



**Universidade Estadual de Campinas**  
**Instituto de Física Gleb Wataghin**

**Giovanni Budroni Netto**

**Espectroscopia em terahertz de óxidos  
magnéticos**

Campinas

2023

Giovanni Budroni Netto

## **Espectroscopia em terahertz de óxidos magnéticos**

Dissertação apresentada ao Instituto de Física  
Gleb Wataghin da Universidade Estadual de  
Campinas como parte dos requisitos exigidos  
para a obtenção do título de Mestre em Física,  
na área de Física

Orientador: Prof. Dr. Flávio Caldas da Cruz

Coorientador: Prof. Dr. Jonathas de Paula Siqueira

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação defendida pelo aluno Giovanni Budroni Netto, orientado pelo Prof. Dr. Flávio Caldas da Cruz.

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas  
Biblioteca do Instituto de Física Gleb Wataghin  
Lucimeire de Oliveira Silva da Rocha - CRB 8/9174

B859e Budroni Netto, Giovanni, 1997-  
Espectroscopia em terahertz de óxidos magnéticos / Giovanni Budroni Netto. – Campinas, SP : [s.n.], 2023.

Orientador: Flávio Caldas da Cruz.

Coorientador: Jonathas de Paula Siqueira.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física Gleb Wataghin.

1. Lasers. 2. Tecnologia terahertz. 3. Análise espectral. 4. Ortoferrita. 5. Hematita. 6. Magnetita. I. Cruz, Flávio Caldas da, 1966-. II. Siqueira, Jonathas de Paula, 1982-. III. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física Gleb Wataghin. IV. Título.

Informações Complementares

**Título em outro idioma:** Terahertz spectroscopy in magnetic oxides

**Palavras-chave em inglês:**

Lasers

Terahertz technology

Spectrum analysis

Orthoferrites

Hematite

Magnetite

**Área de concentração:** Física

**Titulação:** Mestre em Física

**Banca examinadora:**

Flávio Caldas da Cruz [Orientador]

Lino Misoguti

Eduardo Granado Monteiro da Silva

**Data de defesa:** 26-09-2023

**Programa de Pós-Graduação:** Física

**Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)**

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0009-0007-8487-3704>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/5376418350345071>



INSTITUTO DE FÍSICA  
GLEB WATAGHIN

MEMBROS DA COMISSÃO EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DO ALUNO GIOVANNI BUDRONI NETTO - RA 173327, APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA GLEB WATAGHIN, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 26/09/2023.

COMISSÃO JULGADORA:

- Prof. Dr. Flávio Caldas da Cruz – Presidente e orientador (IFGW/UNICAMP)
- Prof. Dr. Eduardo Granado Monteiro da Silva (IFGW/UNICAMP)
- Profa. Dr. Lino Misoguti (Instituto de Física de São Carlos - USP)

**OBS.:** Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

CAMPINAS

2023

## **Agradecimentos**

Dedico esta sessão para agradecer a todas as pessoas que eu considero queridas e que foram essenciais para que eu pudesse chegar aonde estou agora.

Primeiramente agradeço aos meus pais Alexandra Amêndola Budroni e Giovanni Budroni Júnior, por me criar e educar, além de providenciar todo o incentivo moral, físico e sentimental durante toda a minha vida.

Agradeço também aos membros do Grupo de Laser e Aplicações, em especial aos Professores Flávio Caldas da Cruz e o Jonathas de Paula Siqueira, por terem me orientado durante o meu mestrado, além de terem me ensinado muitas técnicas da Física experimental e conceitos da Física de Óptica Ultra-Rápida e Espectroscopia de Terahertz; e agradecimentos ao técnico Maurício e ao funcionário João, que sempre me ajudaram quando eu precisava.

Agradeço aos meus grandes amigos, que estiveram comigo nos momentos fáceis e difíceis, sempre me ajudando sendo em tarefas, provas, relatórios e problemas pessoais.

Agradecimentos aos Professores Flávio César Guimarães Gandra, meu orientador de quando eu fiz iniciação científica durante minha graduação e me ajudou com as medidas de DRX deste projeto.

Agradecimento a Adriele Aparecida do LMBT, Felipe Souza Oliveira do LMD e Gabriel Freitas do GPOMS pelas medidas de magnetização.

Aos meus professores durante todo o curso, que transmitiram seus conhecimentos e estiveram dispostos a me ensinar.

O presente trabalho foi realizado com apoio das agências de fomento Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

E por último, mas não menos importante, quero agradecer a Unicamp por me providenciar não só 5 anos de experiência universitária, como também esses 2 anos e meio de mestrado. Me permitindo que eu não só amadurecesse intelectualmente, mas também ter me tornado uma pessoa melhor, através do contato com as pessoas de vários lugares e culturas diferentes.

## Resumo

Espectroscopia de Terahertz no domínio do tempo foi realizada em óxidos magnéticos de Ferro com o intuito de caracterizar e estudar ressonâncias de origem magnéticas Ferromagnéticas e Antiferromagnéticas, pois estas ressonâncias têm um papel bastante importante na procura de candidatos para a tecnologias de spintrônica e manipulação de mágnons através de óptica ultra rápida.

Os materiais estudados em questão foram a alfa-hematita, a magnetita e a série de ortoferritas SGFO (Samário e Gadolínio). Tanto as ortoferritas quanto a hematita tem recebido bastante atenção ultimamente por apresentarem ressonâncias Antiferromagnéticas na ordem de centenas de GigaHertz.

Neste trabalho as amostras de SGFO e magnetita foram sintetizadas por mim e pela pós doc Adrielle Aparecida do Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas (LMBT) respectivamente e então caracterizadas via difração de raios-X e magneticamente em função do campo aplicado e da temperatura, enquanto a hematita foi minerada em Minas Gerais e previamente caracterizada.

A hematita funcionou como amostra padrão, uma vez que a física por trás de sua ressonância era a mesma que a das ortoferritas, e comprovou que nosso espectrômetro consegue detectar tais ressonâncias.

Já para as ortoferritas, foi difícil detectar as ressonâncias. Isso se deve por estarmos trabalhando com micro-cristais (pó), logo não possuímos orientação dos cristais, pois para elas ocorrerem o eixo de propagação do pulso de THz deve ser o o mesmo eixo  $c$  (plano basal) do cristal e o fato de termos visto ela no cristal de hematita com seu eixo no plano basal reforça ainda mais esta hipótese.

Por fim, para a magnetita, uma possível ressonância pode ter ocorrido na região entre 160 GHz e 200GHz e ao observarmos seu espectro dielétrico isso se torna mais convincente. A origem desta ressonância (AFM, fônons ou nanopartículas) será investigada em trabalhos futuros.

**Palavras-chave:** Lasers, Terahertz, Espectroscopia, Ortoferritas, Hematita, Magnetita

## Abstract

Terahertz Time-Domain Spectroscopy was employed on iron magnetic oxides to characterize and study resonances of Ferromagnetic (FM) and Antiferromagnetic (AFM) origins, as these resonances play a significant role in the search for candidates in spintronics technologies and the manipulation of magnons through ultrafast optics.

The materials under investigation were alpha-hematite, magnetite, and the SGFO (Samarium Gadolinium Ferrite) orthoferrite series. Both the orthoferrites and hematite have recently received considerable attention due to their Antiferromagnetic resonances in the order of hundreds of gigahertz.

In this study, the SGFO and magnetite samples were synthesized by me and by the postdoctoral researcher Adriele Aparecida from the Laboratory of Materials and Low Temperatures (LMBT), respectively. These samples were then characterized using X-ray diffraction and magnetic measurements under varying applied fields and temperatures. Hematite, on the other hand, was mined in Minas Gerais and previously characterized.

Hematite served as the standard sample, as the underlying physics of its resonance was similar to that of the orthoferrites. It confirmed that our spectrometer is capable of detecting such resonances.

It was challenging to detect resonances in the orthoferrites. This difficulty arises from our use of micro-crystals (powder), which lack crystal orientation. For these resonances to occur, the axis of THz pulse propagation must align with the c-axis (basal plane) of the crystal. The fact that we observed this resonance in the hematite crystal with its axis aligned in the basal plane further supports this hypothesis.

Finally, for magnetite, a potential resonance might have occurred in the range between 160 GHz and 200 GHz. This possibility gains more credibility upon observing its dielectric spectrum. The origin of this resonance (AFM, phonons, or nanoparticles) will be investigated in future studies.

**Key-words:** Lasers, Terahertz, Espectroscopy, Ortoferrites, Hematite, Magnetite

# Lista de Figuras

1	Estrutura da Perovskita. As esferas vermelhas são os ânions, azul-escuro cátions menores de metal e verde/azul são cátions maiores de metal . . . . .	16
2	Célula unitária de uma ortoferrita de gadolínio feita a partir do programa VESTA.	17
3	Interação de troca antissimétrica e determinação da orientação do vetor Dzyaloshinskii-Moriya a partir da geometria local. . . . .	26
4	Espectro eletromagnético do THz gap. . . . .	27
5	Transmissão de uma onda eletromagnética através de uma camada plana única de material com um índice de refração complexo $\tilde{n}(\omega)$ e uma espessura $d$ . $r_1$ e $r_2$ são os coeficientes de reflexão nas superfícies de entrada e saída respectivamente, e $t_1$ e $t_2$ são os coeficientes de transmissão. . . . .	28
6	Diagrama esquemático do modelo de transição quântica de absorção e radiação terahertz em materiais magnéticos. A transição do dipolo magnético é excitada pelo campo magnético terahertz, e um pulso de radiação sinusoidal é observado após o pulso terahertz transmitido. . . . .	30
7	Micro cristais de ortoferrita de gadolínio . . . . .	31
8	Pastilha de ortoferrita com teflon. . . . .	32
9	a) Esquema da montagem experimental. b) Montagem experimental. Indicado nesta figura estão em vermelho os aparatos utilizados a) PCA emissora, b) PCA detectora, c) Estágio de translação, d) Polarizer beam-splitter e e) Espelhos parabólicos. A linha verde é o caminho óptico do feixe de femto-segundo e a linha azul o caminho óptico do pulso de THz. . . . .	35
10	Geração de radiação de Terahertz por meio de uma antena fotocondutora de GaAs.	35
11	Detecção e mapeamento do pulso de Terahertz por meio de uma antena fotocondutora de GaAs. . . . .	36
12	Esquema da amplificação e filtragem de sinal de um amplificador Lock-in. . . . .	37
13	Interferograma do ar atmosférico utilizado como referência para as medidas de espectroscopia de THz. . . . .	39
14	Espectros de amplitude e fase do ar atmosférico utilizados como referência. . . . .	40
15	Difratogramas de Raio-X das amostras de SGFO e seus Refinamentos de Rietveld.	40

16	Pico em $2\theta, 6^\circ$ pertencente ao óxido de gadolínio (roxo) e picos não identificados nas ortoferritas híbridas (vermelho, azul e verde). . . . .	41
17	Comparação da posição dos picos (020), (112), (200) e (021) das ortoferritas de $Sm_xGd_{x-1}FeO_3$ . . . . .	42
18	Imagens das ortoferritas obtidas a partir de um microscópio. . . . .	44
19	Resultados obtidos a partir do ImageJ do tamanho dos micro cristais de SGFO. . . . .	44
20	Medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado em temperatura ambiente (296 Kelvin). . . . .	45
21	Momento magnético residual e coerção das amostras de SGFO nas medidas de MxH em temperatura ambiente. . . . .	47
22	Curvas de MxT das amostras de $SmFeO_3$ e $GdFeO_3$ em ZFC (zero field cooling) e FC (field cooling). . . . .	48
23	Interferograma das pastilhas das ortoferritas da série SGFO. . . . .	49
24	Espectros dos índices de refração da série SGFO. . . . .	50
25	Espectros das constantes dielétricas da série SGFO. . . . .	50
26	Coefficiente de absorção das amostras de SGFO. . . . .	50
27	Interferograma do cristal de $\alpha - Fe_2O_3$ para três ângulos do cristal (os pulsos dos diferentes ângulos da amostra foram ampliados em 20 vezes). . . . .	51
28	Espectro do cristal de $\alpha - Fe_2O_3$ para três ângulos do cristal e o seu coeficiente de absorção. . . . .	52
29	Espectro dos índices de refração rápido e lento do cristal de $\alpha - Fe_2O_3$ . . . . .	52
30	Espectro das constante dielétricas do cristal de $\alpha - Fe_2O_3$ para três ângulos do cristal. . . . .	53
31	Difratograma de Raio-X e refinamento de Rietveld das nanopartículas de magnetita. . . . .	53
32	Microscopia por transmissão eletrônica nas nanopartículas de magnetita e sua estatística. . . . .	54
33	Curva do momento magnético das nanopartículas de magnetita em função do campo magnético aplicado. . . . .	55

34	Curva do momento magnético das nanopartículas de magnetita em função da temperatura medido em FC e ZFC. . . . .	55
35	Interferograma da magnetita para temperaturas entre 208K e 290K. O aumento do atraso (índice de refração) e absorção com o aumento da temperatura fica evidente ao se observar a amplitude do pulsos. . . . .	56
36	Espectro e absorção da magnetita para um intervalo de temperatura entre 208K e 290K. É evidente que a absorção aumenta com a temperatura. . . . .	57
37	Espectro dos índices de refração da magnetita para um intervalo de temperatura entre 208K e 290K. . . . .	57
38	Espectro das constante dielétricas da magnetita para um intervalo de temperatura entre 208K e 290K. . . . .	58

# Lista de Tabelas

1	Informação cristalográfica e confiabilidade obtida através de um refinamento de Rietveld para os micro cristais da série SGFO. . . . .	43
2	Média dos tamanhos calculados das micro partículas . . . . .	44
3	Tabela das propriedades magnéticas das amostras da série SGFO. . . . .	47
4	Tabela das espessuras e índices de refração médios das amostras da série SGFO. . . . .	49
5	Informação cristalográfica e confiabilidade obtida através de um refinamento de Rietveld para as nanopartículas de Magnetita. . . . .	54

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução e objetivos</b>	<b>14</b>
<b>2</b>	<b>Revisão Bibliográfica</b>	<b>16</b>
2.1	Perovskitas . . . . .	16
2.1.1	Ortoferritas . . . . .	17
2.2	Alfa-Hematita . . . . .	18
2.3	Magnetita . . . . .	20
2.4	Magnetismo na Matéria . . . . .	20
2.4.1	Ferromagnetismo e Antiferromagnetismo . . . . .	22
2.4.2	Ferrimagnetismo . . . . .	23
2.4.3	Lei de Curie-Weiss . . . . .	23
2.4.4	Interação de Troca e Super-troca . . . . .	24
2.4.5	Efeito Dzyaloshinskii–Moriya . . . . .	25
2.5	Radiação Terahertz . . . . .	27
2.5.1	Interação da luz com a matéria (espectroscopia) . . . . .	28
2.5.2	Aplicações no estudo de materiais magnéticos . . . . .	29
<b>3</b>	<b>Metodologia</b>	<b>31</b>
3.1	Síntese e preparação de amostras . . . . .	31
3.1.1	Ortoferritas de Samário-Gadolínio . . . . .	31
3.1.2	Alfa-Hematita . . . . .	32
3.1.3	Magnetita . . . . .	32
3.2	Caracterização por difração de raios-X . . . . .	33
3.3	Caracterização magnética . . . . .	33
3.4	Espectroscopia de Terahertz . . . . .	34
3.4.1	Geração e detecção . . . . .	35
3.4.2	Conversão de sinal e obtenção de espectro . . . . .	36
3.4.3	Medidas em baixa temperatura . . . . .	38
3.4.4	Programa Nelly . . . . .	38

<b>4</b>	<b>Resultados e Discussões</b>	<b>39</b>
4.1	Medidas de referência (sem amostra) . . . . .	39
4.2	Ortoferritas de samário-gadolínio ( $Sm_xGd_{1-x}FeO_3$ ) . . . . .	40
4.2.1	Difração de Raios-X . . . . .	40
4.2.2	Microscopia e estatística de partículas . . . . .	44
4.2.3	Caracterização magnética . . . . .	45
4.2.4	Espectroscopia de Terahertz . . . . .	48
4.3	Hematita ( $\alpha - Fe_2O_3$ ) . . . . .	51
4.3.1	Espectroscopia de Terahertz . . . . .	51
4.4	Magnetita ( $Fe_3O_4$ ) . . . . .	53
4.4.1	Difração de Raios-X . . . . .	53
4.4.2	Microscopia e Estatística de partículas . . . . .	54
4.4.3	Caracterização Magnética . . . . .	54
4.4.4	Espectroscopia de Terahertz . . . . .	56
<b>5</b>	<b>Conclusões</b>	<b>59</b>
<b>6</b>	<b>Bibliografia</b>	<b>61</b>

# 1 Introdução e objetivos

Na última década, a fotônica e magnônica têm recebido bastante atenção para as tecnologias de informação devido ao seu potencial para superar os problemas inerentes à eletrônica moderna, como a dissipação de energia devido às perdas Ôhmicas [1]. A viabilidade da magnônica depende de um aumento bem sucedido da frequência de processamento baseado em mágnons, que em materiais ferromagnéticos tradicionais (por exemplo, YIG) é restrito ao regime de GHz. O uso de materiais antiferromagnéticos poderia ser uma solução devido às suas frequências de ressonância de spin na ordem de centenas de Gigahertz (sub-Terahertz). No entanto, a física dos mágnons em frequências de Terahertz é muito menos estudada devido à falta de equipamentos e detectores suficientemente rápidos nessa faixa de frequência. Isso, requer uma abordagem interdisciplinar na interseção entre magnetismo e fotônica. Por exemplo, os avanços mais recentes no desenvolvimento de fontes de campo de Terahertz intenso abriram uma porta para o controle coerente sobre o magnetismo em escalas de tempo ultracurtas [1].

