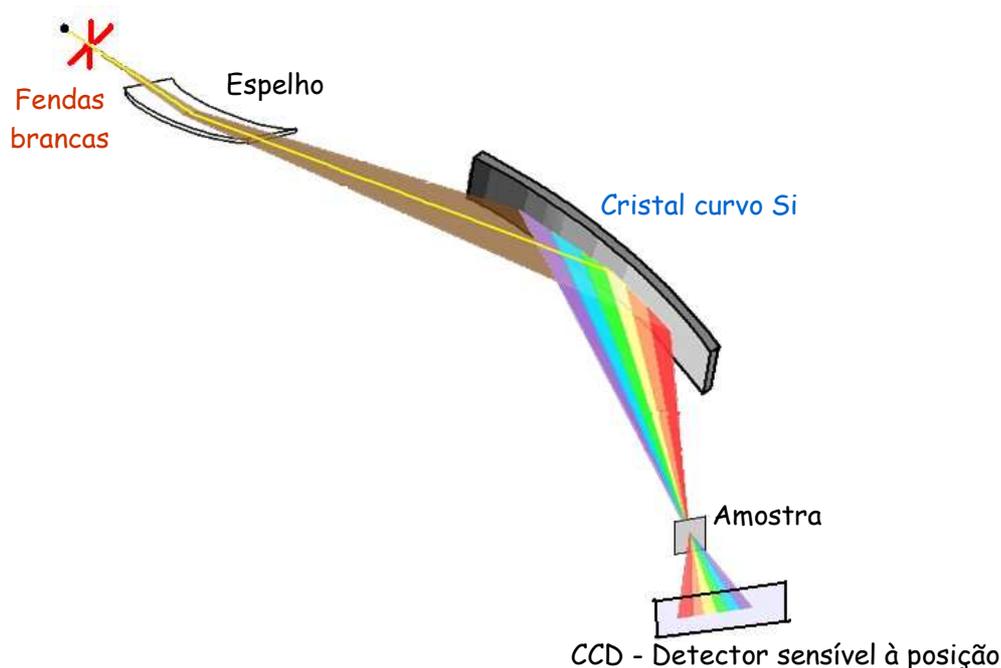


Figura 2. 7: Esquema da linha dispersiva DXAS-LNLS. Agradecimento: Júlio Criginski Cezar.

Esta linha opera no modo dispersivo na região de raios-x duros (4 - 12 keV), sendo o policromador um único cristal de Si, que uma vez curvado, permite a obtenção de um feixe de raios-x policromático, com uma banda passante variando entre 200 a 800 eV.

Com o tipo de óptica dispersiva, para cada ponto de incidência do feixe de raios-x sobre o cristal, a lei de Bragg é satisfeita para diferentes comprimentos de onda que são relacionados à energia E do feixe difratado pela equação 2.1.

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.1)$$

Onde h é a constante de Planck e c é a velocidade da luz no vácuo .

A curvatura do cristal também ocasiona a focalização do feixe refletido na posição da amostra, permitindo que se obtenham tamanhos de feixe bem reduzidos $\sim 200 \mu\text{m}$ na horizontal, e uma boa resolução em energia, ~ 2.7 e 3.4 eV para as bordas L_3 (10.53 keV) e L_2 (11.96 keV) do Re.

Essa óptica dispersiva permite a medida simultânea de todas as energias de um espectro de absorção completo, com isso o tempo de obtenção de um espectro é muito pequeno.

O feixe incidente, após atravessar a amostra, continua a divergir, sendo que cada direção de propagação dentro do “leque” formado corresponde a um valor de energia. O feixe é coletados com um detector CCD com resolução espacial, sendo os espectros obtidos dados em função da posição (pixel). A conversão para energia é feita utilizamos os espectros obtidos na linha XAFS-1.

As medidas de dicroísmo circular magnético obtidas nesta linha foram tomadas por transmissão invertendo-se o magneto permanente 0.9 T e mantendo-se a polarização circular fixa.

Existe um compromisso entre o ângulo de afastamento do plano da órbita para obtenção de luz polarizada e a intensidade do feixe numa dada energia. Nas regiões das bordas L do Re é usual trabalhar a 0.18 mrad fora do plano da órbita. Nessa configuração a intensidade é reduzida em 1/3, e o grau de polarização circular calculado é de $\sim 77\%$.

2.2.4) ID08- Espectroscopia De Raios-X Moles Dependente da Polarização

A linha ID08 do ESRF cobre a região de raios-x moles (0.4 - 1.6 keV), sendo necessário o uso de grades de difração como monocromadores, já que o espaçamento entre os planos cristalinos em monocromadores de cristais são incompatíveis com o comprimento de onda desejado e a absorção de raios-x moles por cristais é muito alta.

Na ID08, após o ajuste da intensidade do campo magnético do ondulador a fim de selecionar a energia de interesse (vide figura 2.9), a banda passante do feixe tem que ser reduzida pelo monocromador. Neste caso, o monocromador é do tipo grade esférica, que além de selecionar a energia, também tem a função de focalizar verticalmente o feixe. Esta linha possui três grades de difração, com 1220, 1600 e 2100 linhas/mm dependendo da região de interesse em energia. Em nossas medidas utilizamos a grade 1200 linhas/mm que trabalha na região de 300 eV à 800 eV.

Essa linha possui espelhos de focalização horizontal e vertical que podem ser ajustados separadamente, que têm como função focalizar o feixe e servir como um filtro para energias mais altas, eliminando assim harmônicos de ordem superior.

A resolução em energia depende do tamanho das fendas de entrada e saída do monocromador. Tipicamente é usada uma abertura de $\sim 20 \mu\text{m}$, o que corresponde à resolução nas bordas L_2 e L_3 do Fe ($E = 710 \text{ eV}$) em torno de 0.2 eV e na borda K do oxigênio ($E = 530 \text{ eV}$) de $\sim 0.12 \text{ eV}$. O desenho esquemático dessa linha é mostrado na figura 2.8.

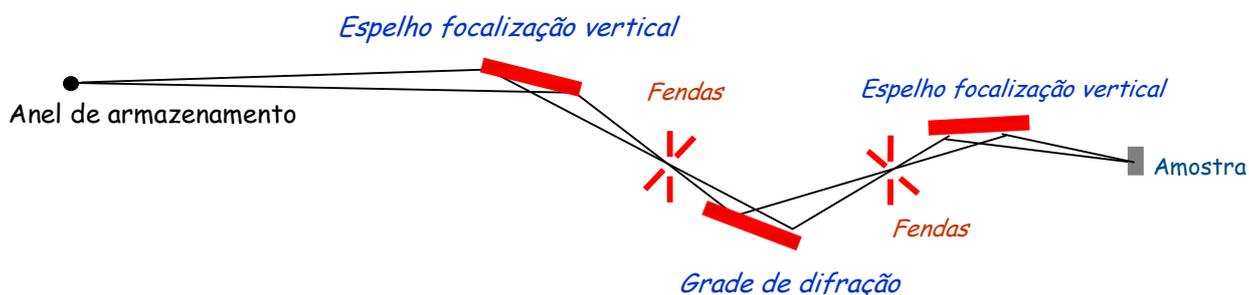


Figura 2. 8: Visão lateral da linha ID08- ESRF. O espelho de focalização horizontal não está indicado, mas sua localização é anterior ao primeiro espelho de focalização vertical. O tamanho do feixe na amostra tem aproximadamente $40 \mu\text{m}$ na vertical e de 800 a $1000 \mu\text{m}$ na horizontal.

As medidas de dicroísmo circular magnético nessa linha foram obtidas de duas maneiras, a primeira com luz circularmente polarizada em uma direção fixa e invertendo-se o campo magnético, e a outra mantendo-se o campo magnético fixo e invertendo-se a polarização da luz. Foi utilizado um imã supercondutor com campo máximo de 5 T.

Na ID08, a inversão da polarização da luz é feita utilizando um ondulator helicoidal, cujo arranjo dos quatro magnetos permanentes permite variar as componentes vertical e horizontal do campo magnético, possibilitando o controle da polarização da luz (vide figura 2.9). Em nossas medidas, o grau de polarização da luz dado pelo ondulator é de ~ 100%.

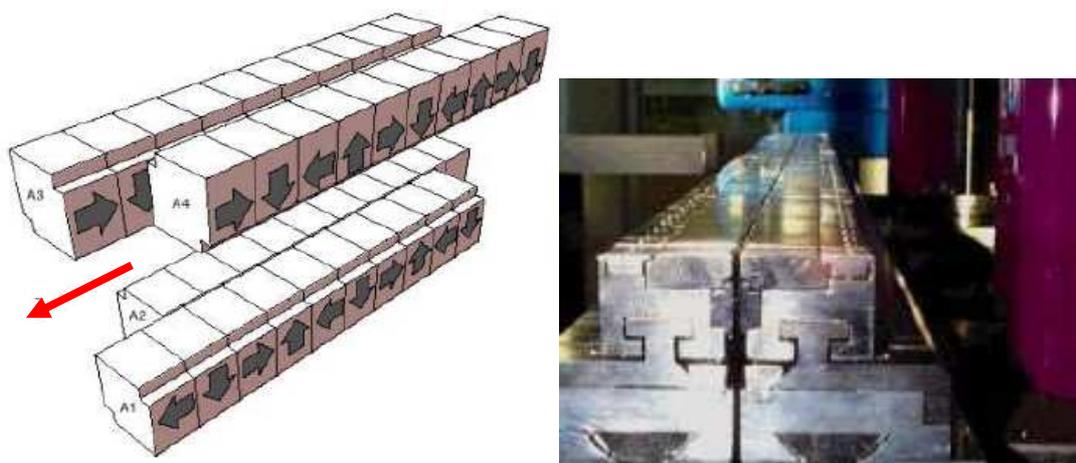


Figura 2. 9: Ondulador da linha ID08. Em cada barra (A_1 , A_2 , A_3 e A_4) a direção campo magnético está variando no sentido das setas cinzas. Pela abertura entre as barras é possível variar a intensidade do campo magnético, possibilitando a seleção da energia do fóton. Pela movimentação longitudinal (setas vermelhas) de duas dessas barras com respeito às outras duas, é possível variar a fase do campo magnético aplicado, controlando assim a polarização da radiação. Extraído da tese de doutorado de Federica Venturine do ESRF.

Em todas as linhas de luz são utilizados caminhos de vácuo para evitar perdas de intensidade do feixe por absorção do ar.

2.3) Métodos de preparação de amostras para os experimentos

2.3.1) Preparação das amostras para medidas de dicroísmo circular magnético

Quando se pretende fazer medidas de XMCD, a preparação das amostras é um passo muito importante. Existem vários fatores nesta etapa do trabalho que são fundamentais para se obter bons resultados.

2.3.1.1) Medidas por transmissão

Para medidas por transmissão, a homogeneidade, a espessura e a estabilidade mecânica da amostra nos levam a escolher a melhor maneira de se “montar” a amostra tendo em vista que existe um compromisso entre o salto de absorção e a intensidade do feixe transmitido (o número de fótons que são observados no detector).

Existe uma maneira simples de se calcular a espessura ideal da amostra para que o salto de absorção seja próximo de 1 utilizando-se o coeficiente de absorção dos elementos e suas concentrações na amostra dado a fórmula química do composto e a área útil da pastilha no qual a amostra foi compactada.

A homogeneidade da amostra é muito importante, tendo em vista que nas regiões com “buracos” na amostra não haverá absorção acarretando com isso um grande erro na medida.

A estabilidade física da amostra faz-se necessária, uma vez que, devido ao campo magnético aplicado e à vibração do criostato, a amostra pode se mover, comprometendo com isso o experimento.

As amostras utilizadas nas medidas de dicroísmo magnético em transmissão foram preparadas levando-se em conta todos esses fatores apresentados e cada etapa é descrita abaixo:

i - As amostras policristalinas foram moídas e peneiradas com uma peneira de 5 μm , possibilitando a homogeneização dos grãos.

ii - Para garantir uma espessura mínima necessária para obtenção de uma boa pastilha, a amostra foi misturada com nitreto de boro, o qual é transparente aos raios-x duros.

iii - Ao final, a mistura de amostra com nitreto de boro foi colocada em um pastilhador e prensada, a seguir foi envolvida em uma fita kapton, transparente aos raios-x. Por estar em meio sólido os cristalitos não se movem com a aplicação do campo, garantindo uma estabilidade mecânica quando aplicado o campo magnético.

Ao final desse processo a amostra foi fixada no porta-amostra utilizando para isso fita de carbono e então foi devidamente colocada no criostato.

As amostras usadas para as medidas de absorção na linha XAFS-1 foram as mesmas usadas nas medidas de dicroísmo circular magnético realizadas na linha DXAS.

2.3.1.2) Medidas por corrente total de elétrons

Corrente total de elétrons é uma técnica sensível à superfície (vide seção 3.7.1). Sendo assim, é necessário “limpar” a superfície da amostra antes das medidas.

Primeiramente, um pedaço da amostra com uma superfície plana foi fixada no porta-amostra de alumínio com epóxi de prata para garantir um bom contato elétrico e térmico.

A montagem no porta-amostra foi feita de tal maneira que a normal à superfície plana ficasse antiparalela ao vetor de onda do feixe de raios-x incidente. Em seguida, colocamos a amostra na câmara de preparação, imersa em um ambiente a vácuo ($\sim 10^{-8}$ mbar), e finalmente fizemos a raspagem da superfície da amostra, utilizando uma lixa de diamante para garantir a remoção de impurezas.

Após todo esse processo, transferimos a amostra para o magneto supercondutor, onde é mantida à ultra-alto-vácuo ($\sim 5 \times 10^{-10}$ mbar) durante as medidas.

2.3.2) Preparação das amostras para as medidas de magnetização dc no SQUID (Superconducting Quantum Interferometer Device)

Para as medidas de magnetização realizadas no SQUID, pertencente ao grupo de propriedades ópticas e magnéticas da Unicamp, a amostra foi preparada na forma de membrana, utilizando o mesmo procedimento descrito no item (i) da subseção 2.3.1.1 para o caso das medidas de dicroísmo magnético por transmissão. Um pedaço da membrana foi recortado para que coubesse na câmara experimental do magnetômetro. Desta forma, garante-se que o fator de demagnetização geométrico seja o mesmo nos experimentos de magnetometria e de dicroísmo circular magnético de raios-x, permitindo uma comparação direta entre os resultados obtidos por estas técnicas. Entretanto, não foi feito um controle preciso da quantidade de material utilizada nas medidas de magnetização, e portanto os momentos magnéticos absolutos não foram extraídos por esta técnica.

2.3.3) Preparação das amostras para medidas de difração de raios-x

2.3.3.1) Monocristal de DyMn_2O_5

Para o monocristal de DyMn_2O_5 foi necessário reduzir a espessura da amostra para diminuir o valor do campo elétrico aplicado para induzir a polarização elétrica. Tomamos o cuidado de laminar a amostra mantendo a maior face perpendicular ao eixo de polarização espontânea **b** do material.

Reduzir a espessura de uma amostra monocristalina não é trivial, dada sua fragilidade. Para isso, utilizamos uma serra de corte de alta precisão, com fio de diamante (Precision Diamond Wire Saw) da marca Well. A amostra foi grudada a uma base metálica com cera e cortada na espessura limite do equipamento ($\sim 400 \mu\text{m}$). Para reduzir ainda mais a espessura da amostra, a superfície do monocristal foi lixada, e finalmente foi feito um polimento usando uma pasta de alumina (granulação $\sim 1 \mu\text{m}$) suspensa em um feltro de tecido. Ao final desse processo conseguimos uma amostra com espessura de aproximadamente $250 \mu\text{m}$, que foi fixada a um suporte de cobre para facilitar a manipulação.

2.3.3.2) Perovskitas Duplas

Para as perovskitas $A_2\text{FeReO}_6$ ($A = \text{Ca}, \text{Ba}$), primeiramente as amostras policristalinas foram moídas e peneiradas com uma peneira de $5 \mu\text{m}$, possibilitando a homogeneização dos grãos. Em seguida pincelamos graxa de vácuo no porta-amostra da linha XPD para fixar a amostra e depositamos o material, prensamos levemente para garantir que a superfície ficasse plana e a amostra bem fixada.

Nas medidas realizadas na amostra de $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$ com aplicação de campo magnético, na linha XPD do LNLS, foi utilizada uma pastilha para garantir a estabilidade mecânica durante as medidas.

Capítulo 3

Perovskitas Duplas

3.1) Introdução

O termo perovskita, cunhado originalmente para denominar o mineral titanato de cálcio CaTiO_3 , descreve uma vasta família de materiais que tem uma estrutura similar, com fórmula ABC_3 onde o íon B é cercado por um octaedro de íons C . Os compostos com estrutura perovskita ABO_3 (O = Oxigênio, B = metal de transição e A = cátion bivalente ou trivalente) fazem parte de uma subclasse dos óxidos de metais de transição que pertencem a família das perovskitas.

Nas perovskitas de óxidos de metais de transição, os elétrons da banda de valência são em sua maioria do tipo d . Neste caso, a sobreposição das funções de onda desses orbitais leva a uma largura de banda suficientemente pequena, fazendo com que os efeitos de correlação eletrônica sejam responsáveis por um caráter dos elétrons tanto itinerante quanto localizado. Além dos elétrons dos metais de transição d , nessas estruturas os elétrons p do oxigênio contribuem fundamentalmente na estrutura eletrônica destes compostos já que o grau de covalência na ligação entre metal de transição - oxigênio é geralmente alto.

Sendo assim, os compostos de perovskitas podem apresentar caráter metálico, isolante ou semicondutor. Suas propriedades magnéticas podem variar de paramagnético para ferro(ferri)magnético ou antiferromagnético. Além disso, alguns compostos possuem supercondutividade a alta temperatura, ferroeletricidade e magneto-resistência colossal.

Muitas dessas propriedades mencionadas acima podem ser alteradas de maneira controlada pela substituição de íons nos sítios A e B da estrutura ABO_3 , trazendo a

possibilidade de se combinar diferentes metais de transição em uma mesma estrutura dando origem às perovskitas duplas $A_2BB'O_6$ ($B, B' =$ metais de transição).

Em 1950, Jonker e Van Santen [Jonker, 1950] mostraram, pela primeira vez, o comportamento ferromagnético em torno da temperatura ambiente em manganitas ($La_{1-x}M_xMnO_3$; $M = Ca, Sr$ ou Ba). Nesses compostos, o efeito ferromagnético foi explicado com o modelo simples de Dupla Troca proposto por Zener [Zener, 1951] devido à existência de valência mista no Mn, permitindo assim a transferência de elétrons através dos orbitais do oxigênio.

Essa descoberta impulsionou novos estudos em óxidos de metais de transição que pudessem apresentar ferromagnetismo a mais altas temperaturas devido a algum tipo de mecanismo similar ao de transferência de elétrons entre os metais de transição de valência mista, em analogia ao que foi visto para o caso das manganitas.

Em 1961, Longo e Ward [Longo, 1961] viram um comportamento ferrimagnético, acima da temperatura ambiente, para a perovskita dupla A_2BReO_6 ($A =$ cátion divalente ou trivalente; $B =$ metal de transição), cuja estrutura detalharemos mais adiante. Nas três décadas seguintes, foram realizados trabalhos com intuito de se explorar as propriedades magnéticas e elétricas das perovskitas duplas com base em Re [Sleight, 1962; Sleight, 1972], o que estimulou novos estudos em novos compostos com estrutura cristalográfica perovskita dupla, tendo como base outros metais de transição, tais como Mo e W [Patterson, 1963].

A partir do final da década de 90, com a descoberta do efeito de magnetoresistência gigante de tunelamento nos compostos meio-metal $Sr_2Fe(Mo,Re)O_6$, [Kobayashi, 1998; Kobayashi, 1999], que os estudos desses óxidos de perovskitas duplas foram bastante intensificados, devido à possível utilização desse material para aplicações tecnológicas, como sensores e cabeças de leituras magnéticas.

3.2) Estrutura Cristalográfica

Perovskitas duplas ordenadas ($A_2BB'O_6$) possuem uma estrutura modificada da perovskita simples (ABO_3), onde os octaedros de oxigênio BO_6 e $B'O_6$ são ordenados alternadamente nas três direções. As posições A na cela unitária são ocupadas por átomos alcalinos ou terras raras, enquanto que os sítios B e B' correspondem a átomos de metais de transição localizados no centro do octaedro de oxigênio, como mostrado na figura 3.1. Esta estrutura cúbica pertence ao grupo espacial $Fm\bar{3}m$. Entretanto, muitos compostos dessa família apresentam distorções estruturais com perda de simetria.

Distorções da estrutura ideal ocorrem de tal maneira que o arranjo dos átomos minimize a energia do sistema. As distorções são geradas por três mecanismos básicos: rotação dos octaedros, distorções dos octaedros e deslocamentos dos cátions dentro dos octaedros.

Quando há distorção estrutural, a célula cúbica primitiva, determinada pelo parâmetro de rede a , passa a ser denominada pseudocúbica já que o grupo espacial cúbico não mais descreve por completo a simetria do sistema. Nesse caso, o grupo espacial de mais alta simetria compatível com a nova estrutura é o tetragonal, tendo uma nova célula primitiva com os eixos a e b ao longo das direções dos vetores pseudocúbicos $(1\ 1\ 0)$ e $(\bar{1}\ 1\ 0)$, ou seja, uma rotação de 45 graus em relação ao pseudocúbico eixo c situado ao longo do vetor $(0\ 0\ 1)$ (vide figura 3.1). Sendo assim, os parâmetros de rede da fase tetragonal (tetra) em relação aos parâmetros da rede cúbica são relacionados da seguinte maneira:

$$c = c_{tetra} = c_{ps}$$

$$a = b = a_{tetra} = a_{ps} / \sqrt{2}$$

Dessa maneira, o parâmetro de rede da célula cúbica a_{ps} , que antes da distorção era igual ao parâmetro c , pode ser usados para quantificar a distorção tetragonal,

$$D \equiv 1 - \frac{c}{a_{ps}} = 1 - \frac{c}{a\sqrt{2}} = \frac{a - c/\sqrt{2}}{a}$$

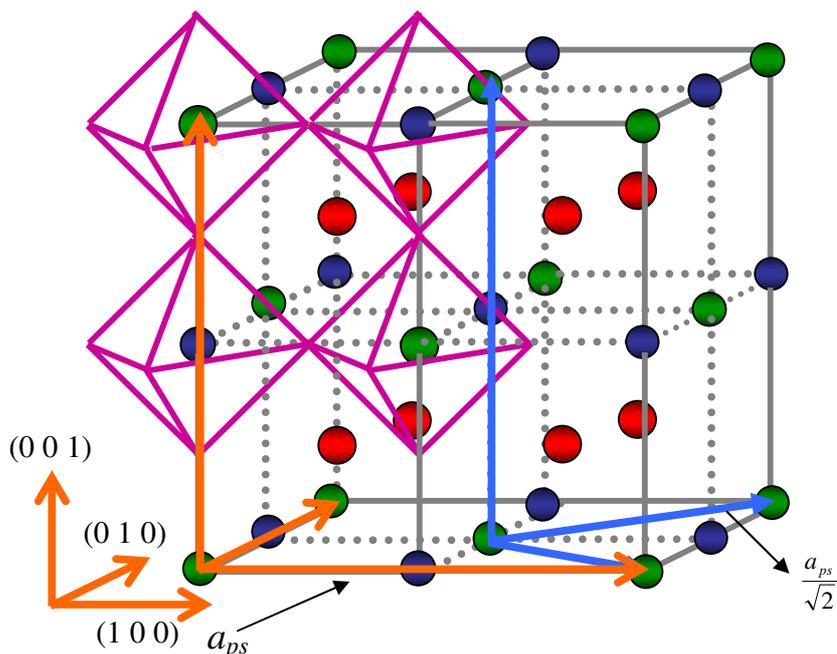


Figura 3. 1: Representação da perovskita dupla ideal. Onde os átomos de oxigênio se encontram nos vértice dos octaedros, as esferas em azul (verde) localizados no centro do octaedro representam os metais de transição B (B'), e as esferas vermelhas são os átomos alcalinos ou terras raras. Em laranja (azul) são representados os eixos \mathbf{a} , \mathbf{b} e \mathbf{c} na representação cúbica (tetragonal). O tamanho da cela unitária é definido pelo comprimento dos eixos cartesianos.

A perovskita metálica de $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$ apresenta uma simetria cúbica (grupo espacial $Fm\bar{3}m$) a temperatura ambiente. Já para o caso do $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$ há uma rotação cooperativa dos octaedros devido ao pequeno raio iônico médio do cátion Ca, levando a uma simetria monoclinica (grupo espacial $P2_1/n$). As estruturas desses compostos são mostradas na figura 3.2.

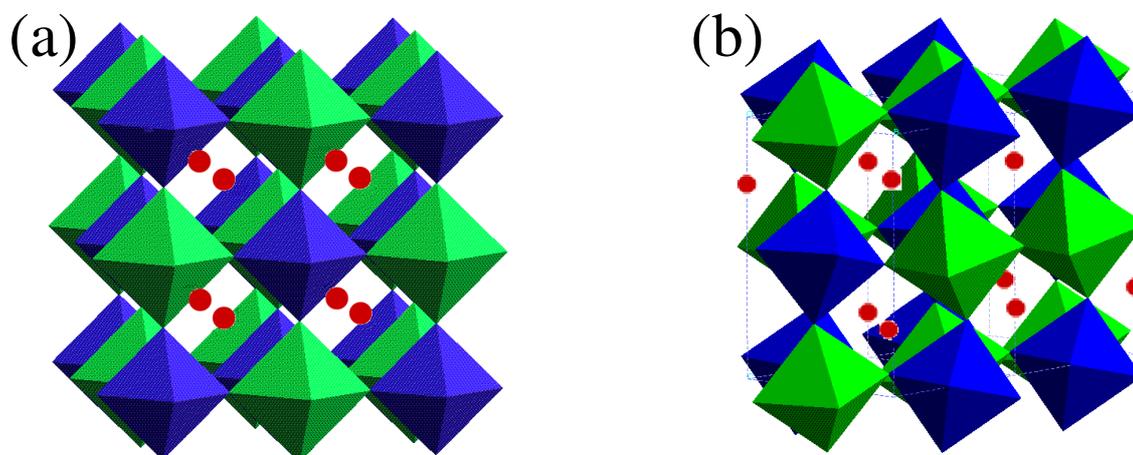


Figura 3. 2: Estruturas das perovskitas de (a) $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$ e (b) $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$, onde no centro dos octaedros de oxigênio se encontram os metais de transição Fe (verde) e Re (azul) e as esferas vermelhas são os cátions de (a) Ba e (b) Ca.

Nas próximas seções (3.3 e 3.4) faremos uma breve revisão bibliográfica mostrando alguns resultados anteriores da literatura, os quais serviram de inspiração para o trabalho desenvolvido nesta tese sobre os compostos de perovskitas duplas.

3.3) Perovskita Dupla de $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$

Medidas de difração de nêutrons realizadas por E. Granado *et al* [Granado, 2002] levaram a interessantes observações: i) separação mesoscópica de fase com coexistência de estrutura monoclinica abaixo de ~ 300 K e grande mudança nas proporções entre as fases a temperatura abaixo de ~ 150 K (figura 3.3 (a)); ii) um arranjo ferrimagnético dos momentos de Fe e Re abaixo de $T_c \sim 520$ K, com indícios de variação das direções dos momentos nas distintas fases (figura 3.3 (b)); iii) comportamento anômalo dos parâmetros de rede abaixo de T_c sugerindo um acoplamento dos parâmetros estruturais e magnéticos (vide figura 3.3 (c)); e iv) um pico de Bragg abaixo de 150 K (figura 3.3 (d)), o qual é proibido tanto pela simetria cristalina do composto (grupo espacial $P2_1/n$) quanto pelo arranjo ferrimagnético colinear dos momentos

do Fe e Re. Esses resultados sugerem um forte acoplamento entre as propriedades cristalinas e magnéticas nesse material.

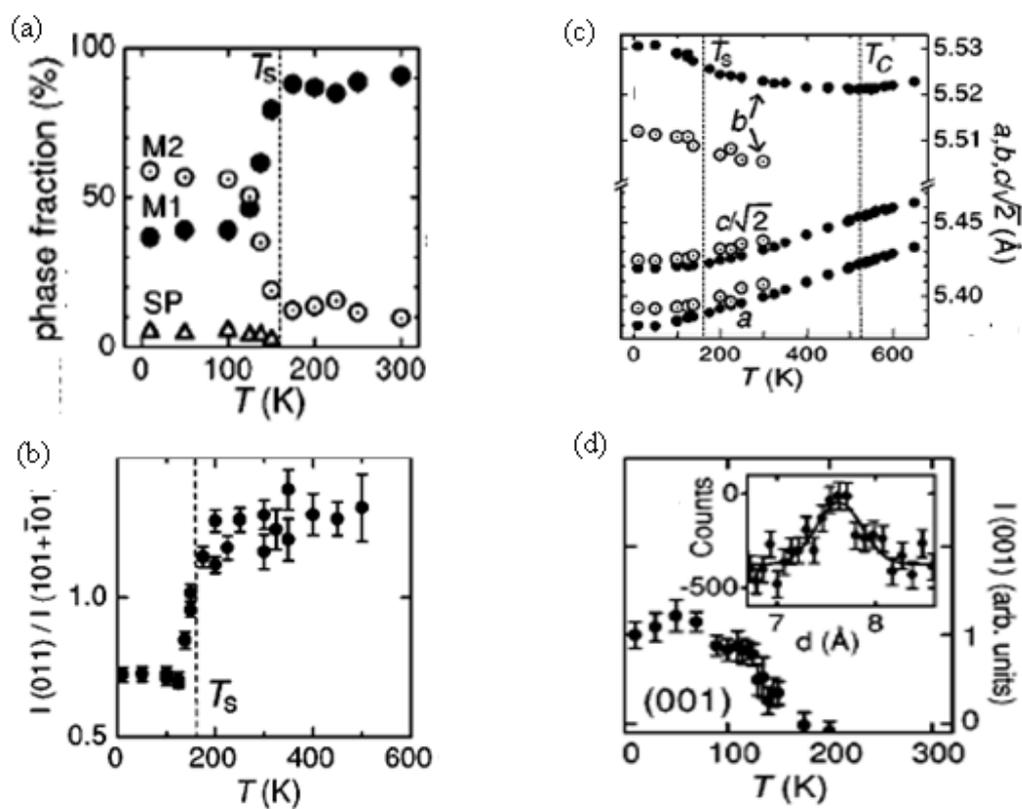


Figura 3. 3: Dependência com a temperatura, para $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$, (a) das frações das fases monoclinicas M1, M2 e SP, (b) da razão entre a intensidade da reflexão magnética (0 1 1) pela soma das intensidades das reflexões (1 0 1) e ($\bar{1}$ 0 1), (c) dos parâmetros de rede a , b , e c (d) da intensidade do pico proibido (0 0 1). No destaque, o pico a 10 K subtraído dos dados a 300 K, e o ajuste feito por uma gaussiana.. Extraído da Ref. [Granado, 2002].

Kato *et al.* [Kato, 2002] realizaram medidas de resistividade nos compostos $(\text{Sr}_{1-y}\text{Ca}_y)_2\text{FeReO}_6$ ($0 \leq y \leq 1$) mostrando comportamento isolante para $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$ ($y = 1.0$) (vide figura 3.4) enquanto que a maior parte dos compostos pertencentes a esta família, tais como $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$, $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$, $\text{Ba}_2\text{FeMoO}_6$ e $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$, apresentam características metálicas [Prellier, 2000; Alamelu, 2002]. A dependência da resistividade (ρ) com a temperatura pode ser mais facilmente identificada pela curva $d(\log_{10} \rho) / d(1/T)$ versus T ,

onde o aparecimento do pico a T^* foi relacionado a mudanças eletrônicas. Para o composto $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$ ($y = 1.0$), vale que $T^* \sim 150$ K.

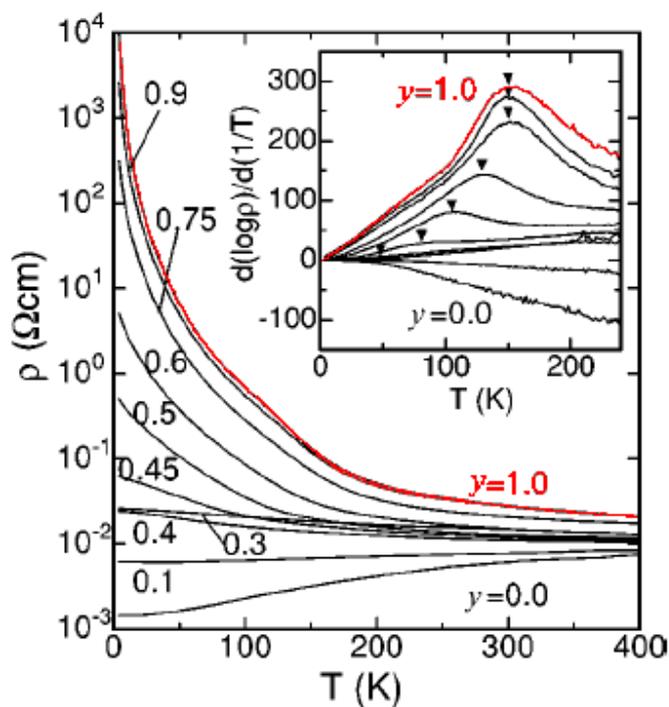


Figura 3. 4: Resistividade versus temperatura para os compostos $(\text{Sr}_{1-y}\text{Ca}_y)_2\text{FeReO}_6$ ($0 \leq y \leq 1$). O destaque mostra a dependência da função $d(\log_{10} \rho)/d(1/T)$ com a temperatura. Para melhor visualização, o comportamento do composto $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$ ($y = 1.0$) está em destaque vermelho. Extraído da Ref. [Kato, 2002].

No mesmo trabalho H. Kato *et al.* observaram uma transição metal-isolante à mesma temperatura T^* (150 K) por medidas de condutividade óptica mostradas na figura 3.5, que revelaram a presença de portadores livres somente abaixo de T^* . Esses resultados em conjunto com a transição estrutural à mesma temperatura (~ 150 K) observada por Granado (figura 3.3 (a)) mostram que existe uma correlação entre as propriedades cristalinas e eletrônicas neste material.

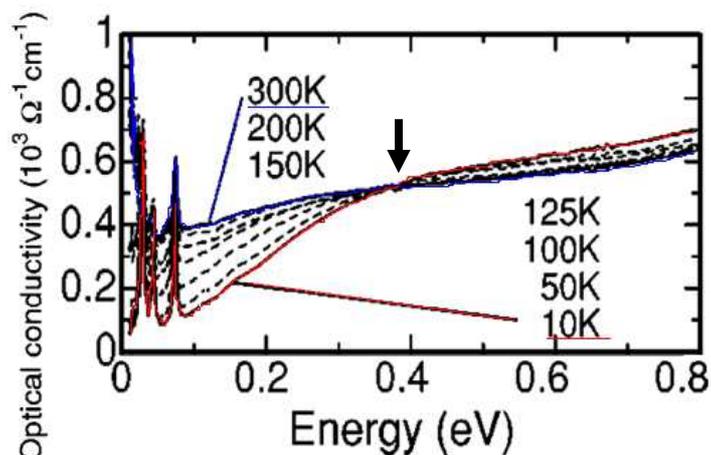


Figura 3. 5: Condutividade óptica para $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$ a temperaturas entre 10 e 300 K. Em destaque azul é apresentado o espectro a alta temperatura (300 K) onde uma componente de Drude (cargas livres) aparece a baixa energia indicando o comportamento metálico, já em vermelho está representado o espectro a baixa temperatura (10 K), onde a componente de Drude desaparece e um gap na condutividade é visto indicado pela seta vertical na energia 0.4 eV. Extraído da Ref. [Kato, 2002].

Trabalhos prévios sugerem que o mecanismo responsável por essa transição metal-isolante está relacionado a elétrons Re 5d t_{2g} fortemente correlacionados com alto grau de ordenamento orbital e forte repulsão Coulombiana intra atômica nos sítios do Re [Granado, 2002; Iwasawa, 2005]. Esses resultados podem explicar o comportamento isolante, apesar de cálculos de estrutura de bandas preverem um estado metálico.

3.4) Perovskita Dupla de $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$

O comportamento metálico do composto $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$ foi identificado por medidas de resistividade obtidas por W. Prellier *et al.* mostradas na figura 3.6.

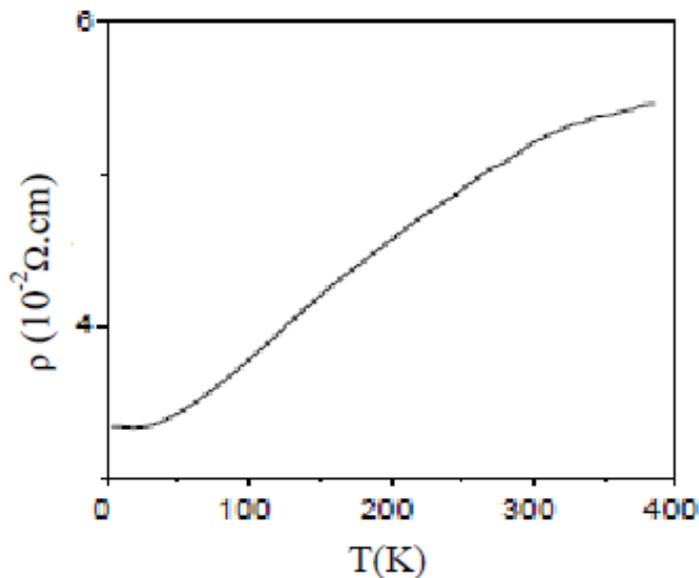


Figura 3. 6: Resistividade versus temperatura para os compostos $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$. Extraído da Ref. [Prellier, 2000].

Em compostos metálicos, normalmente os efeitos de correlação eletrônica são fracos devido à delocalização dos elétrons de valência, porém as perovskitas de base Fe-Re apresentam efeitos de anisotropia magnética associados ao forte acoplamento spin-órbita dos elétrons Re 5d [Alamelu, 2002; De Teresa, 2005; De Teresa, 2004]. Esse efeito sugere um forte acoplamento spin-rede que poderia dar origem a uma redução da simetria cúbica na fase magneticamente ordenada. Porém, por medidas de difração de raios-x convencional [Rammeh, 2004] e de nêutrons [Auth, 2005], nenhuma transição estrutural foi observada para o composto BFRO, apresentando simetria cúbica para temperaturas abaixo da temperatura de ordenamento ferrimagnético ($T \sim 305$ K).

Medidas prévias de difração de nêutrons, para temperaturas entre 14 e 350 K, foram realizadas por colaboradores na linha BT-1 do NIST Center for Neutron Research. A figura 3.7 (a) mostra o difratograma de pó a 14 K, com o pico magnético (1 0 1) utilizado para obtenção do parâmetro de ordem magnético mostrado na figura 3.7 (b). Os valores dos momentos magnéticos totais, a 14 K, dos átomos de Fe e Re são $3.16(10) \mu_B$ e $-1.08(13) \mu_B$, respectivamente.

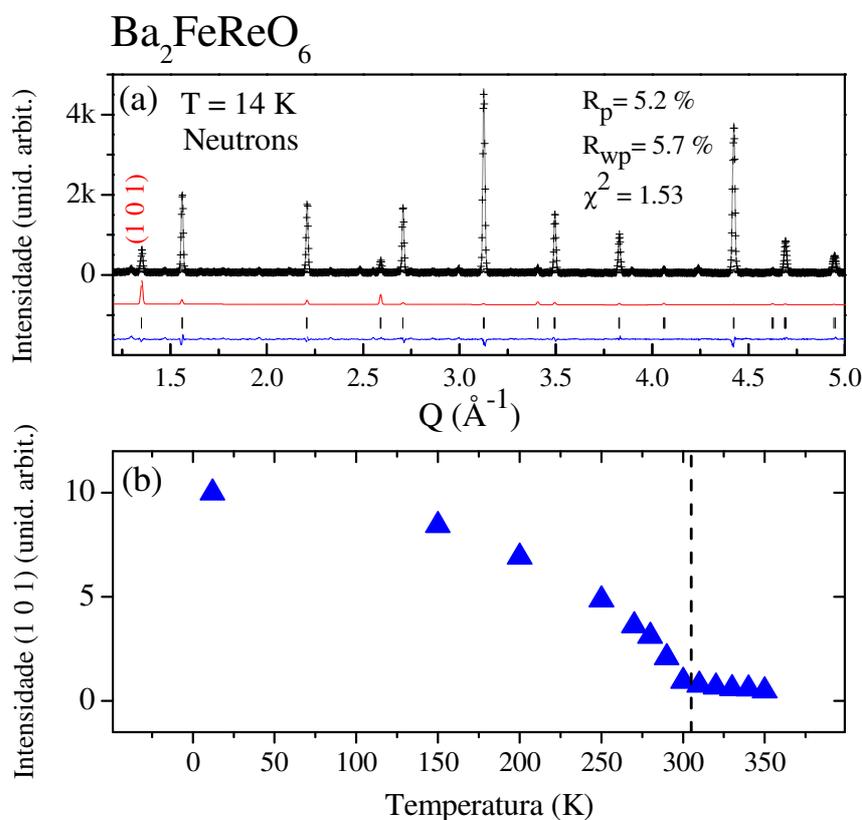


Figura 3. 7: (a) Difratoograma de nêutrons a 14 K. Foram feitas análises concomitantes dos dados de difração de nêutrons e raios-x (vide seção 3.6.1). O ajuste dos dados foi feito utilizando um modelo tetragonal $I4/mmm$, pelo método Rietveld. A contribuição magnética foi calculada de acordo com um modelo ferrimagnético dos spins Fe e Re (em vermelho). Os símbolos em cruz e a linha contínua em cinza mostram os dados experimentais e as intensidades calculadas, respectivamente, e a diferença entre eles é dada pela linha em azul. Os coeficientes de confiabilidade R_p , R_{wp} , χ^2 resultantes do ajuste também são dados.

Esses resultados nos motivaram a fazer medidas de difração de raios-x com luz síncrotron, dada a alta resolução ($\Delta d/d \sim 10^{-4} \text{ \AA}$) dessa técnica para tentar observar alguma deformação estrutural.

Em vista dos resultados acima, ainda permanecem algumas questões em aberto sobre (i) o mecanismo responsável pela transição metal-isolante no composto de $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$, e (ii) se o forte acoplamento spin-órbita dos elétrons Re 5d vistos em outros compostos da família continua presente no caso do composto metálico $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$.

Neste contexto, o trabalho referente às perovskitas duplas $A_2\text{FeReO}_6$ ($A = \text{Ba}, \text{Ca}$) apresentado nessa tese teve como objetivo ampliar o conhecimento sobre as correlações entre as propriedades físicas dessa família. A partir dessas medidas prévias de difração de nêutrons, combinadas com informações estruturais reveladas por difração de raios-x, assim como informações sobre os graus de liberdade orbitais e de spin dos elementos químicos obtidas por microísmo circular magnético de raios-x, foi possível determinarmos o efeito de magnetoestrição e o ordenamento orbital nesses compostos.

3.5) Configuração eletrônica

Nos compostos $A_2\text{FeReO}_6$ ($A = \text{Ca}, \text{Ba}$), os íons de metais de transição são localizados no centro dos octaedros de oxigênio, sendo assim submetidos a um campo cristalino com simetria octaédrica. Isso leva à quebra de degenerescência dos níveis atômicos d , com degenerescência orbital 5 ($d_{xy}, d_{zx}, d_{yz}, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$), em um estado triplamente degenerado $|t_{2g}\rangle$ e um estado duplamente degenerado $|e_g\rangle$. Esses orbitais são escritos na base de auto-estados $|l, m_l\rangle$ do momento angular L^2 e L_z e estão representados na figura 3.8.

$$|e_g\rangle \left\{ \begin{array}{l} d_{3z^2-r^2} = |2,0\rangle \propto \frac{1}{2} \frac{2z^2 - x^2 - y^2}{r^2} \\ d_{x^2-y^2} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|2,2\rangle + |2,-2\rangle) \propto \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{x^2 - y^2}{r^2} \end{array} \right. \quad (3.1)$$

$$|t_{2g}\rangle \left\{ \begin{array}{l} d_{xy} = \frac{1}{i\sqrt{2}} (|2,2\rangle - |2,-2\rangle) \propto \sqrt{3} \frac{xy}{r^2} \\ d_{yz} = -\frac{1}{i\sqrt{2}} (|2,1\rangle + |2,-1\rangle) \propto \sqrt{3} \frac{yz}{r^2} \\ d_{zx} = -\frac{1}{\sqrt{2}} (|2,1\rangle - |2,-1\rangle) \propto \sqrt{3} \frac{zx}{r^2} \end{array} \right. \quad (3.2)$$

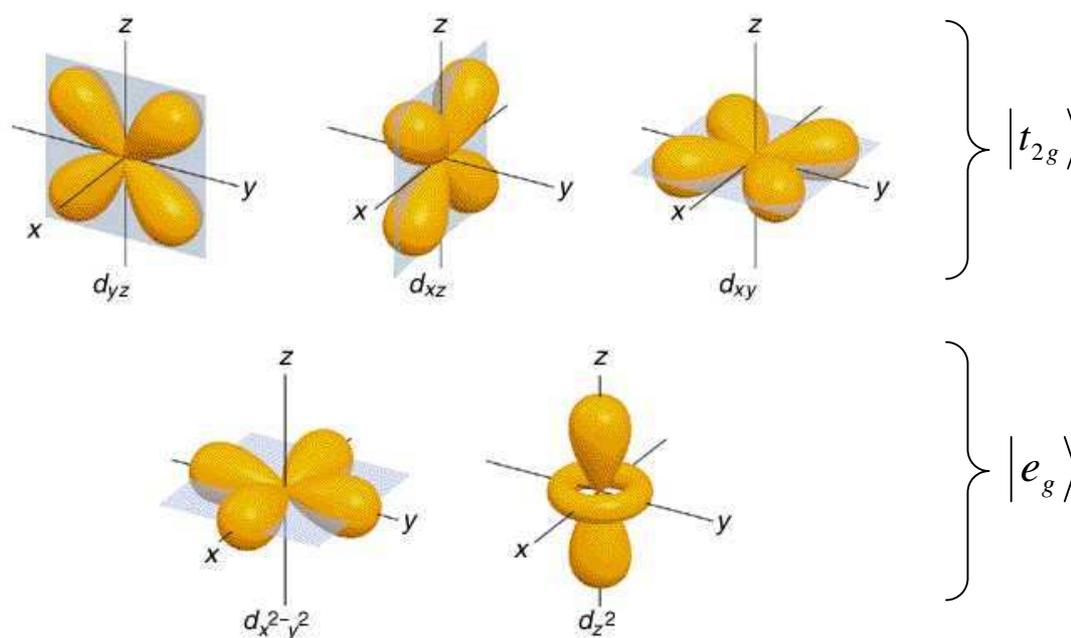


Figura 3. 8: Os orbitais e_g ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}) possuem seus lóbulos orientados espacialmente ao longo dos eixos x , y e z enquanto os t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) estão orientados entre eles.

Considerando um átomo de metal de transição (MT) localizado na origem de um sistema de coordenadas e no centro do octaedro de oxigênio, cujas coordenadas são $(-x,x)$, $(-y,y)$ e $(-z,z)$. Podemos observar na figura 3.8 que os orbitais e_g seguem ao longo dos eixos x , y e z em direção aos átomos de oxigênio, enquanto que os orbitais t_{2g} seguem entre eles.

Essa geometria dos orbitais e_g faz com que seus elétrons sintam fortemente a nuvem eletrônica negativa dos oxigênios, experimentando uma maior repulsão coulombiana que os elétrons dos orbitais t_{2g} , isso explica o fato da ocupação dos orbitais t_{2g} ser energeticamente mais favorável que a dos e_g . Um esquema para melhor visualização é dado na figura 3.9.

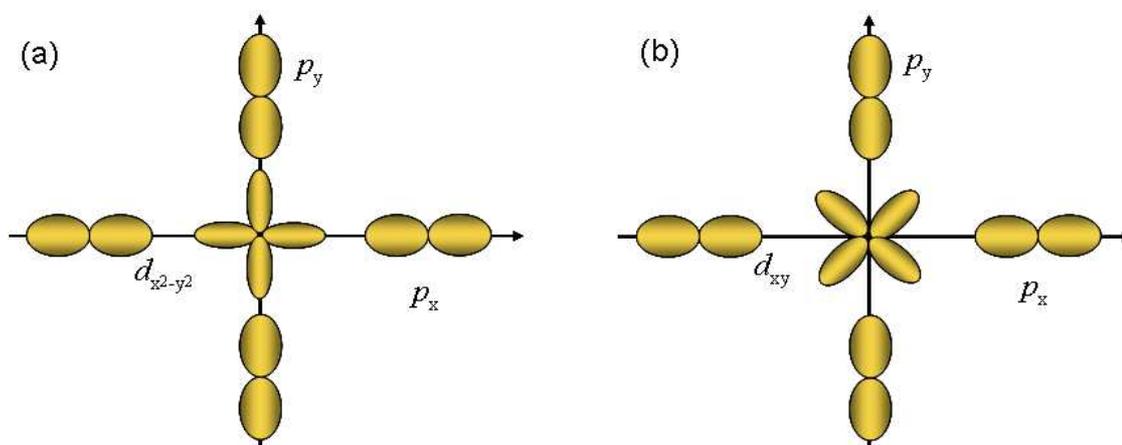


Figura 3. 9: Os orbitais e_g ($d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$) espacialmente orientados ao longo das ligações metal de transição – oxigênio são desfavoráveis energeticamente em comparação aos orbitais t_{2g} (d_{xy}, d_{zx}, d_{yz}) que possuem seus lóbulos orientados entre elas. Nesta figura tem-se a projeção dos orbitais (a) $d_{x^2-y^2}$ e (b) d_{xy} no plano xy , assim como os orbitais p dos íons de oxigênio.

Essa diferença energética Δ_{rede} entre os subespaços dos orbitais e_g e t_{2g} é conhecida como desdobramento de campo cristalino e para o caso dos compostos de perovskitas com base FeRe é da ordem de 2 - 3 eV.

Para as amostras de Ca e Ba, o estado de oxidação do Re é sempre 5+, com 2 elétrons na camada de valência. Já o estado de oxidação do Fe é puramente 3+ para o caso CFRO, mas possui valência mista 3+ e 2+ no composto BFRO. Isso indica que um tratamento puramente iônico não é suficiente para descrever esse sistema. [Herrero-Martín, 2005]

Devido à interação de Hund intra-atômica, tem-se a configuração de *high spin* para os átomos de Fe com cinco elétrons spin *up*, com separação entre os estados de spin *up* e *down* $\Delta_{\text{Hund}} \sim 4$ eV. No átomo de Re, os dois elétrons ocupam o estado t_{2g} .

A Figura 3.10 mostra o diagrama de níveis eletrônicos para os átomos de Re^{5+} e Fe^{3+} , com 2 e 5 elétrons na camada d , respectivamente. O preenchimento desses níveis segue a regra de Hund.

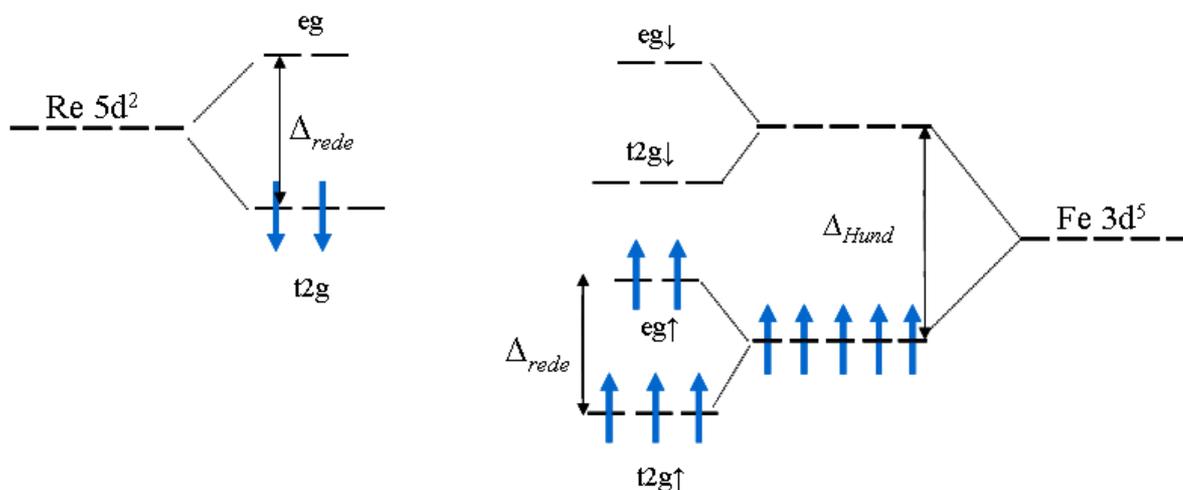


Figura 3. 10: Diagrama esquemático dos níveis de energia eletrônicos para os átomos de Re^{5+} e Fe^{3+} , com 2 e 5 elétrons na camada d , respectivamente.

Até esse ponto consideramos os íons de metais de transição em um ambiente com simetria octaédrica, onde as funções de ondas que descrevem os estados d , dadas pelas equações 3.1 e 3.2, diagonalizam simultaneamente a Hamiltoniana atômica H_{atom} e o campo cristalino octaédrico V_{oct} . Os auto-estados e_g e t_{2g} têm o mesmo fator radial (não explicitado nas equações) que as funções atômicas, mas o fator angular é dado por combinação linear cujo momento angular resultante é sempre zero $\langle l_z \rangle = 0$ (vide equações 3.1 e 3.2). Pequenas distorções tetragonais e monoclinicas trazem apenas pequenas correções nas energias dos estados e_g e t_{2g} .

Para explicarmos os nossos resultados experimentais (seção 3.6), será necessário levarmos em conta as interações de spin-órbita, cuja origem está na teoria relativística, onde o sistema de coordenadas estaria fixo no elétron e este estaria sujeito à força de Lorentz induzida pelo campo magnético gerado pelo movimento do núcleo ao redor do elétron.

A intensidade da interação spin-órbita é proporcional à carga nuclear atômica, dado que quanto maior a carga nuclear, maior é a força do campo magnético interno que o elétron sente, assim como maior será a probabilidade dos elétrons estarem mais próximos ao núcleo, contribuindo para a parte radial dos elementos de matriz da Hamiltoniana H_{so} .

Para o caso dos orbitais $3d$ do Fe, essa interação é muito pequena e seu efeito nas energias dos auto-estados pode ser comparado àqueles obtidos devido às distorções tetragonais e monoclinicas. Sendo assim, é esperado que o momento orbital do Fe seja *quenched* ($\langle l_z \rangle = 0$). Porém para o caso do Re $5d$, como a carga nuclear é grande e a nuvem eletrônica é maior, a interação spin-órbita tem que ser levada em consideração.

Nas perovskitas de óxidos de metais de transição com base FeRe, a interação spin-órbita no Re^{5+} é da ordem de 0.4 eV, uma ordem de grandeza menor que o efeito do campo cristalino, além disso, cálculos de estrutura eletrônica mostram que a hibridização dos orbitais t_{2g} do Fe / Re via orbitais p do Oxigênio $V_{\text{dp}\pi}$, faz com que a separação entre as bandas spin *up* e *down* seja da ordem de 1 eV (vide figura 3.12) [Wu, 2001], aproximadamente 3 vezes maior que a interação spin-órbita. Sendo assim, é necessário achar uma nova base de auto-estados que diagonalize a nova Hamiltoniana $H_{\text{atm}} + V_{\text{ort}} + V_{\text{dp}\pi} + H_{\text{SO}}$, levando em consideração que

$$H_{\text{atm}} + V_{\text{ort}} + V_{\text{dp}\pi} \gg H_{\text{SO}} \quad (3.3)$$

Sendo assim, os novos auto-estados t_{2g} , escritos na base do momento angular L_z e S_z são dados por:

$$\begin{cases} |1 \uparrow (\downarrow)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|d_{yz} \uparrow (\downarrow)\rangle + i |d_{zx} \uparrow (\downarrow)\rangle) \\ |0 \uparrow (\downarrow)\rangle = |d_{xy} \uparrow (\downarrow)\rangle \\ |-1 \uparrow (\downarrow)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|d_{yz} \uparrow (\downarrow)\rangle - i |d_{zx} \uparrow (\downarrow)\rangle) \end{cases} \quad (3.4)$$

Os auto-estados e_g permanecem auto-estados da hamiltoniana. Sendo assim, eles podem ser dados pelas equações 3.1 e suas energias permanecem inalteradas.

Verificando as equações 3.4, vemos que a interação spin-órbita remove completamente a degenerescência do subespaço dos orbitais t_{2g} , sendo agora o estado de mais baixa energia *unquenched* ($\langle l_z \rangle \neq 0$). Outro fator que devemos ressaltar é o fato do momento orbital ser antiparalelo ao momento de spin, para este caso onde a ocupação da banda d é menos que a metade.

Na figura 3.11 é dado um esquema para melhor visualização dos efeitos nos estados t_{2g} do íon Re $5d$ devido à hibridização dos orbitais t_{2g} do Fe / Re via orbitais p do oxigênio $V_{dp\pi}$, e da interação spin-órbita no Re.

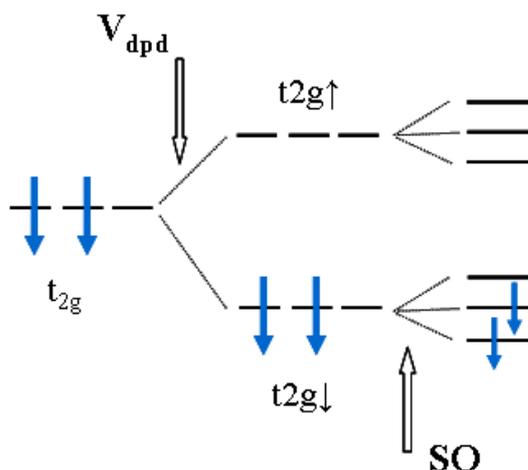


Figura 3. 11: Diagrama de níveis de energia para os estados Re t_{2g} , levando em consideração a hibridização dos orbitais t_{2g} do Fe / Re via orbitais p do oxigênio (V_{dpd}), e da interação spin-órbita no Re.

Cálculos de estrutura de bandas para os compostos CFRO e BFRO, na aproximação de densidade de spin local com correções de correlação de Coulomb U (LSDA+ U), são mostrados na figura 3.12 [Wu, 2001].

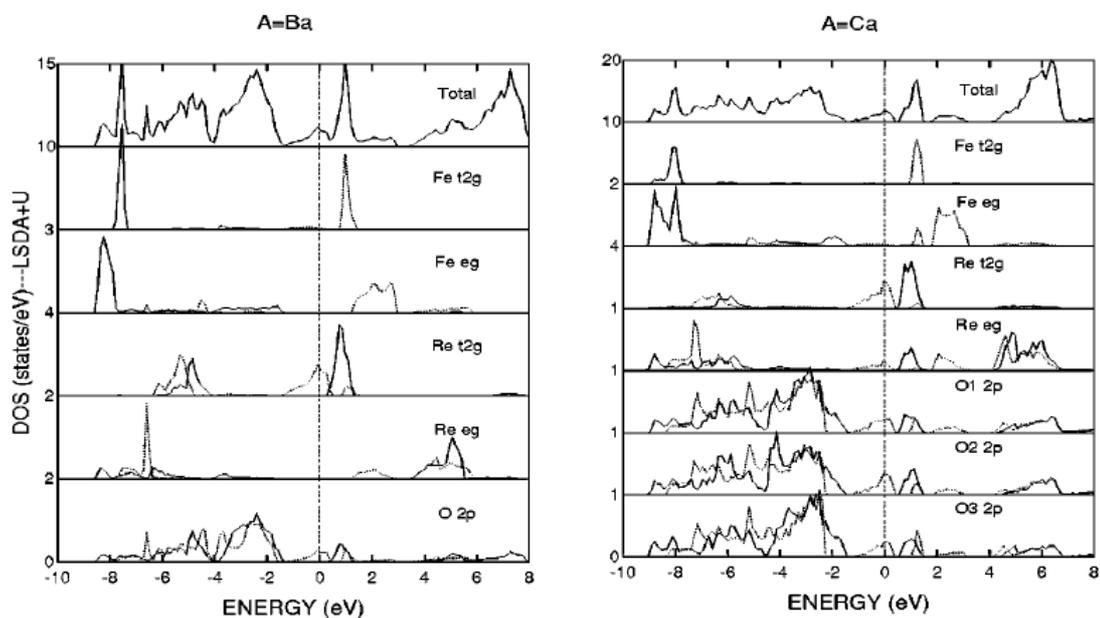


Figura 3. 12: Cálculos de estrutura de bandas LSDA+U com $U(\text{Fe}) = 4.5 \text{ eV}$ e $U(\text{Re}) = 1 \text{ eV}$, para os compostos $A_2\text{FeReO}_6$ ($A = \text{Ca}, \text{Ba}$). As linhas sólidas (pontilhadas) representam a densidade de spin *up* (*down*). O nível de Fermi está na posição em energia zero.

Podemos assim construir o diagrama esquemático dos níveis de energia do composto ferrimagnético $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$ (vide figura 3.13) [Wu, 2001]. O nível de Fermi se encontra na linha que liga as subbandas $\text{Re}(t_{2g}\downarrow)$ - $\text{O}(2p)$ - $\text{Fe}(t_{2g}\downarrow)$, mostrando o caráter meio-metal nessa perovskita.

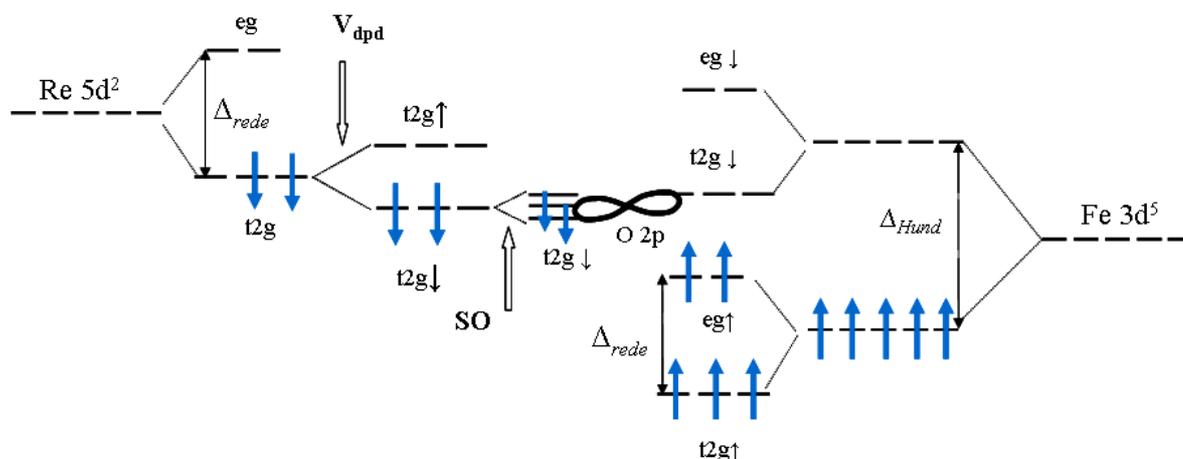


Figura 3. 13: Diagrama esquemático dos níveis de energia do composto ferrimagnético Ba₂FeReO₆. O nível de Fermi se encontra na linha que liga as subbandas Re($t_{2g} \downarrow$) – O(2p) – Fe($t_{2g} \downarrow$), mostrando o caráter meio-metal nessa perovskita.

3.6) Resultados Experimentais

Nesta seção serão apresentados os resultados experimentais que foram obtidos neste trabalho. Para o estudo das propriedades magnéticas e cristalográficas do sistema A₂FeReO₆ (A = Ca, Ba) foram utilizadas as técnicas de magnetometria *bulk* (SQUID – Superconducting Quantum Interferometer Device), difração e espectroscopia de absorção de raios-x. Detalhes sobre as preparações das amostras para essas medidas são dados na seção 2.3.

A união dessas técnicas, juntamente com resultados anteriores de cálculos de estrutura de banda [Wu, 2001] e difração de nêutrons [Granado, 2002], forneceu resultados importantes para a compreensão da correlação entre os graus de liberdade eletrônicos, cristalinos e magnéticos nessas perovskitas duplas. A discussão desses resultados será feita na seção 3.7.

3.6.1) Difração de Raios-X em Pó

Todos os dados de difração de raios-x em pó foram tirados na linha XPD do LNLS (vide subseção 2.2.1).

Na amostra de $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$, foram realizadas medidas de difração de raios-x na reflexão (0 4 0) variando a temperatura entre 10 e 300 K. Na figura 3.14 (a) observa-se o desmembramento do pico de Bragg (0 4 0) em função da temperatura, indicando uma transição de fase próxima a ~ 140 K. Estes dados foram ajustados com duas gaussianas e as áreas, as quais representam duas fases cristalográficas coexistentes (M1 e M2), foram utilizadas para calcularmos a fração de cada uma das fases em função da temperatura, como podemos ver na figura 3.14 (b). Esse resultado está de acordo com os obtidos por nêutrons (vide figura 3.3 (a)).

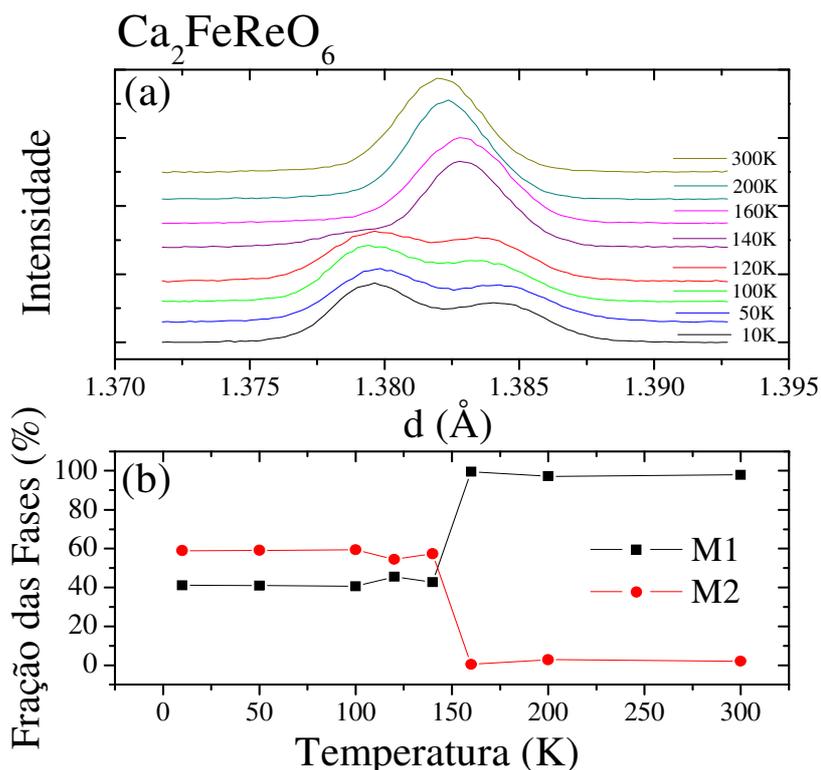


Figura 3. 14: (a) Intensidade do pico de Bragg (0 4 0) em função da temperatura. O desdobramento ocorre a temperatura abaixo de ~ 140 K. (b) Fração entre as duas principais fases M1 e M2, em função da temperatura.

Como mencionado na seção 3.3, resultados anteriores de difração de nêutrons mostram um pico de Bragg (0 0 1) proibido abaixo de 150 K (figura 3.3 (d)), porém existe uma dualidade sobre sua origem dada a sensibilidade da técnica de difração de nêutrons à periodicidade cristalina nuclear e a superestruturas magnéticas. Já para difração de raios-x em amostras de pó, a sensibilidade se restringe à periodicidade da rede.

Portanto, foram realizadas medidas de difração de raios-x na região do difratograma na qual apareceria o pico (0 0 1) caso sua origem física fosse cristalina. Na figura 3.15, é possível constatar a total ausência de pico cristalino nessa região ($I(0\ 0\ 1)/I(1\ 1\ 2) < \sim 10^{-5}$), mostrando que o mesmo é de natureza magnética. Esses dados foram coletados utilizando feixe monocromático, $\lambda = 1.37797\ \text{\AA}$, na configuração de alta intensidade sem cristal analisador.