As ortoferritas de terras raras ( $RFeO_3$ ), uma família de materiais funcionais, atraem muita atenção devido às suas fascinantes propriedades físicas e ao seu potencial de aplicação no campo da gravação opto-magnética ultrarrápida, válvulas de comutação de spin, sensores magnetoeletricos, moduladores baseados em reorientação de spin, memória acoplada magnetoelétrica, entre outros.

Nesta dissertação caracterizaremos a série da ortoferrita Samário/Gadolínio ( $Sm_xGd_{1-x}FeO_3$ ) SGFO e estudaremos o movimento de precessão de spin através das ressonâncias ferro e antiferromagnéticas pesentes nelas utilizando a espectroscopia de Terahertz como ferramenta e além disso, como a introdução de outro íon de Terra-rara  $R^{3+}$  na rede cristalina de uma ortoferrita pode alterar as sua estrutura cristalina e modificar as suas propriedades multiferróicas, uma vez que elas vem da estrutura cristalina de uma perovskita. Para isso, foram sintetizadas cinco ortoferritas de Samário ( $SmFeO_3$ ) e elas foram dopadas com concentrações diferentes de gadolínio ( $x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ).

A escolha de hibridizar estas duas ortoferritas derivou-se do fato de que a ortoferrita de samário (SFO) apresenta uma propriedade SRT (spin reorientation transition) em alta temperatura ( $T_{sr} \approx 450 - 480K$ ), e além disso, também apresenta o fenômeno de troca de spin em temperatura ambiente; propriedades estas que não aparecem na ortoferrita de gadolínio

(GFO), logo seria possível estudar a influência que a introdução de um novo íon causaria a este fenômeno [2].

Além das ortoferritas de Samário e Gadolínio, serão feitas medidas nos dois principais e mais conhecidos óxidos de ferro, a alfa-hematita e a magnetita. A escolha da alfa-hematita é pelo fato dela apresentar uma ressonância antiferromagnética abaixo de sua temperatura de Néel  $T_N \approx 955K$  e tombamento de seus spins acima de sua temperatura de Morin  $T_M \approx 260K$  [3].

Por fim, estudaremos a magnetita. Ela assim como muitos outros materiais ferrimagnéticos, já tem sido amplamente utilizada na spintrônica, seja na detecção elétrica, na geração de corrente polarizada e até mesmo no tunelamento magnético. Como ela é ferrimagnética, ela possui um sítio de spins ordenados ferromagneticamente e outro ordenado antiferromagneticamente, já é confirmada uma ressonância ferromagnética na ordem de 10 GHz, logo existe a possibilidade de que ela também possua uma ressonância antiferromagnética em frequências maiores [4].

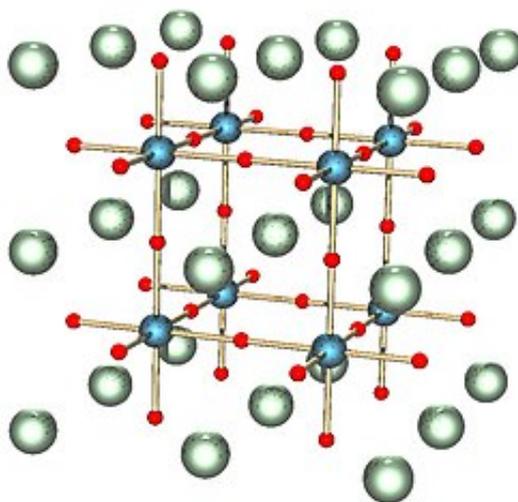
O objetivo desta dissertação é estudar por espectroscopia de Terahertz no domínio do tempo materiais magnéticos que podem apresentar ressonâncias de origem magnéticas em altas frequências (centenas de GigaHertz) motivada por possíveis aplicações destes materiais em dispositivos spintrônicos.

## 2 Revisão Bibliográfica

### 2.1 Perovskitas

Descoberta em 1839 pelo alemão Gustav Rose nos Montes Urais na Rússia e batizada em homenagem ao mineralogista russo Count Lev Alexevich von Perovski, as Perovskitas são uma classe de materiais que possuem estrutura cristalina ortorrômbica de fórmula química  $ABX_3$  (sendo A e B dois cátions, onde A é maior que B, e X um ânion).

A estrutura perovskita possui uma célula unitária cúbica, na qual os íons "A" ocupam o centro da célula, enquanto os íons "B" ocupam os vértices e os ânions "X" ocupam as posições intermediárias como é possível visualizar na Figura 1. Essa estrutura flexível e versátil permite que as perovskitas apresentem uma variedade de propriedades físicas interessantes, tais como ferroeletricidade, ferromagnetismo, supercondutividade, entre outras.



**Figura 1:** Estrutura da Perovskita. As esferas vermelhas são os ânions, azul-escuro cátions menores de metal e verde/azul são cátions maiores de metal

Inicialmente, as perovskitas eram conhecidas principalmente pelos seus compostos naturais, como o mineral perovskita propriamente dito ( $CaTiO_3$ ), que é um isolante elétrico. No entanto, a partir do final do século XX e início do século XXI, os cientistas começaram a explorar e sintetizar perovskitas artificiais com uma ampla gama de composições químicas, resultando em diversas aplicações tecnológicas.

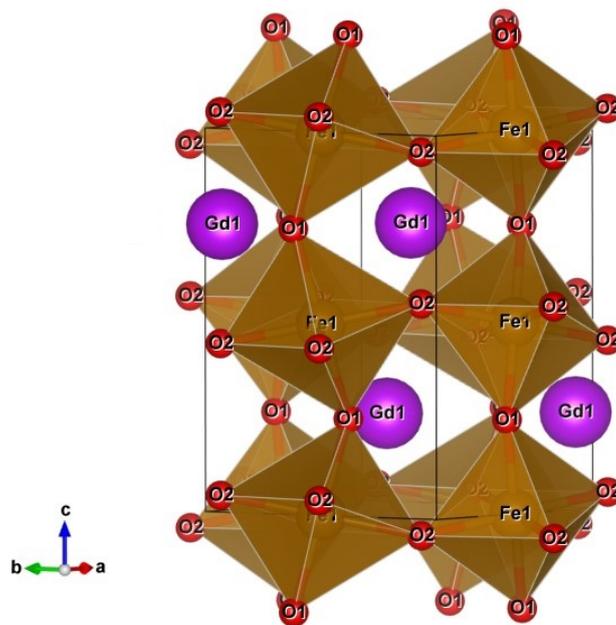
Uma das aplicações mais conhecidas das perovskitas é na área da eletrônica e fotovoltaica. As perovskitas de halogeneto metálico orgânico, como a  $CH_3NH_3PbI_3$ , ganharam destaque como materiais de absorção de luz para células solares eficientes e de baixo custo. Essas células

solares de perovskita têm alcançado recordes de eficiência de conversão de energia, tornando-se uma área ativa de pesquisa e desenvolvimento.

Além da fotovoltaica, as perovskitas têm sido exploradas em outras áreas, como catalisadores, sensores, dispositivos eletrônicos, células a combustível, dispositivos de memória, entre outros. A combinação das propriedades elétricas, magnéticas e estruturais únicas das perovskitas as torna promissoras para uma ampla gama de aplicações tecnológicas [5].

### 2.1.1 Ortoferritas

Ortoferritas de terras raras ( $RFeO_3$ ) são uma importante família de óxidos perovskita onde o átomo central é uma terra rara (a família dos lantanídeos ( $Z=51$  à  $Z=71$ ), mais o escândio ( $Z=21$ ) e o ítrio ( $Z=39$ )) e os átomos de Ferro e Oxigênio localizados em suas arestas formam octaedros, como podemos ver na Figura 2.



**Figura 2:** Célula unitária de uma ortoferrita de gadolínio feita a partir do programa VESTA.

São conhecidas pelo forte acoplamento entre seus spins, que resultam em suas propriedades elétricas, magnéticas e estruturais. É observado que os graus de liberdade de seus spins, sua rede eletrônica e seus orbitais estão fortemente ligados [6, 7, 8, 9]. Alguns estudos recentes confirmaram a coexistência de ordenamento magnético e elétrico nestes materiais e portanto são considerados importantes candidatos para dispositivos spintrônicos e multiferrônicos [10, 11].

Estudos recentes nos levam a crer que tais propriedades físicas das perovskitas de  $RFeO_3$

como sua ferroeletricidade, ferromagnetismo fraco e propriedades ópticas são controladas fundamentalmente pela estrutura de arranjos periódicos de seus átomos [12].

De 2013 até atualmente as ortoferritas tem recebido bastante destaque em estudos de espectroscopia no regime de Terahertz. Um exemplo bastante estudado é a ortoferrita de érbio ( $ErFeO_3$ ), na qual é possível observar o movimento de precessão de spins quando excitada por pulsos de terahertz. A manipulação coerente destes spins torna ortoferritas potenciais candidatas para tecnologias spintrônicas, informação quântica, ou gravação magnética rápida por meios ópticos [13].

Os  $RFeO_3$  cristalizam no grupo espacial ortorrômbico Pbnm. Nos  $RFeO_3$ , os íons magnéticos ( $R^{3+}$  e  $Fe^{3+}$ ) possuem três tipos de interações magnéticas, ou seja,  $Fe^{3+} - Fe^{3+}$ ,  $Fe^{3+} - R^{3+}$  e  $R^{3+} - R^{3+}$ . Entre essas interações, a interação de super-troca  $Fe^{3+} - Fe^{3+}$  é a mais forte, resultando na transição paramagnética para antiferromagnética em temperaturas bastante altas (650-700 K), e, portanto, todos os membros da família  $RFeO_3$  se tornam antiferromagnetos do tipo G a temperatura ambiente. O octaedro de  $FeO_6$  distorcido no grupo espacial Pbnm cria um campo cristalino assimétrico nos íons  $Fe^{3+}$ , resultando em uma interação antissimétrica de Dzyloshonki-Moriya (DMI). Devido ao DMI, os spins de  $Fe^{3+}$  são levemente inclinados e o  $RFeO_3$  se torna um ferromagneto fraco em vez de um antiferromagneto exato. A interação  $Fe^{3+} - R^{3+}$  é responsável por várias transições magnéticas, como a transição de reorientação de spin (SRT), comutação de spin, inversão de magnetização e magnetização negativa, etc. No entanto, a interação de troca  $Fe^{3+} - R^{3+}$  é fraca em comparação com a interação  $Fe^{3+} - Fe^{3+}$ . Em temperaturas muito baixas ( $< 10K$ ), a interação  $R^{3+} - R^{3+}$  se torna ativa e, conseqüentemente, os spins de  $R^{3+}$  se ordenam antiferromagneticamente, mas em direção oposta aos spins de  $Fe^{3+}$  [14].

## 2.2 Alfa-Hematita

A hematita ( $\alpha - Fe_2O_3$ ) é a fase mais prevalente e termodinamicamente estável do óxido de ferro. Possuindo uma estrutura tetragonal, sua excepcional estabilidade química e baixo custo e facilidade de processamento a tornam uma candidata ideal em várias aplicações técnicas importantes, como sensores, catálise, baterias de íons de lítio e produção e armazenamento de energia solar. A estrutura e as propriedades da hematita também desempenham um papel

importante na detecção da corrosão do aço em concreto armado em várias partes da infraestrutura nacional e internacional. Embora as propriedades magnéticas da hematita não afetem diretamente seu desempenho fotoeletroquímico, a configuração de spin detalhada na hematita tem importantes implicações nas propriedades optoeletrônicas e de transporte de portadores de materiais e dispositivos baseados em hematita.

Em condições ambiente, a hematita possui a estrutura cristalina romboédrica. Abaixo da temperatura de transição de Morin (temperatura onde ocorre a transição de tombamento de spins)  $T_M \approx 260K$ , o cristal é antiferromagnético (AFM) com as sub-redes magnéticas orientadas antiparalelamente ao longo do eixo romboédrico. Acima de  $T_M$ , mas abaixo da temperatura de transição de Néel (temperatura em que ocorre a transição de um material antiferromagnético para paramagnético),  $T_N \approx 955K$ , os spins dos átomos de ferro viram para o plano basal e ordenam-se antiferromagneticamente, com os momentos deitados no plano basal com um ligeiro desvio do plano, resultando em uma pequena magnetização líquida e uma fase fracamente ferromagnética (WF). O ligeiro desvio dos momentos magnéticos ocorre devido à interação de troca anisotrópica, a interação Dzyaloshinski-Moriya (DMI).

A transição de Morin surge de uma competição das diferentes interações magnéticas dentro do sistema magnético, com diferentes magnitudes, sinais e dependências de temperatura. Na temperatura de transição de Morin, ocorre uma mudança no sinal da energia livre total que causa a inversão do spin da rede AFM.

A relação detalhada entre a estrutura e as propriedades da hematita foi investigada usando vários métodos, e suas propriedades magnéticas únicas foram caracterizadas extensivamente por meio de métodos magnéticos. Por outro lado, para aplicações que envolvem a análise de materiais e dispositivos, é vantajoso utilizar um método óptico não invasivo para caracterizar as propriedades magnéticas desses materiais AFM em uma configuração sem campo magnético .

A espectroscopia de absorção no infravermelho distante tem se mostrado uma ferramenta valiosa para examinar materiais com diferentes configurações magnéticas. Como os fótons na região de ondas milimétricas e terahertz podem penetrar parcialmente na maioria dos materiais cerâmicos, métodos espectroscópicos nessa região também têm sido aplicados para imagens de componentes magnéticos em materiais e dispositivos integrados complexos.

## 2.3 Magnetita

A magnetita é o primeiro material magnético descoberto pela humanidade [18]. Por apresentar ambos os estados de íons de ferro  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$ , seus momentos magnéticos opostos não se cancelam totalmente, levando a exibição de propriedades magnéticas que lembram a de um ferromagneto.

Este material é de considerável importância devido a várias aplicações em gravação magnética e em dispositivos eletrônicos de alta frequência. As propriedades físicas da magnetita têm atraído muita atenção após a descoberta da transição metal-isolante de primeira ordem a uma temperatura crítica de aproximadamente 120 K. Ao resfriar através da temperatura de transição, a condutividade elétrica em corrente contínua diminui em duas ordens de magnitude.

Um modelo realista para explicar o mecanismo dessa transição foi proposto por Verwey, assumindo uma transição de ordem-desordem de carga com valência alternada  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  nos íons de ferro coordenados octaedralmente. A transição de metal para isolante na magnetita tem sido chamada de "transição de Verwey" desde então. Apesar de um grande número de esforços experimentais e teóricos, o mecanismo que governa as propriedades de condução e magnéticas na magnetita ainda está em debate.

A magnetita cristaliza em uma estrutura cúbica em altas temperaturas e exibe uma distorção monoclinica abaixo da transição de Verwey. Apesar do enorme progresso na resolução da estrutura monoclinica de baixa temperatura da magnetita, detalhes completos ainda não puderam ser completamente esclarecidos até agora.[18].

## 2.4 Magnetismo na Matéria

A magnetização  $\vec{M}$  é uma propriedade intrínseca dos materiais, geralmente caracterizada pela resposta que os materiais têm ao serem submetidos à ação de um campo magnético e é calculada através da média dos dipolos magnéticos por unidade de volume do material. Dado um momento de dipolo magnético  $\vec{\mu}$  colocado sob influência de um campo magnético  $\vec{B}$ , sua energia é definida por:

$$W = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad (2.1)$$

Respeitando o fato de que na natureza a estabilidade é alcançada em estados de menor

energia, quando um material é colocado sob influência de um campo magnético qualquer, a 300K, todos os seus dipolos magnéticos deveriam se alinhar no mesmo sentido do campo, pois é a configuração de menor energia possível. Isto resulta em uma magnetização aproximadamente igual a  $N\mu$ , onde  $N$  é o número de dipolos por unidade de volume. No entanto, como a energia associada as flutuações térmicas  $k_bT$  (onde  $k_b$  é a constante de Boltzmann) é normalmente é muito maior que a energia associada ao momento de dipolo, o valor da magnetização é muito menor do que este com exceção de casos onde o campo magnético aplicado é muito forte ou em temperaturas extremamente baixas.

O momento de dipolo devido ao momento angular orbital (na direção z, por exemplo) de um elétron é definido por:

$$\mu_z = -\frac{e}{2mc}L_z = \gamma m_l \hbar \quad (2.2)$$

onde  $\gamma$  é chamado de fator giromagnético. Em um caso mais geral, onde não é considerado apenas o momento angular orbital, o fator giromagnético deve ser do tipo  $\gamma = -\frac{ge}{2mc}$ , onde  $g$  é chamado de Fator de Landé, e vale:

$$g = \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \frac{S(S+1) - L(L+1)}{J(J+1)} \quad (2.3)$$

Associado a cada valor de momento angular existe um momento de dipolo magnético, múltiplo de  $\frac{e\hbar}{2mc}$ . Esse valor é chamado de magnéton de bohr ( $\mu_b = 9,2741 \times 10^{-21}$  erg/Oe) e este representa o menor momento de dipolo magnético possível para o elétron. O momento de dipolo devido ao spin do elétron pode ser escrito como

$$\vec{\mu} = -g\mu_b\vec{S} \quad (2.4)$$

e a sua energia em um campo magnético aplicado é dada por:

$$W = -g\mu_b\vec{S} \cdot \vec{B} \quad (2.5)$$

Em geral, para materiais isotrópicos, a magnetização é proporcional ao campo aplicado. A constante de proporcionalidade é chamada de susceptibilidade magnética, e normalmente é uma função da temperatura e, algumas vezes, do campo magnético aplicado. As principais classi-

ficações dadas aos materiais devido ao seu magnetismo são: diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo e antiferromagnetismo [15].

### 2.4.1 Ferromagnetismo e Antiferromagnetismo

Em materiais onde além de um momento magnético intrínseco há também uma forte interação entre seus íons magnéticos, um campo magnético interno é gerado no material, que tem que ser considerado ao avaliarmos sua magnetização. Este campo interno de origem “molecular” pode ser aproximado como  $\vec{H} = \lambda \vec{M}$ , onde  $\lambda$  é o parâmetro de troca na aproximação de campo médio, e vale  $\frac{2z\tilde{J}}{N\mu_0g^2\mu_b^2}$ .

Em materiais ferromagnéticos, o estado ordenado caracteriza-se por ter os spins alinhados paralelamente entre si, causando um aumento repentino na magnetização. Esse ordenamento ocorre em temperaturas abaixo da temperatura de transição, também chamada de temperatura de Curie para esses materiais. A magnetização tende a uma saturação, conforme a temperatura diminui e todos os spins acabam por se alinhar. Por outro lado, materiais que possuem ordenamento antiferromagnético são aqueles em que, a partir da temperatura de transição, ou temperatura de Néel neste caso, os spins alinham-se antiparalelamente, causando uma redução repentina na magnetização. Em materiais isotrópicos, a magnetização tende a zero, conforme diminuimos a temperatura, pois todos os spins do material tendem a se orientar antiparalelamente. Ambos os materiais se tornam paramagnéticos uma vez que suas temperaturas ultrapassam suas temperaturas de Curie e de Néel. A grande diferença nas expressões envolvendo materiais ferromagnéticos ou antiferromagnéticos está no sinal do parâmetro de troca,  $\lambda$ . Caso  $\lambda < 0$  o material é Antiferromagnético; caso  $\lambda > 0$  o material é Ferromagnético.

Uma característica marcante de materiais que apresentam ordenamento magnético, é que eles “retêm” uma parte do magnetismo adquirido após serem colocados sob influência de um campo externo, ou seja, após retirarmos o campo eles continuam magnéticos. Isso decorre do fato de que ao ser colocado em um campo magnético, os domínios magnéticos tendem a um alinhamento, mas ao retirarmos o campo, a organização desses domínios não retorna imediatamente ao que era antes da magnetização. Por essa propriedade materiais desse tipo têm uma infinidade de aplicações tecnológicas [15].

### 2.4.2 Ferrimagnetismo

Um material ferrimagnético é um material que possui dois sítios magnéticos. Um em que uma parte da população de seus spins estão alinhados antiparalelamente, assim como um antiferromagnético, porém o outro sítio possui spins alinhados paralelamente, resultando em momento em uma magnetização líquida espontânea e podendo se comportar como um ferromagnético [17].

### 2.4.3 Lei de Curie-Weiss

Formulada pelo físico francês Pierre Curie e pelo físico alemão Ernst Weiss em meados do século XX, a Lei de Curie-Weiss é uma lei física que descreve o comportamento dos materiais ferromagnéticos em relação à sua susceptibilidade magnética. Ela estabelece que a susceptibilidade magnética de um material ferromagnético diminui conforme a temperatura aumenta. A temperatura na qual a susceptibilidade magnética se torna zero é chamada de temperatura de Curie, e a lei de Curie-Weiss descreve o comportamento do material abaixo dessa temperatura.

Para um material paramagnético, temos que:

$$\frac{M}{H} = \chi = \left[ \frac{N(\mu_b \mu_{eff})^2}{3k_b} \right] \frac{1}{T} \quad (2.6)$$

Onde na relação acima, o termo entre colchetes é chamado de Constante de Curie,  $\mu_b$  é o magnéton de Bohr,  $N$  é o número de dipolos magnéticos em um volume  $V$  e  $k_b$  é a constante de Boltzmann. O termo  $\mu_{eff}$  é chamado de momento magnético efetivo por íon paramagnético, e vale:

$$\mu_{eff} = g[J(J + 1)]^{\frac{1}{2}} \quad (2.7)$$

Onde  $g$  é o Fator de Landé e  $J$  é o número quântico momento angular total do elemento magnético. Podemos ver também que a susceptibilidade magnética de um paramagneto é inversamente proporcional à temperatura, mostrando claramente como o efeito da flutuação térmica diminui a magnetização do material.

Agora ao aplicar o resultado da Eq. 2.6 para o caso de um ferromagnético, temos:

$$M = \chi_p(H_{ext} + \lambda M) \quad (2.8a)$$

$$\frac{M}{H_{ext}} = \frac{\chi_p}{1 - \lambda\chi_p} = \chi \quad (2.8b)$$

Onde  $\chi_p$  é a susceptibilidade encontrada anteriormente para materiais paramagnéticos. Substituindo seu valor na equação acima, ficamos com:

$$\chi = \frac{C}{T - \lambda C} = \frac{C}{T - \theta_{CW}} \quad (2.9)$$

A expressão acima é conhecida como Lei de Curie-Weiss, e mostra o comportamento de materiais que apresentam ordenamento magnético. Notemos que a função possui uma singularidade em  $T = \theta_{CW}$ , que representa o que chamamos de temperatura de transição. Para valores acima dessa temperatura o material se comporta como um paramagneto comum, mas, para valores abaixo de  $\theta_{CW}$  o material apresenta ordenamento magnético e a Lei de Curie-Weiss falha em descrever o comportamento magnético do material nessa região [15].

#### 2.4.4 Interação de Troca e Super-troca

A interação de troca é um efeito puramente quântico, resultado da indistinguibilidade dos elétrons. Foi descoberta, independentemente, por Heisenberg e Dirac e utilizada por Heisenberg para explicar a origem do ordenamento ferromagnético.

A interação de troca ocorre quando dois elétrons ocupam orbitais diferentes no mesmo átomo ou molécula, e suas funções de onda se sobrepõem. Devido ao princípio de exclusão de Pauli, que diz que dois elétrons não podem ocupar o mesmo estado quântico simultaneamente, eles precisam trocar suas posições para minimizar a energia total do sistema.

Essa troca de posições leva a uma mudança na distribuição de carga eletrônica, o que afeta a interação entre os elétrons e o núcleo atômico. Como resultado, a energia total do sistema é reduzida.

A interação entre pares de spins eletrônicos pode ser dada por:

$$\mathcal{H} = - \sum_{i,j} \mathcal{J}_{i,j} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (2.10)$$

No hamiltoniano acima, o termo  $\mathcal{J}_{i,j}$  é dado por uma integral e é chamado de integral de troca.

Sua forma geral é:

$$\mathcal{J}_{i,j} = \frac{E_S - E_T}{2} = \int d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \psi_1^*(\vec{r}_1) \psi_2^*(\vec{r}_2)^* \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \psi_2(\vec{r}_1) \psi_1(\vec{r}_2) \quad (2.11)$$

No que  $E_S$  e  $E_T$  são as energias dos estados de singlete e tripleto, respectivamente, e os  $\psi$  são as autofunções espaciais dos elétrons. Dessa forma podemos ver que se  $\mathcal{J} > 0$ , então  $E_S > E_T$  e o estado de tripleto (S=1) é favorecido (estado de menor energia), o que quer dizer que os spins tendem a ficar paralelos. Por outro lado, com  $\mathcal{J} < 0$  temos  $E_S < E_T$  e o estado de singlete (S=0) é favorecido, mostrando a tendência dos spins a ficarem antiparalelos.

Quando esta interação ocorre entre os elétrons de dois cátions magnéticos e intermediada por um ânion não magnético ela recebe o nome de interação de Super-Troca.

A supertroca surge da interação entre duas ou mais interações de troca e é caracterizada por um termo adicional na Hamiltoniana do sistema. A adição do termo adicional na integral de troca modifica a expressão para a integral de supertroca. A integral de supertroca é dada por:

$$J_{ij}^{ST} = J_{ij} - \frac{1}{2} \sum_{k \neq i,j} (J_{ik} J_{kj} + J_{kj} J_{ik}) + \frac{1}{2} \sum_{k \neq i,j} (J_{ik}^2 + J_{kj}^2) \quad (2.12)$$

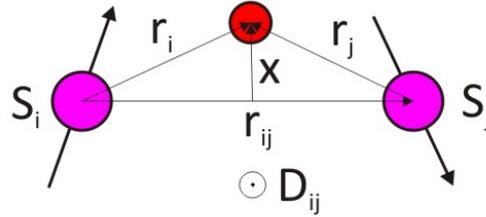
onde  $J_{ij}$  é a integral de troca convencional entre os elétrons  $i$  e  $j$ , e o primeiro termo da equação representa a integral de troca. O segundo termo representa o termo adicional da integral de supertroca, que envolve as integrais de troca entre o elétron  $i$  com todos os outros elétrons  $k$  diferentes de  $i$  e  $j$ , e entre o elétron  $j$  e todos os outros elétrons  $k$  diferentes de  $i$  e  $j$ . Já o terceiro termo é o termo adicional da integral de supertroca que envolve somente as integrais de troca quadráticas entre o elétron  $i$  e todos os outros elétrons  $k$  diferentes de  $i$  e  $j$ , e entre o elétron  $j$  e todos os outros elétrons  $k$  diferentes de  $i$  e  $j$ .

Em termos matemáticos, a integral de troca é uma integral sobre o espaço de coordenadas das partículas, enquanto a integral de supertroca é uma integral sobre o espaço de configurações de spins do sistema [15].

### 2.4.5 Efeito Dzyaloshinskii–Moriya

O efeito Dzyaloshinskii-Morya foi observado pela primeira vez no início do século 20 quando foi observado a presença de ferromagnetismo fraco em um cristal de alfa-hematita tipicamente

antiferromagnético. Apenas em 1958, Igor Dzyaloshinskii providenciou uma evidencia de que a causa desse efeito era devido a interações da rede de spin relativístico e dipolo magnético com base na teoria de transições de fase de segunda ordem de Lev Landau. Em 1960, Toru Moriya identificou que o acoplamento spin-órbita era o "agente microscópico" da interação antissimétrica de troca [20, 21].



**Figura 3:** Interação de troca antissimétrica e determinação da orientação do vetor Dzyaloshinskii-Moriya a partir da geometria local.

O hamiltoniano da DMI pode ser obtido através de uma análise na perturbação de segunda ordem do acoplamento spin-órbita  $\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}$  entre os íons  $i$  e  $j$ .

$$\begin{aligned} \delta E = & \sum_m \frac{\langle n | \lambda \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} | m \rangle}{E_n - E_m} 2J_{mn'nn'} \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_j + \frac{2J_{mn'nn'} \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_j \langle n | \lambda \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} | m \rangle}{E_n - E_m} \\ & + \sum_{m'} \frac{\langle m' | \lambda \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} | m \rangle}{E_n - E_m} 2J_{m'nn'n} \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_j + \frac{2J_{n'nm'n} \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_j \langle m' | \lambda \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} | n' \rangle}{E_n - E_m} \end{aligned} \quad (2.13)$$

onde  $J$  é a integral de troca da Eq. 2.11.

Se o estado fundamental é não degenerado, os elementos da matriz  $\mathbf{L}$  são puramente imaginários, logo podemos escrever  $\delta E$  como :

$$\begin{aligned} \delta E = & 2\lambda \sum_m \frac{J_{nn'mn'}}{E_n - E_m} \langle n | \mathbf{L}_i | m \rangle \cdot [\mathbf{S}_i (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j)] + 2\lambda \sum_{m'} \frac{J_{nn'nm'}}{E_{n'} - E_{m'}} \langle n' | \mathbf{L}_j | m' \rangle \cdot [\mathbf{S}_j (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j)] = \\ & 2i\lambda \sum_{m,m'} \left[ \frac{J_{nn'mn'}}{E_n - E_m} \langle n | \mathbf{L}_i | m \rangle - \frac{J_{nn'nm'}}{E_{n'} - E_{m'}} \langle n' | \mathbf{L}_j | m' \rangle \right] \cdot [\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j] = \mathbf{D}_{ij} \cdot [\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j] \end{aligned} \quad (2.14)$$

Em um cristal real, a simetria dos íons vizinhos ditam a magnitude e direção do vetor  $\mathbf{D}_{ij}$ . Considerando dois íons 1 e 2 em posições A e B, com o ponto bisecante AB denominado C, as seguintes regras podem ser obtidas:

- Quando um centro de inversão é localizado em C,  $\mathbf{D} = 0$ ;

- Quando um plano espelhado perpendicular a AB passa por C, **D** é paralelo ao plano espelhado ou perpendicular a AB;
- Quando tem um plano espelhado que inclui A e B, **D** é perpendicular ao plano espelhado
- Quando um eixo de rotação dupla perpendicular a AB passa por C, **D** é perpendicular ao eixo de rotação dupla;
- Quando tem um eixo de  $n$  rotações ( $n \geq 2$ ) ao longo de AB, **D** é paralelo a AB.

A orientação do vetor **D** é restringida pela simetria, considerando o caso que a interação magnética entre dois íons vizinhos é transferida via um terceiro íon (ligante) pelo mecanismo de Super troca, a orientação de **D** é obtida pela relação  $\mathbf{D}_{ij} \propto \mathbf{r}_i \times \mathbf{r}_j = \mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{x}$ . Isso implica que **D** é orientado perpendicularmente ao triângulo formado pelos três íons envolvidos.  $\mathbf{D} = 0$  se os três íons estão alinhados.

## 2.5 Radiação Terahertz

A radiação de Terahertz corresponde ao espectro de luz no intervalo de frequência entre 0.1THz e 10THz, situado entre as micro-ondas e o infra vermelho. Uma de suas características é de que ela é não ionizante e consegue penetrar diversos materiais não-condutores como tecidos, polímeros, papéis, madeira, cerâmicas, etc., mas ela não consegue penetrar em metais e água . Devido ao fato de ser uma radiação não invasiva, ela tem sido altamente aplicada na área

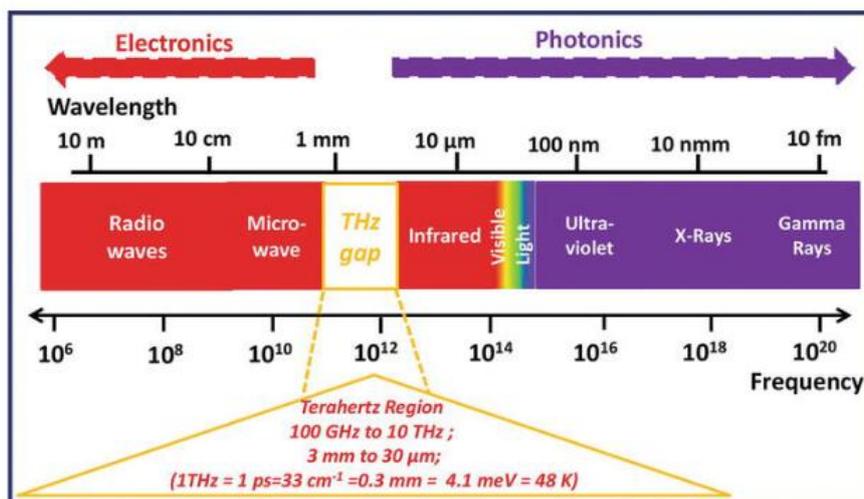


Figura 4: Espectro eletromagnético do THz gap.

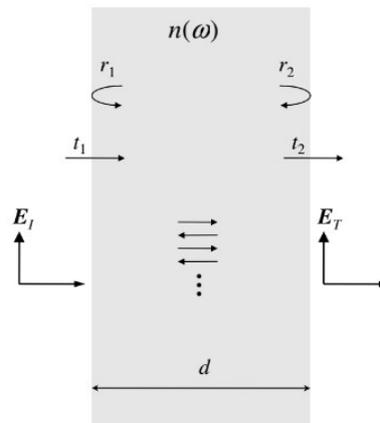
da saúde, para a formação de imagens médicas em tecidos moles, além da detecção de tipos de

câncer. Outra aplicação é na área de telecomunicação, pois a radiação THz possui um amplo espectro disponível e pode transmitir grandes quantidades de dados em altas velocidades. Isso a torna uma opção interessante para comunicações sem fio de alta velocidade, como redes 5G e além. No entanto, existem desafios técnicos significativos a serem superados antes que as comunicações THz se tornem amplamente adotadas.

Por fim, ele é amplamente utilizado em espectroscopias para estudar fenômenos de baixa energia (meV) como fônons, mágnons, portadores de carga em semicondutores e interações de dipolo-dipolo tanto elétrico quanto magnético [22].

### 2.5.1 Interação da luz com a matéria (espectroscopia)

Espectroscopia coerente de terahertz em geometria de transmissão é uma técnica comumente utilizada para medir as constantes ópticas de materiais. O esquema de detecção coerente, que mede tanto a amplitude quanto a fase dos campos de terahertz, permite a determinação simultânea da parte real e imaginária de uma função dielétrica  $\epsilon(\omega)$  ou de uma condutividade  $\sigma(\omega)$ .



**Figura 5:** Transmissão de uma onda eletromagnética através de uma camada plana única de material com um índice de refração complexo  $\tilde{n}(\omega)$  e uma espessura  $d$ .  $r_1$  e  $r_2$  são os coeficientes de reflexão nas superfícies de entrada e saída respectivamente, e  $t_1$  e  $t_2$  são os coeficientes de transmissão.