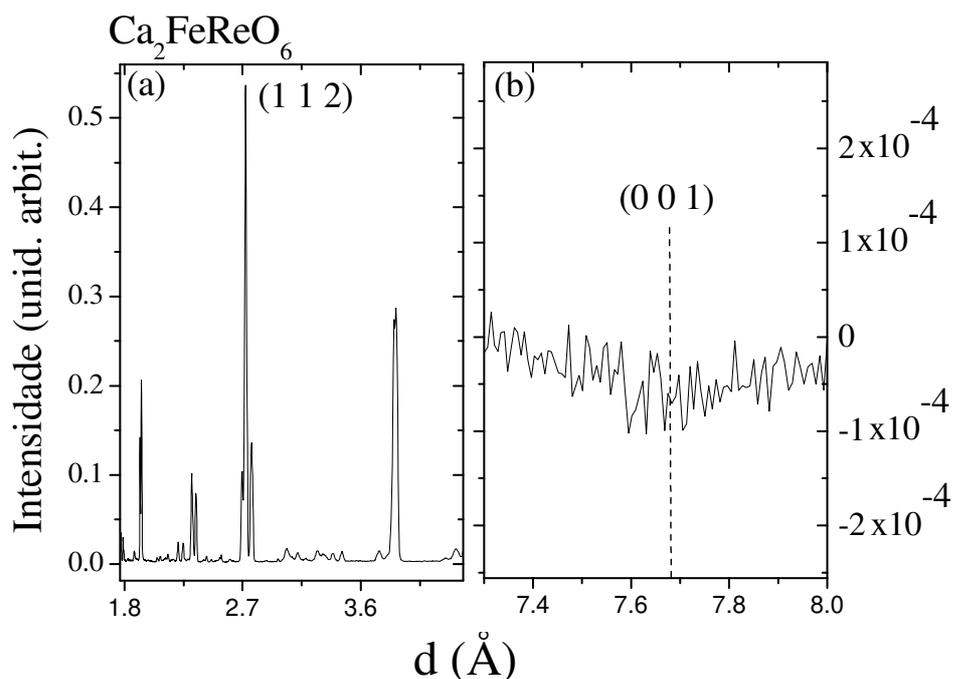


Figura 3. 15: (a) Pico (1 1 2) mais intenso do difratograma a temperatura 10 K e (b) diferença entre o espalhamento de raios-x em torno da posição do pico de Bragg (0 0 1) a temperatura 10 K e 300 K.

Para a amostra de BFRO, foram realizadas medidas de difração de raios-x variando –se a temperatura, mostradas na figura 3.16. Esses dados foram obtidos na linha XPD do LNLS na configuração de alta resolução com cristal analisador de Ge (1 1 1) e $\lambda = 1.3773\ \text{\AA}$.

Foram feitas análises concomitantes dos dados de difração de raios-x com resultados prévios de difração de nêutrons (vide seção 3.4). O refinamento dos dados, feito utilizando um modelo tetragonal $I4/mmm$ pelo método Rietveld, possibilitou a identificação de uma transição de fase cúbica ($Fm3m$) para tetragonal ($I4/mmm$) próximo a $T_c = 305$ K. Os parâmetros estruturais, as distâncias interatômicas e o fator de Debye Waller (B_{iso}) obtidos a 14 K são dados na tabela 3.1.

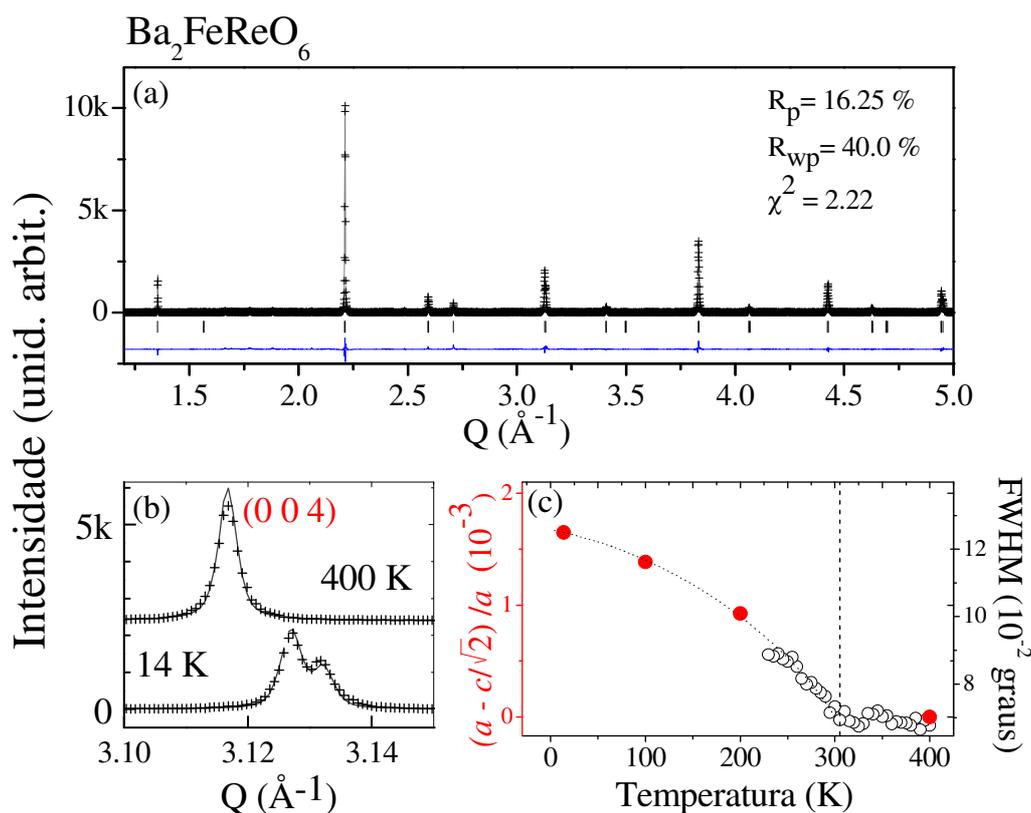


Figura 3. 16: (a) Difratoograma de raios-x a 14 K. (b) Desdobramento do pico (0 0 4) a 400 K vista a 14 K pelos picos (2 2 0)/(0 0 4). Os símbolos em cruz e a linha contínua em cinza mostram os dados experimentais e as intensidades calculadas utilizando o modelo tetragonal com simetria $I4/mmm$, respectivamente. O ajuste foi feito pelo método Rietveld e os coeficientes de confiabilidade são R_p , R_{wp} , χ^2 . (c) Medidas diretas da deformação tetragonal $(a - c/\sqrt{2})/a$ (esferas cheias) obtidos por refinamento Rietveld e pela largura meia altura (do *inglês* Full Width Half Maximum - FWHM) da reflexão de Bragg (2 2 0)/(0 0 4) quando esta se torna um único pico abaixo de ~ 200 K (esferas vazias).

Tabela 3. 1: Parâmetros estruturais do Ba₂FeReO₆ obtidos a 14 K a partir de refinamento Rietveld dos dados de difração de raios-x e nêutrons. Também são dadas as distâncias interatômicas e o fator de Debye Waller (B_{iso}).

Temperatura	14 K
Grupo espacial	<i>I4/mmm</i>
a (Å)	5.68265(6)
c (Å)	8.02334(14)
Ba	(1/2 0 1/4)
$B_{iso}(Ba)$ (Å ²)	0.68(3)
Fe	(0 0 0)
Re	(0 0 1/2)
$B_{iso}(Fe,Re)$ (Å ²)	0.30(2)
O _{base}	(0.256(2) 0.256(2) 0)
$B_{iso}(O_{base})$ (Å ²)	0.84(6)
O _{apical}	(0 0 0.260(2))
$B_{iso}(O_{apical})$ (Å ²)	0.1(1)
d(Re- O _{base}) (Å)	1.96(2)
d(Re- O _{apical}) (Å)	1.92(2)
d(Fe- O _{base}) (Å)	2.06(2)
d(Fe- O _{apical}) (Å)	2.09(2)

Foram obtidas medidas de difração aplicando-se um campo magnético $H = 0.9$ T nas reflexões (2 2 0)/(0 0 4). Essas medidas foram realizadas mantendo-se a amostra fixa e

variando-se o ângulo α de aplicação do campo \mathbf{H} em relação ao vetor transferência de momento \mathbf{Q} , conforme é mostrado no esquema da figura 3.17.

A figura 3.17 (a,b) e (c,d) mostram as variações da distância interplanar do pico de Bragg $(2\ 2\ 0)/(0\ 0\ 4)$ com a aplicação do campo magnético a temperaturas abaixo (299 K e 304 K) e acima (314 K e 347 K) da temperatura de ordenamento ferrimagnético ($T_c \sim 305$ K), respectivamente.

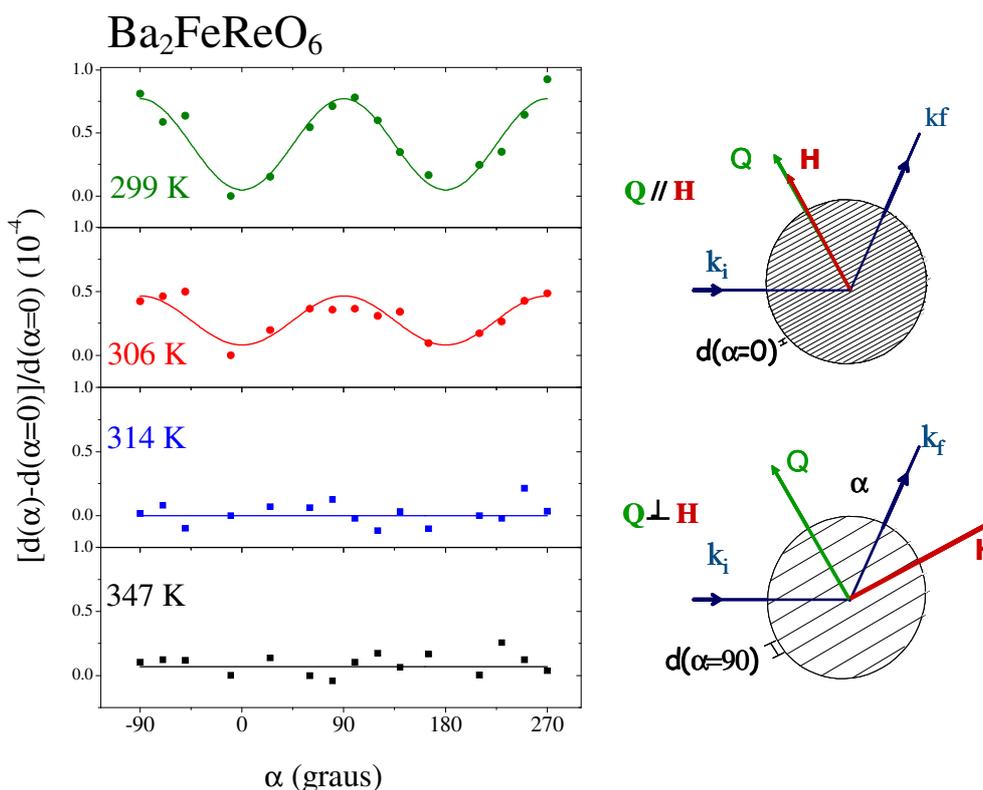


Figura 3. 17: Variação relativa da distância interplanar média d das reflexões $(2\ 2\ 0)/(0\ 0\ 4)$ como função do ângulo α entre o campo magnético $H = 0.9$ T e a direção do vetor transferência de momento \mathbf{Q} , a temperaturas abaixo (299 K e 304 K) e acima (314 K e 347 K) de T_c .

Esse resultado mostra de maneira direta o forte acoplamento magnetoestrutural na fase ferrimagnética (figura 3.17 (a,b)), o qual desaparece por completo na fase paramagnética (figura 3.17 (c,d)). A menor distância interplanar média d é obtida na condição $\mathbf{H} // \mathbf{Q}$, enquanto que o d máximo ocorre quando $\mathbf{H} \perp \mathbf{Q}$, demonstrando que a estrutura cristalina é comprimida ao longo da direção dos momentos magnéticos. Sendo $c/a < 1$, sabemos que os

spins estão orientados ao longo do eixo tetragonal c na fase ferrimagnética na ausência de campo magnético. Foi calculada a constante magnetoelástica, a 10 K, da seguinte maneira

$$\lambda_{100} = \frac{2}{3}[(a - c/\sqrt{2})/a] = 1.1 \times 10^{-3}.$$

3.6.2) Magnetização dc

As medidas de magnetização dc foram obtidas no laboratório do grupo de propriedades ópticas e magnéticas (GPOMS) da Unicamp, utilizando um magnetômetro SQUID.

Na figura 3.18 são mostradas as medidas de magnetização normalizadas pelo valor a 6 T, para os compostos de CFRO e BFRO a 10 K. Nota-se que o composto de CFRO é magneticamente mais duro que o de BFRO.

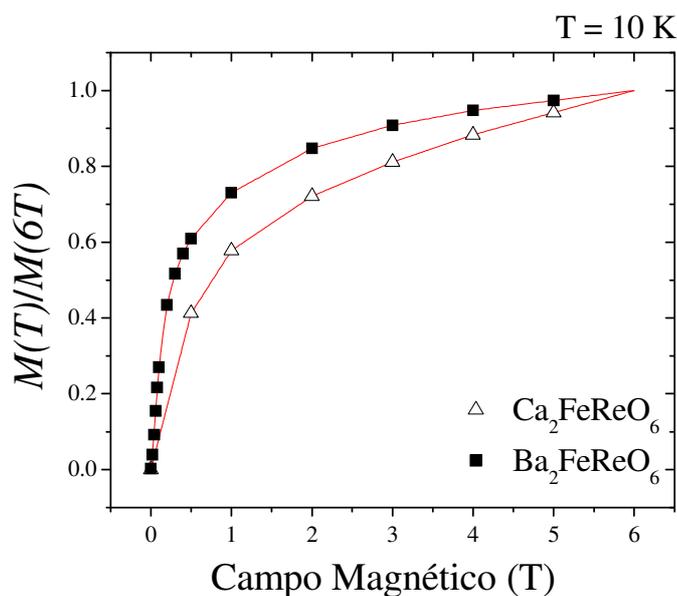


Figura 3. 18: Dependência da magnetização *bulk* com o campo magnético nas amostras de CFRO (triângulo vazados) e BFRO (quadrados cheios). A linha contínua em vermelho é a extrapolação dos dados até 6 T. As medidas foram obtidas aumentando-se o campo magnético após o resfriamento a campo zero até 10 K.

O comportamento da magnetização *bulk* em função da temperatura a 5 T é dado na figura 3.19. Para a amostra de CFRO, nota-se uma anomalia próxima a temperatura de transição metal-isolante ~ 150 K.

Nos dois compostos, o momento total diminui com o aumento da temperatura devido à agitação térmica que contribui para desorganizar o alinhamento ferrimagnético.

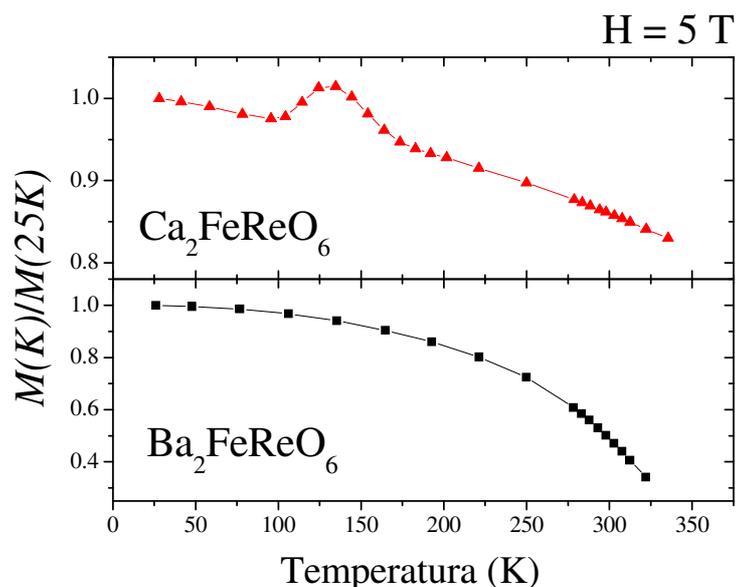


Figura 3. 19: Dependência com a temperatura da magnetização *bulk* nas amostras de CFRO (triângulo cheios) e BFRO (quadrados cheios). As medidas foram realizadas após o resfriamento até 10 K a campo zero, aumentando-se a temperatura a campo fixo 5 T.

Para a amostra de CFRO, foram medidas curvas de histerese, M versus H , para temperatura acima e abaixo da temperatura de transição metal-isolante (T_{MI}), mostradas na figura 3.20. Essas curvas apresentam diferentes campos coercitivos a temperatura acima e abaixo de T_{MI} , assim, é razoável afirmar que os graus de dureza magnética dessas duas fases são distintos. Na fase a baixa temperatura, o campo coercitivo é maior do que a alta temperatura mostrando uma fase magneticamente mais dura.

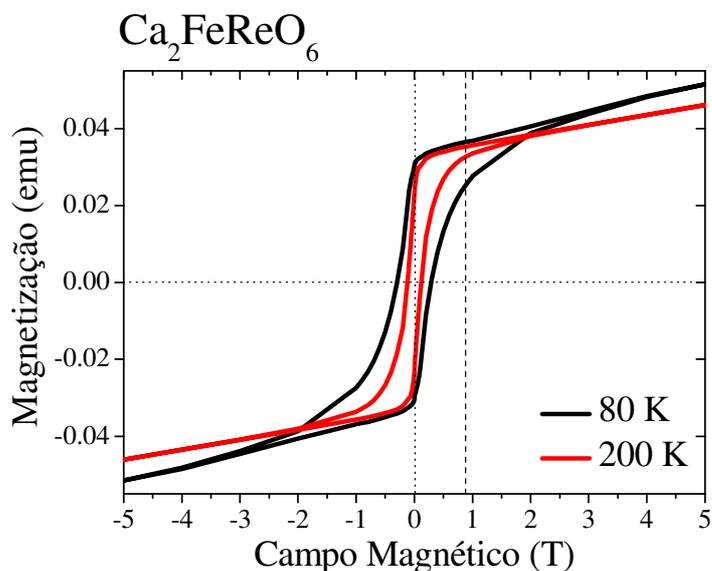


Figura 3. 20: Laços de Histerese, após um resfriamento da amostra de $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$ a campo zero, para temperatura abaixo (80 K) e acima (200 K) da temperatura de transição MI (~ 150 K).

3.6.3) Dicroísmo Circular Magnético de Raios-X

As medidas de dicroísmo circular magnético foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) e no European Synchrotron Radiation Facility (ESRF). Os experimentos na linha ID12 do ESRF foram executados pelo colaborador Júlio C. Cezar, cientista da linha ID08 do ESRF, e as análises dos dados ficaram sob minha responsabilidade.

Foram realizadas medidas de dicroísmo circular magnético de raios-x (XMCD) nas bordas L_2 e L_3 do Fe e Re e K do oxigênio variando-se a temperatura e o campo magnético aplicado.

As medidas obtidas nas linhas ID08 e ID12 do ESRF foram realizadas tanto invertendo-se o campo magnético (0.5 T - 5.5 T) e mantendo-se a polarização circular fixa (100%) quanto invertendo-se a polarização e mantendo-se o campo fixo. Como os resultados foram equivalentes, só serão mostrados os dados tomados a campo fixo. Já as medidas obtidas na linha ID06A/DXAS do LNLS, foram realizadas apenas invertendo-se o campo magnético de (0.9 T) e mantendo-se a polarização circular fixa ($\sim 77\%$).

Os dados de absorção nas bordas L2 e L3 do Re, tomados na linha ID12 por fluorescência, foram corrigidos por um termo de correção devido a efeitos de auto-absorção [Haskel].

Na aplicação da regra de soma para obtenção dos momentos magnéticos orbital e de spin, o termo de dipolo magnético foi desprezado (vide seção 1.2.4) e os números de ocupação eletrônica na camada 5d (3d) do Re (Fe) foram $n_{5d} = 4.18$ ($n_{3d} = 5.84$) para CFRO e $n_{5d} = 4.50$ ($n_{3d} = 5.93$) para BFRO. [Wu, 2001]

Os momentos magnéticos de spin do Fe foram normalizados pelo fator de correção 0.685 ($2/(0.875+0.685)$) no composto CFRO (BFRO) devido ao fraco acoplamento spin-órbita dos elétrons 2p do Fe (vide seção 1.2.5).

Para as bordas L₃ (0.71 keV) e L₂ (0.72 keV) do Fe e borda K (0.53 keV) do oxigênio, região de raios-x moles, as medidas foram obtidas pelo método de corrente total de elétrons (vide seção 1.1) na ID08/ESRF. Para as bordas L₃ (10.54 keV) e L₂ (11.96 keV) do Re e borda K (7.11 keV) do Fe, raios-x duros, as medidas foram tomadas por fluorescência e por transmissão (vide seção 1.1) na ID12/ESRF e DXAS/LNLS, respectivamente.

3.6.3.1) Absorção de Raios-X

Como descrito anteriormente (subseção 2.2.2), faz-se necessário a conversão em energia dos dados obtidos em pixel na linha DXAS do LNLS, para isso foram utilizados os espectros de absorção tirados na linha XAS do LNLS para as amostras de CFRO e BFRO a temperatura ambiente, mostrados na figura 3.21.

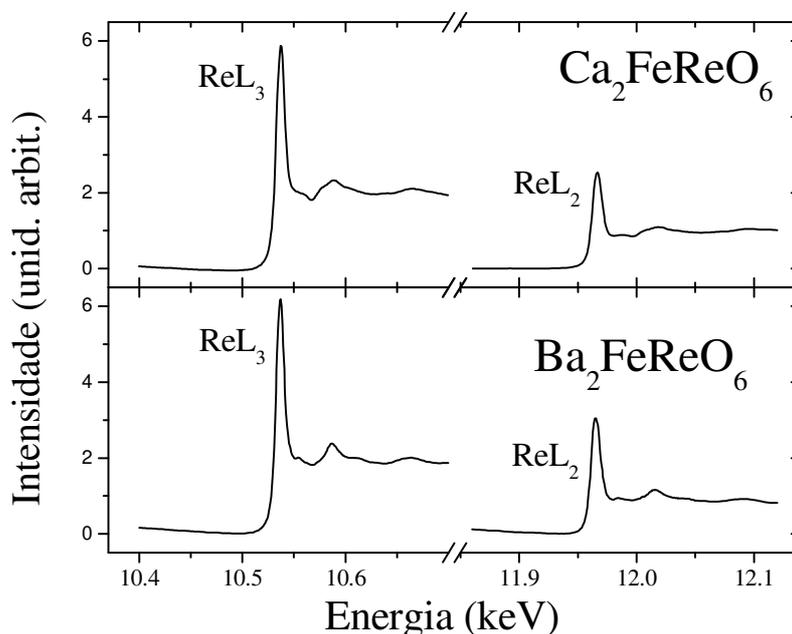


Figura 3. 21: Espectros de absorção nas bordas L_2 e L_3 do Re a 300 K, nas amostras de $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$ e $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$.

3.6.4) XMCD - Bordas L_2 e L_3 do Re

A figura 3.22 (a,b) e (c,d) mostram os espectros de absorção e dicroísmo nas bordas L_2 e L_3 do Re, para os compostos $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$ e $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$, respectivamente.

Os espectros dicroicos na borda L_2 do Re para os dois compostos são similares, consistem em um único pico negativo bastante intenso. Essa estrutura está associada à transição dipolar elétrica entre os níveis de energia $2p_{1/2} \rightarrow 5d$.

No caso da borda L_3 do Re, a forma do pico dicroico é visivelmente distinta para os dois compostos. No composto CFRO o sinal se assemelha à derivada do espectro de absorção, com o primeiro pico negativo e o segundo positivo, enquanto que para BFRO o sinal consiste basicamente em um pico positivo. Essa estrutura está associada à transição dipolar elétrica entre os níveis de energia $2p_{3/2} \rightarrow 5d$. Em ambos os casos esse sinal é bem pequeno comparado ao sinal da borda L_2 .

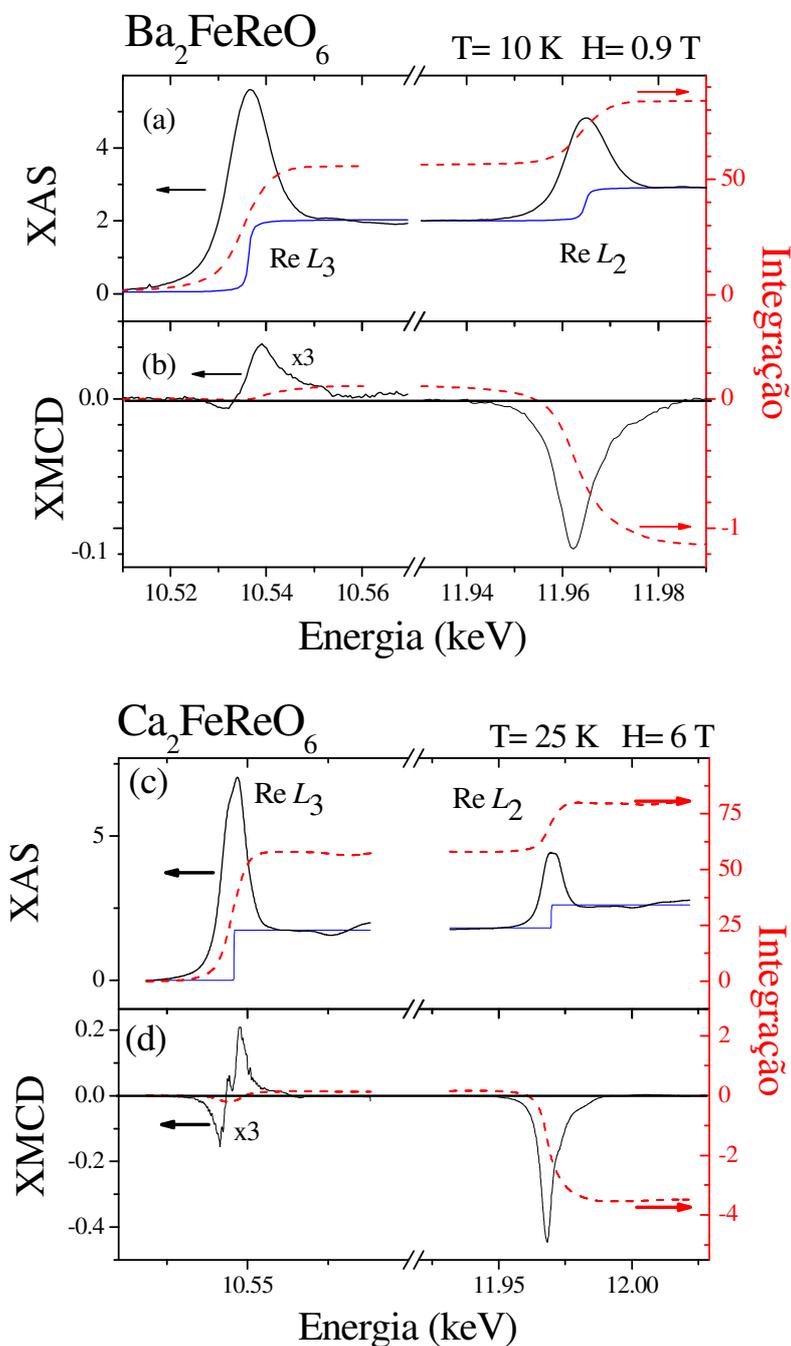


Figura 3. 22: (a,c) Absorção total (XAS, $\mu_+ + \mu_-$) e (b,d) dicroísmo circular magnético (XMCD, $\mu_+ - \mu_-$) nas bordas L₂ e L₃ do Re, nas amostras de Ca₂FeReO₆ e Ba₂FeReO₆. Em azul (linha contínua) e vermelho (linha pontilhada) são dadas a função degrau pela qual o espectro de absorção é subtraído e as integrais dos sinais de absorção total e dicroísmo, respectivamente. Os sinais dicroicos da borda L₃ do Re estão multiplicados por um fator 3 para melhor visualização.

A partir dos dados de XAS e XMCD, utilizando as regras de soma, calculamos os momentos magnéticos orbital e de spin para o Re (seção 1.2.4; equações 1.34 e 1.35).

Os valores dos momentos magnéticos orbital (M_{orb}), de spin (M_{spin}), total (M_{total}) e a razão entre os momentos (M_{orb}/M_{spin}) do íon de Re a 10 K são dados na tabela 3.2. Os momentos magnéticos do Re a 0.9 T, no composto BFRO, foram normalizados pelo fator de magnetização $M(6 \text{ T})/M(0.9 \text{ T}) = 1.42$ obtidos a partir de dados de magnetização *bulk* medidas por SQUID (figura 3.18).

Os valores dos momentos totais do Re, obtidos por XMCD, são significativamente menores do que os obtidos por nêutrons $-1.08(13) \mu_B$ e $-1.02(7) \mu_B$ para BFRO e CFRO, respectivamente. [Granado, 2002]

Tabela 3. 2: Momentos magnéticos orbital (M_{orb}), de spin (M_{spin}), total e a razão entre os momentos (M_{orb}/M_{spin}) do íon de Re. Os momentos magnéticos do Re no composto de CFRO (BFRO) foram obtidos a partir de medidas tomadas com campo magnético 6 T (0.9 T) e temperatura 25 K (10 K). Os momentos magnéticos do Re na amostra de BFRO foram normalizados pelo fator de magnetização $M(6 \text{ T})/M(0.9 \text{ T}) = 1.42$.

Amostra	Ca ₂ FeReO ₆	Ba ₂ FeReO ₆
M_{orb} (μ_B)	0.34(3)	0.19(1)
M_{spin} (μ_B)	-1.09(4)	-0.64(4)
M_{total} (μ_B)	-0.75(5)	-0.45(4)
M_{orb}/M_{spin}	-0.31(3)	-0.29(3)

A figura 3.23 mostra a dependência com a temperatura (a) do módulo do momento magnético total do Re ($|M_{total}|$) e (b) dos momentos magnéticos orbital (M_{orb}) e de spin (M_{spin}) para as medidas realizadas no CFRO a 0.9 T. Nota-se que, na fase isolante ($T < 150 \text{ K}$), há uma queda do momento magnético total do Re.

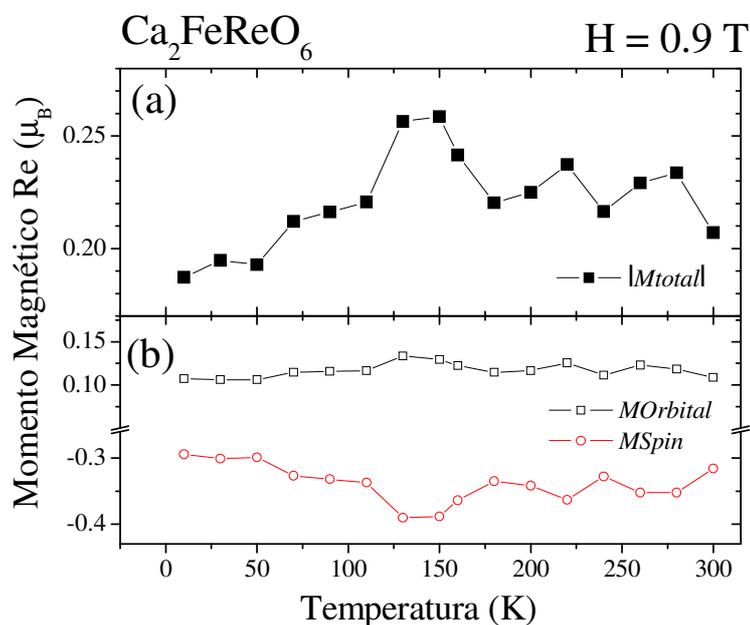


Figura 3. 23: Dependência com a temperatura (a) do módulo do momento magnético total do Re (quadrados cheios) e (b) dos momentos magnéticos orbital (quadrados vazados) e de spin (círculos vazados).

A figura 3.24 mostra a dependência com a temperatura do módulo do momento magnético total do Re ($|M_{total}|$) no CFRO a 6 T. Os momentos magnéticos calculados foram utilizados para re-normalizar a curva da razão entre o valor do sinal dicróico no ponto de máximo efeito na borda L_2 do Re pelo valor da absorção total no mesmo ponto, sendo essa razão proporcional ao momento total. Diferentemente do que foi observado a 0.9 T, nota-se um acréscimo dos momentos magnéticos do Re para temperaturas abaixo de $T_{MI} \sim 150 \text{ K}$.

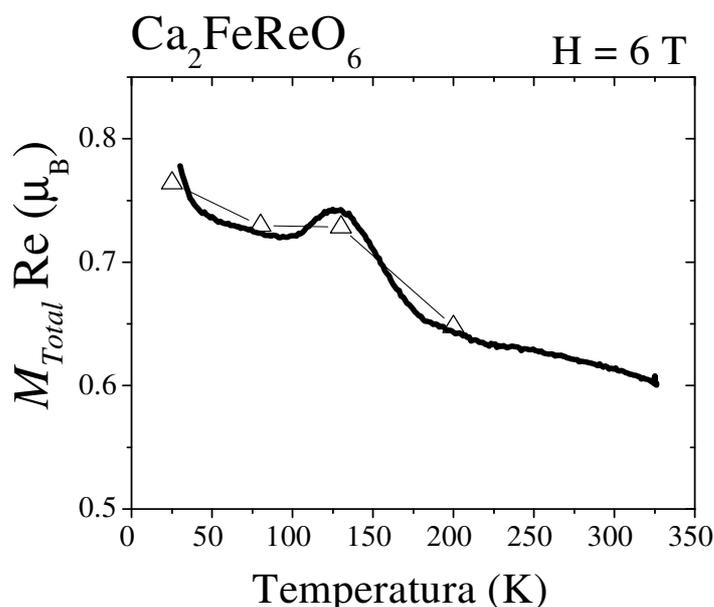


Figura 3. 24: Dependência com a temperatura do momento magnético total do Re (triângulos vazados) dado pelos valores calculados utilizando os espectros de absorção e dicroísmo das bordas L_2 e L_3 . A linha contínua em preto mostra a razão entre o valor do sinal dicroico no ponto de máximo efeito na borda L_2 do Re ($E = 11.97 \text{ keV}$) pelo valor da absorção total no mesmo ponto. Essa curva foi re-normalizada sobrepondo os valores dos momentos calculados para Re (triângulos vazados).