A Figura 5 ilustra uma onda eletromagnética incidente normalmente passando por uma camada única de material com uma espessura  $d$  e um índice de refração complexo

$$\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \quad (2.15)$$

Dentro da camada, algumas partes da onda sofrem múltiplas reflexões nas interfaces antes

de serem transmitidas. No final, a transmissão total é a superposição de todas as partes que sofreram múltiplas reflexões. Assim, o campo transmitido  $E_T$  pode ser expresso como:

$$E_T = E_I t_1 t_2 e^{i\phi_d} \sum_{m=0}^{\infty} (r_1 r_2 e^{2i\phi_d})^m = \frac{E_I t_1 t_2 e^{i\phi_d}}{1 - r_1 r_2 e^{2i\phi_d}} \quad (2.16)$$

onde:

$$r_1(\omega) = r_2(\omega) = \frac{\tilde{n}(\omega) - 1}{\tilde{n}(\omega) + 1} \quad (2.17a)$$

$$t_1(\omega) = \frac{2}{\tilde{n}(\omega) + 1} \quad (2.17b)$$

$$t_2(\omega) = \frac{2\tilde{n}(\omega)}{\tilde{n}(\omega) + 1} \quad (2.17c)$$

obtidos através dos coeficientes de reflexão e transmissão em um ângulo incidente  $\theta = 0^\circ$  e  $\phi_d = \tilde{n}(\omega) \frac{\omega}{c} d$  é o deslocamento de fase ocorre enquanto a onda se propaga por uma distância  $d$  dentro do material.

O que realmente medimos é o coeficiente de transmissão complexo  $t(\omega)$ , com a amplitude  $|t(\omega)|$  e a fase  $\phi(\omega)$ , que é expressa como:

$$\tilde{t} = \frac{\tilde{E}_{sample}(\omega)}{\tilde{E}_{ref}(\omega)} = \frac{4\tilde{n}}{(\tilde{n} + 1)^2} \exp[i(\tilde{n}(\omega) - 1) \frac{\omega d}{c}] \quad (2.18)$$

$\tilde{n}(\omega)$  é obtido através do método numérico até encontrar um valor que condiz com a função de transmissão complexa.

A função da constante dielétrica é dada pelo quadrado do índice de refração  $[\tilde{n}(\omega)]^2$

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) = (n^2 - k^2) + i(2nk) \quad (2.19)$$

$$\tilde{\sigma}(\omega) = \sigma_1(\omega) + i\sigma_2(\omega) = (\omega\epsilon_0\epsilon_2) + i(\omega\epsilon_0(\epsilon_\infty - \epsilon_1)) \quad (2.20)$$

onde  $\epsilon_\infty$  é a constante dielétrica no limite de alta frequência [22].

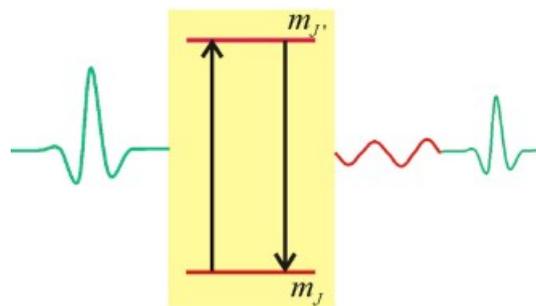
## 2.5.2 Aplicações no estudo de materiais magnéticos

Uma das características multiferroicas das ortoferritas são a presença de ordenamento antiferromagnético abaixo de sua temperatura de Néel e a presença de uma fase ferromagnética

fraca devido ao efeito Dzyaloshinskii-Morya. Nessa fase ferromagnética fraca, as ortoferritas têm dois modos de ressonância magnética óptica na região sub-THz, nomeadamente o modo quasiferromagnético (modo F) e o modo quasiantiferromagnético (modo AF). A ressonância do modo F pode ser interpretada como uma precessão da magnetização macroscópica. Por outro lado, o modo AF pode ser visto como uma flutuação na magnitude da magnetização. Essas duas ressonâncias magnéticas são conhecidas por serem excitadas apenas por um pulso de campo magnético com uma polarização específica: campo magnético perpendicular à magnetização para excitar o modo F e campo magnético paralelo à magnetização para o modo AF.

Tais ressonâncias podem ser consideradas mágnons, pois são excitações quânticas coletivas que ocorrem no material magnético.

A origem dessas ressonâncias pode ser explicada através de um sistema de transição quântico de dois níveis. Devido ao forte campo magnético interno das orthoferritas, um efeito Zeeman é induzido resultando na separação de estruturas finas, incluindo o estado fundamental  $m_J$  (baixa energia de spin) e excitado estado  $m_{J'}$  (alta energia de spin) como mostra a Figura 6. O intervalo de energia entre estes dois estados é na faixa de 1meV, o que corresponde a região do sub-terahertz, logo, um pulso de terahertz pode realizar uma interação de dipolo magnético, fazendo com que os spins vão do estado fundamental para o estado excitado. Quando os spins retornam ao estado de menor energia eles irradiam uma radiação sub-Terahertz de frequência única [23].



**Figura 6:** Diagrama esquemático do modelo de transição quântica de absorção e radiação terahertz em materiais magnéticos. A transição do dipolo magnético é excitada pelo campo magnético terahertz, e um pulso de radiação sinusoidal é observado após o pulso terahertz transmitido.

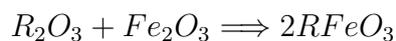
Essa explicação é válida não só para as ortoferritas, como para materiais ferro e antiferromagnéticos em geral como hematita e magnetita. Portanto a espectroscopia de Terahertz é uma ferramenta perfeita para estudar o movimento coletivo das ondas de spins.

## 3 Metodologia

### 3.1 Síntese e preparação de amostras

#### 3.1.1 Ortoferritas de Samário-Gadolínio

A síntese das amostras foi feita a partir da reação de estado sólido [24], que consiste gerar micro-cristais de ortoferrita a partir da mistura pó de óxido de ferro com pó do óxido de terra rara, obedecendo a estequiometria até se obter uma mistura visualmente homogênea.



Em seguida, a mistura é levada a um forno, onde ela é aquecida a uma taxa de  $10^\circ C$  por minuto até  $700^\circ C$  e deixada nesta temperatura por 20 horas e depois aquecida novamente na mesma taxa até  $1300^\circ C$  e mantida nesta temperatura por mais 20 horas. O resultado foi um pó de cor marrom mostrado na Figura 7. Esse processo foi repetido para cinco proporções de terra rara diferentes, obtendo assim cinco tipos de amostras:  $SmFeO_3$ ,  $Sm_{\frac{3}{4}}Gd_{\frac{1}{4}}FeO_3$ ,  $Sm_{\frac{1}{2}}Gd_{\frac{1}{2}}FeO_3$ ,  $Sm_{\frac{1}{4}}Gd_{\frac{3}{4}}FeO_3$  e o  $GdFeO_3$ .

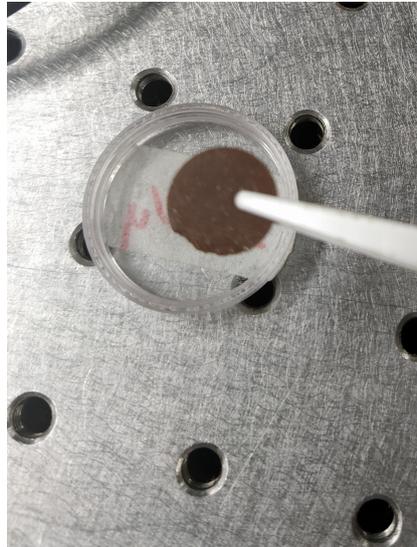


**Figura 7:** Micro cristais de ortoferrita de gadolínio

Foram utilizados para a síntese óxido ferro com 99,5% de pureza e o óxido de Samário ( $Sm_2O_3$ ) com 99% de pureza para as ortoferritas de samário e híbridas. Já para a ortoferrita de gadolínio, o óxido de gadolínio ( $Gd_2O_3$ ) utilizado tinha apenas 90% de pureza; logo aumentamos sua proporção estequiométrica de 1,1 para 1 na sua síntese. Para as híbridas, conseguimos adquirir óxido de gadolínio com 99% de pureza.

O pó desses cinco materiais foi então misturado com teflon em pó por um moinho de bola

na razão de 4:1 e em seguida submetido à uma pressão de 9000 PSI por 3 minutos, formando assim as pastilhas mostradas na Figura 8. O motivo do teflon ter sido utilizado foi porque o pó da ortoferrita não conseguia formar liga e ser compactado em uma pastilha. Além disso, o teflon é transparente ao Terahertz, logo, sua presença não influenciaria nos resultados medidos.



**Figura 8:** Pastilha de ortoferrita com teflon.

### 3.1.2 Alfa-Hematita

Uma amostra de alpha hematita também foi medida utilizando espectroscopia de Terahertz no domínio do tempo (TDS-THz). A hematita em questão é um cristal minerado na região de Minas Gerais no Brasil, com corte alinhado ao seu eixo  $c$  (plano basal (012)) e com  $2150\mu m$  de espessura. Esta amostra já foi caracterizada por DRX em [3].

### 3.1.3 Magnetita

A amostra de magnetita ( $Fe_3O_4$ ) é constituída de nanopartículas sintetizadas obtida a partir do método organo-metálico [25] pela pós-doutoranda Adriele Aparecida de Almeida do laboratório de materiais e baixa temperatura (LMBT) da Unicamp. A magnetita não precisou de nenhum composto para formar liga, logo foi obtido uma pastilha de magnetita pura de espessura de  $980\mu m$ .

### 3.2 Caracterização por difração de raios-X

Uma vez as amostras sintetizadas, foi necessário confirmar se houve a formação da fase cristalina da ortoferrita. Para isso, um DRX foi feito, utilizando um Difratorômetro de Raios-X Rigaku 1995.

O DRX Rigaku possui um tubo de  $\text{Cu-K}\alpha 1$  de anodo fixo. Nesse tubo existe um filamento que é aquecido e libera elétrons por emissão termoiônica. Os elétrons então são submetido a uma ddp e acelerados até atingirem os átomos de cobre do alvo. Durante a interação, ocorrem colisões e desacelerações dos elétrons devido à atração eletrostática entre eles e os núcleos dos átomos de cobre.

Durante a desaceleração, os elétrons perdem energia cinética. Tal energia perdida é emitida na forma de radiação eletromagnética, incluindo raios-X. Esse fenômeno é conhecido como Bremsstrahlung, que em alemão significa "radiação de frenagem". Os raios-X incidentes atingem a amostra e interagem com sua estrutura cristalina. De acordo com a lei de Bragg, os raios-X são difratados pelos planos de rede da amostra, resultando em um padrão de difração característico.

O DRX Rigaku possui um detector de raios-X que é posicionado em uma geometria apropriada para captar os raios-X difratados. O detector registra a intensidade dos raios-X difratados em função do ângulo de difração. Os dados de difração coletados pelo detector são processados por meio de software. Uma vez obtidos os dados do padrão de difração, o programa FullProf foi utilizado para realizar um Refinamento de Rietveld encontrarmos as informações cristalográficas das amostras de SGFO e magnetita.

### 3.3 Caracterização magnética

Um Magnetômetro de Terceira Geração MPMS SQUID 7.0 Tesla foi utilizado para verificar se havia a presença de ordenamento antiferromagnético e ferromagnetismo fraco resultante do efeito Dzyloshinski-Morya nas ortoferritas, através de medidas de  $\text{MxH}$  à 296K e  $\text{MxT}$  sob um campo de  $\text{H}=500$  Oe em regimes de FC e ZFC (Field Cooling e Zero Field Cooling). Também foram medidas as nanopartículas de magnetita em  $\text{MxH}$  à 296K e  $\text{MxT}$  sob um campo de  $\text{H}=50$  Oe em também nos regimes FC e ZFC.

O MPMS SQUID é composto por uma amostra que está dentro de um criostato, que é um

sistema de resfriamento usado para atingir temperaturas extremamente baixas. A amostra é colocada em uma sonda de medição que está em contato direto com o SQUID. O criostato é resfriado para temperaturas criogênicas, geralmente próximas do zero absoluto ( $-273,15^\circ\text{C}$ ), utilizando hélio líquido ou outros refrigerantes criogênicos. O resfriamento é necessário para permitir que o SQUID opere em sua faixa supercondutora.

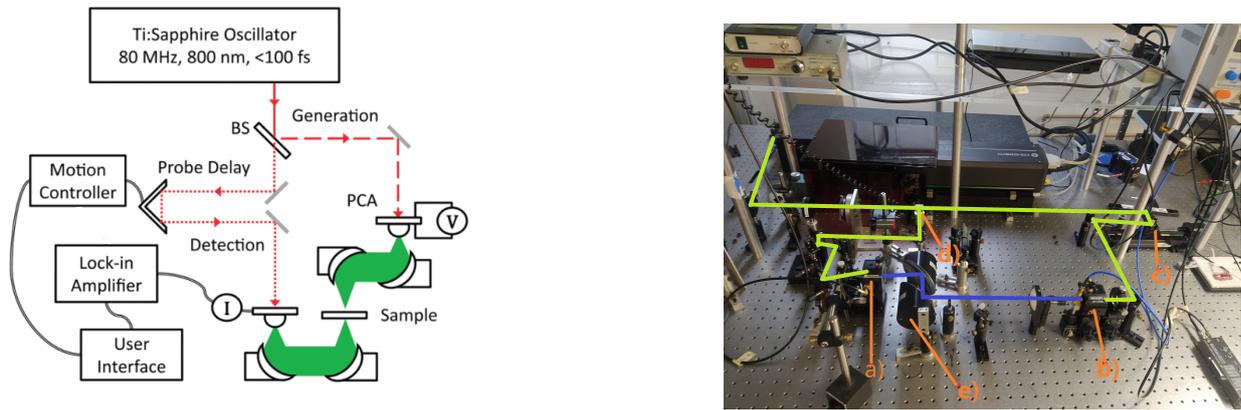
O SQUID é o componente-chave do magnetômetro. É um dispositivo supercondutor sensível a campos magnéticos muito pequenos. Ele é baseado no princípio da interferência quântica e consiste em uma junção Josephson. Quando um fluxo magnético passa pelo SQUID, ele gera uma corrente elétrica proporcional ao campo magnético aplicado.

Dependendo do experimento, a amostra pode ser magnetizada de diferentes maneiras. Um campo magnético externo pode ser aplicado para estudar a resposta magnética da amostra ou a própria amostra pode ser magnetizada internamente. Com a amostra magnetizada, o SQUID detecta sua resposta magnética através da corrente gerada. A corrente é convertida em um sinal de tensão, que é amplificado e registrado pelo sistema de aquisição de dados. O MPMS SQUID possui uma bobina que gera um campo magnético variável. Isso permite que o campo magnético seja varrido em uma ampla faixa de valores para estudar as propriedades magnéticas da amostra em diferentes condições.

Os dados coletados pelo MPMS SQUID podem ser analisados para obter informações sobre a suscetibilidade magnética, magnetização, transições magnéticas, estrutura de domínio e outras propriedades magnéticas da amostra.

### 3.4 Espectroscopia de Terahertz

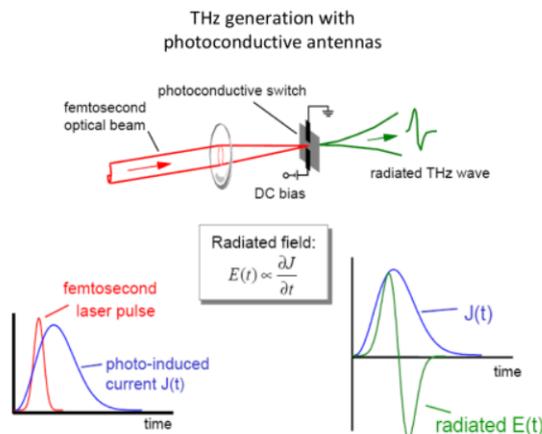
Para as medidas de espectroscopia de Terahertz, foi utilizado um espectrômetro montado pelo grupo de lasers e aplicações (GLA) do Departamento de Eletrônica Quântica (DEQ) na Unicamp. Abaixo está um esquema do nosso espectrômetro (Fig. 9(a)) e uma foto do aparato experimental (Fig. 9(b)). Os métodos de geração e detecção do pulso de THz serão discutidos nas sessões seguintes.



**Figura 9:** a) Esquema da montagem experimental. b) Montagem experimental. Indicado nesta figura estão em vermelho os aparatos utilizados a) PCA emissora, b) PCA detetora, c) Estágio de translação, d) Polarizer beam-splitter e e) Espelhos parabólicos. A linha verde é o caminho óptico do feixe de femto-segundo e a linha azul o caminho óptico do pulso de THz.

### 3.4.1 Geração e detecção

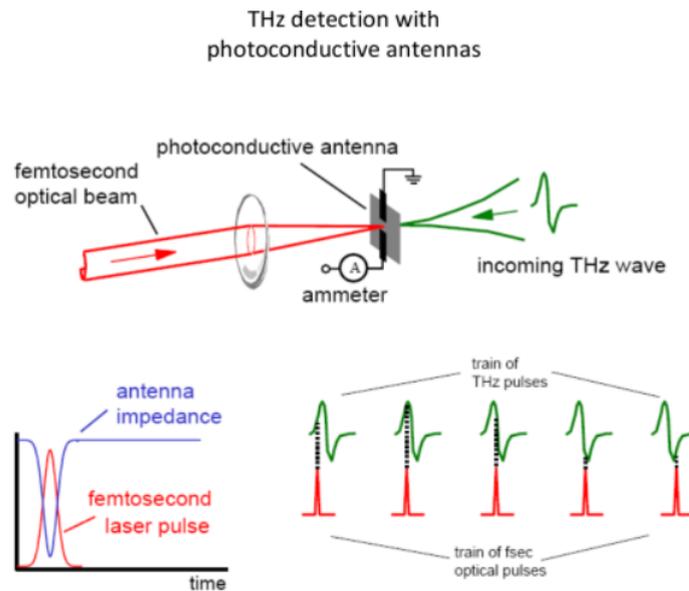
Para a geração do pulso de Terahertz, um laser de Titânio:Safira com taxa de repetição de 80 MHz é colocado no regime de Mode-Lock via efeito Lente de Kerr, para produzir pulsos de femto-segundos. Utilizando um Polarizer beam-splitter, o feixe é dividido em duas partes. A primeira parte incide em uma antena fotocondutora feita de GaAs, fazendo com que os elétrons presentes na banda de valência do semi-condutor avancem para a banda de condução. Uma onda quadrada de 50 Volts e frequência de 20 KHz é aplicada na antena foto-condutora acelerando assim os elétrons presentes em sua banda de condução em um curto intervalo de tempo (pico-segundos), gerando assim um pulso como mostra a Fig 10.



**Figura 10:** Geração de radiação de Terahertz por meio de uma antena fotocondutora de GaAs.

A segunda metade do feixe de femto-segundos atingirá outra antena foto-condutora feita do

mesmo material da primeira antena, porém desta vez, ao invés de uma ddp aplicada nela, o campo elétrico do pulso de Terahertz é quem irá acelerar os elétrons e gerar uma corrente que será coletada. Um estágio de translação presente na linha óptica do feixe de detecção causará um atraso temporal, fazendo com que o feixe de femto-segundos coincida com diferentes posições do pulso de Terahertz, fazendo assim um mapeamento do pulso de THz no domínio do tempo, como mostrado na Fig 11.



**Figura 11:** Detecção e mapeamento do pulso de Terahertz por meio de uma antena fotocondutora de GaAs.

### 3.4.2 Conversão de sinal e obtenção de espectro

A corrente gerada pelos elétrons será coletada e passará por um pré-amplificador e em seguida por um amplificador Lock-in.

Um detector lock-in é um dispositivo eletrônico usado para extrair sinais fracos e de baixa frequência em meio a um ruído de fundo mais forte. O sinal de entrada, que contém a informação que se deseja extrair (no nosso caso, a corrente gerada na antena de detecção pelo pulso de Terahertz) é modulado por uma fonte de referência de frequência conhecida, neste caso utilizamos a mesma frequência da onda quadrada aplicada na antena foto-condutora que gera o THz. Isso geralmente é feito multiplicando o sinal de entrada pelo sinal de referência.

$$M(t) = S(t)R(t) = A_s A_r \cos(\omega_s t + \phi_s) \cos(\omega_r t + \phi_r) \quad (3.1)$$

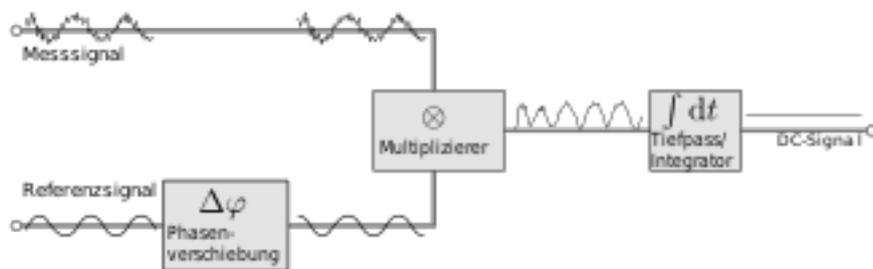
onde  $M(t)$  é o sinal modulado,  $S(t)$  e  $R(t)$  são os sinais de entrada e referência respectivamente. Aplicando a identidade trigonométrica  $\cos(a)\cos(b) = \frac{1}{2}(\cos(a+b) + \cos(a-b))$ , ficamos com:

$$M(t) = \frac{A_s A_r}{2} (\cos((\omega_r + \omega_s)t + (\phi_s + \phi_r)) + \cos((\omega_r - \omega_s)t + (\phi_s - \phi_r))) \quad (3.2)$$

Após a modulação, o sinal resultante contém componentes em diferentes frequências. O próximo passo é passar o sinal  $M(t)$  por um filtro passa-baixas para extrair apenas a frequência desejada. Esse filtro remove as frequências mais altas e deixa apenas a componente  $(\omega_s - \omega_r)$ . O sinal de referência deve estar sincronizado com a modulação aplicada ao sinal de entrada. Isso é importante para garantir que o sinal de referência e o sinal modulado estejam em fase, o que permite a detecção eficiente do sinal desejado.

O sinal filtrado é amplificado afim de melhorar sua relação sinal-ruído. Isso é especialmente importante quando o sinal de entrada é muito fraco em relação ao ruído de fundo.

O sinal amplificado é misturado novamente com o sinal de referência em fase para realizar a demodulação. Esse processo recupera a informação original presente no sinal de entrada modulado. Após a demodulação, é aplicado um filtro passa-baixas adicional para remover qualquer ruído residual e extrair apenas o sinal de interesse.



**Figura 12:** Esquema da amplificação e filtragem de sinal de um amplificador Lock-in.

O sinal final, que contém a informação desejada, é enviado para a saída do detector lock-in, onde então passa por um conversor digital-analógico (DAC), e o sinal é gravado no software.

O processo é repetido para diferentes atrasos na linha espectral, por um intervalo temporal estabelecido pelo usuário, mapeando o pulso e as oscilações causadas por ele. Dessa forma, é adquirido o interferograma no domínio do tempo e, por meio de uma Transformada Rápida de Fourier, o espectro em função da frequência é obtido.

### 3.4.3 Medidas em baixa temperatura

Um criostato Jannis modelo ST-100 foi utilizado afim de obtermos medidas em baixa temperatura. Utilizamos nitrogênio líquido para resfriarmos a temperatura, porém infelizmente só conseguimos abaixá-la até 208K e as medidas foram possíveis apenas para as amostras de magnetita.

### 3.4.4 Programa Nelly

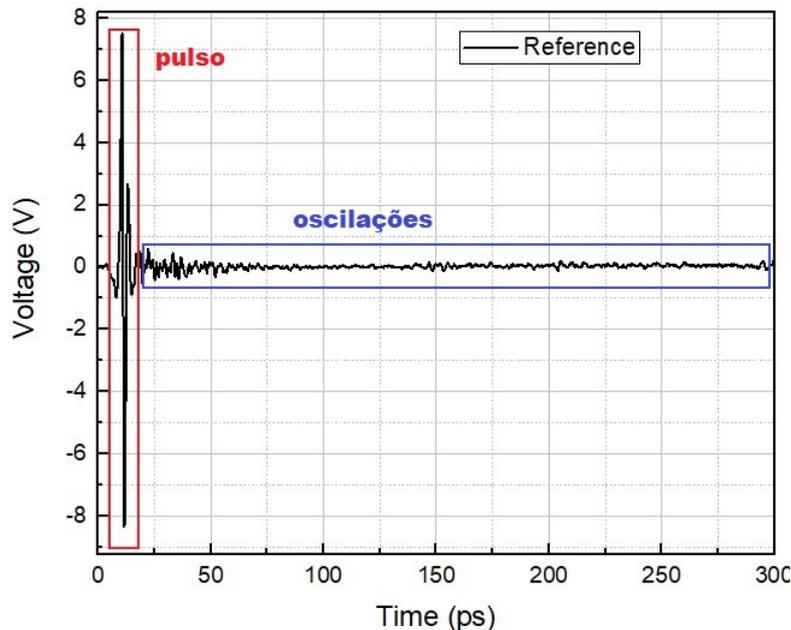
A partir dos dados dos interferogramas e seus espectros, um programa chamado nelly [26] foi utilizado para calcular os índices de refração e constantes dielétricas das amostras.

O programa utiliza o método numérico afim de encontrar o melhor valor de  $\tilde{n}(\omega)$  que se ajusta a curva da transmitância complexa dada pela equação 2.18.

## 4 Resultados e Discussões

### 4.1 Medidas de referência (sem amostra)

Primeiramente um interferograma sem a amostra é medido, para então compará-lo com um interferograma com a amostra. Na Figura 13 nós podemos ver o interferograma sem a amostra.



**Figura 13:** Interferograma do ar atmosférico utilizado como referência para as medidas de espectroscopia de THz.

Ao observarmos a Figura 13 vemos oscilações logo após o pulso de THz. Tais oscilações correspondem a transições do estado rotacional das moléculas de vapor de água presente na atmosfera e podem ser tratadas como um sistema de dois níveis, que uma vez que absorvem uma energia específica do pulso de Terahertz, vão de um estado de menor energia para um de maior energia e que depois de um tempo que retornam ao seu estado fundamental emitindo uma radiação de sub-Terahertz de uma frequência única. As oscilações decaem exponencialmente com o tempo e possuem um comportamento de Free Induction Decay. Ao realizarmos uma Transformada de Fourier, as transformadas de ambos o pulso e oscilações são sobrepostas obtendo assim os espectros de amplitude e fase. Podemos então identificar as frequências absorvidas através dos buracos finos que aparecem no espectro da Fig. 14 nas frequências em 557 GHz e 753 GHz.

Vale ressaltar que é sempre necessário realizar um novo espectro de referência para cada conjunto de medidas, afim de verificar se os parâmetros do laser continuam os mesmos.

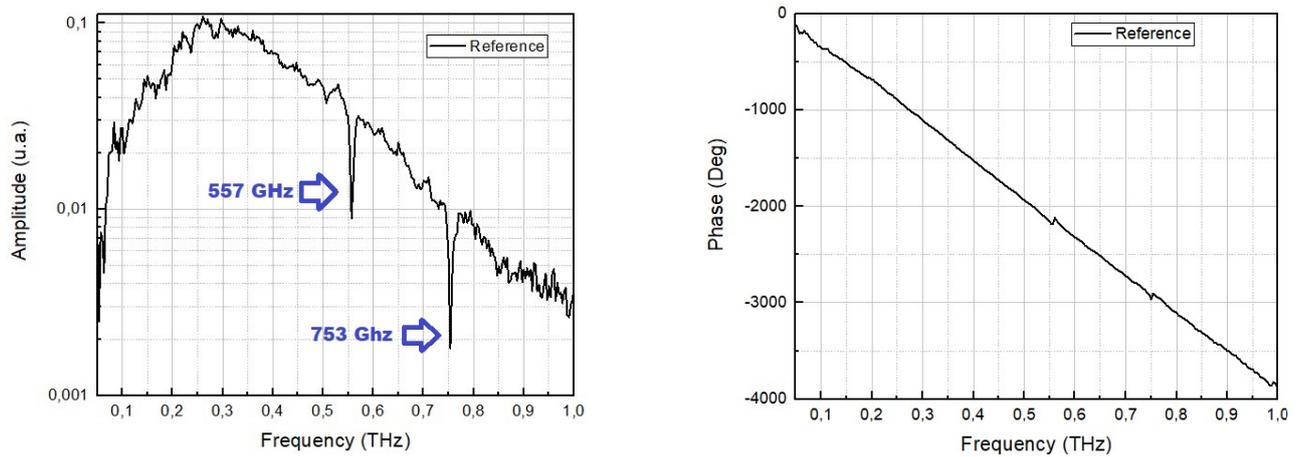


Figura 14: Espectros de amplitude e fase do ar atmosférico utilizados como referência.

## 4.2 Ortoferritas de samário-gadolínio ( $Sm_xGd_{1-x}FeO_3$ )

### 4.2.1 Difração de Raios-X

A partir do DRX Rigaku, obtivemos os difratogramas das ortoferritas da série SGFO, mostrados na Figura 15. Comparando os resultados com os catalogados no site materialprojects.org, pode-se observar que todas as amostras possuem estrutura cristalina ortorrômbica de perovskita, confirmando assim a formação da fase cristalina desejada. Se observarmos a Figura 16, é

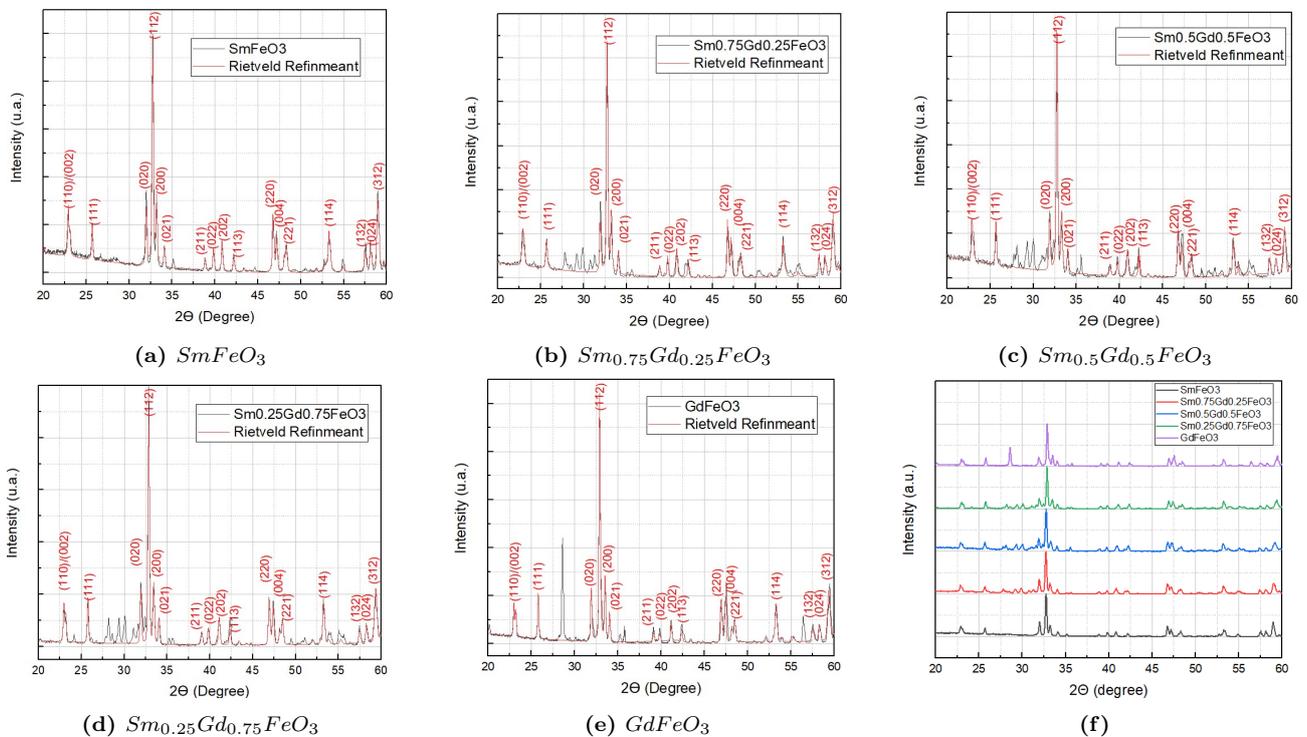
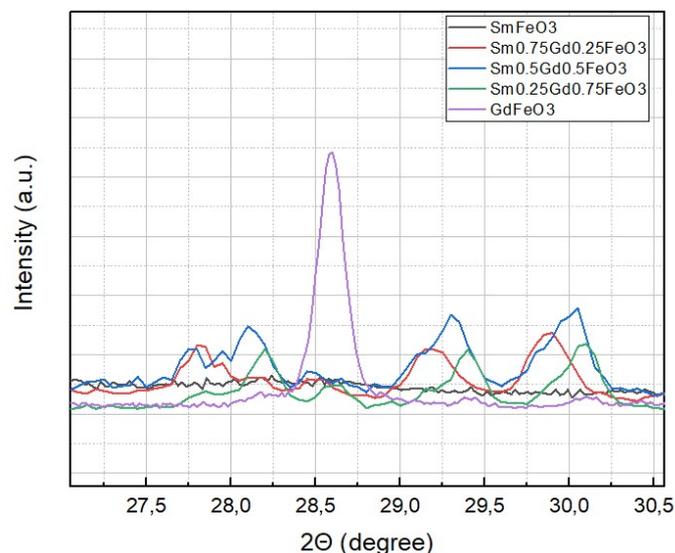


Figura 15: Difratogramas de Raio-X das amostras de SGFO e seus Refinamentos de Rietveld.

possível notar que para o difratograma do  $GdFeO_3$  um pico em  $2\theta = 28,6^\circ$  que não pertence à perovskita, mas ao óxido de Gadolínio  $Gd_2O_3$ , matéria prima utilizada, que não foi consumido

na síntese. Como o óxido de Gadolínio é um material de característica paramagnética, sua presença não acarretará na detecção das ressonâncias FM e AFM, porém ele deve ser levado em consideração no cálculo do momento magnético e constante dielétrica.

Também é possível visualizar na mesma figura, três picos entre  $2\Theta = 27,5^\circ$  e  $30,5^\circ$  para as amostras híbridas. Tais estruturas não pertencem a nenhuma das outras ortoferritas originais, aos materiais utilizados na síntese como o  $Fe_2O_3$ , o  $Sm_2O_3$  e o  $Gd_2O_3$  e nem a outras possíveis fases que poderiam ser formadas com estes elementos como o  $R_3FeO_6$  ou o  $R_3Fe_5O_{12}$ . Porém como eles não conseguiram ser fitados ao realizarmos um refinamento de Rietveld, concluímos que eles são distorções causadas por alguma fase de impureza desconhecida que se formou na síntese, pois são muito organizados para serem considerados ruído ou background.

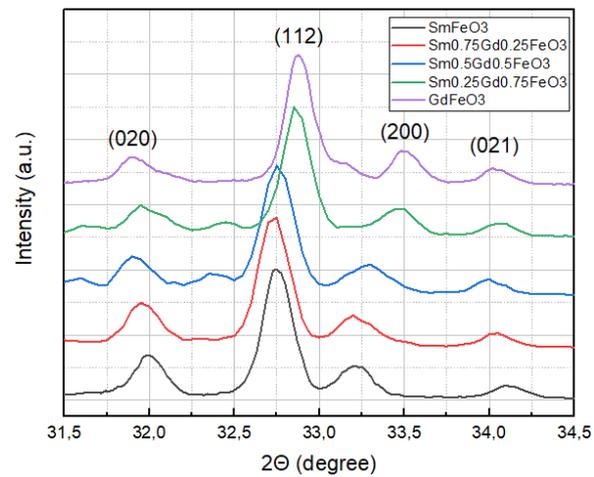


**Figura 16:** Pico em  $28,6^\circ$  pertencente ao óxido de gadolínio (roxo) e picos não identificados nas ortoferritas híbridas (vermelho, azul e verde).