A figura 3.25 mostra a curva de histerese (XMCD *versus* H) a 10 K para os compostos CFRO e BFRO. Essas medidas foram tomadas na borda L_2 do Re, mantendo-se a energia fixa no máximo do sinal dicroico e variando-se o campo aplicado. Note que os campos coercitivos e de saturação são significativamente maiores para CFRO que para BFRO, em acordo com os resultados obtidos por magnetometria (figura 3.18). Entretanto, note que o efeito é ainda mais destacado nestas curvas de XMCD mostradas na figura 3.25.

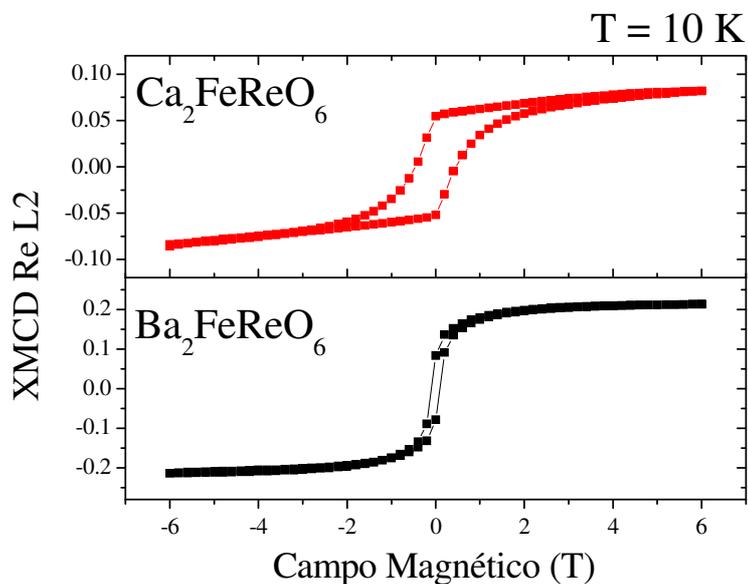


Figura 3. 25: Histerese (XMCD *versus* H) no máximo do efeito dicróico na borda L_2 do Re (11.97 keV) a 10 K para os compostos CFRO e BFRO.

3.6.5) XMCD - Bordas L_2 e L_3 do Fe

As figuras 3.26 (a,b) e (c,d) mostram os espectros de absorção e dicróismo nas bordas L_2 e L_3 do Fe, para os compostos $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$ e $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$ respectivamente.

Os espectros dicróicos nas bordas L_2 e L_3 do Fe para os dois compostos são similares. A estrutura do sinal dicróico consiste em um pico negativo bastante intenso seguido de um pequeno pico positivo na borda L_3 e apenas um pico largo e pouco intenso, na borda L_2 .

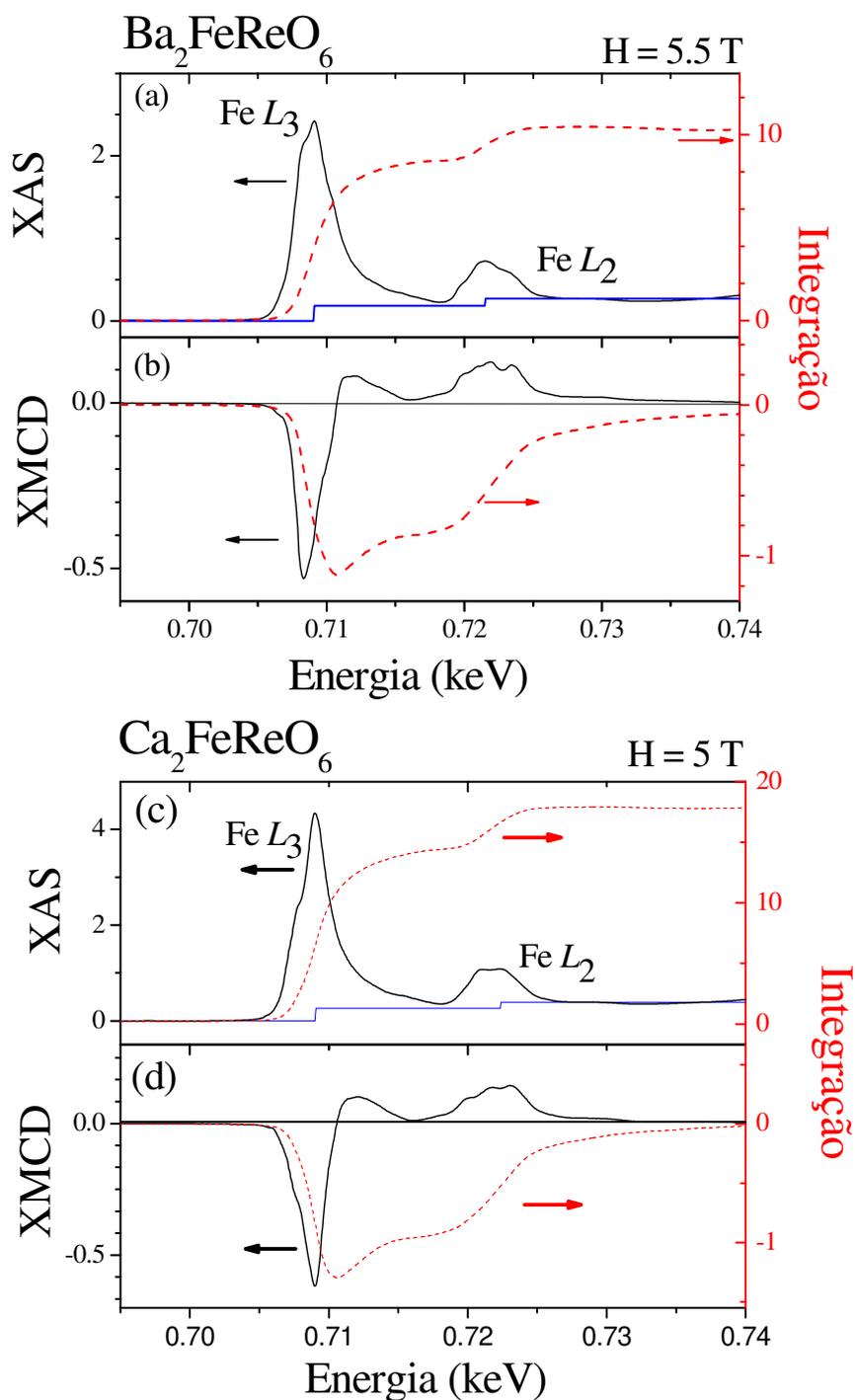


Figura 3. 26: (a,c) Absorção total (XAS, $\mu_+ + \mu_-$) e (b,d) dicróismo circular magnético (XMCD, $\mu_+ - \mu_-$) nas bordas L_2 e L_3 do Fe a 10 K, nas amostras de $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$ e $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$. Em azul (linha contínua) e vermelho (linha pontilhada) são dadas a função degrau pela qual o espectro de absorção é subtraído e as integrais dos sinais de absorção total e dicróismo, respectivamente.

Os valores, calculados pelas regras de soma, dos momentos magnéticos orbital (M_{orb}), de spin (M_{spin}), total (M_{total}) e a razão entre os momentos (M_{orb}/M_{spin}) do íon de Fe a 10 K são dados na tabela 3.3. O momento total do Fe corrobora com o previamente obtido por difração de nêutrons, $M_{total} = 3.16(10) \mu_B$ (seção 3.4), para a amostra de BFRO. No caso do CFRO, o momento total é significativamente menor que os obtidos por nêutrons $3.42(7) \mu_B$. [Granado, 2001]

Tabela 3. 3: Momentos magnéticos orbital (M_{orb}), de spin (M_{spin}), total e a razão entre os momentos (M_{orb}/M_{spin}) do íon de Fe a 10 K. Os momentos magnéticos do Fe no composto de CFRO (BFRO) foram obtidos a partir de medidas realizadas com campo magnético 5 T (5.5 T).

Amostra	$\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$	$\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$
$M_{orb} (\mu_B)$	0.00(2)	0.04(2)
$M_{spin} (\mu_B)$	1.95(15)	2.8(2)
$M_{total} (\mu_B)$	1.95(15)	2.8(2)
M_{orb}/M_{spin}	0.00(2)	0.014(7)

A figura 3.27 mostra a dependência com a temperatura (a) do módulo do momento magnético total do Fe ($|M_{total}|$) e (b) dos momentos magnéticos orbital (M_{orb}) e de spin (M_{spin}) para as medidas no CFRO a 1 T. O momento total do Fe, na fase isolante a baixa temperatura, segue o mesmo comportamento do momento magnético total do Re a $H = 0.9$ T (figura 3.23).

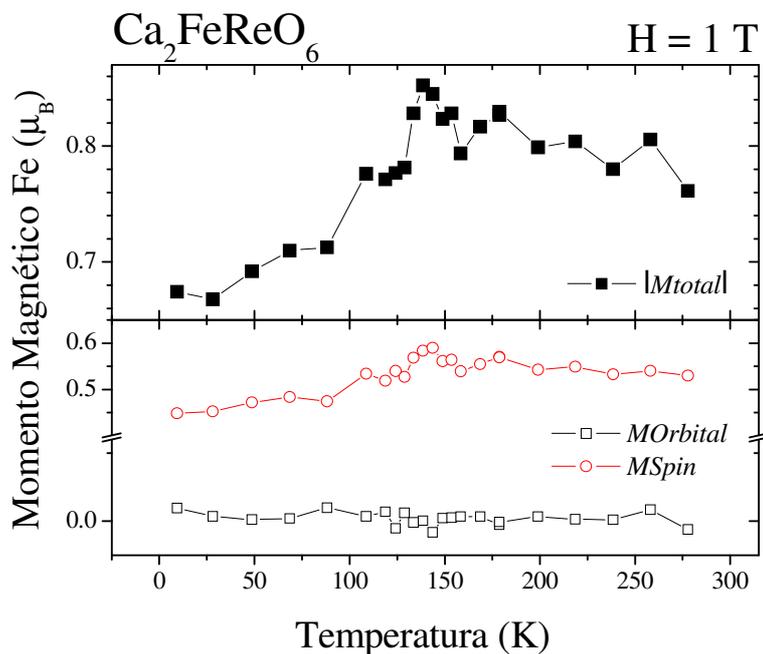


Figura 3. 27: Dependência com a temperatura (a) do momento magnético total do Fe (quadrados cheios) e (b) dos momentos magnéticos orbital (quadrados vazados) e de spin (círculos vazados).

A figura 3.28 mostra a dependência com o campo magnético do módulo do momento magnético total do Fe ($|M_{total}|$) a 10 K. Nota-se que o composto de CFRO é magneticamente mais duro que o de BFRO. Esse resultado corrobora com as medidas de magnetização *bulk* mostradas na figura 3.18.

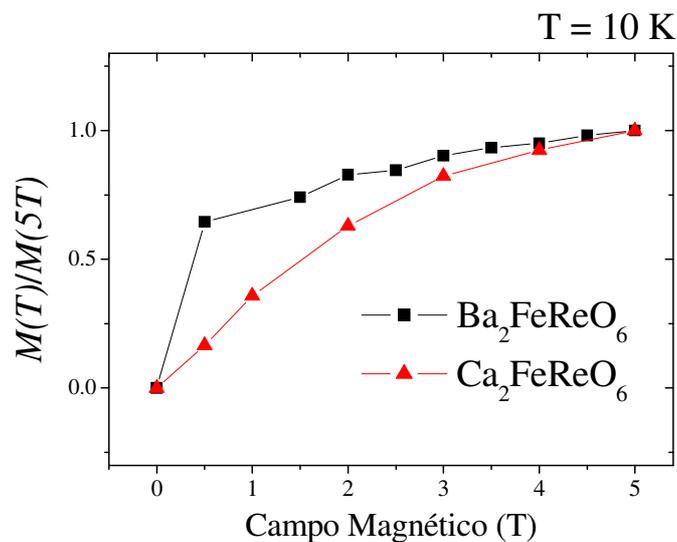


Figura 3. 28: Dependência com campo magnético dos momentos totais do Fe a 10 K, nas amostras de CFRO (triângulo cheios) e BFRO (quadrados cheios). As medidas foram realizadas invertendo-se a polarização e aumentando o campo.

A figura 3.29 mostra a dependência com a temperatura do módulo do momento magnético total do Fe ($|M_{total}|$) nos compostos CFRO e BFRO a 5 T.

Para a amostra de CFRO, nota-se um acréscimo dos momentos magnéticos do Fe a 5 T na fase isolante, esse comportamento também foi visto para os momentos magnéticos do Re a 6 T (vide figura 3.24).

Os momentos magnéticos do Fe na amostra de BFRO diminuem conforme a temperatura aumenta seguindo o mesmo comportamento da magnetização *bulk* (vide figura 3.29).

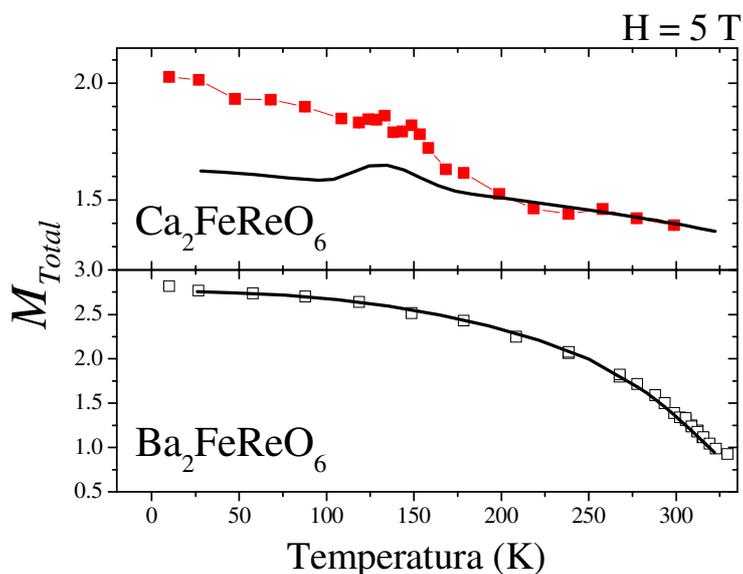


Figura 3. 29: Dependência com a temperatura do momento magnético total do Fe, dado pelos valores calculados utilizando os espectros de absorção e dicroísmo das bordas L_2 e L_3 a 5 T, para CFRO (quadrados cheios) e BFRO (quadrados vazados), sobrepostas às respectivas curvas de magnetização *bulk* previamente mostradas na figura 3.19 (linha contínua preta).

A figura 3.30 mostra o momento total do Fe, em função do campo magnético aplicado, comparado com a magnetização *bulk* a 10 K, para as amostras de CFRO e BFRO.

Em uma amostra homogênea, espera-se que o comportamento do momento total do Fe seja parecido com o do *bulk* já que o momento magnético do Fe é muito maior do que do Re.

Para a amostra de BFRO, o momento do Fe em função do campo segue o comportamento *bulk*. Porém para a amostra de CFRO isso não é verdade. Neste caso, a diferença entre o momento *bulk*, obtidos por SQUID, e o momento do Fe sensíveis à superfície, obtidos por XMCD, sugerem que a superfície dos grãos seja magneticamente mais dura que o *bulk* e que apenas a altos campos ($H > 4\text{ T}$), quando as curvas convergem juntas, que o comportamento magnético da superfície se aproxima do *bulk*.

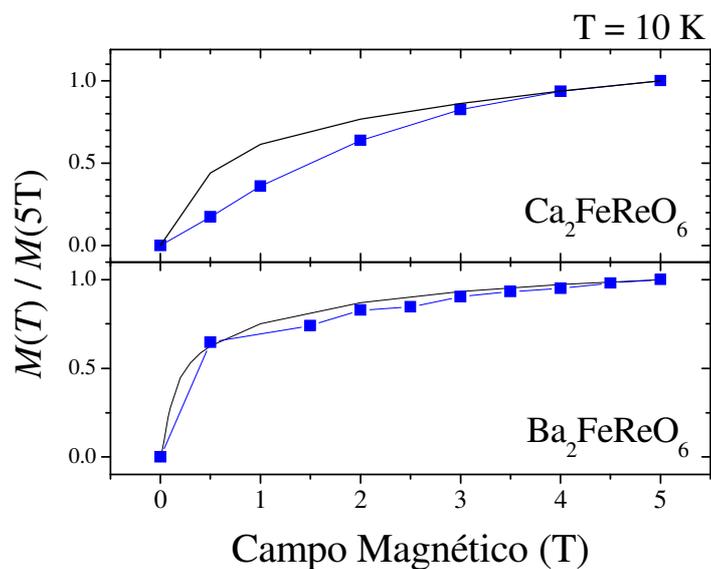


Figura 3. 30: Comparação entre o momento total do Fe (figura 3.28) e a magnetização *bulk* (figura 3.18), a 10 K, em função do campo magnético aplicado para as amostras de CFRO e BFRO.

A figura 3.31 mostra a curva de histerese por XMCD (XMCD *versus* H), na borda L_3 do Fe para o composto CFRO, a temperatura acima (200 K) e abaixo (30 K e 100 K) da transição metal-isolante (T_{MI}). Note que os campos coercitivos para temperaturas abaixo de T_{MI} (30 K e 100 K) são significativamente maiores que o observado a temperatura acima de T_{MI} (200 K), mostrando que a fase a baixa temperatura é magneticamente mais dura.

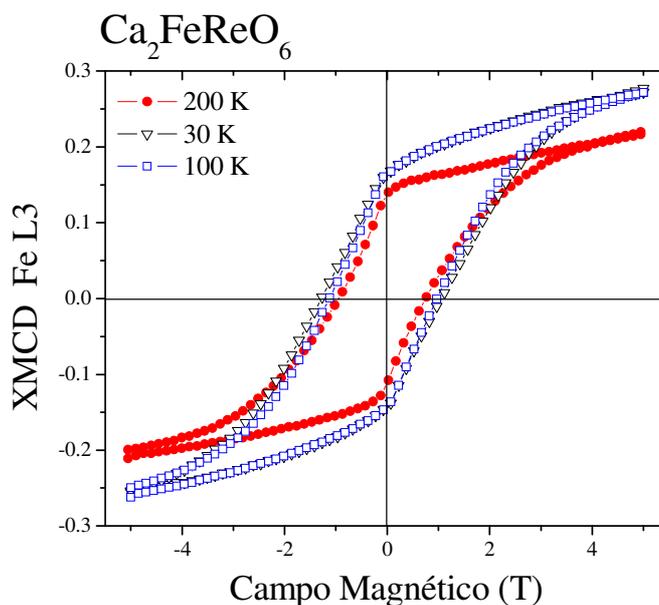


Figura 3. 31: Histerese (XMCD *versus* H) no máximo do efeito dicróico na borda L_3 do Fe (0.71 keV) para as temperaturas acima (200 K) e abaixo (30 K e 100 K) da temperatura de transição metal-isolante.

3.6.6) XMCD – Borda K do Fe

Para a amostra de CFRO, as figuras 3.32 (a) e (b) mostram os espectros de absorção e dicroísmo na borda K do Fe, respectivamente.

A curva de histerese tomada por XMCD a 10 K, na borda K do Fe, é mostrada na figura 3.33, juntamente com a histerese na borda L_3 do Fe a 30 K (vide figura 3.31).

A curva de histerese na borda L_3 do Fe (0.71 keV), sensível à superfície dos grãos em amostras cerâmicas, apresenta um campo coercitivo maior do que a tirada na borda K do Fe (7.11 keV), sensível ao *bulk*, confirmando que a superfície dos grãos é magneticamente mais dura que o *bulk* como sugerido anteriormente.

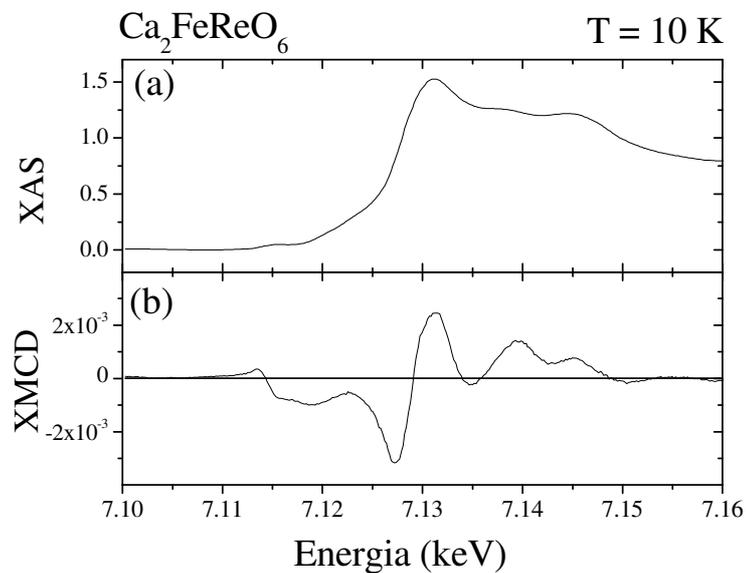


Figura 3. 32: (a) Absorção total (XAS, $\mu_+ + \mu_-$) e (b) dicroísmo circular magnético (XMCD, $\mu_+ - \mu_-$) na borda K do Fe a 10 K, na amostras de $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$.

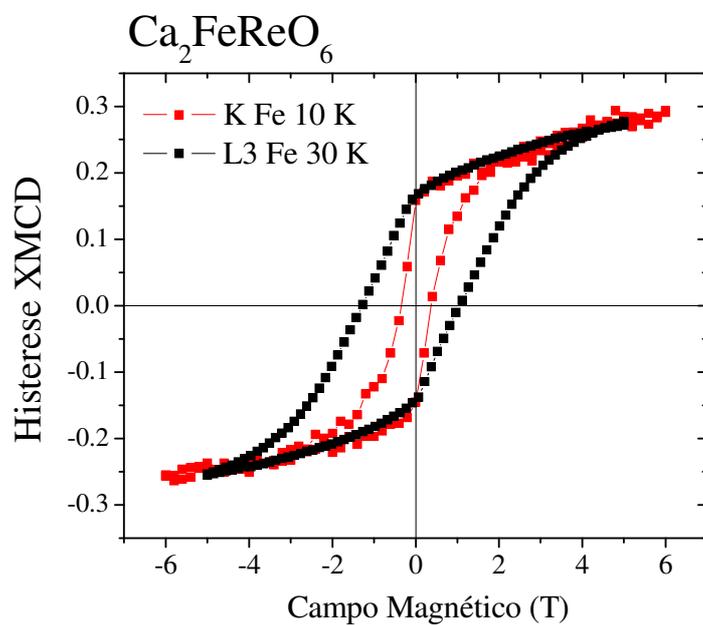


Figura 3. 33: Histerese (XMCD *versus* H), no máximo do efeito dicroico, nas bordas K (7.13 keV) tomada por fluorescência e L₃ do Fe (0.71 keV) tomada por corrente total de elétrons, a baixa temperatura para o composto CFRO.

3.6.7) XMCD – Borda K do Oxigênio

Foram realizadas medidas de dicroísmo na borda K do oxigênio em função da temperatura para amostra de CFRO e BFRO. As figuras 3.34 (a,c) e (b,d) mostram os espectros de absorção e dicroísmo na borda K do oxigênio a 10 K, respectivamente.

É possível identificar um grande sinal de dicroísmo próximo à borda de absorção, indicando uma alta polarização orbital dos níveis 2p do oxigênio.

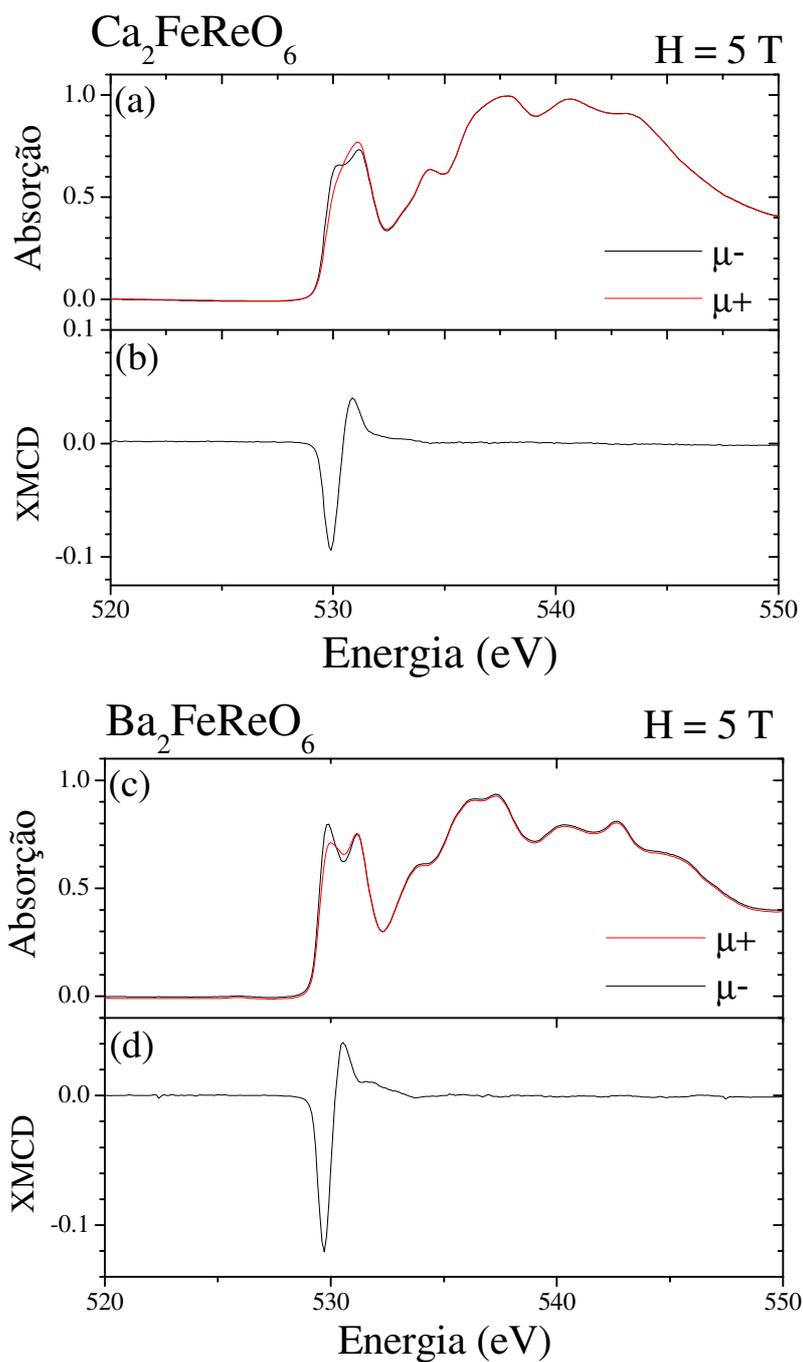


Figura 3. 34: (a,c) Absorção com polarização circular paralela (μ_+) e antiparalela (μ_-) ao campo magnético 5 T e (b,d) dicroísmo circular magnético (XMCD, μ_+ - μ_-) na borda K do oxigênio a 10 K, nas amostras de $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$ e $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$.

Igarashi *et. al.* mostraram ser possível calcular o momento orbital atômico utilizando dados de dicroísmo e absorção de raios-x na borda K [Igarashi, 1996], porém não foi possível

fazer uma análise quantitativa no nosso caso, dada a dificuldade de identificar o limite de integração e encontrar uma sistemática para normalização do salto no espectro de absorção.

3.7) Discussões

Esta seção será dividida em três subseções que tem como objetivo discutir os principais resultados obtidos neste trabalho. Serão explicitadas as diferenças entre o magnetismo *bulk* e na superfície na seção 3.7.1. Em seguida, na seção 3.7.2, será discutida a importância do momento magnético orbital *unquenched* do Re no contexto da transição magnetoestrutural, e por fim será exposto o cenário proposto para explicar a transição metal-isolante no composto de CFRO na seção 3.7.3.

3.7.1) Propriedades magnéticas - volume versus superfície dos grãos

Dado a sensibilidade à superfície dos grãos das medidas de XMCD, obtidas por corrente total de elétrons na região de raios-x moles nas amostras cerâmicas de CFRO e BFRO, cujo comprimento de sondagem na amostra é pequeno ($\sim 50 \text{ \AA}$) em comparação ao tamanho dos domínios cristalinos ($\sim 0.1 \text{ \mu m}$) visto por nêutrons [Granado, 2001], faz-se necessário um estudo cuidadoso das propriedades *bulk* e de superfície dos grãos.

Na figura 3.30 são comparados o comportamento do momento magnético total sensível ao *bulk* medido por SQUID, e o momento do Fe sensível à superfície dos grãos obtido por XMCD, nas amostras de CFRO e BFRO.

Para BFRO existe um comportamento semelhante entre o magnetismo *bulk* e de superfície, mesmo a baixos campos, indicando que todos os resultados obtidos por XMCD nas diferentes bordas refletem resultados representativos de toda a amostra. Entretanto, para CFRO, a mesma comparação indica que a superfície dos grãos é magneticamente mais dura que o *bulk* e que apenas a altos campos ($H > 4 \text{ T}$) o comportamento magnético da superfície se aproxima do *bulk*. As curvas de histerese obtidas por XMCD nas bordas L_3 (0.71 keV) e K (7.11 keV) do Fe (vide figura 3.33) corroboram esse resultado. Portanto, fica evidenciada a

validade das medidas de XMCD na região de raios-x moles a altos campos como técnica de sondagem das propriedades *bulk* dos nossos materiais BFRO e CFRO.

Para a amostra de CFRO, essas medidas a baixos campos indicam que o comportamento nas fronteiras dos grãos é diferente do comportamento do interior. Essa diferença pode estar vinculada à existência de desordem de antisítios entre os íons de Fe e Re na fronteira dos grãos, resultando em uma localização dos portadores. Sendo assim, esse resultado nos fornece uma possível explicação para o comportamento não metálico obtido por medidas de resistividade [Prellier, 2002; Kato, 2002] apesar da presença de elétrons livres detectados por medidas de infravermelho [Kato, 2002].

3.7.2) Acoplamento magnetoestrutural – Momento Orbital Re *unquenched*

Para as amostras de BFRO e CFRO, o momento orbital do Fe, calculado por XMCD, é próximo de zero, mostrando seu fraco acoplamento spin-órbita. Diferentemente, o Re possui um grande valor de $|M_{orb}/M_{spin}| \sim 0.3$ (tabela 3.2) indicando que os efeitos magnetoelásticos vistos nessa família estão intimamente ligados a esse átomo.

O valor $|M_{orb}/M_{spin}| \sim 0.3$ para Re é comparável a valores atômicos $|M_{orb}/M_{spin}(\text{Re}^{5+})| = 0.5$, indicando a ocupação preferencial dos elétrons Re 5d nos orbitais $t_{2g} \downarrow$ ($yz-izx$) com momento orbital *unquenched* ($\langle lz \rangle \neq 0$) e *quenched* (xy) ($\langle lz \rangle = 0$) (seção 3.5, equação 3.4). Essa distinção na ocupação dos níveis só é possível se a interação de spin-órbita for pelo menos da ordem da largura de banda (~ 1 eV) [Wu, 2001]. No caso do Re^{5+} , com dois elétrons no orbital t_{2g} , esse valor da interação spin-órbita calculado é de aproximadamente 0.4 eV (seção 3.5). Portanto, pode ser necessário recorrer a efeitos de correlação eletrônica para explicar uma maior separação desses níveis.

Os resultados acima demonstram que os elétrons de condução Re 5d apresentam um alto grau de polarização orbital tanto na amostra não metálica CFRO, quanto no caso metálico do BFRO. A hibridização dos orbitais 2p do oxigênio com os orbitais 5d t_{2g} do Re leva a uma

alta polarização orbital dos níveis 2p do Oxigênio, observada pelo grande sinal de dicroísmo próximo à borda de absorção K do oxigênio (figura 3.34 (b,d)).

Para a amostra de BFRO, a transição estrutural da fase cúbica para tetragonal (figura 3.16 (c)) na mesma temperatura de ordenamento ferrimagnético vista por nêutrons (figura 3.7 (b)), está intimamente relacionada com a ocupação dos níveis t_{2g} do Re 5d de menor energia (yz-izx) e (xy) discutida acima, mostrando a ligação entre a alta polarização orbital dos elétrons Re 5d e a rede, mesmo no composto metálico BFRO.

Esse acoplamento magnetoestrutural foi mostrado de maneira direta pelo experimento de difração de raios-x com aplicação do campo (figura 3.17). Os resultados confirmaram a natureza magnetoelástica da transição tetragonal no composto de BFRO, sendo o valor da constante magnetoelástica calculada $\lambda_{100} = \frac{2}{3}[(a - c/\sqrt{2})/a] = 1.1 \times 10^{-3}$, aproximadamente duas ordens de grandeza maior do que para sistemas metálicos de metais de transição [Bozorth, 1951; Li, 1999].

3.7.3) Transição Metal-Isolante no composto $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$

A partir das medidas de difração de raios-x, concluímos que a origem do pico de Bragg (0 0 1), visto por nêutrons (figura 3.3 (d)), era magnética. Sendo assim, o arranjo magnético responsável pelo aparecimento desse pico a baixas temperaturas ($T < \sim 150$ K) deve ser não colinear, com uma subrede canteda do Fe e /ou Re na estrutura $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$, como já sugerido nos estudos de nêutrons. A figura 3.35 representa um esquema do possível arranjo ferrimagnético, na fase a baixa temperatura, no plano **ab** com $z = 0$ e $z = 1/2$.