Se olharmos os picos presentes entre  $2\Theta = 31,5^\circ$  e  $34,5^\circ$  mostrados na Figura 17, é possível observar que os picos 020 se deslocavam para ângulos menores enquanto os picos 112 e 200 se deslocavam para ângulos maiores com o aumento da concentração de gadolínio na estrutura. Tais deslocamentos são causadas devido o íon  $Sm^{3+}$  apresentar um raio atômico maior que os íons  $Gd^{3+}$ , aumentando assim o tamanho da célula cristalina.

Após ser realizado um refinamento de Rietveld, os parâmetros de rede foram obtidos e listados na Tabela 1. É possível perceber que o volume da célula diminui com o aumento da concentração de Gadolínio, o que é de se esperar pois seu raio atômico é menor.

Outros dois parâmetros que valem a pena ser observados é a diminuição do ângulo de ligação



**Figura 17:** Comparação da posição dos picos (020), (112), (200) e (021) das ortoferritas de  $Sm_xGd_{x-1}FeO_3$ .

(bound angle) e o aumento da distância de ligação  $\langle Fe - O1 - Fe \rangle$  com a concentração de gadolínio. Estes são os dois principais elementos a serem analisados, pois suas propriedades magnéticas e elétricas são diretamente ligadas a eles.

Um problema ocorrido foi a formação de fases de impureza nas ortoferritas híbridas e uma fase que sobrou do reagente utilizado na síntese da ortoferrita de gadolínio. Percebe-se pelo fato do tamanho da célula cristalina não diminuir linearmente em relação ao aumento de gadolínio.

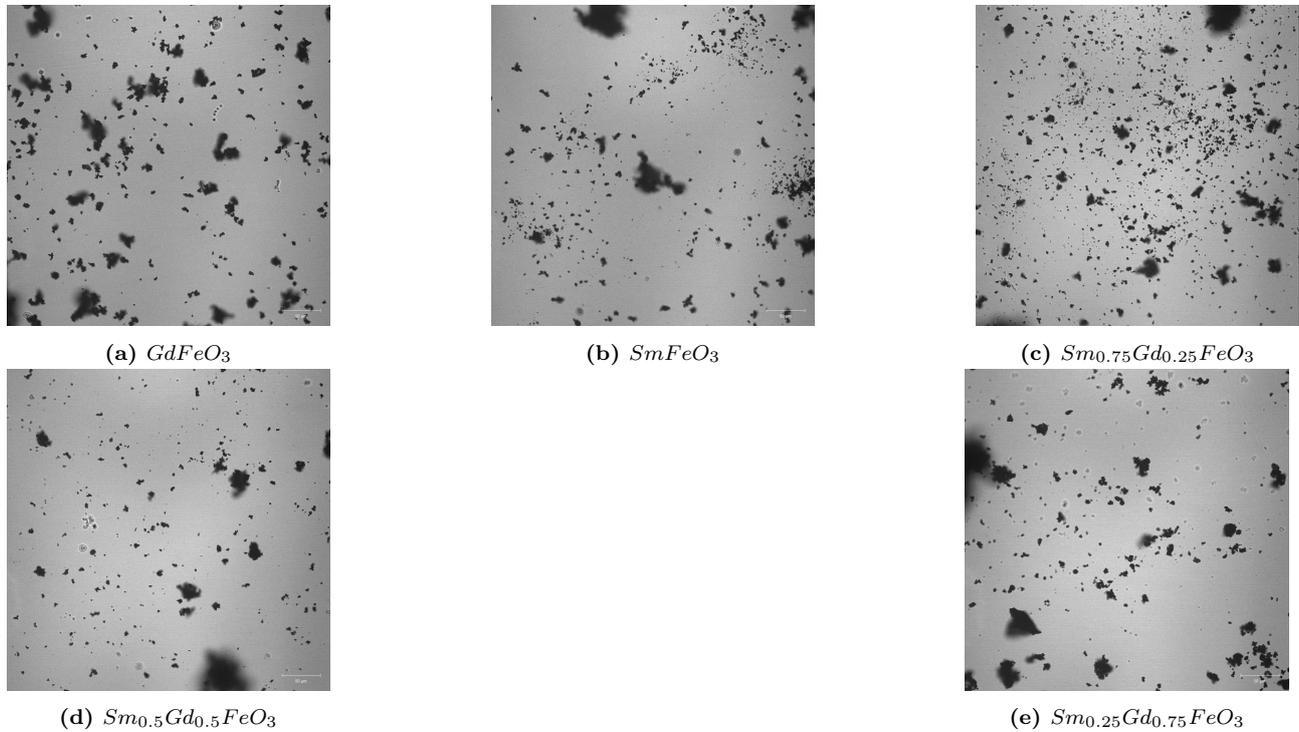
Espera-se que tais distorções na estrutura cristalina alterem as propriedades magnéticas e dielétricas das ortoferritas.

**Tabela 1:** Informação cristalográfica e confiabilidade obtida através de um refinamento de Rietveld para os micro cristais da série SGFO.

Composto	$SmFeO_3$	$Sm_{\frac{3}{4}}Gd_{\frac{1}{4}}FeO_3$	$Sm_{\frac{1}{2}}Gd_{\frac{1}{2}}FeO_3$	$Sm_{\frac{1}{4}}Gd_{\frac{3}{4}}FeO_3$	$GdFeO_3$
Grupo espacial	Pbnm	Pbnm	Pbnm	Pbnm	Pbnm
<b>Parâmetros de rede</b>					
a(Å)(±0,01)	5,39	5,37	5,37	5,36	5,35
b(Å)(±0,01)	5,60	5,59	5,60	5,60	5,61
c(Å)(±0,01)	7,70	7,70	7,68	7,67	7,66
Volume(Å <sup>3</sup> )(±0,1)	232,4	231,5	230,9	230,2	229,9
<b>Re(x,y,0.25)(4c)</b>					
x	0,982	0,985	0,983	0,984	0,985
y	0,055	0,056	0,058	0,063	0,062
<b>Fe(0,0.5,0)(4b)</b>					
<b>O1(x,y,0.25)(4c)</b>					
x	0,076	0,092	0,086	0,11	0,12
y	0,48	0,74	0,46	0,45	0,46
<b>O2(x,y,z)(8d)</b>					
x	0,693	0,697	0,716	0,696	0,696
y	0,348	0,301	0,315	0,302	0,302
z	0,078	0,045	0,038	0,052	0,052
$R_{wp}$ (%)	10,94	16,72	16,68	20,94	12,83
$R_{exp}$ (%)	17,6	15,18	13,9	16,11	12,11
$\chi^2$	0,62	1,1	1,2	1,3	1,059
Fe-O1-Fe bound angle(°) (±0,1)	152,7	150,2	149,9	148,8	147,1
Fe-O2-Fe bound angle(°) (±0,1)	150,3	150,0	149,4	147,4	142,9
Fe-O1-Fe bound lenght (Å) (±0,01)	1,97	1,99	1,99	2,00	2,02
Fe-O2-Fe bound lenght (Å) (±0,01)	1,94	1,98	2,00	2,01	2,03

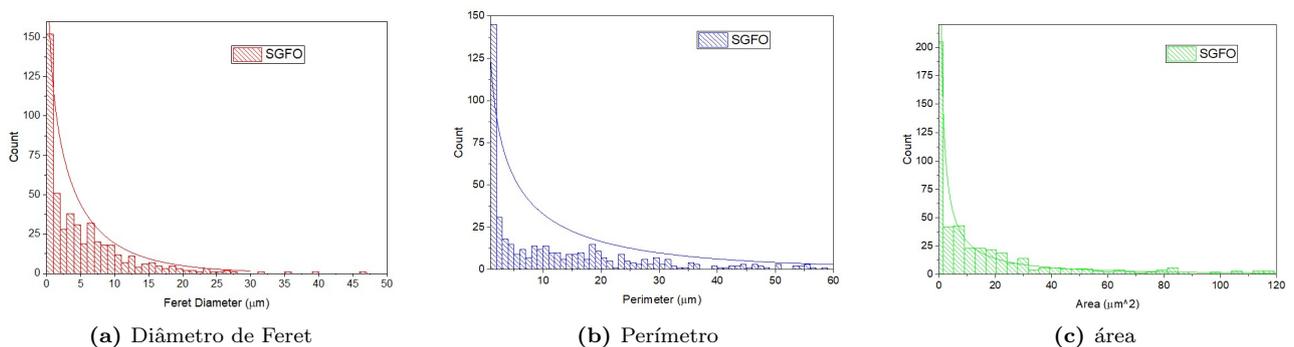
### 4.2.2 Microscopia e estatística de partículas

Utilizando um microscópio confocal modelo Zeiss LSM-780 Upright, um estudo de microscopia óptica foi realizada para encontrarmos o tamanho das partículas do SGFO. As Figuras 18 mostram os micro cristais das ortoferritas da série SGFO em uma escala de  $50 \mu m$ .



**Figura 18:** Imagens das ortoferritas obtidas a partir de um microscópio.

Utilizando o programa ImageJ, obtivemos o diâmetro de Feret, perímetro e área das partículas e plotamos os histogramas das Figuras 19.



**Figura 19:** Resultados obtidos a partir do ImageJ do tamanho dos micro cristais de SGFO.

**Tabela 2:** Média dos tamanhos calculados das micro partículas

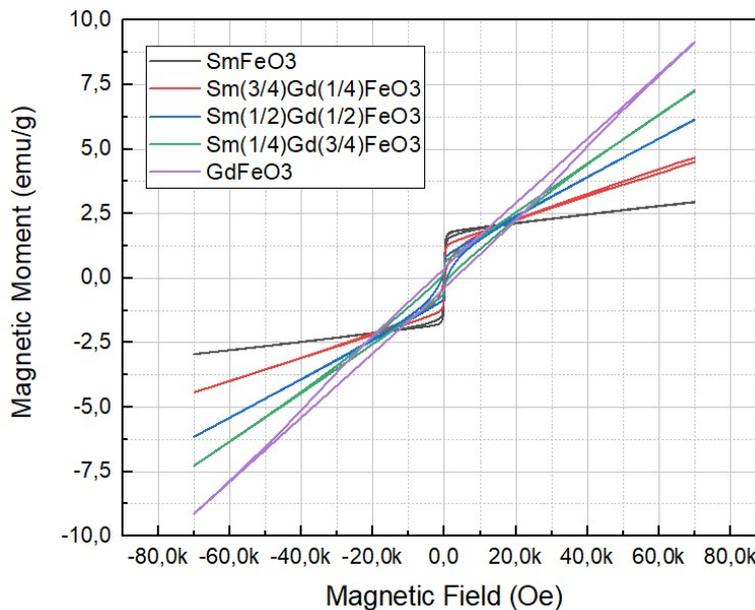
Diam. Feret ( $\mu m$ )	Área ( $\mu m^2$ )	Perímetro ( $\mu m$ )
$6,28 \pm 0,01$	$20,18 \pm 0,01$	$47,83 \pm 0,01$

O tamanho das partículas obedece uma distribuição onde há um decaimento exponencial conforme aumentamos o tamanho.

### 4.2.3 Caracterização magnética

A partir das curvas de histerese magnética  $M \times H$  medidas em temperatura ambiente  $T = 296$  K na Figura 20, podemos verificar que as amostras de  $Sm_xGd_{1-x}FeO_3$  possuem momento magnético de mesmo sinal ao campo aplicado nelas, com isso temos que a suscetibilidade magnética  $\chi = \frac{M}{H}$  delas são  $\chi > 0$ , uma propriedade pertencente aos materiais magnéticos com exceção dos diamagnéticos [27]. Porém, concluímos que elas pertençam aos antiferromagnéticos pelo fato das amostras apresentarem ferromagnetismo fraco, confirmado pela presença da histerese magnética. Isso só seria possível se houvesse interação Dzyaloshinskii–Moriya que só ocorre em materiais antiferromagnéticos com spins tombados [20, 21].

Além disso, foi possível observar que quanto maior o dopante de gadolínio, três fenômenos acontecem.



**Figura 20:** Medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado em temperatura ambiente (296 Kelvin).

O primeiro e o mais fácil de se observar é o aumento do momento magnético para campos elevados. Isso é devido ao número de magneton efetivo  $\mathbf{p}$  do gadolínio ser mais de seis vezes maior que o do samário ( $p_{Gd^{3+}} = 9.5$  e  $p_{Sm^{3+}} = 1.5$ ) [28]. Logo, quanto maior o número de magnetons efetivos, maior será o momento magnético do material. Quando um material é exposto a um campo magnético externo forte, o momento magnético dos átomos ou íons no

material tende a se alinhar com o campo. Essa resposta magnética do material é determinada pelo número de magnetons efetivos disponíveis para interagir com o campo magnético. Assim, em altos campos magnéticos, um material com um maior número de magnetons efetivos terá uma maior capacidade de se alinhar e gerará uma magnetização mais intensa em resposta ao campo aplicado.

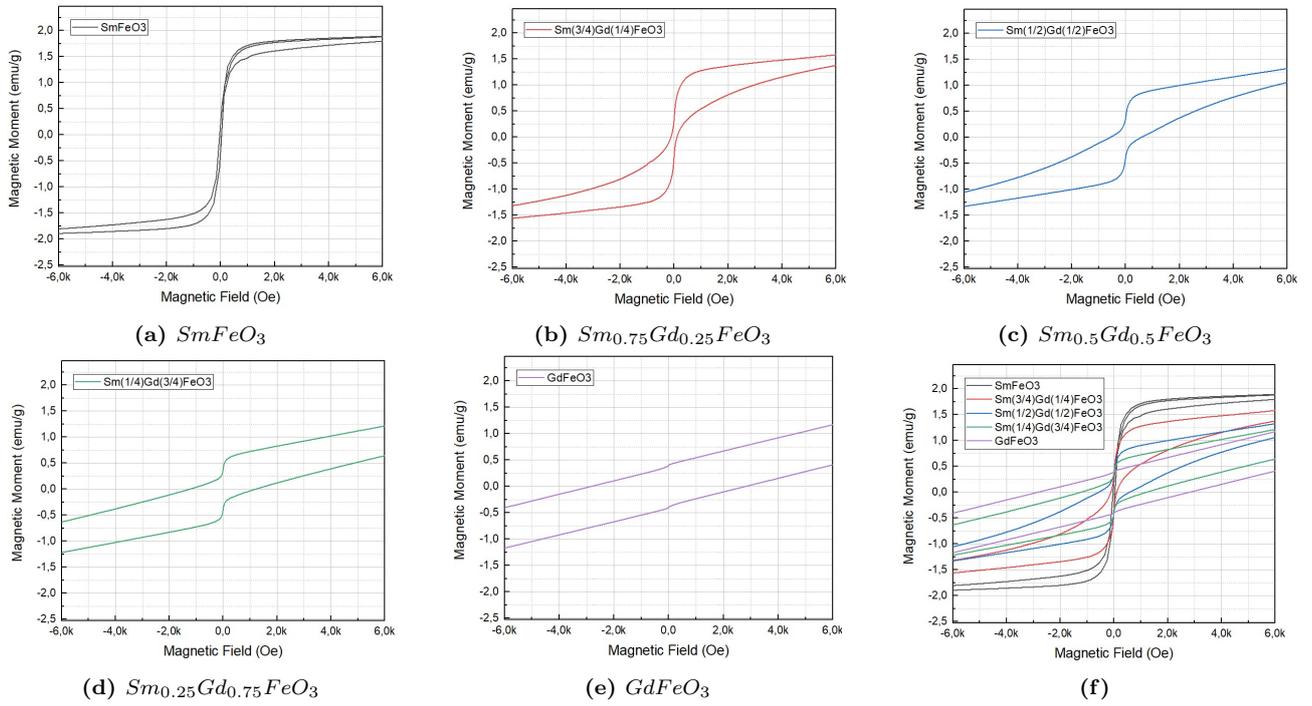
O segundo fenômeno é a diminuição do momento magnético de residual. Observando a Figura 21 é possível visualizar a diminuição do momento magnético residual com o aumento da concentração de gadolínio, isso se deve ao fato do ângulo  $\langle Fe - O - Fe \rangle$  diminuir com o aumento da concentração como é possível observar na Tabela 1. O momento magnético residual e o ângulo de ligação  $\langle Fe - O - Fe \rangle$  nos compostos  $RFeO_3$  estão relacionados devido a interação de supertroca, pois quanto mais próximo de  $180^\circ$  for o ângulo de ligação  $\langle Fe - O - Fe \rangle$ , melhor será sobreposição e com isso a hibridização dos orbitais 3d e 2p íons de  $Fe^{3+}$  e  $O^{2-}$  respectivamente, favorecendo ainda mais a interação supertroca. Isso resulta em um acoplamento magnético mais forte entre os íons  $Fe^{3+}$  mediados pelo oxigênio e, conseqüentemente em um momento magnético residual maior [2].

Materiais com maior momento magnético residual podem ter aplicações industriais como magnetos permanentes, sensores magnéticos, gravação magnética e dispositivos de armazenamento de dados.

O terceiro e último fenômeno observado na Figura 21, foi o aumento da coerção magnética com o aumento da concentração de Gadolínio. Os valores de momento residual e coerção magnética podem ser encontrados na Tabela 3.

A causa do porque isso ocorre é devido o  $SmFeO_3$  apresentar um Spin Reorientation Transition (SRT) [2]. Quando um SRT ocorre, ele pode em alguns casos mudar o estado da orientação dos spins para uma orientação favorável a magnetização, de modo que a energia de anisotropia diminua, diminuindo assim a resistência de um material a uma eventual desmagnetização. Ao observarmos a Figura 22 é possível perceber que a temperatura em que o SRT ocorre aumenta com a concentração de Gadolínio na amostra e seu intervalo diminui, devido a diminuição das interações  $Sm^{3+} - Fe^{3+}$  na rede cristalina [2].

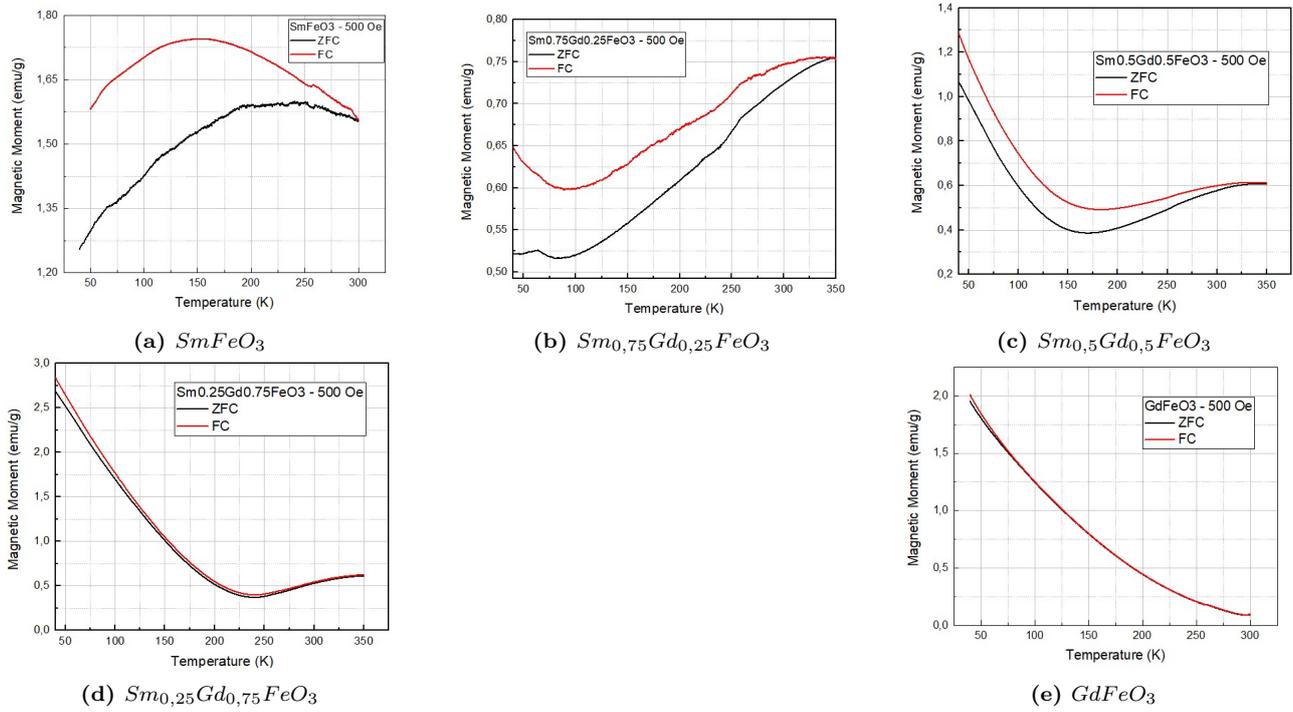
A coerção magnética é uma propriedade importante para materiais magnéticos utilizados em aplicações como gravação magnética e armazenamento de dados. Materiais com coerção



**Figura 21:** Momento magnético residual e coerção das amostras de SGFO nas medidas de  $M \times H$  em temperatura ambiente.

**Tabela 3:** Tabela das propriedades magnéticas das amostras da série SGFO.

$Sm_xGd_{1-x}FeO_3$	x=1	x=0.75	x=0.5	x=0.25	x=0
Fe-O1-Fe bound angle(°)	155,583	150,025	149,931	148,839	142,859
Coerção $\Delta M$ (Oe)	70	222	1105	2366	5790
Momento residual H = 0 (emu/g)	0,83	0,66	0,54	0,48	0,4
Intervalo do SRT (K)	4 à 450	80 à 450	175 à 450	250 à 450	não possui



**Figura 22:** Curvas de  $M \times T$  das amostras de  $SmFeO_3$  e  $GdFeO_3$  em ZFC (zero field cooling) e FC (field cooling).

magnética alta são desejáveis, pois retêm seu magnetismo mesmo em condições adversas, enquanto materiais com coerção magnética baixa são mais facilmente desmagnetizados e têm aplicação em dispositivos que requerem ciclos rápidos de magnetização e desmagnetização como memórias de acesso rápido (MRAMs).

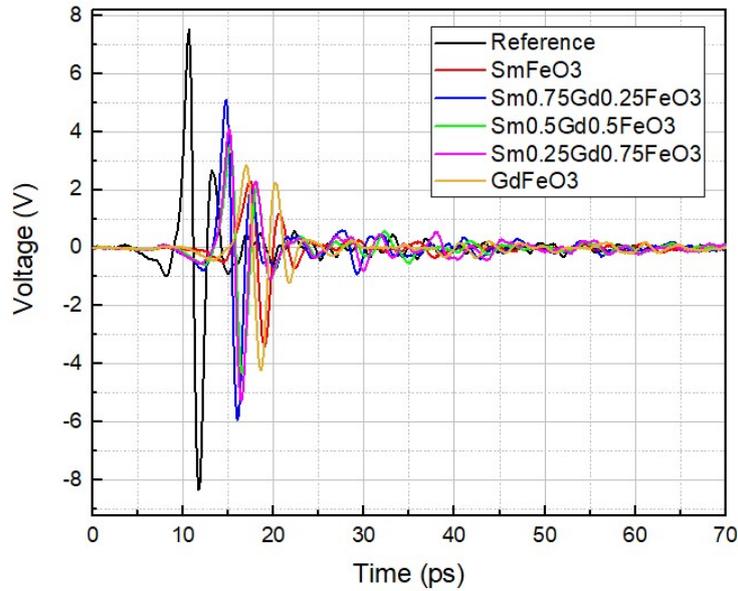
#### 4.2.4 Espectroscopia de Terahertz

A Figura 23, mostra os interferogramas das pastilhas de ortoferrita da série SGFO. Pela figura, temos a impressão de que a absorbância e o índice de refração aparentam ser maiores nas amostras puras do que nas híbridas, porém isso não é válido porque as pastilhas ao serem formadas tinham espessuras diferentes variando entre  $780\mu m$  a  $1300\mu m$ .

Para encontrarmos os índices de refração médio utilizamos a equação:

$$n_{medio} = \Delta t \frac{c}{d} + 1 \quad (4.1)$$

onde  $\Delta t$  é a diferença de tempo entre o pulso da amostra com o pulso da referência e  $d$  é a espessura da amostra. Além disso, como o índice de refração do teflón é de 1,43 [29] e ele



**Figura 23:** Interferograma das pastilhas das ortoferritas da série SGFO.

constitui um quinto da massa da pastilha temos que o índice real da ortoferrita é:

$$n_{RFeO3} = \frac{5n_{medio} - n_{teflon}}{4} \quad (4.2)$$

A partir dos valores calculados e apresentados na tabela 4, fica evidente que o atraso aumenta de forma linear conforme o aumento na concentração de  $Sm^{+3}$ .

**Tabela 4:** Tabela das espessuras e índices de refração médios das amostras da série SGFO.

$Sm_xGd_{1-x}FeO_3$	x=1	x=0.75	x=0.5	x=0.25	x=0
Espessura ( $\mu m$ ) ( $\pm 10\mu m$ )	1160	810	880	780	1300
Índice de refração $RFeO_3$ ( $\pm 0,01$ )	3,26	3,17	3,06	2,98	2,89

A partir do programa nelly, foram calculados os espectros do índice de refração e das constantes dielétricas. A partir das Figuras 24 e 25 vemos que não há muita variação do valor em relação a este intervalo de frequência, é possível ver também que os valores condizem com os índices de refração médios da tabela 4.

Após isso, uma Transformada de Fourier foi realizada para conferirmos os espectros de amplitude e fase em função da frequência. Novamente como as pastilhas possuíam espessuras diferentes, era impossível compará-las apenas com seus espectros. Logo foi necessário calcular seus coeficientes de absorção (Figura 26).

Não foi possível estabelecer um vínculo entre o aumento da absorção com o aumento da concentração de Gadolínio.

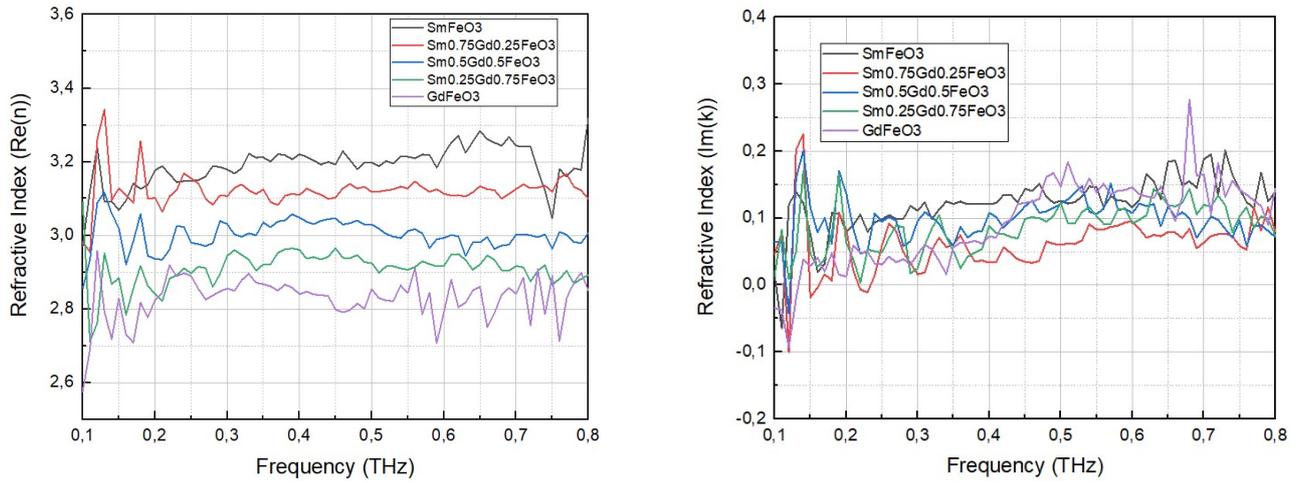


Figura 24: Espectros dos índices de refração da série SGFO.

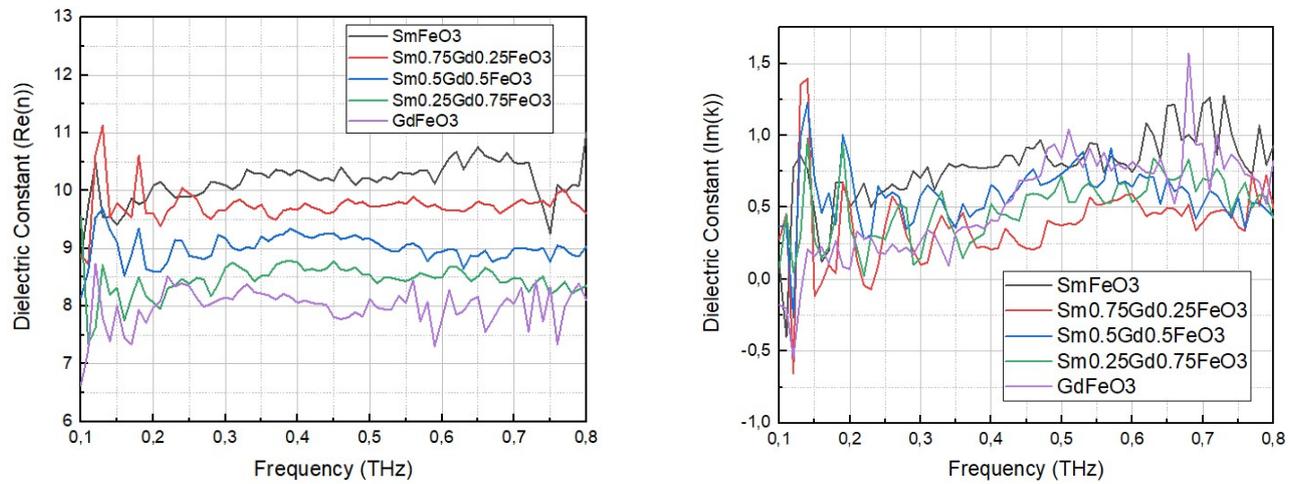


Figura 25: Espectros das constantes dielétricas da série SGFO.

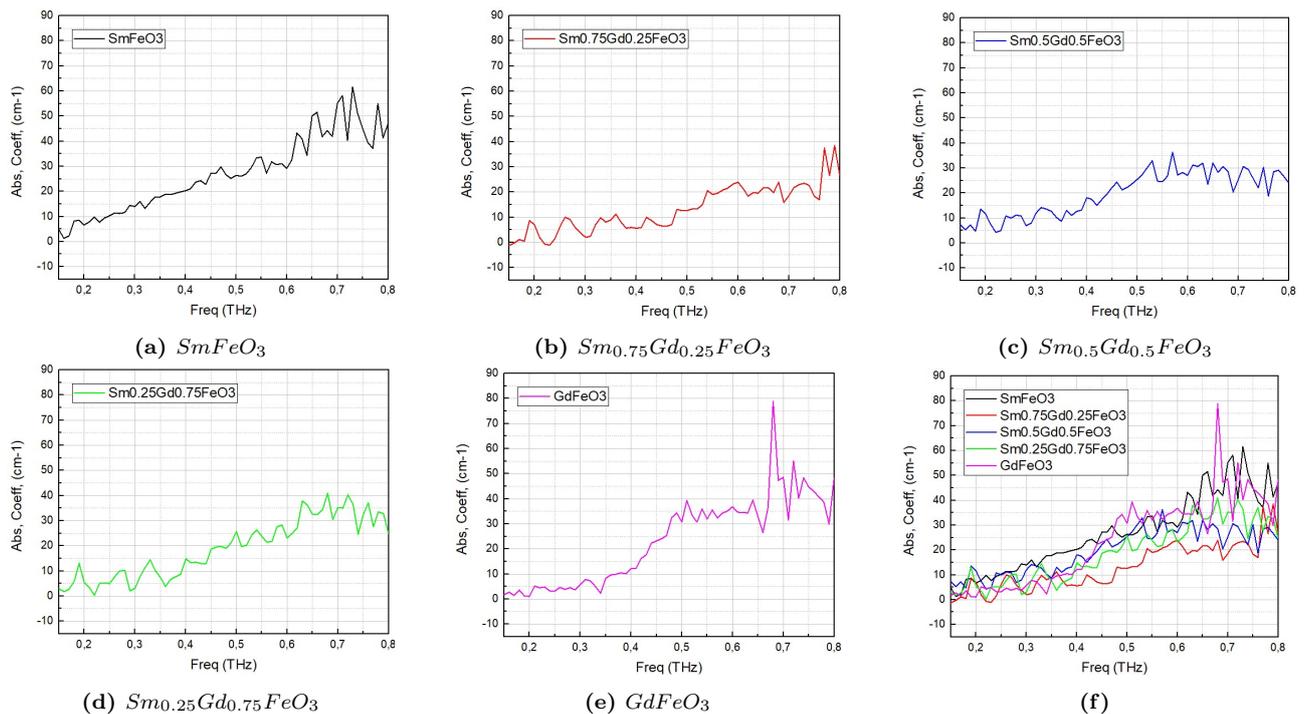


Figura 26: Coeficiente de absorção das amostras de SGFO.

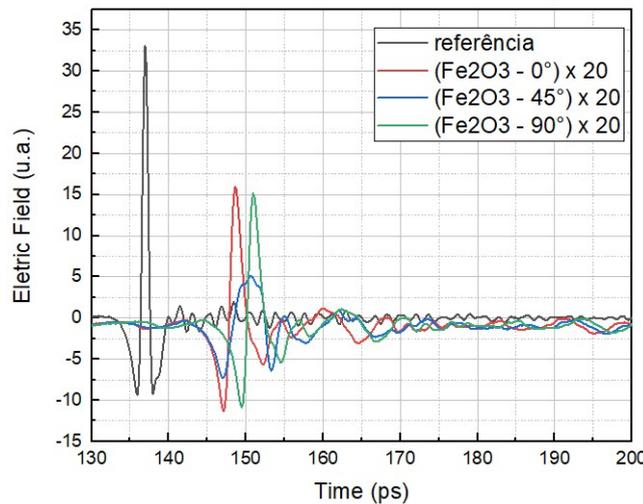
Observando os espectros de absorção, não foi possível detectarmos as ressonâncias AFM para as amostras de SGFO. Segundo [30] para uma ressonância acontecer o eixo de propagação do campo magnético do Terahertz deve coincidir com o plano basal (eixo  $c$ ) do composto cristalino. Como estamos trabalhando com um pó, não há alinhamento entre os micro-cristais e o pulso de Terahertz, logo apenas componentes da componente magnética do Terahertz irão interagir com os micro-cristais e com isso o sinal da ressonância AFM será extremamente fraco, impossibilitando a detecção com o nosso espectrômetro. Aumentar a razão sinal/ruído possibilitaria a visualização das ressonâncias.

### 4.3 Hematita ( $\alpha - Fe_2O_3$ )

Como mencionado anteriormente (sessão 3.1.2), o cristal de alfa hematita foi caracterizado em [3].