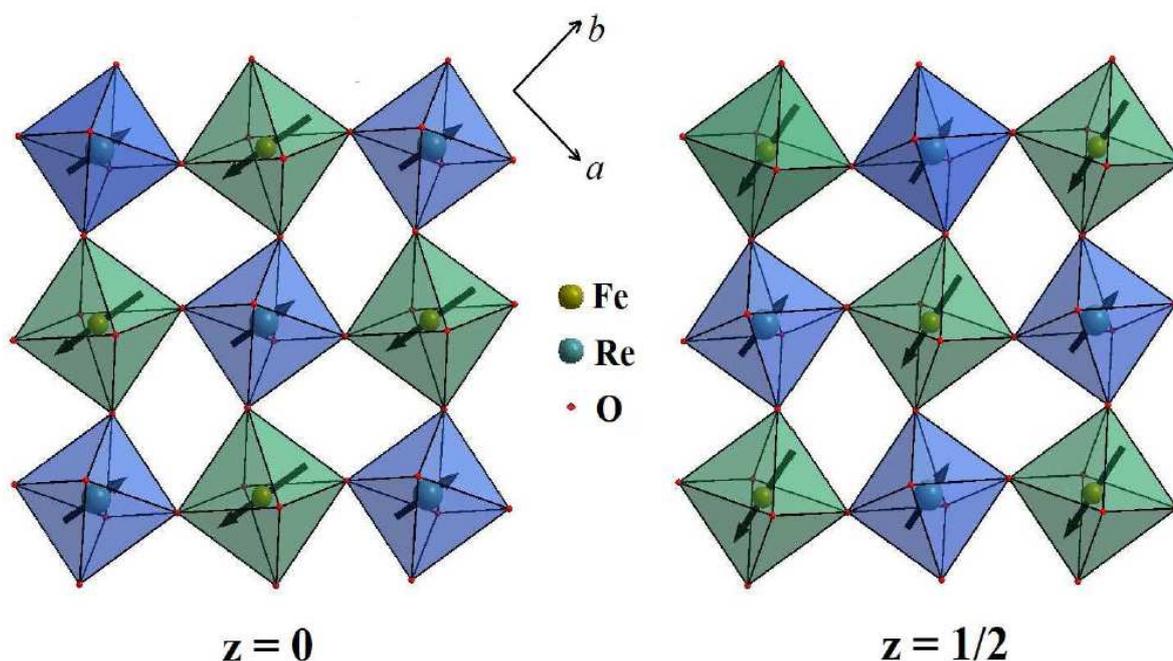


Figura 3. 35: Representação do arranjo ferrimagnético dos spins dos átomos de Re (azul) e Fe (verde) na estrutura canteda a baixa temperatura ($T < 150$ K), no plano **ab** com $z = 0$ (esquerda) e $z = 1/2$ (direita).

Com intuito de aprofundar o conhecimento sobre o mecanismo microscópico relacionado à transição metal-isolante, foram feitas medidas elemento específicas de dicroísmo circular magnético em função da temperatura.

A dependência com a temperatura dos momentos magnéticos do Re e do Fe a baixos campos (0.9 T) mostra uma queda dos mesmos na fase isolante (figuras 3.23 e 3.27). Isso pode ser explicado pelo fato da fase a baixa temperatura ser magneticamente mais dura (figuras 3.20 e 3.31). Esse resultado juntamente com o fato do campo magnético 0.9 T não ser suficiente para saturação da amostra de CFRO (figura 3.20 e 3.25), mostrou que esse comportamento com a temperatura dos momentos do Re e Fe, a 0.9 T, pode não retratar as propriedades físicas intrínsecas do material.

Neste caso, foi de vital importância a aplicação de campos magnéticos mais altos, próximos ao de saturação. Sendo assim, realizamos medidas de XMCD no ESRF aplicando altos campos magnéticos (5 T e 6 T). Os resultados dos momentos (figuras 3.24 e 3.29)

mostram um comportamento anômalo dos momentos totais de Fe e Re para temperaturas abaixo da transição metal-isolante.

Para confirmar que esse aumento dos momentos não é um efeito espúrio devido a uma possível diminuição do campo magnético de saturação na fase isolante a baixa temperatura, foram tomadas curvas de histerese por XMCD na borda L_3 do Fe para temperaturas acima e abaixo de T_{MI} . Na figura 3.31 vemos que a fase a baixa temperatura apresenta um maior campo coercitivo, indicando o aumento da dureza magnética na fase isolante. Esses resultados confirmam que o aumento dos momentos visto por XMCD ocorre em uma fase magneticamente mais dura, indicando ser este um fenômeno intrínseco.

A figura 3.36 mostra de maneira esquemática o cenário que propomos para explicar esse aumento inesperado dos momentos magnéticos tanto do Re quanto do Fe na fase isolante.

Neste cenário a transição metal-isolante é causada pela competição entre duas fases. Na fase de alta temperatura ($T > 150$ K), o arranjo colinear ferrimagnético entre os spins do Re e Fe, visto por nêutrons, permite o compartilhamento dos elétrons Re $t_{2g\downarrow}$ com o nível do Fe $t_{2g\downarrow}$ devido à interação de Dupla Troca (vide figura 3.36 (a)) otimizando a energia cinética (fase metálica). Essa hibridização aumenta a ocupação de elétrons com spin *down* no sítio do Fe, diminuindo o momento total deste átomo, e também a ocupação de elétrons 5d do Re, justificando a diminuição em seu momento. Já na fase a baixa temperatura ($T < 150$ K), o *canting* dos momentos visto por medidas de difração, onde os spins tendem a se orientarem ao longo de um eixo de simetria local dos octaedros (vide figuras 3.35 e 3.36 (b)), inibe a movimentação eletrônica. Este arranjo magnético otimiza a interação de supertroca e a energia magnetocristalina relacionada aos átomos de Re, levando à localização dos momentos em nível atômico, diminuindo assim a hibridização dos elétrons de spin *down* do Re com os níveis do Fe. Sendo assim, a baixas temperaturas, os momentos magnéticos atômicos seriam maiores.

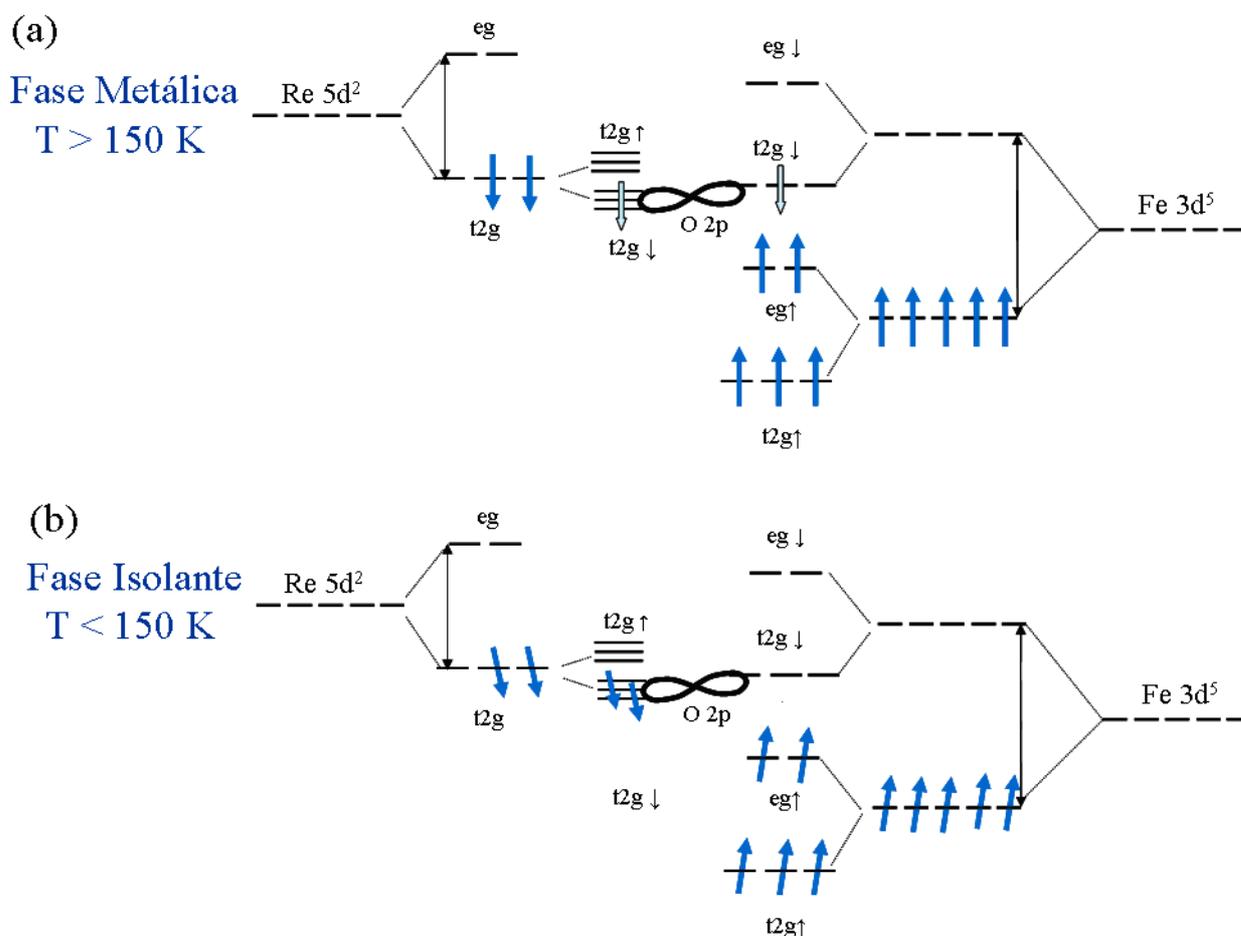


Figura 3. 36: Diagrama esquemático (a) na fase metálica ($T > 150 \text{ K}$) onde o arranjo entre os momentos atômicos do Fe e Re é antiparalelo colinear e a seta vazada representa os elétrons Re $t_{2g} \downarrow$ compartilhados com nível Fe $t_{2g} \downarrow$ (b) na fase isolante, com *canting* da subrede Fe e/ou Re, onde os momentos são localizados.

As mudanças em nível atômico sugeridas anteriormente poderiam refletir em mudanças no estado de oxidação dos átomos Fe^{3+} e Re^{5+} , porém não foi identificada nenhuma mudança significativa nos espectros de absorção com a temperatura que pudesse indicar uma transição eletrônica, sugerindo que a mesma deve ser sutil ($< \sim 0.2$ elétrons por átomo). Esses resultados estão de acordo com medidas de espectroscopia de absorção de raios-x na família das perovskitas duplas $A_2\text{FeReO}_6$ ($A = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca}$) realizadas por J. Herrero-Martin *et al.*. [Herrero-Martín, 2005]

3.8) Conclusões

A união das técnicas de difração e dicroísmo circular magnético se mostrou uma ferramenta importante na sondagem das propriedades físicas nesses compostos de perovskitas duplas.

Muitas das propriedades nas perovskitas com base FeRe são associadas ao alto momento magnético orbital dos átomos de Re (*unquenched*) e conseqüentemente ao acoplamento spin-órbita, já que os átomos de Fe apresentam um momento orbital aproximadamente zero (*quented*). Esse forte acoplamento spin-rede relacionado aos elétrons Re 5d indica um caráter de elétrons fortemente correlacionados nestes materiais.

Os resultados de dicroísmo circular magnético e de difração de pó de raios-x obtidos nas linhas DXAS e XPD do LNLS, respectivamente, juntamente com os resultados de nêutrons obtidos no NIST por colaboradores, mostraram que o sistema de BFRO está na fronteira da transição metal-isolante. Isso ocorre quando um sistema metálico tem algumas características de isolante, como uma constante magnetoelástica “gigante”

$$\lambda_{100} = \frac{2}{3}[(a - c/\sqrt{2})/a] = 1.1 \times 10^{-3}.$$

Neste trabalho vimos que a transição metal-isolante no composto CFRO está relacionada a um mecanismo até então nunca descrito, com competição entre as interações de Dupla Troca e de anisotropia magnetocristalina simultaneamente excludentes neste material.

Capítulo 4

Multiferróicos

4.1) Introdução

São denominados materiais multiferróicos aqueles que apresentam simultaneamente pelo menos duas das seguintes propriedades físicas: (anti)ferroeletricidade, (anti)ferromagnetismo e ferroelasticidade.

O princípio do ordenamento magnético exige a quebra de simetria de reversão temporal, enquanto que o ordenamento ferroelétrico ocorre quando há quebra da simetria de inversão espacial. Sendo assim, o número de sistemas conhecidos que apresentam propriedades multiferróicas é reduzido devido às condições singulares (de simetria) que permitem o aparecimento simultâneo das propriedades magnéticas e elétricas dada a origem desses fenômenos [Hill, 2000].

Existem materiais, como BiMnO_3 e BiFeO_3 , onde os íons magnéticos Mn^{3+} e Fe^{3+} são responsáveis pela ordem magnética, e a ferroeletricidade tem origem no deslocamento do íon Bi em relação à posição de simetria. Nesses casos a ferroeletricidade e o magnetismo estão relacionados com íons diferentes, justificando o fraco acoplamento entre essas propriedades.

Atualmente tem se voltado ao estudo de uma classe nova de materiais, os chamados magneticamente frustrados [García-Flores, 2007; Noda, 2008; T. Kimura, 2003; Lawes, 2005], tais como as perovskitas RMnO_3 , RMn_2O_5 ($R = \text{Bi}$, terra rara), $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ entre outros, onde a ferroeletricidade tem origem magnética, já que é induzida pela estrutura complexa dos spins [Cheong, 2007]. De uma maneira geral, a complexidade da estrutura magnética é consequência direta das competições entre as interações magnéticas entre diferentes vizinhos. Quando alguma dessas interações é frustrada, o elemento tende a se deslocar na estrutura cristalina para minimizar essa frustração, dando origem à ferroeletricidade.

A possibilidade de acoplamento desses parâmetros de ordem (polarização, magnetização e deformações espontâneas) em materiais multiferróicos permite a integração desses sistemas em um só, fazendo com que novos graus de liberdade sejam adicionados a futuros dispositivos eletrônicos. Em particular, a possibilidade de confecção de elementos de memória de múltiplos estados, nos quais a informação pode ser armazenada tanto no estado de polarização quanto no estado de magnetização espontânea do elemento, pode vir a revolucionar esse campo tecnológico, fazendo com que a velocidade de operação e a capacidade de armazenamento de informação sejam fortemente intensificadas. Além disso, a possibilidade de integração desses materiais às recentes e inovadoras tecnologias de spintrônica e magnetoelétrica os torna ainda mais atraentes tanto do ponto de vista de ciência de caráter fundamental quanto tecnológico aplicado.

Dentro desse contexto, se encontra o monocristal DyMn_2O_5 estudado nesta tese. Utilizando a teoria dos Pares de Friedel em experimentos não convencionais de difração de raios-x anômala, onde aplicamos campo elétrico a baixas temperaturas, foi possível sondarmos a quebra do centro de inversão devido ao deslocamento atômico do íon de Mn.

4.2) Estrutura Cristalográfica das Manganitas ferroelétricas

RMn_2O_5 ($R = \text{Bi}, \text{Y}$, terras raras)

As manganitas ferroelétricas antiferromagnéticas com fórmula RMn_2O_5 ($R = \text{Bi}, \text{Y}$, terras raras) são isolantes isoestruturais. Sua estrutura é ortorrômbica com grupo espacial $Pbam$, possuindo quatro fórmulas RMn_2O_5 em cada cela unitária com dois tipos de átomos de Mn independentes, Mn^{4+} situados no centro do octaedro MnO_6 e Mn^{3+} localizados na base das pirâmides de MnO_5 . Os octaedros compartilham arestas para formar placas paralelas ao eixo c e as placas adjacentes são interconectadas por pirâmides que compartilham vértices no plano ab . Os átomos de terras raras (R) ocupam os interstícios entre os poliedros de coordenação do Mn e são coordenados a oito oxigênios como mostrado na figura 4.1.

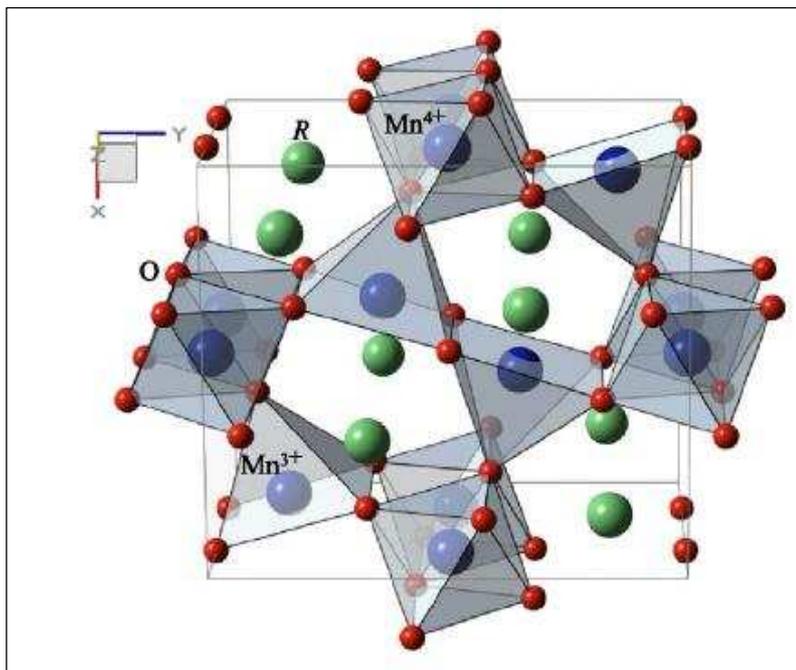


Figura 4. 1: Estrutura cristalina de RMn_2O_5 , onde no centro dos octaedros MnO_6 se encontram íons Mn^{4+} (azul) e na base das pirâmides MnO_5 se localizam os íons de Mn^{3+} (azul). Os átomos de oxigênio e terras raras (R) são representados por esferas vermelhas e verdes, respectivamente. Extraído da Ref. [García-Flores, 2006].

Os materiais da família RMn_2O_5 são magneticamente frustrados em consequência de sua estrutura cristalina complexa com fortes competições entre as interações magnéticas dos átomos vizinhos de Mn, como pode ser visto na figura 4.2.

Um modelo proposto para que essa polarização seja explicada é dada pelo deslocamento dos átomos magneticamente frustrados Mn^{3+} da base das pirâmides MnO_5 no sentido de se afastar do átomo Mn^{4+} , minimizando a energia de troca entre eles, como mostra a figura 4.2. Dessa maneira, a componente da polarização do eixo **a** iria se cancelar, resultado apenas em uma componente resultante no eixo **b**. Esse deslocamento proposto faria com que houvesse uma diminuição da simetria $Pbam$ para $Pb2_1m$, passando de uma estrutura com centro de inversão, que é inconsistente com uma polarização espontânea, para uma estrutura polar [Wang, 2007; Kagomiya, 2003]. No entanto, estudos de difração (nêutrons e raios-x) não encontraram evidências de tais modificações dos íons de Mn^{3+} [Kagomiya, 2003, Blake, 2005] sugerindo que os deslocamentos envolvidos sejam menores que $\sim 10^{-3}$ Å.

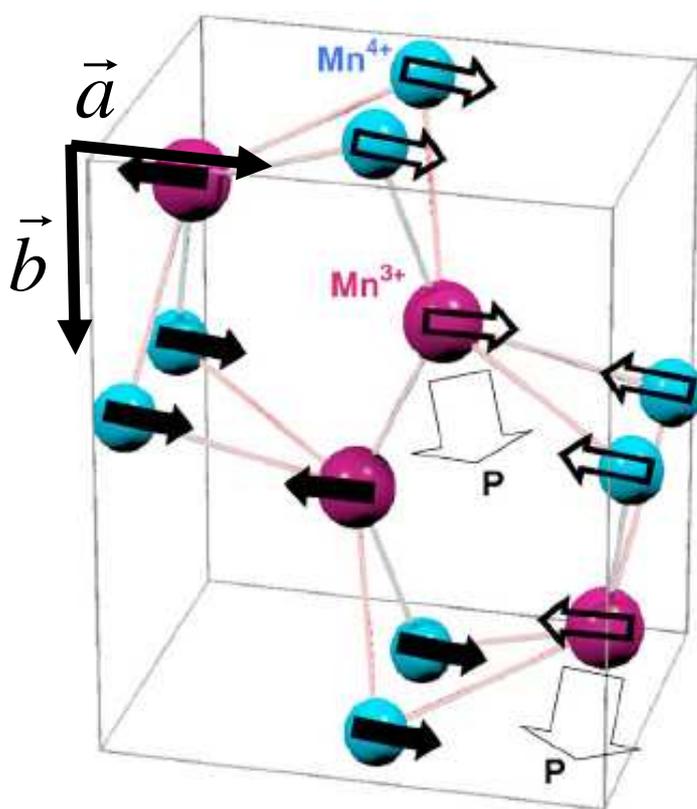


Figura 4. 2: Alinhamento dos spins Mn^{3+} (rosa) e Mn^{4+} (azul) no plano ab . As setas horizontais representam os spins dos átomos de Mn. As setas vazadas mostram a origem da frustração magnética entre os átomos de Mn^{3+} e Mn^{4+} , onde o acoplamento antiferromagnético entre eles nem sempre é satisfeito dado a complexidade da rede cristalina. As setas mais largas mostram o deslocamento dos átomos de Mn^{3+} propostos para minimizar a energia de troca entre esses átomos, resultando em uma rede cantada antiferroelétrica no plano ab com polarização resultante ao longo do eixo b . Extraído da Ref. [Cruz, 2006]

Em parte devido à frustração, esses materiais possuem um rico diagrama de fases magnético. Quando resfriados, eles apresentam um ordenamento antiferromagnético incomensurável a $T_{ICM} \sim 40 - 43$ K, tendo um arranjo helicoidal ao longo do eixo c com vetor de propagação magnético $\mathbf{q} = (q_x \ 0 \ q_z)$, onde os valores q_x e q_z dependem do tamanho do átomo de terra rara. Diminuindo-se ainda mais a temperatura, o ordenamento passa a ser comensurável a $T_{CM} \sim 37 - 40$ K com $\mathbf{q} = (1/2 \ 0 \ 1/4)$, tendo outra transição a $T_{ICM} \sim 15 - 27$ K,

voltando a ter uma estrutura magnética incomensurável [Blake, 2005; Kobayashi, 2005; Chapon, 2004; Kobayashi, 2004; Wilkinson, 1981].

Essas transições são acompanhadas por anomalias pronunciadas na constante dielétrica (ϵ), polarização (P), magnetização *bulk* e calor específico [Kobayashi, 2004], indicando claramente um acoplamento entre as propriedades elétricas e magnéticas. Além das transições envolvendo o subsistema do Mn, o subsistema do R^{3+} pode ser ordenado abaixo de ~ 10 K.

O diagrama de fases magnético e dielétrico para o caso DyMn_2O_5 é mostrado na figura 4.3.

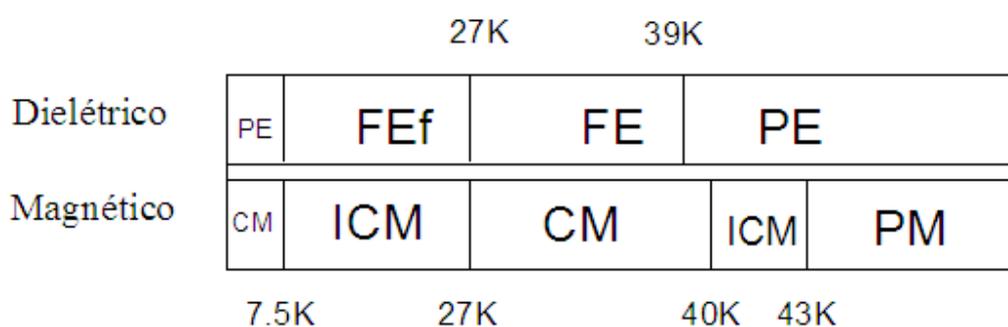


Figura 4. 3: Diagrama de fases magnética e dielétrica para DyMn_2O_5 , com as regiões de fases magnéticas paramagnética (PM), ordenamento magnético comensurável (CM) e incomensurável (ICM) e as fases dielétricas paraelétrica (PE), ordenamento ferroelétrico (FE) e ferroelétrico fraco (FEf).

Embora a polarização elétrica nos compostos RMn_2O_5 seja duas a três ordens de magnitude menor do que em ferroelétricos clássicos, as suas propriedades magnetoelétricas têm atraído grande atenção. Recentemente, foi demonstrado que os compostos DyMn_2O_5 e TbMn_2O_5 apresentam efeitos magnetoelétricos gigantes [Hill, 2000; Eerenstein, 2006]. No TbMn_2O_5 , a direção da polarização pode ser repetidamente revertida a 3 K, sem perda de magnitude, aplicado um campo magnético externo oscilante entre 0 e 2 T [Hur N., 2004] e para o DyMn_2O_5 , a aplicação de um campo magnético induz um aumento de mais de 100% na constante dielétrica [Hur, 2004].

Portanto, é evidente o acoplamento entre os parâmetros de ordem (polarização, magnetização e deformações espontâneas) nos multiferróicos. Porém, observar diretamente as distorções estruturais associadas à ferroeletricidade nessas manganitas de terras-raras não é

uma tarefa trivial, e exige a aplicação de uma técnica altamente sensível às posições atômicas. Nossa contribuição a esta área foi desenvolver um método cristalográfico capaz de demonstrar a perda do centro de inversão nestes compostos através de difração de raios-x, conforme mostrado abaixo.

4.3) Método Proposto

Na teoria de pares de Friedel (seção 1.4), a diferença entre as intensidades dos picos difratados $(h k l)$ e $(\bar{h} \bar{k} \bar{l})$ é proporcional ao deslocamento atômico, na condição onde a energia dos raios-x espalhados está próxima à borda do elemento estudado e a estrutura cristalina não tem centro de inversão.

A partir desse conceito, medidas de difração anômala nos picos $(h k l)$ e $(\bar{h} \bar{k} \bar{l})$ seriam capazes de fornecer informações sobre o deslocamento atômico em materiais que perdem o centro de inversão, onde na fase paraelétrica a estrutura é centro-simétrica e na fase ferroelétrica a estrutura polar quebraria essa simetria.

Experimentalmente, seria necessário inverter fisicamente a amostra, mas isso inviabilizaria a medida, uma vez que ao invertermos a amostra estaríamos introduzindo erros experimentais que certamente seriam maiores do que o próprio efeito. No caso de radiação síncrotron, a instabilidade do feixe é um fator determinante nesse tipo de medida. Além disso, a existência de domínios ferroelétricos invertidos entre si em um mesmo cristal tenderia a anular este efeito.

Tendo isso em vista, seria interessante se a estrutura cristalina pudesse ser invertida sem necessariamente mover a amostra de lugar. De fato, no caso dos ferroelétricos, onde a polarização é responsável pelo deslocamento atômico a partir do centro de inversão do cristal, a aplicação de um campo elétrico induziria a polarização elétrica, invertendo assim o deslocamento atômico ao se inverter o campo, além de eliminar a estrutura de domínios elétricos, simplificando o problema físico.

Sendo assim, para ferroelétricos, medidas de difração no pico $(h k l)$ invertendo o campo elétrico aplicado substitui com vantagens as medidas dos pares de Friedel $(h k l)$ e $(\bar{h} \bar{k} \bar{l})$. O esquema que mostra a equivalência entre estas duas medidas é dado na figura 4.4.

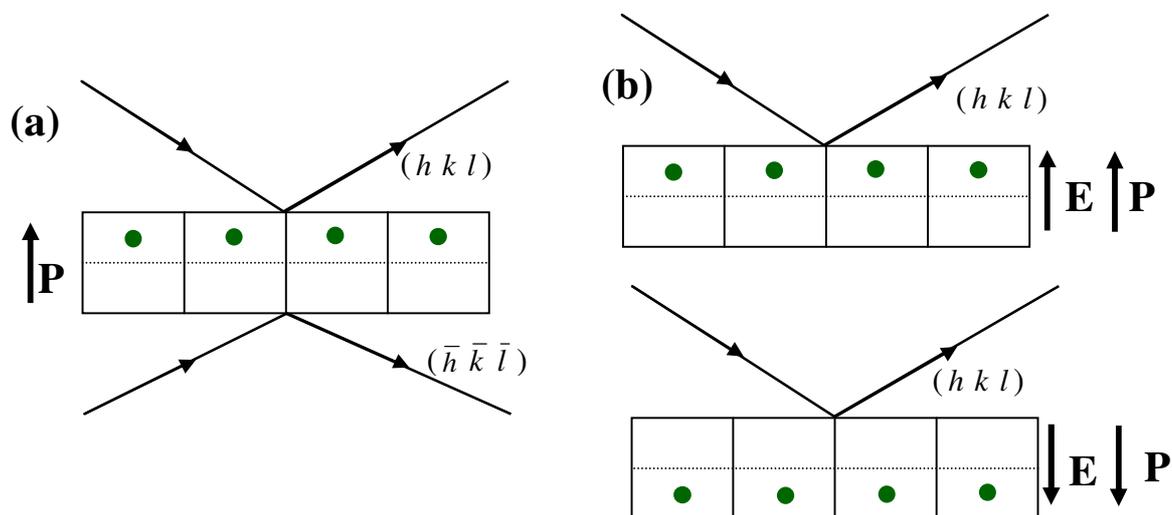


Figura 4. 4: Diagrama esquemático mostrando a equivalência entre (a) as medidas dos pares de Friedel $(h k l)$ e $(\bar{h} \bar{k} \bar{l})$ e (b) medidas de difração no pico $(h k l)$ invertendo o campo elétrico aplicado em um material ferroelétrico hipotético com polarização total \mathbf{P} .

4.4) Detalhes Experimentais

Medidas de difração de raios-x anômala na borda K do Mn (6.5 keV) foram realizadas na linha XRD2-D10A do LNLS, em função da temperatura, energia e campo elétrico. Essas medidas foram tomadas na configuração de alta intensidade, sem cristal analisador, onde a resolução experimental é definida pela abertura das fendas pré-detector (subseção 2.2.1).

Para as medidas de fluorescência, as fendas após a amostra e antes do detector foram totalmente abertas, maximizando o sinal que chega no detector, e as posições dos ângulos θ e 2θ do difratômetro foram mantidas fixas em 45° e 90° respectivamente, tomando o cuidado para que essa posição não correspondesse a nenhuma reflexão de Bragg do cristal. Coletamos a fluorescência variando a energia do feixe incidente na região da borda K de absorção do Mn.

Para as medidas variando-se a temperatura com aplicação de campo elétrico foram utilizados um criostato de ciclo fechado de hélio atingindo a temperatura mínima de 10 K e uma fonte comercial de alta tensão (PS350), aplicando-se tensão máxima 1000 V.

Projetamos um porta-amostra especial para o criostato com intuito de aplicar um campo elétrico entre duas placas condutoras paralelas com espaço entre elas da ordem da espessura da amostra ($\sim 250\mu\text{m}$), como mostra a figura 4.5.

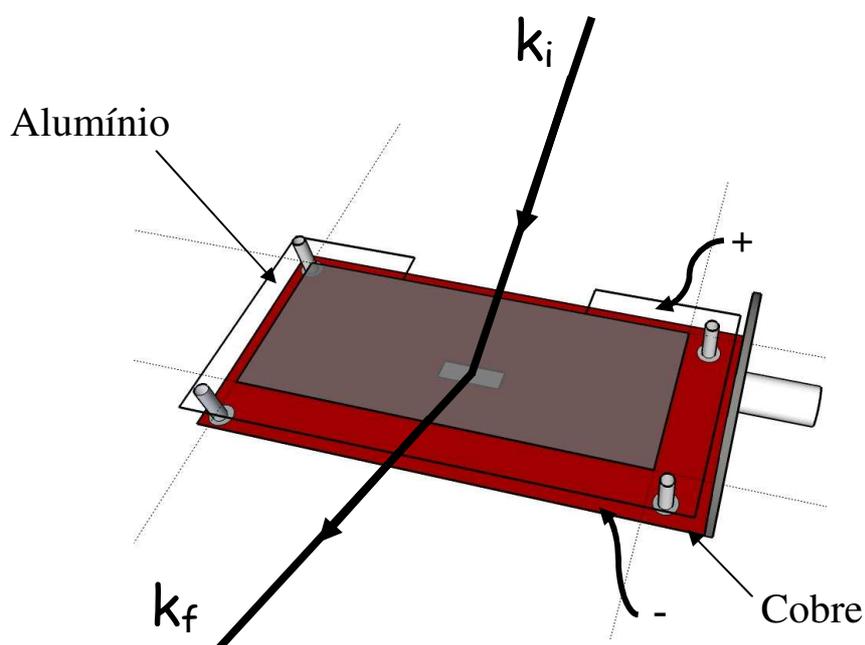


Figura 4. 5: Porta amostra desenvolvido para medidas com campo elétrico a baixas temperaturas. A placa superior de alumínio foi projetada contendo uma abertura lateral para entrada do feixe de raios-x a baixos ângulos de incidência. O alumínio da parte central (cinza claro) é bastante fino, evitando a absorção dos raios-x e a parte mais externa (transparente) é feita de uma chapa de alumínio para garantir a estabilidade. O isolamento entre as placas foi feito com uma fita de mylar de $6\ \mu\text{m}$ de espessura. Os vetores \mathbf{k}_i e \mathbf{k}_f representam o feixe incidente e espalhado, respectivamente.

4.5) Resultados Experimentais

Todas as medidas foram realizadas, na reflexão $(h k l)$ escolhida, invertendo-se o campo elétrico uma série de vezes a fim de melhorar a estatística das medidas. Aplicamos o campo elétrico paralelo ao eixo de polarização espontânea \mathbf{b} da amostra, alinhando assim os dipolos elétricos.

Para selecionar as reflexões com máximo efeito diferencial elétrico, foram realizados cálculos da intensidade difratada (vide equações 1.46 e 1.47) para diversas reflexões possíveis dentro do grupo espacial $Pb2_1m$. Nesses cálculos foram utilizados os desvios médios das posições atômicas no estado ferrielétrico em relação ao paraelétrico estimados por cálculos teóricos ab-initio em $TbMn_2O_5$ [Wang, 2007], assim como as posições atômicas do composto $DyMn_2O_5$ [Abrahams, 1967] e os valores das componentes real e imaginária do fator de forma atômico [Henke].

Como já apontado anteriormente (seção 4.3), a medida invertendo-se o campo é equivalente a medida dos picos de Bragg $(h k l)$ e $(\bar{h} \bar{k} \bar{l})$ que formam os pares de Friedel, sendo assim, experimentalmente a variação da intensidade do pico difratado é proporcional ao deslocamento atômico. Para facilidade, o sinal dessa variação é nomeado doravante de sinal diferencial elétrico.

Primeiramente, para checar a posição em energia da borda do Mn no material, medimos a borda de absorção K do Mn por fluorescência, como pode ser visto na figura 4.6.

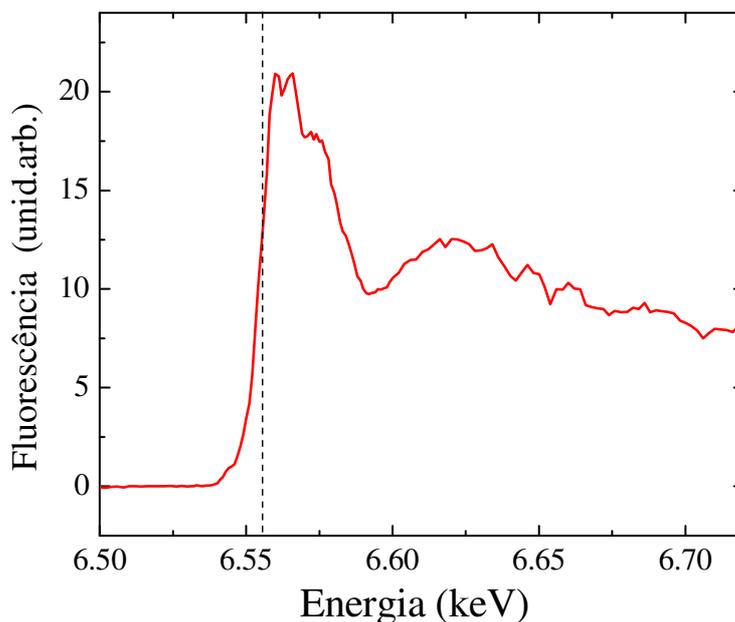


Figura 4. 6: Curva de fluorescência obtida na linha XRD-2 do LNLS, na configuração Bragg-Brentano com os ângulos $\theta = 45^\circ$ e $2\theta = 90^\circ$ fixos e as fendas após a amostra e antes do detector totalmente abertas. Foi aplicado um fator de correção devido a efeitos de auto-absorção.

Sabe-se que a componente imaginária f'' do fator de estrutura atômico é diretamente relacionada ao coeficiente de absorção linear $\mu(E)$ e seu valor pôde ser obtido diretamente das medidas de fluorescência (vide figura 4.6). A partir dos dados de f'' pode-se calcular a componente real f' pela transformada de Kramers-Kronig (subseção 1.3.4) [Schulli].

A figura 4.7 mostra a variação das correções f' e f'' do fator de espalhamento atômico do Mn próximo à borda de absorção K deste átomo. O valor da componente imaginária, responsável pelo efeito diferencial elétrico, é máximo perto da borda de absorção.

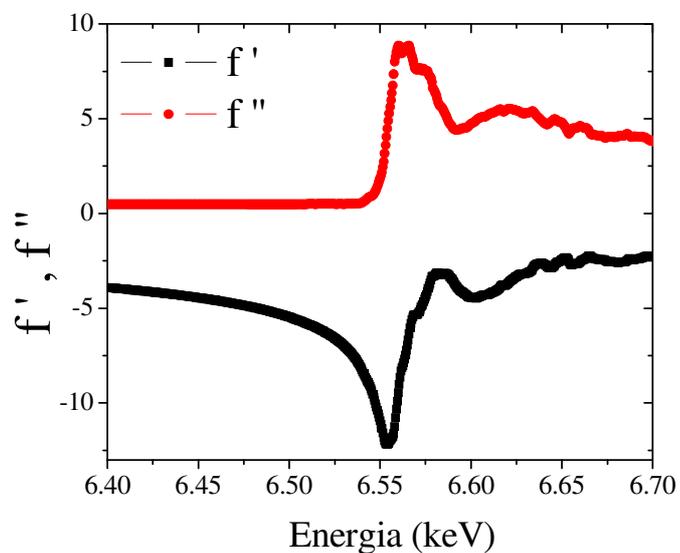


Figura 4. 7: Componente real f' e imaginária f'' do fator de espalhamento anômalo calculadas a partir dos dados experimentais de fluorescência na borda de absorção do Mn.

Sendo assim, posicionamos a energia próxima a borda de absorção do Mn e as medidas foram coletadas com varreduras θ - 2θ no pico de Bragg selecionado ($3\ 6\ \bar{2}$) invertendo-se o campo elétrico, como mostrado na figura 4.8.

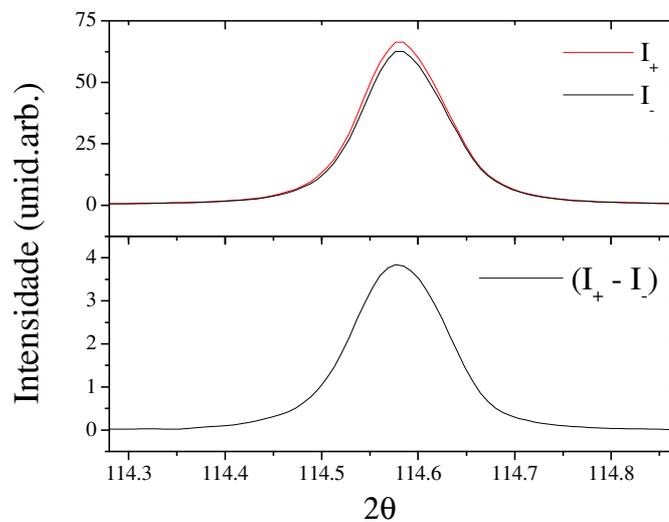


Figura 4. 8: Scans axiais (θ - 2θ) em torno da reflexão $(3\ 6\ \bar{2})$ (a) em função da polaridade da voltagem aplicada (+,-), e (b) o sinal diferencial elétrico ($I_+ - I_-$).

Fizemos varreduras em função da voltagem aplicada entre as placas para verificar a evolução do sinal diferencial elétrico. Na situação de saturação, todos os dipolos elétricos estariam alinhados com o campo e o deslocamento atômico do íon de Mn seria máximo. Na figura 4.9 mostramos a intensidade integrada do sinal diferencial elétrico normalizado pela área do pico de difração em função da polaridade da voltagem aplicada.

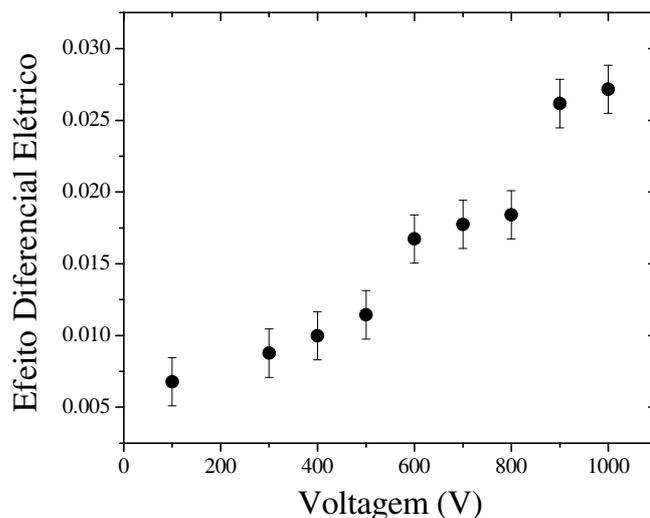


Figura 4. 9: Intensidade integrada do sinal do efeito diferencial elétrico na reflexão $(3\ 6\ \bar{2})$ na energia 6550 eV, próximo à borda K do Mn a 28 K em função da polaridade da voltagem aplicada.

Por limitações técnicas não foi possível aplicar voltagens mais altas, porém é verificado um pequeno efeito diferencial elétrico também a baixas voltagens, indicando um deslocamento atômico associado à polarização ferroelétrica. [Higashiyama, 2004].

Em seguida foram tiradas medidas rápidas em função da temperatura com energia fixa 6550 eV, para garantir que o efeito é máximo a temperatura de máxima polarização elétrica ~ 28 K [Hur, 2004].

Mantendo a temperatura fixa 28 K, foram realizadas varreduras em função da energia de 6500 eV a 6700 eV. A figura 4.10 mostra que o máximo do efeito diferencial elétrico ocorre no máximo da componente imaginária do fator de espalhamento anômalo f'' , enquanto que a intensidade do pico $(3\ 6\ \bar{2})$ segue o mesmo comportamento da componente real do fator de espalhamento anômalo f' , demonstrando a relação direta entre as nossas medidas e a teoria dos pares de Friedel.

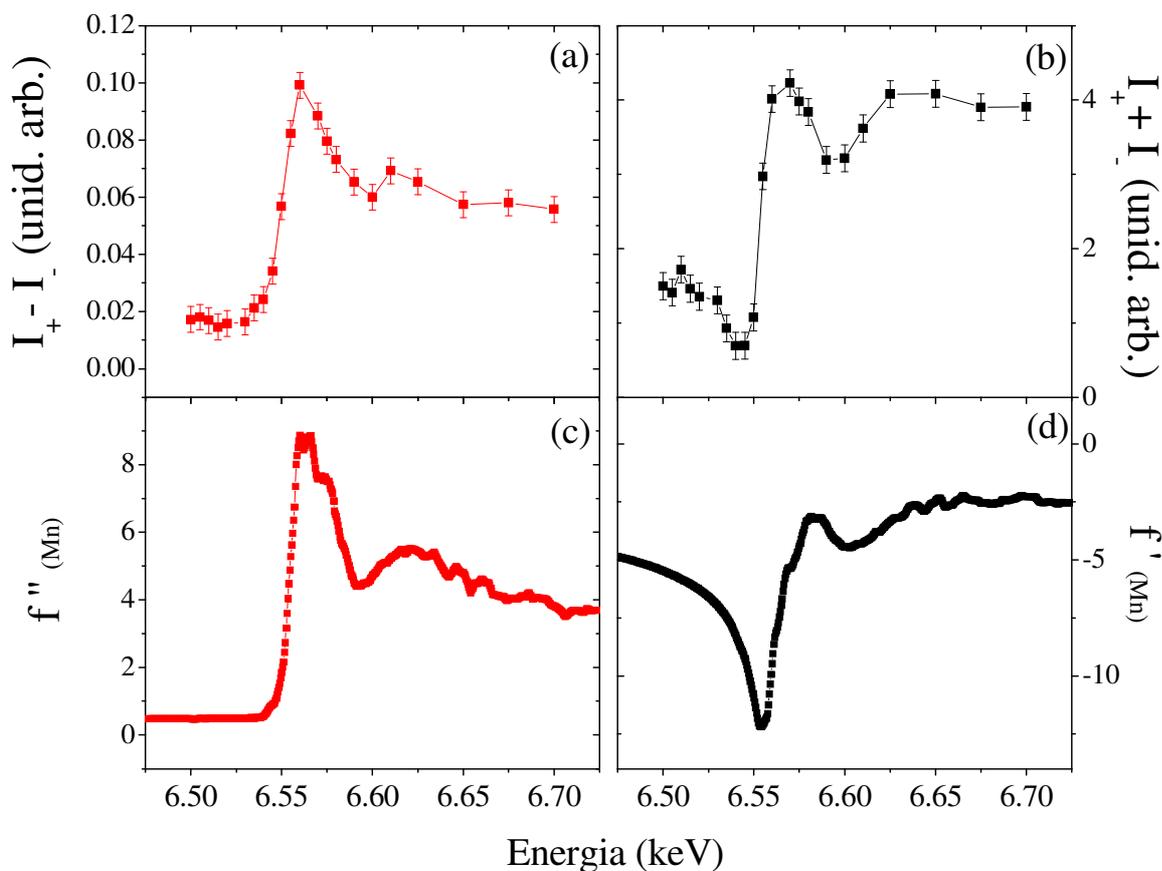


Figura 4. 10: Intensidade integrada (a) do sinal do efeito diferencial elétrico e (b) do pico de Bragg na reflexão $(3\ 6\ \bar{2})$ e as componentes (c) imaginária f'' e (d) real f' do fator de espalhamento anômalo em função da energia, à temperatura 28 K.

O valor do efeito diferencial elétrico em função da temperatura pode ser visto na figura 4.11 para diferentes voltagens aplicadas. Aplicando-se 900V, existe um fraco efeito diferencial elétrico remanescente na fase paraelétrica ($T > 39\text{K}$) até aproximadamente 50 K. Abaixo de 39 K (fase ferroelétrica), nota-se um acréscimo na intensidade do efeito diferencial, seguindo o mesmo comportamento visto na polarização espontânea (P) (figura 4.12). Entre 24 e 37 K, existe uma região constante onde coexistem as fases antiferromagnética comensurável e ferroelétrica e abaixo de 24 K, onde tem-se uma fase ferroelétrica fraca e ordenamento magnético incomensurável, nota-se uma diminuição do sinal diferencial.

O comportamento do sinal diferencial elétrico para 400V e 900V vistos nas figuras 4.11 (a) e (b) respectivamente, mostra claramente as transições ferroelétricas também observadas por medidas de polarização elétrica obtidas por N. Hur, (figura 4.12) [Hur, 2004].

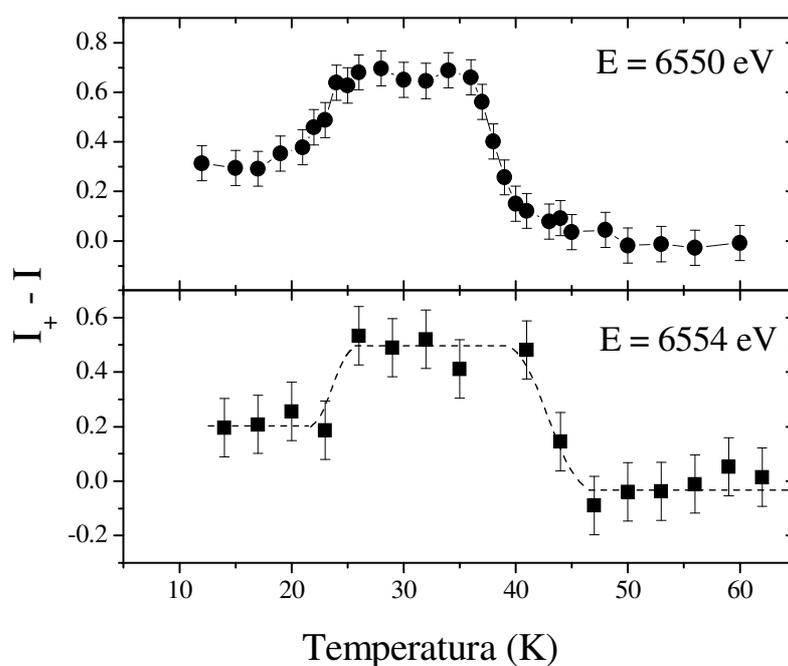


Figura 4. 11: Intensidade integrada do sinal diferencial na reflexão $(3\ 6\ \bar{2})$ em função da temperatura para a polaridade da voltagem aplicada (a) 900V a 6550 eV (esferas) e (b) 400V a 6554 eV (quadrados).

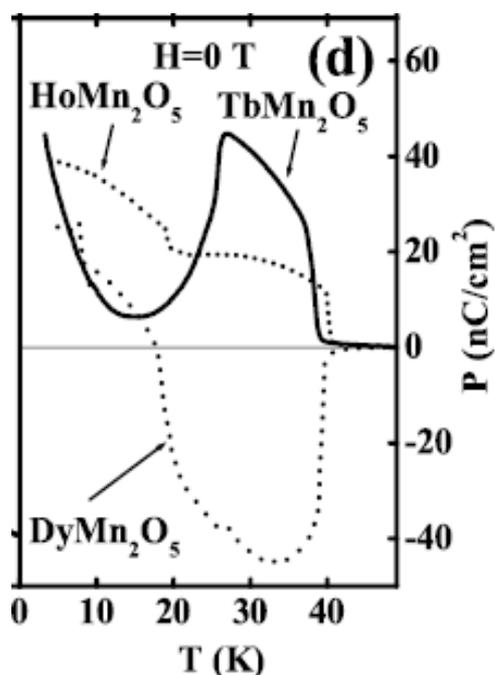


Figura 4. 12: Polarização espontânea RMn_2O_5 ($R = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Tb}$), medida ao longo do eixo b com campo magnético nulo. Extraído da Ref. [Hur, 2004].

4.6) Discussões

O método utilizado para sondar os deslocamentos atômicos em multiferróicos foi desenvolvido com intuito de verificar a origem da ferroeletricidade nesses materiais. Sua alta sensibilidade a modificações da estrutura cristalina foi fundamental, já que nesses materiais multiferróicos a polarização elétrica na fase ferroelétrica é duas a três ordens de grandeza menor do que para ferroelétricos típicos e por consequência direta espera-se que os deslocamentos atômicos sejam muito pequenos, menores que $\sim 10^{-3}\text{ \AA}$.

Dado que o sinal diferencial elétrico é um efeito pequeno, da ordem de 6% em relação ao número de contagens do pico difratado, essa medida é bastante sensível a variações na intensidade do feixe e pequenas oscilações do mesmo poderiam mascarar os resultados. Sendo assim, fez-se necessário uma sistemática rigorosa de medidas rápidas e consecutivas invertendo-se o sentido do campo elétrico a cada aquisição, para obter uma boa razão sinal

ruído. Fizemos uma sequência de 8 aquisições e o sinal diferencial resultante pode ser visto na figura 4.8.

A dependência em energia do sinal diferencial elétrico visto na figura 4.10 segue o comportamento da componente imaginária f'' do fator de estrutura atômico. Esse resultado mostra que esse efeito é anômalo e pode ser empregado para estudar separadamente os deslocamentos dos diferentes átomos na estrutura cristalina vinculados à ferroeletricidade. Isso mostra o caráter elemento seletivo do método desenvolvido aplicado à técnica de difração anômala, e demonstra que deslocamentos dos íons de Mn são responsáveis pela ferroeletricidade neste material.

O comportamento desse efeito diferencial elétrico em função da temperatura (figura 4.11) mostra que na fase paraelétrica ($T > 39$ K), existe um efeito diferencial elétrico reminescente que pode estar relacionado a efeitos de correlações ferroelétricas de curto alcance com quebra de simetria de inversão. Esse efeito na fase paramagnética pode ser associado a efeitos de correlações magnéticas vistos por A. F. García-Flores *et al.* [García-Flores, 2006]. Essa associação pode ser feita devido o acoplamento entre as propriedades magnéticas e ferroelétricas deste sistema.

Ao abaixar a temperatura, surge uma polarização resultante na fase ferroelétrica, (figura 4.12), também visto pelo acréscimo do efeito diferencial elétrico na mesma região (figura 4.11), indicando a perda do centro de simetria devido ao deslocamento atômico do átomo de Mn com redução de simetria de $Pbam$ para $Pb2_1m$.

Comparando as dependências com a temperatura da polarização elétrica e do efeito diferencial elétrico, mostrado nas figuras 4.11 e 4.12, vê-se o acoplamento direto entre os graus de liberdade eletrônicos e estruturais existente nesses multiferróicos.

4.7) Conclusões

As medidas com campo elétrico possibilitaram a verificação experimental do deslocamento atômico médio dos íons de Mn na estrutura $DyMn_2O_5$. Esse deslocamento somente é permitido se houver a quebra do centro de inversão dada pela redução de simetria $Pbam$ (fase paraelétrica) para $Pb2_1m$ (fase ferielétrica) proposta por Kagomiya para o

composto YMn_2O_5 dessa mesma família [Kagomiya, 2003]. Isso só foi possível devido à seletividade química e à alta sensibilidade dessa técnica.

A dependência com a temperatura do efeito diferencial elétrico apresenta duas das transições ferroelétricas observadas por medidas de polarização elétrica espontânea. Esse resultado mostra experimentalmente, pela primeira vez, que a origem da ferroeletricidade nessa família de multiferróicos está nos íons de Mn, confirmando previsões de cálculos *ab-initio* [Wang, 2007].

Embora a origem da ferroeletricidade nesses compostos multiferróicos tenha sido determinada, não foi possível estimar os deslocamentos atômicos associado à polarização elétrica. Para isso, seria necessário desenvolver um estudo similar ao utilizado em cristalografia para resolver estrutura cristalina a partir de difratogramas completos com centenas de picos de difração. A aplicação dessa técnica de espalhamento anômalo para quantificar os deslocamentos atômicos não é trivial dado às dificuldades experimentais e está fora do escopo dessa tese.

Utilizando o mesmo aparato experimental desenvolvido para as medidas de difração anômala com campo elétrico, seria de grande interesse verificar o comportamento dos picos magnéticos com aplicação do campo elétrico na fase ordenada magnética e ferroelétrica ($T < 39$ K), a fim de sondar diretamente o acoplamento entre os graus de liberdade magnéticos e elétricos nesse multiferróico.

Conclusões Gerais

A utilização não usual da técnica de difração de raios-x com aplicação de campo magnético e elétrico, assim como resultados de dicroísmo circular magnético de raios-x, foram de vital importância para as conclusões obtidas neste trabalho de doutorado.

Mostramos que o sistema meio-metal $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$ apresenta um forte acoplamento magnetocristalino relacionado ao alto momento orbital *unquenched* dos átomos de Re. Esse comportamento não é esperado para sistemas metálicos onde o acoplamento magnetoelástico é geralmente fraco, indicando que este composto se encontra na fronteira da transição metal-isolante.

Para o composto de $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$, foi possível relacionar a transição metal-isolante a um mecanismo até então nunca descrito, com competição entre um estado ferrimagnético colinear com interações de Dupla Troca e um estado localizado não colinear otimizando a energia magnetocristalina associada aos átomos de Re.

A união desses resultados mostram que a física envolvida nesses sistemas magnéticos com íons 5d é particularmente diferente dos sistemas parentes com íons 3d, chamando a atenção para esses novos materiais cujas propriedades físicas estão fortemente relacionadas aos orbitais *unquenched* dos íons 5d.

No multiferróico DyMn_2O_5 , o método proposto baseado na teoria cristalográfica dos pares de Friedel foi aplicado à técnica de espalhamento anômalo. Esses resultados revelaram a origem da ferroeletricidade através da quebra de simetria de centro de inversão devido ao deslocamento dos átomos de Mn. Dado o acoplamento entre as propriedades magnéticas e ferroelétricas deste sistema, o efeito diferencial elétrico remanescente visto na fase paraelétrica indica efeitos de correlações ferroelétricas de curto alcance com quebra de simetria de inversão, os quais foram associados a efeitos de correlações magnéticas vistos por Raman.

Em resumo, o trabalho descrito nesta tese esteve focado no estudo dos acoplamentos magnetocristalino e magnetoelétrico em materiais meio-metálicos que apresentam magnetoresistência de tunelamento e em multiferróicos. O desenvolvimento desta área é condição básica e necessária para viabilizar uma nova geração de dispositivos relacionados à spintrônica.

Referências

[Abrahams, 1967] S.C.Abrahams e J.L. Bernstein, J. Chem. Phys. **46**, 3776 (1967) “Crystal Structure of Paramagnetic DyMn_2O_5 ”

[Alamelu, 2002] T. Alamelu, U.V.Varadaraju, M.Venkatesan, A.P.Douvalis, and J.M.D.Coe, J. Appl. Phys. **91**, 8909 (2002) “Structural and magnetic properties of $(\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x)\text{FeReO}_6$ ”

[Auth, 2005] N. Auth, G. Jakob, W. Westerburg, C. Ritter, I. Bonn, C. Felser, W.Tremel; J. Magn. Magn. Mater. 290/291 (2005) 843-5 “Crystal structure and magnetism of the double perovskite $A_2\text{FeReO}_6$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)”

[Blake, 2005] G. R. Blake, L. C. Chapon, P. G. Radaelli, S. Park, N. Hur, S-W. Cheong, and J. Rodríguez-Carvajal, Phys. Rev. B, **71**, 214402 (2005) “Spin structure and magnetic frustration in multiferroic RMn_2O_5 ($R = \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Dy}$)”

[Bozorth, 1951] R.M.Bozorth, Ferromagnetism (IEEE Press, New Yprk, 1951), Chapt. 13

[Carra, 1993] P. Carra, B. T. Thole, M. Altarelli, e X. Wang, Phys. Rev. Lett. **70**, 694 (1993) “X-ray circular dichroism and local magnetic fields”

[Cezar, 2000] J.C.Cezar, F,C.Vicentin, H.C.N.Tolentino, Revista Brasileira de Ensino de Física, **22**, nº3 (2000) “Aplicação de Técnicas de Absorção de Raios-X no Estudo de Materiais Magnéticos”

[Chapon, 2004] L.C.Chapon, G.R.Blake, M. J. Gutmann, S. Park, N.Hur, P.G.Radaelli, and S.W-Cheong, Phys.Rev.Lett. **93**, 177402 (2004) “Structural Anomalies and Multiferroic Behavior in Magnetically Frustrated TbMn_2O_5 ”

[Chen, 1995] C.T.Chen, Y.U.Idzerda, H.-J.Lin, N.V. Smith, G. Meigs, E. Chaban, G.H. Ho, E. Pellegrin, and F. Sette, Phys. Rev. Lett **75**, 152 (1995) “Experimental Confirmation of the X-Ray Magnetic Circular Dichroism Sum Rules for Iron and Cobalt”.

[Cheong, 2007] S-W Cheong and M Mostovoy, Nature materials, **6**, 13-20 (2007)

“Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity”

[Cohen] Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu, Frank Laloe, Quantum Mechanics Vol.2 (John Wiley & Sons, 1977)

[Cruz, 2006] C.R. dela Cruz, F.Yen, B.Lorenz, S.Park, S.-W.Cheong, M.M.Gospodinov, W.Ratcliff, J.W.Lynn and C.W.Chu, J. Appl. Phys. **99**, 08R103 (2006) “Evidence for strong spin-lattice coupling in multiferroic RMn_2O_5 ($R = Tb, Dy, Ho$) via thermal expansion anomalies”

[De Teresa, 2004] J.M.DeTeresa, D.Serrate, J.Blasco, M.R.Ibarra, and L.Morellon, Phys. Rev. B **69**, 144401 (2004) “Impact of cation size on magnetic properties of $(AA')_2FeReO_6$ ”

[De Teresa, 2005] J.M.De Teresa, D.Serrate, J.Blasco, M.R.Ibarra, L.Morellon, J. Magn. Mater. 290-291, 1043 (2005) “Large magnetoresistance in $(AA')_2FeReO_6$ double perovskites”

[Eerenstein, 2006] W.Eerenstein, N.D.Mathur e J.F.Scott, , Nature **442**, 759 (2006)

“Multiferroic and magnetoelectric materials”

[Eisberg, 1985] R. Eisberg & R. Resnick Quantum Physics of atoms, molecules, solids, nuclei, and particles – Cap 8, (John Wiley & Sons., New York, 1985)

[F. de Groot e J.Vogel, 2006] F. de Groot and J. Vogel, Neutron and X-ray Spectroscopy Hippert, F.; Geissler, E.; Hodeau, J.L.; Lelièvre-Berna, E.; Regnard, J.-R. (Springer, 2006); “Fundamentals of x-ray absorption and dichroism: The multiplet approach”

[García-Flores, 2006] A.F.García-Flores, E.Gradado, H.Martinho, R.R.Urbano, C.Rettori, E.I.Golovenchits, V.A.Sanina, S.B.Oseroff, S.Park and S.W-Cheong, Phys. Rev. B **73**, 104411 (2006) “Anomalous phonon shifts in the paramagnetic phase of multiferroic RMn_2O_5 ($R = Bi, Eu, Dy$): Possible manifestations of unconventional magnetic correlations”

[García-Flores, 2007] A. F. García-Flores, E. Granado, H. Martinho, C. Rettori, E. I. Golovenchits, V. A. Sanina, S. B. Oseroff, S. Park, S. -W. Cheong; J. Appl. Phys., **101**, 09M106 (2007) “Magnetically frustrated behavior in multiferroics RMn_2O_5 ($R = Bi, Eu, and Dy$): A Raman scattering study”

[Granado, 2002] E. Granado, Q. Huang, J. W. Lynn, J. Gopalakrishnan, R.L. Greene and K. Ramesha Phys. Rev. B **66**, 064409 (2002) “Spin-orbital ordering and mesoscopic phase separation in the double perovskite Ca_2FeReO_6 ”

[Herrero-Martín, 2005] J.Herrero-Martín, G.Subías, J.Blasco, J.García and M.C.Sánchez, J Phys. Condens. Matter **17**, 4963 (2005), “X-ray absorption spectroscopic study on A_2FeReO_6 double perovskites”

[Higashiyama, 2004] D.Higashiyama, S.Miyasaka, N.Kida, T.Arima, Y.Tokura, Phys. Rev. B **70**, 174405 (2004) “Control of the ferroelectric properties of $DyMn_2O_5$ by magnetic fields”

[Hill, 2000] N. A. Hill, J. Phys. Chem. B, **104**, 6694-6709 (2000) “Why Are There so Few Magnetic Ferroelectrics?”

[Henke] http://henke.lbl.gov/optical_constants/

[Haskel] Daniel Haskel, University of Washington, 1999 “FLUO: Correcting XANES for self-absorption in fluorescence measurements”

(<http://www.aps.anl.gov/xfd/people/haskel/fluo.html>)

[Hur, 2004] N.Hur, S.Park, P.A.Sharma, S.Guha, and S.-W. Cheong, Phys. Rev. Lett. **93**, 107207 (2004) “Colossal Magnetodielectric Effects in DyMn_2O_5 ”

[Hur N., 2004] N.Hur, S.Park, P.A.Sharma, J. Ahn, S.Guha, and S.-W. Cheong, Nature (London) **429**, 392 (2004); “Electric polarization reversal and memory in a multiferroic material induced by magnetic fields”

[Igarashi,1996] J.Igarashi, K.Hirai; Phys. Rev. B **53**, 6442 (1996) “Orbital moment and magnetic circular dichroism at the K edge in ferromagnetic cobalt”

[Int. Table] *International Tables for X-Ray Crystallography* Vol. III- Physical and Chemical Tables, The International Union of Crystallography (1985).

[Iwasawa, 2005] H.Iwasawa, T.Saitoh, Y.Yamashita, D.Ishii, H.Kato, N.Hamada, Y.Tokura, D.D.Sarma, Phys. Rev. B, **71** 075106 (2005) “Strong correlation effects of the Re 5d electrons on the metal-insulator transition in $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$ ”

[Jackson] J.D.Jackson, Classical Electrodynamics, 3ed, Cap14, (John Wiley & Sons, Inc. 1998.

[Jonker, 1950] G.H.Jonker and J.H.Van Santen Physica **16** 337–49 (1950) “Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure”

[Kagomiya, 2003] I.Kagomiya, S.Matsumoto, K.Kohn, Y.Fukuda, T.Shoubu, H.Kimura, Y.Noda, N.Ykeda, Ferroelectrics **286**, 167 (2003) “Lattice Distortion at Ferroelectric Transition of YMn_2O_5 ”

[Kato, 2002] H. Kato, T.Okimoto, Y.Tomioka, K.Oikawa, T.Kamiyama, and Y.Tokura, Phys. Rev. B **65**, 144404 (2002) “Metal-insulator transition of ferromagnetic ordered double perovskites: $(\text{Sr}_{1-y}\text{Ca}_y)_2\text{FeReO}_6$ ”

[Kimura, 2003] T. Kimura, S. Ishihara, H. Shintani, T. Arima, K. T. Takahashi, K. Ishizaka, and Y. Tokura; *Phys. Rev. B* **68**, 060403(R) (2003) “Distorted perovskite with e_g^1 configuration as a frustrated spin system”

[Kobayashi, 1998] K.-I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura and Y. Tokura, *Nature (London)* **395** 677 (1998) “Room-temperature magnetoresistance in an oxide material with an ordered double-perovskite structure”

[Kobayashi, 1999] K.-I. Kobayashi, T. Kimura, Y. Tomioka, H. Sawada, K. Terakura and Y. Tokura, *Phys. Rev. B*, **59** 11159 (1999) “Intergrain tunneling magnetoresistance in polycrystals of the ordered double perovskite $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$ ”

[Kobayashi, 2004] S. Kobayashi, T. Osawa, H. Kimura, Y. Noda, I. Kagomiya and K. Kohn; *J. Phys. Soc Jpn.* **73**, 1593 (2004) “Reinvestigation of Simultaneous Magnetic and Ferroelectric Phase Transitions in YMn_2O_5 ”

[Kobayashi, 2005] S. Kobayashi, H. Kimura, Y. Noda, and K. Kohn, *J. Phys. Soc Jpn.* **74**, 468(2005) “Neutron Diffraction Study of Magnetic Ordering Associated with Ferroelectricity in TmMn_2O_5 ”

[Lawes, 2005] G. Lawes, A. B. Harris, T. Kimura, N. Rogado, R. J. Cava, A. Aharony, O. Entin-Wohlman, T. Yildirim, M. Kenzelmann, C. Broholm, and A. P. Ramirez; *Phys. Rev. Lett.* **95**, 087205 (2005) “Magnetically Driven Ferroelectric Order in $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ ”

[Li, 1999] X.W. Li, A. Gupta, and G. Xiao, *Appl. Phys. Lett* **75**, 713 (1999), “Influence of strain on the magnetic properties of epitaxial (1 0 0) chromium dioxide (CrO_2) films”.

[Longo, 1961] J. Longo and R. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* **83** 2816–8 (1961) “Magnetic Compound of Hexavalent Rhenium with the Perovskite-type Structure”

[Noda, 2008] Y.Noda, H.Kimura, M. Fukunaga, S.Kobayashi, I. Kagomiya and K. Kohn, J. Phys. Condens. Matter, **20**, 434206 (2008) “Magnetic and ferroelectric properties of multiferroic RMn_2O_5 ”

[Patterson, 1963] F. K. Patterson, C.W. Moeller and R.Ward; Inorg. Chem. **2** 196–8 (1963) “Magnetic Oxides of Molybdenum (V) and Tungsten (V) with the Ordered Perovskite Structure”

[Prellier, 2000] W.Prellier, V.Smolyaninova, A.Biswas, C.Galley, R.L.Greene, K.Ramesha, and J. Gopalakrishnan, J. Phys Cond. Matter **12** 965-973 (2000) “Properties of the ferromagnetic double perovskites A_2FeReO_6 ($\text{A} = \text{Ba}$ and Ca)”

[Rammeh, 2004] N. Rammeh, K.G.Bramnik, H.Ehrenberg, H.Fuess, A.Cheik-h-Rouhou, J. Magn. Magn. Mater. **278**, 14-19 (2004) “Structural and magnetic investigation of $\text{Ba}_2(\text{Fe}, \text{Re}_{1-x}\text{W}_x)_2\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 0.5$)”

[Schulli] Programa desenvolvido por Tobias Schulli,
<http://www.schuelli.com/physics/kkpage.html>

[Serrate, 2007] D.Serrate, J M De Teresa e M R Ibarra, J.Phys.: Condens. Matter **19**, 023201 (2007); “Double perovskites with ferromagnetism above room temperature”

[Sleight, 1962] A.W.Sleight, J.Longo and R.Ward Inorg. Chem. **1**, 245–8 (1962) “Compounds of Osmium and Rhenium with the Ordered Perovskite Structure”

[Sleight, 1972] A. W. Sleight and J. F. Weiher J. Phys. Chem. Solids **33** 679–87 (1972) “Magnetic and electrical properties of Ba_2MReO_6 ordered perovskites”

[Teramura, 1996] Y. Teramura, A. Tanaka and T. Jo.; J. Phys. Soc. Japan, **65**, 4 (1996) 1053-1055; “Effect of Coulomb Interaction on the X-Ray Magnetic Circular Dichroism Spin Rule in the 3d Transition Elements”.

[Wang, 2007] C. Wang, G.-C. Guo, and L. Hey, Phys. Rev. Lett **99**, 177202 (2007)

“Ferroelectricity driven by the non-centrosymmetric magnetic ordering in multiferroic TbMn₂O₅: a first-principles study”

[Warren] B.E. Warren, X-Ray Diffraction, Cap.1 (Addison-Wesley Longman, Inc. 1969)

[Wilkinson, 1981] C. Wilkinson, F. Sinclair, P. Gardner, J.B. Forsyth, and B.M.R. Wanklyn, J. Phys. C **14**, 1671 (1981) “The antiferromagnetic structure of DyMn₂O₅ at 4.2 K”

[Wu, 1994] R. Wu and A.J. Freeman, Phys. Rev. Lett. **73**, 1994 (1994) “Limitation of the Magnetic-Circular-Dichroism Spin Sum Rule for Transition Metals and importance of the Magnetic Dipole Term”

[Wu, 2001] H. Wu, Phys. Rev. B **64**, 125126 (2001) “Electronic structure study of double perovskites A₂FeReO₆ (A = Ba, Sr, Ca) and Sr₂MMoO₆ (M = Cr, Mn, Fe, Co) by LSDA and LSDA+U”

[Zener, 1951] C. Zener; Phys. Rev., **82**: 403-5, (1951) “Interaction between the d-shells in the transition metals II. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure”

Apêndice 1

Detalhes sobre as amostras estudadas

A1.1) $A_2\text{FeReO}_6$ ($A = \text{Ca}, \text{Ba}$) – Policristais

Crescido por: Dr J. Gopalakrishnan e Dr. K. Ramesha, Solid State and Structural Chemistry Unit, Indian Institute of Science, Bangalore 560012, India

Método de Crescimento: Reação em estado Sólido realizadas em duas etapas, esquentando misturas estequiométricas de (i) ACO_3 e Re_2O_7 resultando em $A_2\text{ReO}_{5.5}$, e (ii) $A_2\text{ReO}_{5.5}$ com Fe e Fe_2O_3 em tubos de sílica a vácuo em 910°C até obtenção de uma única fase.

Estrutura Cristalina: Perovskita Cúbica ($Fm\bar{3}m$)

$\mathbf{a} = 8.05429(8) \text{ \AA}$,

($T=300\text{K}$)

Impureza Fe_3O_4 [fração em peso 2.1(1)%]

Magnetismo: Ferrimagnetismo; $T_C = 305 \text{ K}$.

Estrutura Cristalina: Perovskita Monoclínica ($P2_1/n$)

$\mathbf{a} = 5.4019(2) \text{ \AA}$, $\mathbf{b} = 5.5246(2) \text{ \AA}$, $\mathbf{c} = 7.6847(2) \text{ \AA}$, $\beta(^{\circ}) = 90.02(1)$

($T=300\text{K}$)

Magnetismo: Ferrimagnetismo; $T_C = 520 \text{ K}$.

A1.2) DyMn_2O_5 - Monocristal

Crescido por: Dr. S. -W. Cheong, AT&T Bell Labs, EUA.

Método de Crescimento: Método de Fluxo, fluxo de $\text{B}_2\text{O}_3\text{-PbO-PbF}_2$ em um recipiente de Pt.

Estrutura Cristalina: Ortorrômbica ($Pbam$)

$\mathbf{a} = 7.2940(8) \text{ \AA}$, $\mathbf{b} = 8.5551(8) \text{ \AA}$, $\mathbf{c} = 5.6875(8) \text{ \AA}$

($T=298\text{K}$)

Magnetismo: vide *Figura 4.2*.

Apêndice 2

*Partly Itinerant versus Fully Localized Magnetism in a
3d – 5d Double Perovskite*

Preprint

Partly Itinerant versus Fully Localized Magnetism in a $3d - 5d$ Double Perovskite

C. Azimonte,^{1,2,*} J. C. Cezar,³ A. Rogalev,³ F. Wilhelm,³ and E. Granado^{1,2,†}

¹*Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Caixa Postal 6165,*

Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, 13083-970, Campinas, SP, Brazil

²*Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, Caixa Postal 6192, 13083-970, Campinas, SP, Brazil*

³*European Synchrotron Radiation Facility, F-38043, Grenoble, France*

The element-specific magnetism of $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$ was investigated through the metal-insulator transition (MIT) ($T_{MIT} \sim 140$ K) by x-ray absorption and x-ray magnetic circular dichroism. The low T non-metallic phase presents an enhancement of both the Fe $3d$ and Re $5d$ local magnetic moments with respect to the high T metallic state, with no noticeable change in the Fe and Re valence states. In addition, a relatively small density of states and a remarkably large orbital polarization of O $2p$ states near the Fermi level was observed, due to hybridization with Re $5d$ levels in the monoclinic double perovskite structure. The overall shapes of the absorption spectra do not change with T , but the evolution of the Fe and Re magnetic moments shows that the MIT occurs in the atomic scale. This is caused by a competition between a non-collinear localized magnetic state optimizing superexchange and magnetocrystalline energies, and a collinear ferrimagnetic phase with itinerant down-spin electrons optimizing double-exchange-like interactions.

PACS numbers: ??

Detailed knowledge of the structural, electronic, and magnetic modifications occurring in a metal-insulator transition (MIT) often reveals new physics arising from competing physical interactions and their relative balance. Undoped Fe/Re-based double perovskites are interesting materials showing a so-far unexplained MIT. In fact, the compounds $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$ (BFRO) and $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$ are ferrimagnetic half-metals with T_C 's above room- T , being materials of interest for spintronics [1]. On the other hand, $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$ (CFRO) shows a MIT at $T_{MIT} \sim 140 - 150$ K [2], which is much lower than the large ferrimagnetic ordering temperature, $T_C \sim 520 - 540$ K [3–6]. Early band structure calculations did not capture the insulating state of CFRO [7–9], and it has been argued that the Re $5d$ electrons are strongly correlated in this double perovskite [4, 10]. A simultaneous spin reorientation transition was found to take place at T_{MIT} [4], accompanied by the formation of a distinct crystallographic phase with slightly different lattice parameters [2–4]. A key ingredient to the physics of the family of the Fe and Re-based double perovskites is the largely unquenched orbital magnetic moment [11–14], giving rise to large coercivities with respect to the Fe,Mo-based analogs [15].

In order to gain further insight into the microscopic mechanism of the MIT transition in CFRO, we investigated the element-specific magnetism and electronic structure of this material by x-ray magnetic circular dichroism (XMCD) and the underlying x-ray absorption (XAS) spectra at the Fe $L_{2,3}$, Re $L_{2,3}$ and O K edges, complemented by powder diffraction measurements. We infer from our data that the MIT is related to a competition between a delocalized collinear ferrimagnetic state stabilized by a metallic double-exchange-like interaction and a localized spin canted phase satisfying the large magnetocrystalline energy caused by the Re $5d$ states.

The polycrystalline samples used here were the same employed in our previous investigations [4, 11, 12]. Details of the synthesis method can be found elsewhere [16]. The XMCD measurements at the soft X-rays range (O K edge; Fe $L_{2,3}$ edges) were done at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), on the high field magnet end station of beamline ID08 in the total electron yield mode. The hard x-ray XMCD data were measured at the beamline ID12 of the ESRF [17], under magnetic fields up to 6 T provided by a superconducting magnet. X-ray absorption spectra was obtained using total fluorescence yield detection mode in backscattering mode, and corrected for self-absorption effects to obtain the absorption coefficient. dc -magnetization measurements were performed with a Superconducting Quantum Interference Device magnetometer. We have used the same thermomagnetic history and sample geometry with respect to the field as in the XMCD measurements, in order to equalize the geometrical demagnetization factor and other possible extrinsic effects in both measurements.

The nature of the MIT transition was further investigated by a detailed analysis of the temperature-dependent XMCD signal in the Fe and Re $L_{2,3}$ -edges. Figures 1(a) and 1(b) show the XAS and XMCD spectra, respectively, of CFRO at the Fe $L_{2,3}$ -edges at 10 and 300 K and $B = 5$ T. These edges correspond to transitions from the Fe $2p_{1/2}$ and $2p_{3/2}$ core levels to the Fe $3d$ band. For the sake of comparison, the XAS of BFRO is also given in Fig. 1(a). Significant differences are observed between the XAS spectra of CFRO and BFRO, consistent with the lower Fe valence of the latter [4, 20]. In addition, the spectra of CFRO at these edges are not readily associated with a pure Fe^{3+} state [21]. Figures 2(a,b) show the XAS and XMCD spectra at the Re $L_{2,3}$ -edges for CFRO at 25 K and 200 K ($B = 6$ T). These edges correspond to transitions from the Re $2p_{1/2}$ and

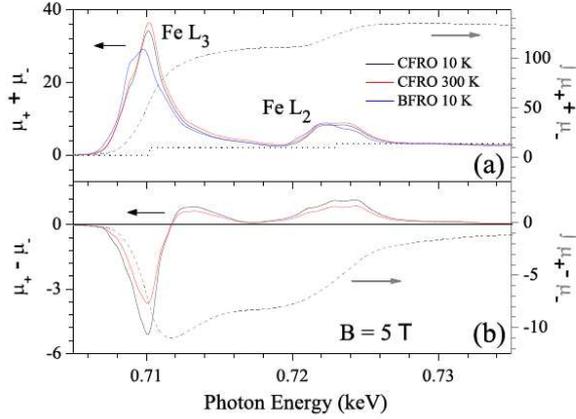


FIG. 1: (color online) (a) X-ray absorption (XAS, $\mu_+ + \mu_-$), and (b) x-ray magnetic circular dichroism (XMCD, $\mu_+ - \mu_-$) spectra of $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$ (CFRO) at 10 K and 300 K at the Fe $L_{2,3}$ edges, taken with an applied field of 5 T. The XAS spectrum of $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$ (BFRO) at 10 K is also given for the sake of comparison. The edge jumps are given in (a) as a dotted line. The dashed gray lines in (a) and (b) indicate the XAS and XMCD integration at 10 K.

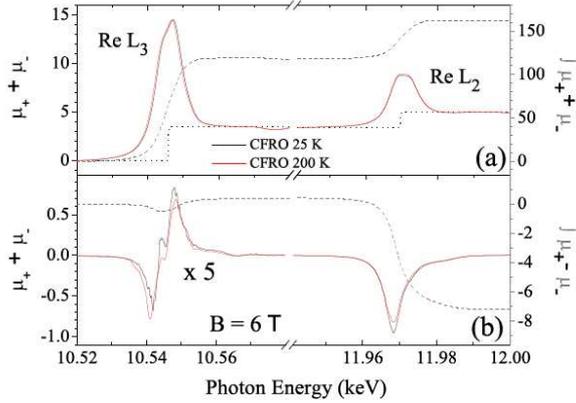


FIG. 2: (color online) (a) XAS and (b) XMCD spectra of CFRO at 25 K and 200 K at the Re $L_{2,3}$ edges, taken with an applied field of 6 T. The edge jumps are given in (a) as a dotted line. The dashed gray lines in (a) and (b) indicate the XAS and XMCD integration at 25 K.

$2p_{3/2}$ core levels to the Re $5d$ band. Our XAS data are in overall agreement with previously published results [20]. We did not observe any marked spectral difference in the XAS spectra of CFRO across the MIT for the Fe and Re $L_{2,3}$ -edges, indicating minor (if any) changes in the electronic structure of the $3d$ and $5d$ atoms [20].

The Fe and Re magnetic moments were obtained by integration of the XAS and XMCD signals (see Figs. 1 and 2), using well established sum rules [22], using a correc-

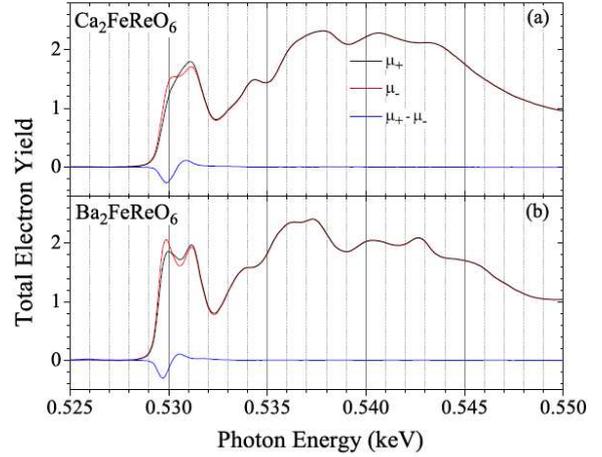


FIG. 3: (color online) O K -edge x-ray absorption spectra with beam elicity parallel and antiparallel to the magnetic field (μ_+ and μ_- , respectively) for $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$ (a) and $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$ (b), for $T = 10$ K and $B = 5$ T. The dichroic spectra ($\mu_+ - \mu_-$) are also given.

tion term $1/0.685$ for the Fe spin moments [24]. The Fe $3d$ and Re $5d$ electron occupation numbers, estimated by band structure calculations, were $n_{3d} = 4.18$ and $n_{5d} = 5.84$ [7]. We obtained, for the Re moments at 25 K, $\mu_{orb}(\text{Re}) = 0.34(3) \mu_B$, $\mu_{spin}(\text{Re}) = -1.09 \mu_B$; for the Fe moments at 10 K, the following values were extracted: $\mu_{orb}(\text{Fe}) = 0.00(2) \mu_B$ and $\mu_{spin}(\text{Fe}) = 2.02(15) \mu_B$. Thus, the Fe $3d$ (Re $5d$) orbital moments of CFRO are largely quenched (unquenched), as observed for BFRO [11].

Figures 3(a,b) show the O K -edge XAS and XMCD spectra of CFRO and BFRO, respectively. These spectra reflect the unoccupied electronic density of states projected into the p levels of an oxygen atom with a $1s$ core hole. According to previous band structure calculations [7–10], the very first XAS peak at ~ 530 eV may be assigned to the hybridization of O $2p$ levels to down-spin Re t_{2g} states, which have been shown to dominate the electronic structure near and across the Fermi level, while the second peak at ~ 531 eV could be assigned to the hybridization with high-spin Re and low-spin Fe t_{2g} states. Interestingly, the first peak is clearly stronger for BFRO than for CFRO, indicating a higher O $2p$ density of states immediately above the Fermi level for the former. This is possibly caused by the structural differences between these compounds, most notably the bending of the Fe-O-Re bond in the monoclinic structure of CFRO, which may affect the hybridization and charge balance between Fe, O and Re ions. Also, a record-high O K -edge XMCD signal is observed at energies up to ~ 2.5 eV above the edge for both compounds. The non zero integral value of the difference signal (not show) indicates a large orbital polarization of the O $2p$ levels, possibly induced by the

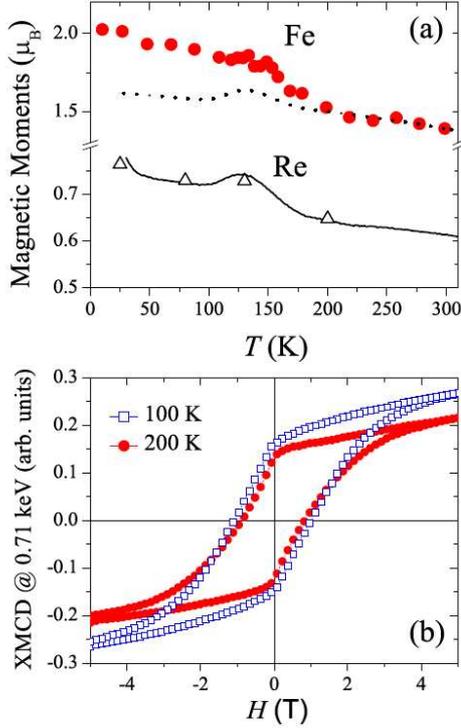


FIG. 4: (color online) (a) T -dependence of the modulus of the magnetic moments ($M_{spin} + M_{orbital}$) of Fe at 5 T (filled symbols) and Re at 6 T (empty symbols), obtained by XMCD data using the sum rules (see text). The solid line is the XMCD signal at 11968 eV at the Re L_2 -edge, scaled to fit the Re moments, and the dashed line is the total macroscopic magnetization at 5 T, scaled to fit the Fe moments above $T \sim 200$ K. (b) H -dependence of the XMCD signal at the Fe L_3 -edge at $T = 100$ and 200 K.

Re spin-orbit coupling. In fact, the XMCD to XAS peak ratios are as large as $\sim 10\%$, which is much larger than the 4.1% found in CrO_2 [18] and 3% for $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [19]. We attribute this large O K -edge XMCD signal to the unquenched Re $5d$ orbital moments (see below and Refs. [11, 13, 14]), which seems to be transmitted to the O $2p$ levels by hybridization. The T -dependence of the XAS and XMCD signal of CFRO was also investigated through the MIT, without significant changes of relative spectral weight between the most relevant features in Fig. 3(a) (not shown).

The most illuminating results on the nature of the MIT for CFRO comes from the analysis of the T -dependence of the modulus of the Fe and Re moments at high fields,

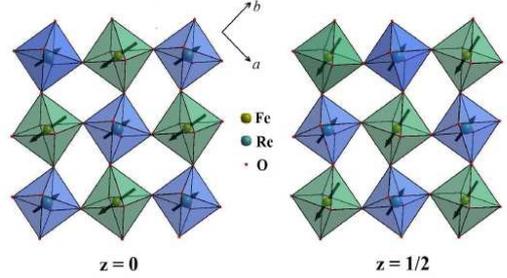


FIG. 5: (color online) Representation of $(\text{Fe,Re})\text{O}_6$ octahedra network of $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$ in the ab plane with the Fe and Re atoms centered at the fractional coordinate $z = 0$ (left) and $z = 1/2$ (right). An illustration of the proposed magnetic structure for the low-temperature phase (arrows), suggested by the results of Ref. [4] and this work, is also given. Due to the large magnetocrystalline coupling, the Re spins tend to orient in a particular direction with respect to the local ReO_6 octahedra, close to the b -axis. The spin canting is a consequence of the distinct octahedra orientation for the slabs with $z = 0$ and $z = 1/2$.

given in Fig. 4(a). For the case of Re, the extracted moments at four temperatures were superposed to the T -dependence of the XMCD signal at a fixed energy at the Re L_2 edge ($E = 11968$ eV). A clear enhancement of the local Fe and Re moments is seen in the low T non-metallic phase. Our result for the Re moments is consistent with a very recent report by Sikora *et al.* [14]. Since CFRO is a magnetically hard material, we must verify whether this moment increment is not a trivial expurios effect due to a decrease of saturation field in the insulating phase. This was checked by performing hysteresis loops of the XMCD signal at a fixed energy at the Fe L_3 edge, $E = 0.7099$ keV, in the low and high T phases (see Fig. 4(b)). Although the XMCD signal is not saturated even at the highest applied fields, the low- T phase is found to be magnetically harder than the high T phase, in line with previous bulk magnetization results [3, 6].

Thus, the anomalous Fe and Re moment enhancement of the order of $0.1 - 0.2\mu_B$ in the low T phase is intrinsic. Bulk measurements, also shown in Fig. 4(a), do not show a comparable increment in the low T phase, indicating that the enhancement of the Fe moments is compensated by a similar enhancement of Re moments in the opposite direction.

Another hint on the nature of the MIT in CFRO is given by a careful analysis of diffraction data. Previous neutron diffraction experiments revealed a weak (001)

Bragg peak in the low T phase [4], which is forbidden for both the crystal structure (space group $P2_1/n$) and the colinear ferrimagnetic phase of CFRO. The intensity of this peak was ~ 0.1 % of the strongest nuclear peak for neutrons. High-intensity synchrotron x-ray diffraction experiments were performed in the XPD beamline of LNLS [25], and no evidence of the forbidden (001) peak with intensity above ~ 0.001 % of the main Bragg peak was found (not shown). The presence of the (001) peak in neutron diffraction, and its absence in the case of x-rays, strongly supports its magnetic nature, which is indicative of a non-colinear magnetic structure in the low T phase.

A spin canted phase for CFRO, evidenced by diffraction data, has a trivial explanation. In fact, due to the large Re orbital moment (see above), a correspondingly large magnetocrystalline anisotropy is expected, as indeed evidenced by the large saturation field of CFRO (see Fig. 4(b) and Ref. [14]). As a consequence, each Re moment tends to align along a specific direction with respect to the surrounding oxygen octahedron. However, according to the monoclinic structure of this compound, there are two sets of ReO_6 octahedra, each with a distinct orientation, and therefore a non-colinear spin canted structure is the only possibility to satisfy the magnetocrystalline anisotropy for CFRO (see Fig. 5), as indeed appears to be the case for the insulating phase.

The experimental results given above indicate that the largely different physical behavior of CFRO with respect to BFRO is associated with a smaller O density of states near the Fermi level, and a distinct charge balance between Fe, O, and Re ions. A scenario for the MIT in CFRO may be drawn, according to which two distinct ground states compete. The first state is metallic with a colinear magnetic structure and larger Fe-Re hybridization, partially stabilized by the double exchange interaction [1], while the second has a non-colinear arrangement, preventing the electronic hopping of down-spin electrons between Re and Fe ions. The low- T phase shows a reduced Fe-Re hybridization and therefore enhanced local magnetic moments, arising from the large magnetocrystalline anisotropy energy of the Re $5d$ electrons. In addition, the reduction of hybridization for this phase likely enhances the intra-atomic correlations in the Re atoms [4, 10], further stabilizing the non-metallic state. Since the Re ions are surrounded by oxygen octahedra with distinct orientations in the monoclinic structure of CFRO, it is hardly possible to simultaneously satisfy the double exchange and magnetocrystalline anisotropy interactions, and therefore the two phases compete through a first-order transition, leading to the MIT.

In summary, a study of element-specific electronic and magnetic properties of CFRO by XAS and XMCD, complemented by diffraction techniques, led to a proposal of a novel mechanism for the MIT, related to a competition between a double-exchange-like metallic colinear

state and a localized non-colinear state stabilized by the magnetocrystalline energy of Re in a low-symmetry crystalline phase. This study illustrates the novel physics that may be found in $5d$ -based magnetic compounds, where the balance between physical interactions is rather different with respect to the purely $3d$ -based analogs.

We thank A. Malachias for assistance in the experiment at ID12/ESRF, and J. Gopalakrishnan and K. Ramesha for providing us the samples. LNLS and ESRF are acknowledged for concession of beamtime. This work was supported by Fapesp and CNPq, Brazil.

* present address: European Synchrotron Radiation Facility, F-38043, Grenoble, France

† Electronic address: egranado@ifi.unicamp.br

- [1] for reviews, see D. Serrate, J.M. De Teresa, and M.R. Ibarra, *J. Phys.: Condensed Matter* **19**, 023201 (2007), and J.M. De Teresa, D. Serrate, J. Blasco, M.R. Ibarra, and L. Morellon, *J. Magn. Mater.* **290-291**, 1043 (2005).
- [2] H. Kato *et al.*, *Phys. Rev. B* **65**, 144404 (2002).
- [3] W. Westerburg *et al.*, *Sol. State Commun.* **122**, 201 (2002).
- [4] E. Granado *et al.*, *Phys. Rev. B* **66**, 064409 (2002).
- [5] T. Alamelu, U.V. Varadaraju, M. Venkatesan, A.P. Douvalis, and J.M.D. Coey, *J. Appl. Phys.* **91**, 8909 (2002).
- [6] J.M. De Teresa *et al.*, *Phys. Rev. B* **69**, 144401 (2004).
- [7] H. Wu, *Phys. Rev. B* **64**, 125126 (2001).
- [8] H.-T. Jeng and G.Y. Guo, *Phys. Rev. B* **67**, 094438 (2003).
- [9] Z. Szotek, W.M. Temmerman, A. Svane, L. Petit, and H. Winter, *Phys. Rev. B* **68**, 104411 (2003).
- [10] H. Iwasawa *et al.*, *Phys. Rev. B* **71**, 075106 (2005).
- [11] C. Azimonte *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 017204 (2007).
- [12] C. Azimonte *et al.*, *J. Appl. Phys.* **101**, 09H115 (2007).
- [13] M. Sikora *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 062509 (2006).
- [14] M. Sikora *et al.*, *Phys. Rev. B* **79**, 220402(R) (2009).
- [15] M. Besse *et al.*, *Europhys. Lett.* **60**, 608 (2002).
- [16] W. Prellier *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 965 (2000).
- [17] A. Rogalev, J. Goulon, Ch. Goulon-Ginet, and C. Malgrange, in *Magnetism and Synchrotron Radiation*, Lecture Notes on Phys., Vol **565**, ed. E. Beaurepaire, F. Scheurer, G. Krill, and J.-P. Kappler, Springer, New York, 2001.
- [18] D.J. Huang *et al.*, *Phys. Rev. B* **66**, 174440 (2002).
- [19] E. Pellegrin *et al.*, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **86**, 115 (1997).
- [20] J. Herrero-Martín, G. Subías, J. Blasco, J. García, and M.C. Sánchez, *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, 4963 (2005).
- [21] M. Abbate *et al.*, *Phys. Rev. B* **46**, 4511 (1992).
- [22] B.T. Thole *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1943 (1992); P. Carra *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 694 (1993); C.T. Chen *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 152 (1995).
- [23] J. Stöhr and H. König, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3748 (1995).
- [24] Y. Teramura, A. Tanaka, and T. Jo, *J. Phys. Soc. Japan* **65** 1053 (1996).
- [25] F.F. Ferreira *et al.*, *J. Synchr. Rad.* **13**, 46 (2006).

Apêndice 3

Incipient Orbital Order in Half-Metallic Ba_2FeReO_6

Physical Review Letters, **98** 017204 (2007)

Incipient Orbital Order in Half-Metallic $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$

C. Azimonte,^{1,2} J. C. Cezar,³ E. Granado,^{1,2,*} Q. Huang,⁴ J. W. Lynn,^{4,5} J. C. P. Campoy,¹ J. Gopalakrishnan,^{5,6} and K. Ramesha⁶

¹*Instituto de Física “Gleb Wataghin,” UNICAMP, C.P. 6165, 13083-970, Campinas, SP, Brazil*

²*Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, C.P. 6192, 13084-971, Campinas, SP, Brazil*

³*European Synchrotron Radiation Facility, F-38043, Grenoble, France*

⁴*NIST Center for Neutron Research, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, Maryland 20899*

⁵*Center for Superconductivity Research, University of Maryland, College Park, Maryland 20742*

⁶*Solid State and Structural Chemistry Unit, Indian Institute of Science, Bangalore 560012, India*

Largely unquenched Re $5d$ orbital magnetic moments in half-metallic $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$ drives a symmetry-lowering transition from a cubic paramagnet to a compressed tetragonal ($c/a < 1$) ferrimagnet below $T_C \sim 305$ K, with a giant linear magnetoelastic constant and the spins lying spontaneously along the unique tetragonal axis. The large orbital magnetization and degree of structural deformation indicate proximity to a metal-insulator transition. These results point to an incipient orbitally ordered state in the metallic ferrimagnetic phase.

PACS numbers: 61.10.Nz, 61.12.Ld, 78.70.Dm, 61.50.Ks, 75.50.Gg, 75.47.De

The overwhelming majority of studies on orbital ordering and its relationship with magnetism and crystal structures has been done in $3d$ or $4d$ oxide systems [1]. $5d$ elements, on the other hand, are generally non-magnetic and orbitally-inactive in the solid state, being nonetheless at the verge of magnetism. For this reason, hybridization of $5d$ electrons with $3d$ magnetic electrons of nearby ions [2], or even particle size effects [3] may trigger the $5d$ magnetism. A particularly interesting case is the A_2FeReO_6 ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) double perovskites. This structure is characterized by a three-dimensional network of alternating FeO_6 and ReO_6 octahedra, with the A^{2+} ions being charge donors outside the octahedra. The Re moments are found to define a periodic ferromagnetic sublattice that is antiferromagnetically coupled to the Fe $3d$ moments. The system is half-metallic for $A = \text{Sr}$ and Ba and the spin-polarized conduction electrons show primarily Re $5d$ character, while showing semiconducting transport behavior for $A = \text{Ca}$ [4–11]. A marked feature of this system is the presence of large magnetic anisotropy effects associated with unquenched Re $5d$ orbital magnetic moments due to strong spin-orbit coupling [8–14]. Here, we investigate in detail the crystal structure and local magnetism of $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$ by means of T - and H -dependent high-resolution synchrotron x-ray powder diffraction (s-XPD), neutron powder diffraction (NPD), and Re and Fe $L_{2,3}$ -edges x-ray magnetic circular dichroism (XMCD) experiments. Our results indicate an incipient orbital ordering transition of Re $5d$ orbitals in the metallic phase. This observation appears to be a characteristic feature of the $5d$ magnetism [13], since the orbital degree of freedom tends to be much less pronounced, or completely quenched, in the metallic state of $3d$ or $4d$ systems.

The polycrystalline sample of BFRO was grown by solid state reaction [7, 15]. A minor Fe_3O_4 impurity phase (weight fraction: 2.1(1) %) was detected by x-ray and neutron diffraction measurements. Resistivity

measurements were performed, confirming a metallic behavior between 20 K and 350 K [7], with a low- T inter-grain magnetoresistance of the order of 5 % at 1 T [15], increasing further at larger fields. NPD measurements were taken on the BT-1 diffractometer at the NIST Center for Neutron Research, using monochromatic beams with 1.5402(1) Å and 2.0783(1) Å produced by Cu(311) and Ge(311) monochromators, respectively [16]. s-XPD experiments were performed under reflection geometry on the bending-magnet powder diffraction beamline at the Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) [17], using an incident beam with $\lambda = 1.3773$ Å and a Ge(111) analyser crystal. XMCD measurements at the Re $L_{2,3}$ -edges were performed in energy-dispersive geometry on the bending-magnet DXAS beamline at LNLS [18]. The calculated degrees of circular polarization at the Re L_3 (10.53 keV) and L_2 (11.96 keV) edges are 78 % and 77 %, respectively, while the energy resolutions at these edges are 2.7 eV and 3.4 eV, respectively. The ratio of the Re L_3/L_2 edge jumps in the XAS spectra was normalized to 2.17, following ref. [19]. A field of 0.90 T at the sample position was delivered by a permanent magnet, the XMCD spectra being taken by performing physical rotations of the magnet. The same magnet was used to perform field-dependent s-XPD experiments, which were taken on a pelletized sample to avoid any physical rotation of the grains with the field. XMCD measurements at the Fe $L_{2,3}$ -edges were done on the high-field magnet end station of beamline ID08 at the European Synchrotron Radiation Facility. Once in the preparation chamber, the sample was diamond filled under a pressure of $\sim 10^{-8}$ mbar in order to obtain a uniform clean surface. The sample was transferred to the superconducting magnet just after scraping, where it remained under a pressure about 5×10^{-10} mbar during measurements. The spectra were measured in the total electron yield mode, and were normalized by the incident beam inten-

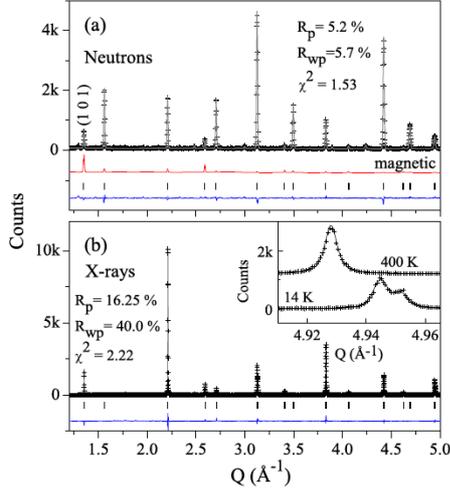


FIG. 1: (Color online) (a) Neutron and (b) synchrotron x-ray powder diffraction (s-XPD) profiles at 14 K. The cross symbols and gray solid lines show the experimental data and calculated intensities according to the $I4/mmm$ structural model (see text), respectively. The difference profiles are also given as solid lines. The short vertical bars indicate the Bragg positions. The calculated magnetic contributions to the neutron data according to a simple ferrimagnetic model of Fe and Re spins (see text) are given in (a) as a solid red/dark gray line below the experimental profile. The inset in (b) shows in detail a selected portion of s-XPD data at 14 and 400 K. Error factors for the whole-profile Rietveld refinements are given.

sity. The circular polarization of the beam was $\sim 100\%$. The XMCD spectra were taken by changing the ellipticity of the beam between circular left and right, under an applied field of 5.5 T.

Figures 1(a) and 1(b) show selected portions of the NPD and s-XPD profiles of BFRO at 14 K. A deviation from the cubic double perovskite structure is clearly observed at this temperature (see inset of Fig. 1(b)). Combined crystal and magnetic structure refinements using both s-XPD and NPD data were carried out using the program GSAS [20]. Preliminary refinements were performed assuming three distinct structural models, with increasing degrees of complexity: (i) a tetragonal model with $I4/mmm$ symmetry [21], allowing for distortions of the FeO_6 and ReO_6 octahedra, without steric rotations; (ii) a tetragonal model with $I4/m$ symmetry allowing for distortions and rotations of the octahedra along the (001) axis [22]; and (iii) a monoclinic model with $P2_1/n$ symmetry (with lattice parameters keeping the tetragonal metrics), allowing for distortions and rotations of the octahedra along the (110) and (001) cubic axes [16]. Stable

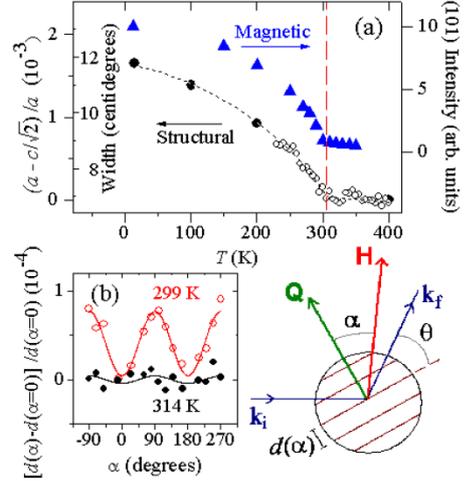


FIG. 2: (Color online) (a) A comparison between zero-field magnetic and structural order parameters at zero applied magnetic field. The first is represented by the (101) neutron Bragg reflection (see Fig. 1(a)). The structural counterpart was directly obtained from the tetragonal deformation $(a - c/\sqrt{2})/a$ (filled circles) taken from the Rietveld refinements and by the 2θ full width at half maximum of the (220)/(004) Bragg reflections in the synchrotron x-ray data, which merge into a single peak above ~ 200 K (open circles), within our resolution. (b) Relative variation of the average Bragg interplanar distance d of the (220)/(004) reflections as a function of the angle α between an applied magnetic field of $H = 0.9$ T and the direction of the momentum transfer Q , at 299 K ($< T_C$) and 314 K ($> T_C$).

refinements and excellent fits to both NPD and s-XPD data were obtained with model (i), while no additional improvement was obtained for models (ii) and (iii). In addition, refinements became unstable for (ii) and (iii), except when constraints among certain atomic variables were placed, which in practice reduced these models to the simplest model (i). We conclude that the tetragonal symmetry is associated to the distortions of oxygen octahedra allowed by the $I4/mmm$ symmetry. Results of the combined refinement at 14 K and room- T are given in footnote [23]. Bond-valence calculations [24] using the refined Fe–O bond distance at room- T [23] yield an Fe valence of +2.45.

Figure 2(a) shows the relative tetragonal distortion, $(a - c/\sqrt{2})/a$ (filled circles), obtained from the Rietveld refinements below 200 K (see also ref. [16]). It decreases on warming, following a typical critical behavior. The Bragg peaks that are clearly split in the synchrotron data at lower T merge into a single broadened peak above

200 K, within our resolution. The tetragonal deformation above 200 K was then indirectly probed by the (004)/(220) peak width (open circles), which decreases on warming up to $T_s = 309(5)$ K, marking the transition from the tetragonal to the cubic double perovskite phase. In fact, refinements performed under $Fm\bar{3}m$ space group yield highly satisfactory results above T_s .

An analysis of the NPD profiles at low- T show the presence of magnetic contributions (see Fig. 1(a)), which could be well accounted for in the refinements by a simple ferrimagnetic model of Fe and Re moments. Theoretical magnetic form factors for Fe^{3+} (Ir^{4+}) were used for the Fe (Re) $3d$ ($5d$) moments [25, 26]. The relatively small (Fe,Re)-site disorder in this sample (4(1) %) was taken into account by assuming that mis-site Fe spins are antiferromagnetically coupled to the main Fe sublattice, with a similar assumption for the mis-site Re spins. Under the above procedure, the refined moments are $\mu(\text{Fe}) = 3.16(10) \mu_B$ and $\mu(\text{Re}) = -1.08(13) \mu_B$ at 14 K. Figure 2(a) shows the T -dependence of the neutron intensity of the (101) magnetic reflection, which is proportional to $[\mu(\text{Fe}) - \mu(\text{Re})]^2$. The magnetic ordering transition is seen to take place at $T_C = 304(3)$ K.

To show that the coincidence of the magnetic and structural transitions is not accidental [22], the average Bragg d -spacing for the (004)/(220) overlapped peak was measured as a function of the angle between the scattering vector Q and an applied magnetic field $H = 0.9$ T, at T slightly below and above the transitions (see Fig. 2(b)). Below T_C , a clear magneto-structural coupling is observed, which vanishes in the paramagnetic phase. The minimum d is measured for $H \parallel Q$, while the maximum d is observed for $H \perp Q$. This demonstrates that the crystal structure is compressed along the the magnetic moment direction. Since $c/a < 1$ at zero field, the spins are oriented along the tetragonal c -axis below T_C in the absence of an external field. The above results unambiguously demonstrate the magnetoelastic nature of the tetragonal transition. The linear magnetoelastic constant at 10 K can be extracted from the relation $\lambda_{100} = 2/3(a - c/\sqrt{2})/a = 1.1 \times 10^{-3}$, which is a giant value for metallic transition-metal systems [27]. We mention that a magnetostriction effect of similar magnitude has been recently observed for semiconducting $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$ [14].

Insight into the large linear magnetoelastic coupling is gained by an x-ray spectroscopic investigation of the nature of the Fe and Re magnetic moments. Figures 3(a) and (c) display the x-ray absorption (XAS) spectra at the Re $L_{2,3}$ -edges and Fe $L_{2,3}$ -edges, respectively, at $T = 10$ K, while Figs. 3(b) and (d) show the corresponding XMCD spectra. Well known sum-rules relate the integrated XAS and XMCD signals (dotted lines in Figs. 3(a-d)) to the orbital, spin, and dipole magnetic moments [28]. For polycrystalline samples, the expectation value of the dipole operator may be neglected [29],

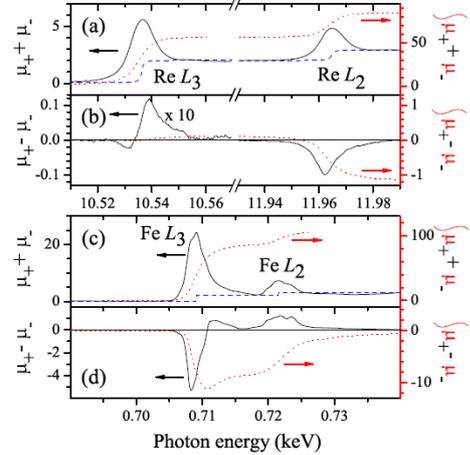


FIG. 3: (Color online) X-ray absorption (XAS, $\mu_+ + \mu_-$) and x-ray magnetic circular dichroism (XMCD, $\mu_+ - \mu_-$) spectra at the Re $L_{2,3}$ (a,b) and Fe $L_{2,3}$ (c,d) absorption edges (solid lines). The edge jumps are given in (a) and (c) as blue (dark gray) dashed lines. The dotted lines in red (gray) in (a-d) indicate the XAS and XMCD integration.

and both the spin and orbital moments may be directly extracted from the XMCD spectra. Nonetheless, a correction to the spin sum rule must be used for the Fe spin moments, associated with the relatively weak spin-orbit coupling in the Fe $2p$ core holes [30]. In the present case, we use a correction term $2/(0.875 + 0.685)$ for the Fe spin moments extracted from the sum rules, which is an average of the calculated corrections for Fe^{2+} and Fe^{3+} [30]. In addition, corrections for the degree of circular polarization, non-saturation of magnetic domains at the fields used in the XMCD experiments (estimated from $M \times H$ bulk measurements), and (Fe,Re) site disorder are included in the calculations. Finally, it is necessary to include the Fe $3d$ and Re $5d$ electron occupation numbers in the calculations (n_{3d} and n_{5d} , respectively) [28]. Here, we use $n_{5d} = 4.5$ and $n_{3d} = 5.93$ predicted by a LSDA+U calculation [5]. Under the above procedure, we obtain for the Re moments $\mu_{orb}/\mu_{spin}(\text{Re}) = -0.294(3)$, $\mu_{orb}(\text{Re}) = 0.19(1) \mu_B$, $\mu_{spin}(\text{Re}) = -0.64(4) \mu_B$, and thus $\mu_{total}(\text{Re}) = -0.45(5) \mu_B$; for the Fe moments, the following values were obtained: $\mu_{orb}/\mu_{spin}(\text{Fe}) = 0.013(7)$, $\mu_{orb}(\text{Fe}) = 0.04(2) \mu_B$ and $\mu_{spin}(\text{Fe}) = 2.8(2) \mu_B$. The negative (positive) sign of μ_{orb}/μ_{spin} for Re (Fe) ions agree with the predictions of the third Hund's rule for less (more) than half-filled d shell for $\text{Re}^{5.55+}$ ($\text{Fe}^{2.45+}$) ions. Also, the Fe total moment extracted from XMCD agrees well with the neutron value (see above), while the Re total moment is significantly smaller. The

spin moments in both ions are smaller by $\sim 25 - 50\%$ than predicted by LSDA and LSDA+U calculations for this compound [5].

Perhaps the most interesting observations from XMCD experiments are the largely unquenched (quenched) Re (Fe) orbital moments. The ratio $\mu_{orb}/\mu_{spin}(\text{Re}) \sim -0.3$ may be compared with the ideal atomistic values $\mu_{orb}/\mu_{spin}(\text{Re}^{5+}) = -0.5$ with complete occupation of $(yz - izx)$ and (xy) orbitals and empty $(yz + izx)$, or $\mu_{orb}/\mu_{spin}(\text{Re}^{6+}) = -1$ with complete occupation of $(yz - izx)$ orbital and empty (xy) and $(yz + izx)$ levels. This comparison shows that the Re $5d$ conduction electrons present a high degree of orbital polarization in the metallic state. In fact, a relevant spin-orbit coupling would reduce the energy of the $(yz - izx)$ level with unquenched orbital moment, with respect to the (xy) and $(yz + izx)$ orbitals. In metallic systems with partly occupied t_{2g} bands, that may lead to a large unquenched orbital moment only if the spin-orbit energy is comparable to the conduction bandwidth (~ 1 eV). This is typically not the case for $3d : t_{2g}$ metallic systems, and for this reason only a residual $3d$ orbital moment is found (see above). On the other hand, for the $5d$ ions, the spin-orbit coupling is a more important interaction [8], and may be of the order of the conduction bandwidth. For example, in atomic physics the spin-orbit splittings between the 3P_0 and 3P_2 terms in elemental Hf ($5d^2$) and Ti ($3d^2$), are 0.43 and 0.02 eV, respectively [31].

Therefore, a large Re $5d$ spin-orbit coupling [8–12], possibly allied to significant in-site Coulomb correlation effects [16, 32], is responsible for a large orbital polarization of the conduction electrons in half-metallic $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$. This experimental (see above) and theoretical [8] fact, as well as the observation of a semiconductor behavior in isoelectronic $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$, indicate that the conduction electrons in the title compound are in the proximity of a metal-insulator transition. This is likely related to the giant magnetoelastic coupling observed here. We emphasize that this structural effect has the same physical origin as the normal magnetostriction effect observed in most metallic transition-metal systems, namely the anisotropy of the charge density distribution of the occupied d -states. However, in the present case the magnitude of the effect is amplified by the unusually large orbital polarization revealed by XMCD data, resulting in a lattice distortion that is about two orders of magnitude larger than typical reported values for metallic transition metal alloys and oxides [27]. Still, the lattice distortion remains about one order of magnitude smaller than normally found in insulating $3d : t_{2g}$ systems due to orbital ordering [33]. In view of the above, the tetragonal transition in $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$ provides a link between the large orbital-ordering effects commonly found in insulators with degenerate d orbitals and the much weaker conventional magnetostriction found in metallic transition-metal systems.

This work was supported by FAPESP, CNPq, FINEP and ABTLus, Brazil, and DST, New Delhi, India.

* Electronic address: egranado@ifi.unicamp.br

- [1] for a review, see Y. Tokura and N. Nagaosa, *Science* **288**, 462 (2000).
- [2] G. Schütz *et al.*, *Zeitsch. für Physik B* **75**, 495 (1989).
- [3] Y. Yamamoto *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 116801 (2004).
- [4] K.-I. Kobayashi *et al.*, *Phys. Rev. B* **59**, 11 159 (1999).
- [5] H. Wu, *Phys. Rev. B* **64**, 125126 (2001).
- [6] H. Kato *et al.*, *Phys. Rev. B* **65**, 144404 (2002).
- [7] W. Prellier *et al.*, *J. Phys. C* **12**, 965 (2000).
- [8] H.-T. Jeng and G.Y. Guo, *Phys. Rev. B* **67**, 094438 (2003).
- [9] T. Alamelu *et al.*, *J. Appl. Phys.* **91**, 8909 (2002).
- [10] J.M. De Teresa *et al.*, *J. Magn. Magn. Mater.* **290-291**, 1043 (2005).
- [11] J.M. De Teresa *et al.*, *Phys. Rev. B* **69**, 144401 (2004).
- [12] M. Sikora *et al.*, *condmat 0503358* (unpublished).
- [13] K. Oikawa *et al.*, *J. Phys. Soc. Japan* **72** 1411 (2003).
- [14] D. Serrate *et al.*, *J. Magn. Magn. Mater.* **290-291**, 843 (2005).
- [15] J. Gopalakrishnan *et al.*, *Phys. Rev. B* **62**, 9538 (2000).
- [16] E. Granado *et al.*, *Phys. Rev. B* **66**, 064409 (2002).
- [17] F.F. Ferreira *et al.*, *J. Synchr. Rad.* **13**, 46 (2006).
- [18] H.C.N. Tolentino *et al.*, *Phys. Scripta* **T115**, 977 (2005).
- [19] B.L. Henke, E.M. Gullikson, and J.C. Davis, *At. Data Nucl. Data Table* **54**, 181-342 (1993); see also www-cxro.lbl.gov.
- [20] C. Larson and R.B. Von Dreele, Los Alamos National Laboratory Report No. LAUR086-748, 1990 (unpublished).
- [21] S.B. Kim, B.W. Lee, and C.S. Kim, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **242**, 747 (2002).
- [22] C. Ritter *et al.*, *Sol. St. Sciences* **6**, 419 (2004).
- [23] For the combined refinement at 14 K under the $I4/mmm$ space group, the refined lattice parameters are $a = 5.68265(6)$ Å and $c = 8.02334(14)$ Å, and the atomic positions and thermal factors are: Ba(1/2,0,1/4), $B_{iso} = 0.68(3)$ Å²; Fe(0,0,0) and Re(0,0,1/2), $B_{iso} = 0.30(2)$ Å²; $O_{basal}(0.256(2),0.256(2),0)$, $B_{iso} = 0.84(6)$ Å²; $O_{apical}(0,0,0.260(2))$, $B_{iso} = 0.1(1)$ Å². The relevant bond distances are: Re- $O_{basal} = 1.96(2)$ Å, Re- $O_{apical} = 1.92(2)$ Å, Fe- $O_{basal} = 2.06(2)$ Å, and Fe- $O_{apical} = 2.09(2)$ Å. At room temperature, the remaining tetragonal distortion is too small to be observed by the medium resolution neutron data, and the structure was refined under a cubic structure (space group $Fm\bar{3}m$) using only neutron data. The refined lattice parameter is $a = 8.05429(8)$ Å, and the atomic positions and thermal factors are: Ba(1/4,1/4,1/4), $B_{iso} = 0.57(2)$ Å²; Fe(1/2,0,0) and Re(0,0,0), $B_{iso} = 0.32(3)$ Å²; O(0.2422(1),0,0), $B_{11} = 0.45(3)$ Å², $B_{22} = B_{33} = 0.61(2)$ Å². The relevant bond distances at room- T are Re-O = 1.950(1) Å and Fe-O = 2.077(1) Å.
- [24] I.D. Brown, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **48**, 553 (1992).
- [25] P.J. Brown, in *International Tables for Crystallography, Volume C*, ed. A.J.C. Wilson, Kluwer Academic Publishers, pp. 391-399 (1995).

- [26] D.T. Cromer and J.T. Waber, LASL Report No. LA-3056, 1964 (unpublished); J.W. Lynn, G. Shirane, and M. Blume, *Phys. Rev. Lett.* **37**, 154 (1976).
- [27] R.M. Bozorth, in “*Ferromagnetism*”, Chapt. 13, IEEE Press (1951); X.W. Li, A. Gupta, and G. Xiao, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 713 (1999).
- [28] B.T. Thole *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1943 (1992); P. Carra *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 694 (1993); C.T. Chen *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 152 (1995).
- [29] J. Stöhr and H. König, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3748 (1995).
- [30] Y. Teramura, A. Tanaka, and T. Jo, *J. Phys. Soc. Japan* **65** 1053 (1996).
- [31] W.F. Meggers and C.E. Moore, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Monogr. 153 (1976); P. Forsberg, *Phys. Scr.* **44**, 446 (1991). See also <http://physics.nist.gov/PhysRefData/Handbook>.
- [32] H. Iwasawa *et al.*, *Phys. Rev. B* **71**, 075106 (2005).
- [33] P. Bordet *et al.*, *J. Sol. St. Chem.* **106**, 253 (1993).

Apêndice 4

Investigation of the local Fe magnetic moments at the grain boundaries of the $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$ double perovskite

*Journal of Applied Physics, **101** 09H115 (2007)*

Investigation of the local Fe magnetic moments at the grain boundaries of the $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$ double perovskite

C. Azimonte and E. Granado

Instituto de Física “Gleb Wataghin,” UNICAMP, C.P. 6165, 13083-970, Campinas, SP, Brazil and

Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, C.P. 6192, 13084-971, Campinas, SP, Brazil

J. C. Cezar

European Synchrotron Radiation Facility, F-38043, Grenoble, France

J. Gopalakrishnan and K. Ramesha

Solid State and Structural Chemistry Unit, Indian Institute of Science, Bangalore 560012, India

Abstract

The local Fe ferromagnetic (FM) moment at the grain boundaries of a ceramic sample of $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$ double perovskite was investigated by means of x-ray magnetic circular dichroism (XMCD) spectroscopy at the Fe $L_{2,3}$ edges, and compared to the overall bulk magnetization. We found that, at the grain boundaries, the Fe FM moments at $H = 5$ T are much smaller than expected and the $M \times H$ curve is harder than in the bulk magnetization. These results suggest a larger degree of Fe/Re anti-site disorder at the grain boundaries of this sample, shedding light into the intriguing non-metallic resistivity behavior despite the reported presence of free carriers.

Double perovskites with formula $A_2\text{Fe}(\text{Mo,Re})\text{O}_6$ ($A = \text{Ca, Sr, Ba}$) have recently attracted attention due to their interesting electronic and magnetic properties (for a recent review, see Ref. (1)). Most compounds of the family present large tunneling magnetoresistance at room-temperature,(2–7) which has been associated with half-metallic electronic band structures.(2; 3; 8–13) Such behavior is closely related to the ferrimagnetic alignment of Fe and (Mo,Re) spins. In fact, due to this magnetic structure, the Mo(Re) $4d(5d)$ down spin electrons may hop to the $3d$ empty levels of neighboring Fe ions, leading to the half metallicity. Nonetheless, the electronic properties of the compound $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$ (CFRO) appear to contrast to the general behavior of the family. Resistivity of ceramic samples shows a non-metallic behavior for all temperatures,(4; 14; 15) while an infrared study revealed the presence of free carriers above a metal-insulator transition at $T_{MI} \sim 150$ K, and the opening of a gap below T_{MI} .(14; 16) Such non-metallic behavior has not been captured by band structure calculations.(10; 11). The ferrimagnetic-to-paramagnetic transition temperature is rather large, $T_C \sim 521 - 539$ K (17–21). Also, this compound appears to be magnetically harder than similar materials,(19) and other intriguing effects such as a positive magnetoresistance at low temperatures have been found.(22) The large T_C and the intriguing magnetotransport behavior of CFRO suggest that elucidating the magnetism of this compound may pave the way for a better understanding of the physics of all members of the family. Strong correlations effects of the Re $5d$ electrons have been suggested,(17; 23) and a certainly relevant ingredient for the physics of $A_2\text{FeReO}_6$ family is the very large Re orbital moment in this material, which has been directly demonstrated for $A = \text{Ca}$ (24) and $A = \text{Ba}$.(25) In this work, we investigate the local Fe magnetism at the grain boundaries of CFRO by means of x-ray magnetic circular dichroism (XMCD) measurements at the Fe $L_{2,3}$ -edges as a function of T and H , and compare our findings to the bulk magnetization behavior.

The polycrystalline sample CFRO was synthesized by high temperature solid state reaction in sealed evacuated silica tubes at 910°C . Accordingly, the grain sizes are expected to be in the micron size. In fact, a previous neutron diffraction study on the same sample indicate crystalline domains larger than $0.1 \mu\text{m}$.(17) More details of preparation procedures and characterization of the sample used in this work are described in refs. (4) and (5). The XMCD measurements were done in the total electron yield mode measuring the drain current in the sample on the high field magnet end station, at the beamline ID08 of the

European Synchrotron Radiation Facility (ESRF). A fresh piece of the sample with plate-like shape was chosen. The sample was glued on aluminium plates with silver Epoxy, and mounted so that the flat face normal was antiparallel to direction of the incident beam. Once in the preparation chamber, the sample was diamond filed in order to obtain a uniform clean surface. The sample was then transferred to the superconducting magnet just after scraping, where they remained under a pressure around 5×10^{-10} mbar during measurements. The incident intensity of the beam was measured by means of a gold grid far away enough to avoid interference from the high magnetic field. The circular polarization degree of the beam was always $\sim 100\%$ and the calculated energy resolution at Fe $L_{2,3}$ edges is 0.2 eV. The experimental dichroic signal was obtained by the subtraction of the spectra with orientation of photon helicity parallel to the sample magnetization from the spectra obtained with the orientation of helicity antiparallel to the sample magnetization. The data were taken by alternating between two opposite directions of the magnet (H^+ and H^-). For each direction of the magnetic field four spectra were measured following the sequence σ^+ , σ^- , σ^-, σ^+ , in order to minimize systematic errors. The XAS spectra is used as the sum of the absorption spectra at both direction (σ^+ and σ^-). *dc*-magnetization measurements were performed with a Superconducting Quantum Interference Device magnetometer using the same thermomagnetic history and sample geometry with respect to the field as in the XMCD measurements, in order to equalize the geometrical demagnetization factor and other possible extrinsic effects in both measurements.

Figures 1(a,b) show the x-ray absorption (XAS) and the dichroic signal (XMCD) of CFRO at the Fe $L_{2,3}$ edges at $T = 10$ K and $H = 5$ T. The XAS integration were made after edge-jump removal. Surprisingly, the XAS spectrum is not characteristic of single-valent Fe^{3+} in a perovskite structure,(26) despite a previous estimation of an Fe valence close to +3 by bond-valence analysis(17) and Mössbauer experiments(5) on the same sample used in this work. Instead, the XAS spectrum of CFRO is similar to that of Fe_3O_4 with an average Fe valence of +2.67 (see Ref. (27)). On the other hand, the Fe local atomic environment is not equivalent in CFRO and spinel Fe_3O_4 , and therefore their XAS spectra cannot be trivially compared in order to safely extract the formal Fe valence in CFRO. A more quantitative analysis of the formal Fe valence state in CFRO is beyond the scope of the present work. Nonetheless, it can be safely stated at this point that such state is closer to Fe^{3+} than Fe^{2+} . The Fe spin and orbital magnetic moments were then calculated using the well-known sum

rules for XMCD,(28; 29) using the calculated Fe 3d electron occupation number of 5.84,(10) neglecting the expectation value of the dipole operator,(30) and applying the correction term $1/0.685$ due to the spin-orbit coupling in the Fe^{3+} 2p core holes.(25; 31) Using a different correction term due to a possible fraction of Fe^{2+} ions might slightly reduce the estimated $M_{spin}(\text{Fe})$ given below (by less than 10 %). The obtained moments at $T = 10$ K and $H = 5$ T were $M_{spin}(\text{Fe}) = 1.95(15) \mu_B$, $M_{orb}(\text{Fe}) = 0.00(2) \mu_B$, and $M_{total}(\text{Fe}) = 1.95(15) \mu_B$, much smaller than the bulk value of $M(\text{Fe}) = 3.42(7) \mu_B$ obtained by neutrons.(17)

Figures 2(a) and 2(b) show $M_{total}(\text{Fe})(T)$ for $H = 1$ T and $M_{total}(\text{Fe})(H)$ for $T = 10$ K, respectively, compared to the overall bulk magnetization behavior of CFRO measured by magnetometry under the same conditions. The bulk magnetization was taken for opposite directions of magnetic field at each point, in order to simulate the same thermomagnetic history as in the XMCD measurements. A similar behavior of bulk and XMCD results might in principle be expected for a homogenous sample, since the Fe moments, for being much larger than the Re moments,(17) dominate the overall magnetization. Nonetheless, while the T -dependent Fe moments at 5 T are indeed consistent with the overall bulk magnetization behavior within our accuracy, the H -dependency of $M_{total}(\text{Fe})$ measured by XMCD at 10 K shows a largely different behavior with respect to the bulk magnetization, the $M \times H$ curve being clearly magnetically harder in the XMCD measurements.

The largely distinct behavior between the overall magnetization and our XMCD results is related to the surface sensitivity of the latter technique in total electron yield mode (of the order of 50 \AA), in contrast to the magnetometry technique. Thus, our results allow for a comparison between the bulk magnetic behavior with that of the grain boundaries of our CFRO ceramic sample. It is interesting to note that a detailed magnetotransport investigation in this and related compounds revealed magnetoresistance peaks at larger fields than the coercive one, contrary to what is expected for an intergrain magnetoresistance mechanism.(22) To rationalize this result, it was assumed that the grain surface is magnetically harder than the bulk.(22) In fact, the result of Fig. 2(b) confirms such hypothesis.

It is valid to ask the reason why the grain surface is magnetically harder than the core. A plausible explanation might be related to a possibly larger degree of antisite disorder between the Fe and Re ions at the grain surface. In this scenario, and assuming that the Fe spins occupying the Re site would align in the direction of the Re moments, i.e., antiparallel to the main Fe sublattice, the FM Fe moment obtained by XMCD would be reduced, accounting

for the much lower Fe magnetization at 5 T obtained by XMCD than the neutron results at zero field (see above). Under the application of even stronger magnetic fields, these antiskyrmion moments would tend to align with the field and therefore with the main Fe sublattice, possibly leading to an increase of the Fe moment obtained by XMCD towards the bulk value obtained by neutrons.

The above scenario may be used to rationalize the non-metallic behavior of CFRO obtained by resistivity measurements over the whole temperature range,(4; 14) in spite of the presence of free carriers revealed by infrared measurements.(14) In fact, atomically disordered regions tend to favor carrier localization, and it is reasonable to consider that the grain boundaries may act as a potential barrier for the conduction electrons. The conduction process would then arise from an insulating component due to the intergrain hopping in the presence of a disordered boundary, in series with a metallic component due to the intragrain transport behavior. This would result in an overall non-metallic behavior for the resistivity, in spite of the presence of free carriers, such as observed experimentally above T_{MI} .(4; 14)

In conclusion, a comparison between Fe $L_{2,3}$ -edges XMCD and bulk magnetization results in CFRO indicates that the grain boundaries are magnetically harder than the grain core. A larger degree of antisite disorder in the boundaries was suggested, providing a plausible explanation for the non-metallic resistivity observed in this compound, even in the presence of free charge carriers.

This work was supported by FAPESP and CNPq, Brazil, and DST, New Delhi, India.

References

- [1] D. Serrate, J.M. De Teresa, and M.R. Ibarra, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 023201 (2007).
- [2] K.-I. Kobayashi *et al.*, *Nature (London)* **395**, 677 (1998).
- [3] K.-I. Kobayashi *et al.*, *Phys. Rev. B* **59**, 11 159 (1999).
- [4] W. Prellier *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 965 (2000).
- [5] J. Gopalakrishnan *et al.*, *Phys. Rev. B* **62**, 9538 (2000).
- [6] A. Maignan, B. Raveau, C. Martin, and M. Hervieu, *J. Solid State Chem.* **144**, 224 (1999).
- [7] J.M. Dai *et al.*, *Mat. Sci. Eng. B* **83**, 217 (2001).
- [8] D.D. Sarma *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2549 (2000).

- [9] Z. Fang, K. Terakura, and J. Kanamori, Phys. Rev. B **63**, 180407(R) (2001).
- [10] H. Wu, Phys. Rev. B **64**, 125126 (2001).
- [11] Z. Szotek *et al.*, Phys. Rev. B **68**, 104411 (2003).
- [12] A. Chattopadhyay and A.J. Millis, Phys. Rev. B **64**, 024424 (2001).
- [13] A.A. Aligia, P. Petrone, J.O. Sofo, and B. Alascio, Phys. Rev. B **64**, 092414 (2001).
- [14] H. Kato *et al.*, Phys. Rev B **65**, 144404 (2002).
- [15] W. Westerburg *et al.*, Sol. State Commun. **122**, 201 (2002).
- [16] K. Oikawa, T. Kamiyama, H. Kato, and Y. Tokura, J. Phys. Society of Japan, **72**, 1411 (2003).
- [17] E. Granado *et al.*, Phys. Rev. B **66**, 064409 (2002).
- [18] J. Longo and R. Ward, J. Am. Chem. Soc. **83**, 2816 (1961).
- [19] T. Alamelu *et al.*, J. Appl. Phys. **91**, 8909 (2002).
- [20] D. Serrate *et al.*, J. Magn. Magn. Mater. 290-291 (2005) 843.
- [21] J.M. De Teresa *et al.*, Phys. Rev B **69**, 144401 (2004).
- [22] J.M. De Teresa, D. Serrate, J. Blasco, M.R. Ibarra, and L. Morellon, J. Magn. Magn. Mater. **290-291**, 1043 (2005).
- [23] H. Iwasawa *et al.*, Phys. Rev. B **71**, 075106 (2005).
- [24] M. Sikora *et al.*, Appl. Phys. Lett. **89**, 062509 (2006).
- [25] C. Azimonte *et al.*, Phys. Rev. Lett. **98**, 017204 (2007).
- [26] M. Abbate *et al.*, Phys. Rev. B **46**, 4511 (1992).
- [27] T.J. Regan *et al.*, Phys. Rev. B **64**, 214422 (2001).
- [28] B.T. Thole, P. Carra, F. Sette, and G. van der Laan, Phys. Rev. Lett. **68**, 1943 (1992).
- [29] P. Carra, B.T. Thole, M. Altarelli, and X.D. Wang, Phys. Rev. Lett. **70**, 694 (1993).
- [30] J. Stohr and H. König, Phys. Rev. Lett. **75**, 3748 (1995).
- [31] Y. Teramura, A. Tanaka, and T. Jo, J. Phys. Soc. Japan **65**, 1053 (1996).

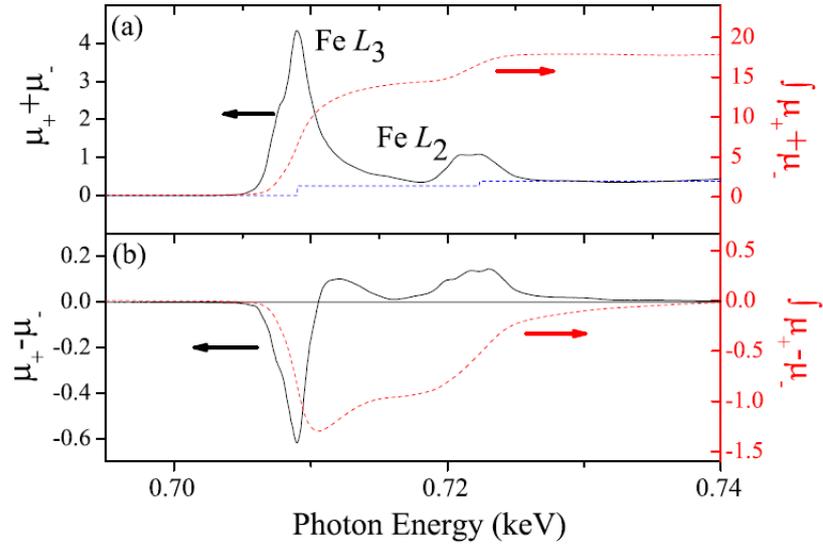


FIG. 1 (color online) The XAS ($\mu_+ + \mu_-$) and XMCD ($\mu_+ - \mu_-$) spectra at the Fe $L_{2,3}$ edges for $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$ at $T = 10$ K and $H = 5$ T (solid lines). The edge jump is given in (a) as blue (dark gray) dashed lines. The dotted lines in red (gray) in (a) and (b) indicate the XAS and XMCD integration, respectively.

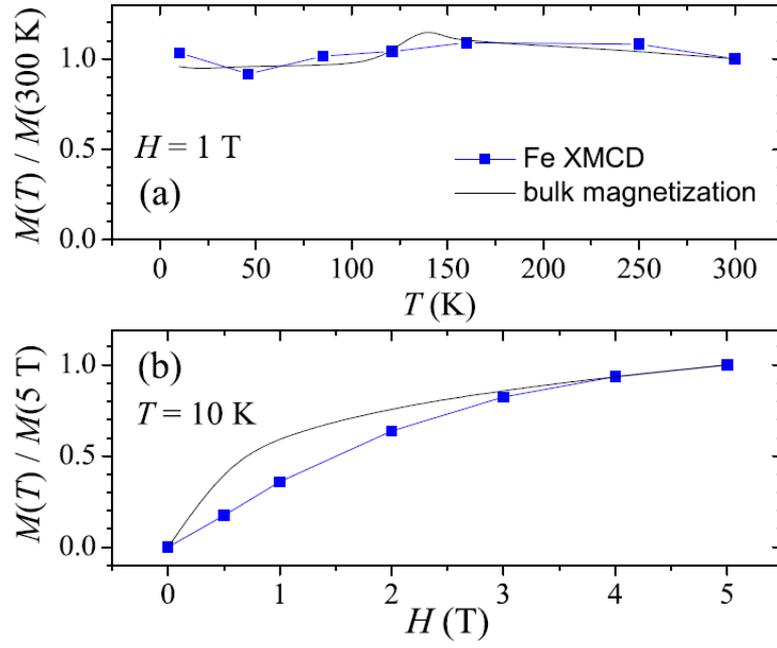


FIG. 2 (color online) Bulk magnetization (solid line) and Fe magnetic moment at the grain boundaries obtained from our XMCD analysis (filled squares, see text) as a function of (a) temperature for $H = 1 \text{ T}$, and (b) applied magnetic field for $T = 10 \text{ K}$. The measurements in (a) and (b) were normalized by the values at 300 K and at 5 T, respectively.