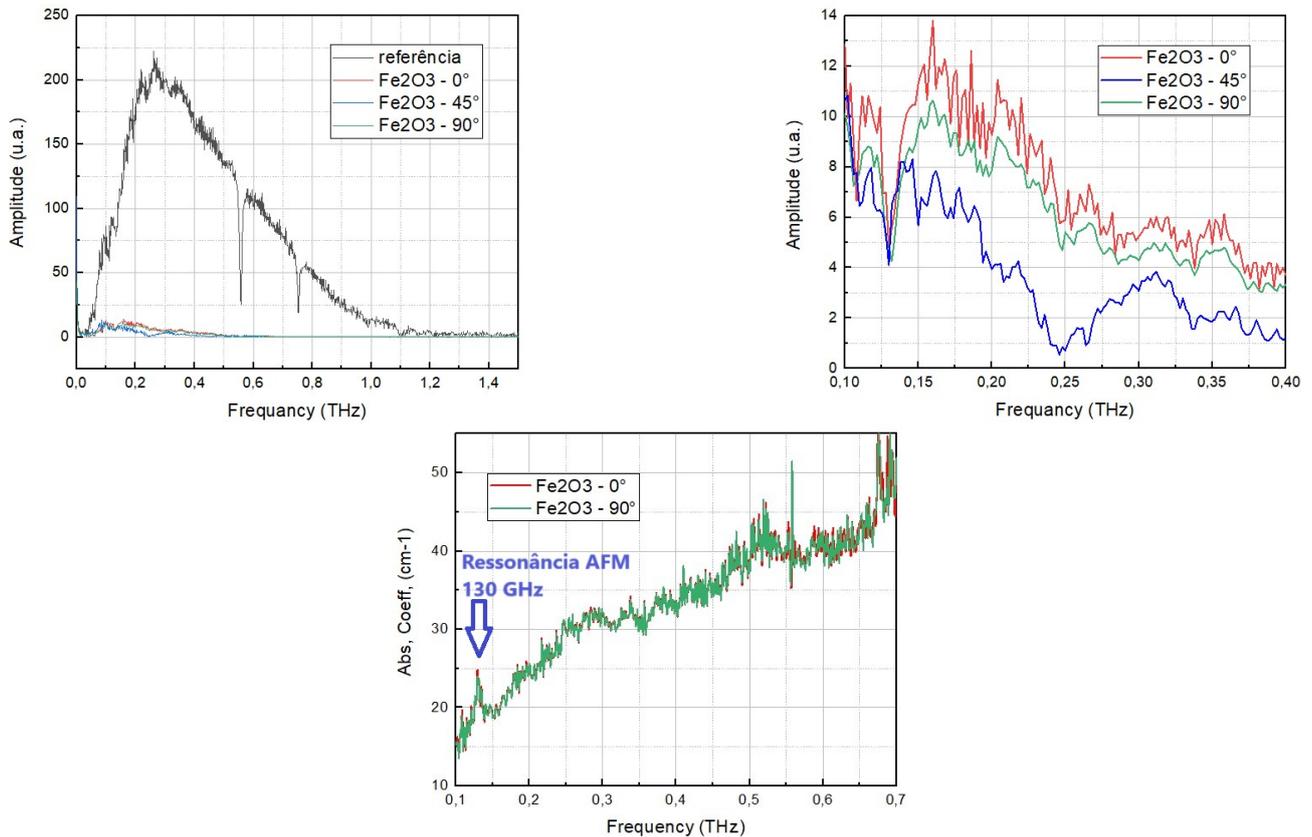
#### 4.3.1 Espectroscopia de Terahertz

Os interferogramas e os espectros obtidos por transformada de Fourier podem ser visualizados nas Figuras 27 e 28.



**Figura 27:** Interferograma do cristal de  $\alpha - Fe_2O_3$  para três ângulos do cristal (os pulsos dos diferentes ângulos da amostra foram ampliados em 20 vezes).

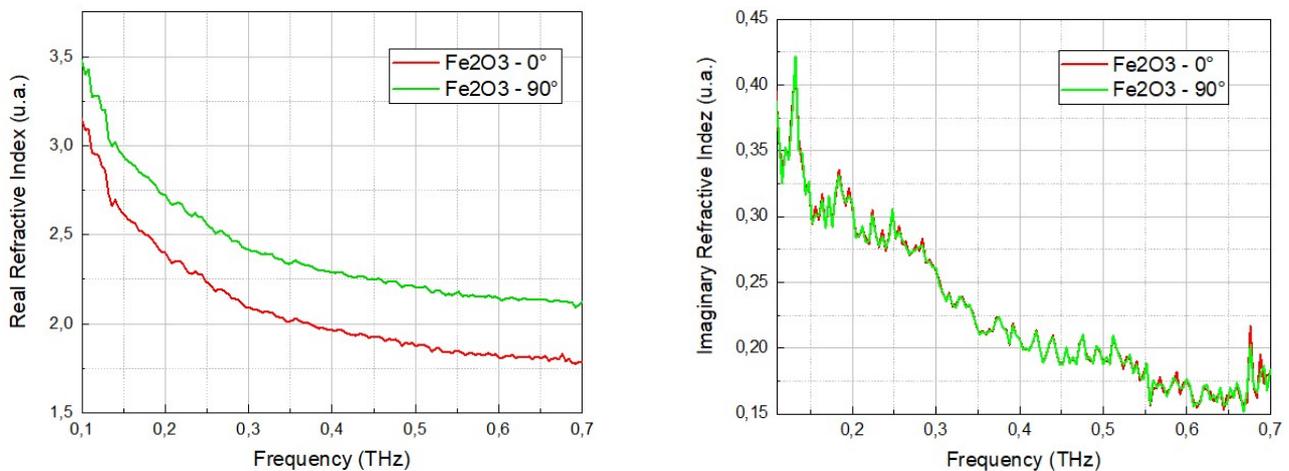
Quando a amostra foi medida, foi possível perceber que o formato do pulso era alterado dependendo do ângulo em que o eixo "a" do cristal se encontrava. Isso acontece pois há uma birrefringência no cristal, fazendo com que parte do pulso chegue ao detector antes da outra, deformando o pulso como é possível observar na Figura 27 e gerando o buraco no espectro em 0,25



**Figura 28:** Espectro do cristal de  $\alpha - Fe_2O_3$  para três ângulos do cristal e o seu coeficiente de absorção.

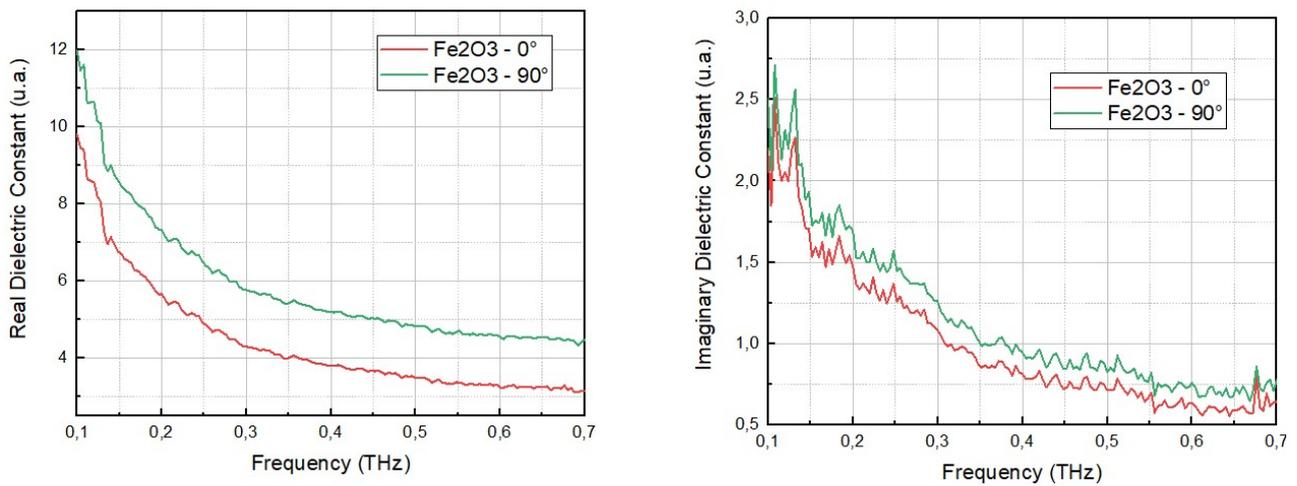
THz na Figura 28 (linha azul) [30]. Além disso na mesma figura, é possível detectar uma estrutura bem fina em 0,13 THz. Essa estrutura corresponde a uma ressonância antiferromagnética presente na alpha hematita e registrada em [3].

Além disso, obtivemos a partir do programa nelly os índices de refração e as constantes dielétricas para a alpha hematita.



**Figura 29:** Espectro dos índices de refração rápido e lento do cristal de  $\alpha - Fe_2O_3$ .

A observarmos o pulso da Figura 27 para 45° veremos que ele está deformado pois a luz de



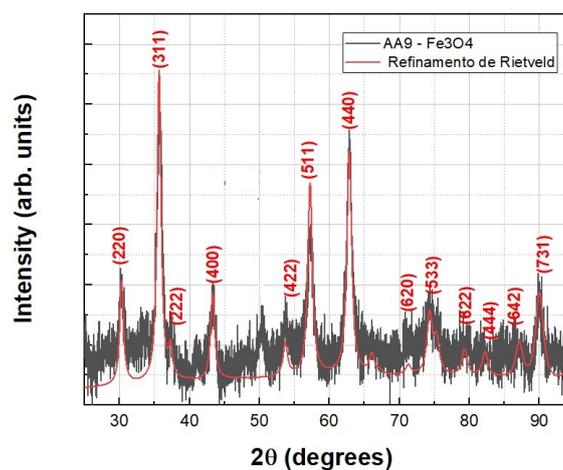
**Figura 30:** Espectro das constante dielétricas do cristal de  $\alpha - Fe_2O_3$  para três ângulos do cristal.

Terahertz passa pelos dois eixos de índice de refração, resultando em um artefato que podem ser visto pelo pico em 250 GHz na linhas azul das Figuras 28.

## 4.4 Magnetita ( $Fe_3O_4$ )

### 4.4.1 Difração de Raios-X

A partir de um DRX Rigaku, foi possível obter o difratograma da magnetita. Os picos característicos foram encontrados, confirmando a formação da fase cristalina desejada. Um refinamento de Rietveld foi feito e as informações cristalográficas da magnetita se encontram na Tabela 5.



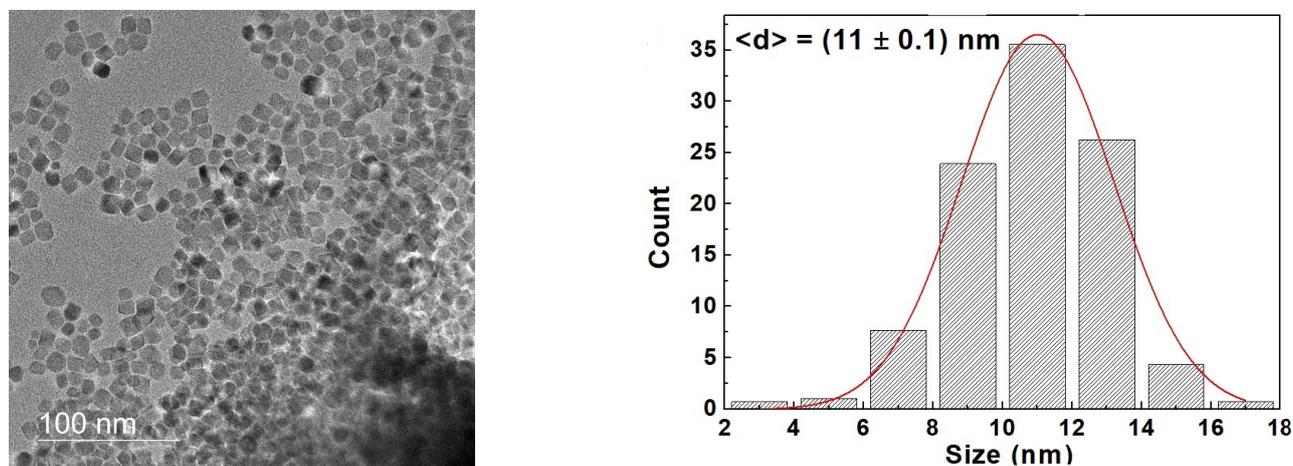
**Figura 31:** Difratograma de Raio-X e refinamento de Rietveld das nanopartículas de magnetita.

**Tabela 5:** Informação cristalográfica e confiabilidade obtida através de um refinamento de Rietveld para as nanopartículas de Magnetita.

Composto	$Fe_3O_4$
Grupo espacial	Fd3m
<b>Parâmetros de rede</b>	
a(Å)(±0, 01)	8,38
b(Å)(±0, 01)	8,38
c(Å)(±0, 01)	8,38
Volume(Å <sup>3</sup> ) (±0, 1)	588,5
<b>FeT(x,y,z)(16d)</b>	0,125
<b>FeM(x,y,z)(8a)</b>	0,5
<b>O(x,y,z)(32e)</b>	0,271
$R_{wp}$ (%)	34,92
$R_{exp}$ (%)	15,66
$\chi^2$	2,23

#### 4.4.2 Microscopia e Estatística de partículas

Utilizando um microscópio eletrônico por transmissão, uma microscopia nas nanopartículas de magnetita foi realizada afim de encontrarmos seu tamanho. A Figura 32 mostra as nanopartículas em uma escala de 100 nm.

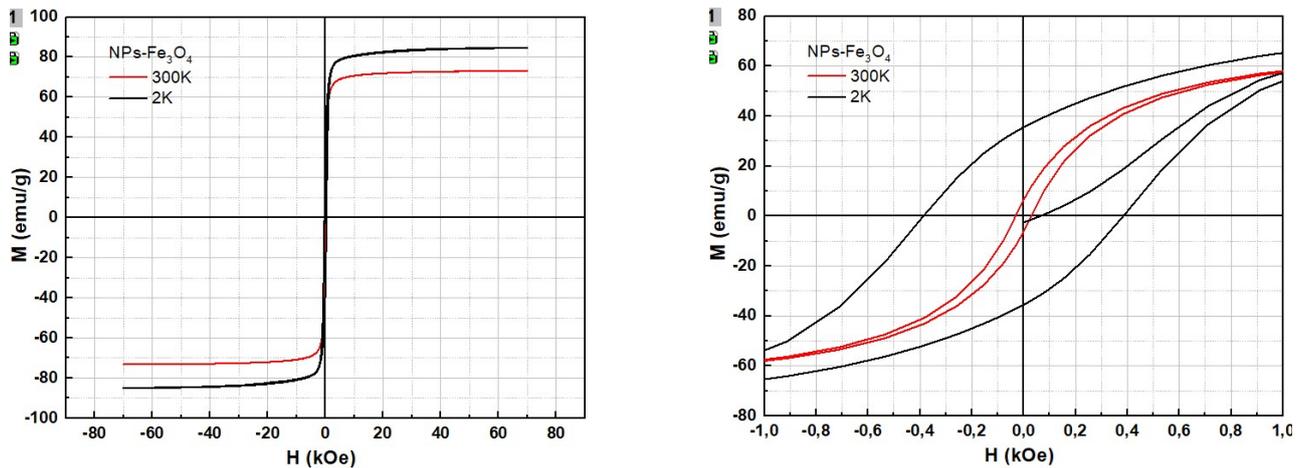


**Figura 32:** Microscopia por transmissão eletrônica nas nanopartículas de magnetita e sua estatística.

Ao realizarmos uma distribuição dos tamanhos das partículas, encontramos que elas seguem um comportamento gaussiano e com um tamanho médio de  $(11 \pm 0,1)$  nm.

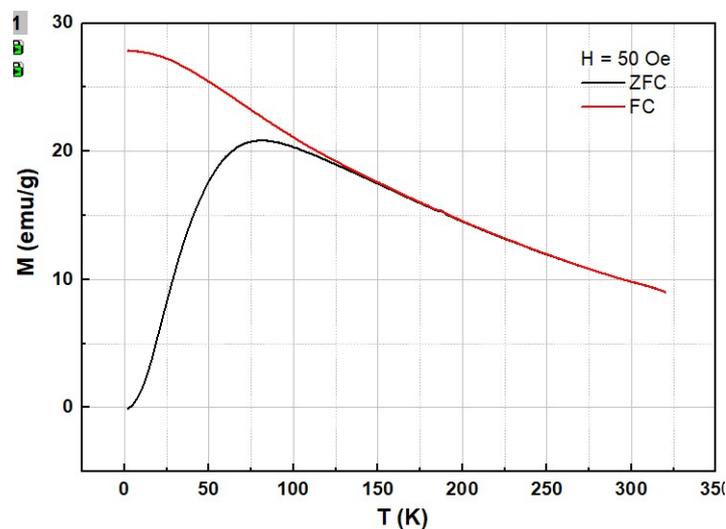
#### 4.4.3 Caracterização Magnética

Uma medida de magnetização MxH em temperatura ambiente foi realizada para as nanopartículas de magnetita.



**Figura 33:** Curva do momento magnético das nanopartículas de magnetita em função do campo magnético aplicado.

A partir da Figura 33 vemos que embora a curva de magnetização possua histerese magnética resultado de seu ferrimagnetismo, para altas temperaturas sua curva de magnetização se comporta como a curva de um paramagnético. Isso se deve devido ao fato de quando estamos trabalhando com nanopartículas que apresentam um tamanho menor que 30 nm, temos um fenômeno chamado de super-paramagnetismo [31]. Logo em vez de termos um comportamento magnético previsível e estável, temos que a magnetização muda aleatoriamente devido a agitação térmica e só temos magnetização efetivamente dita ao aplicarmos um campo magnético.



**Figura 34:** Curva do momento magnético das nanopartículas de magnetita em função da temperatura medido em FC e ZFC.

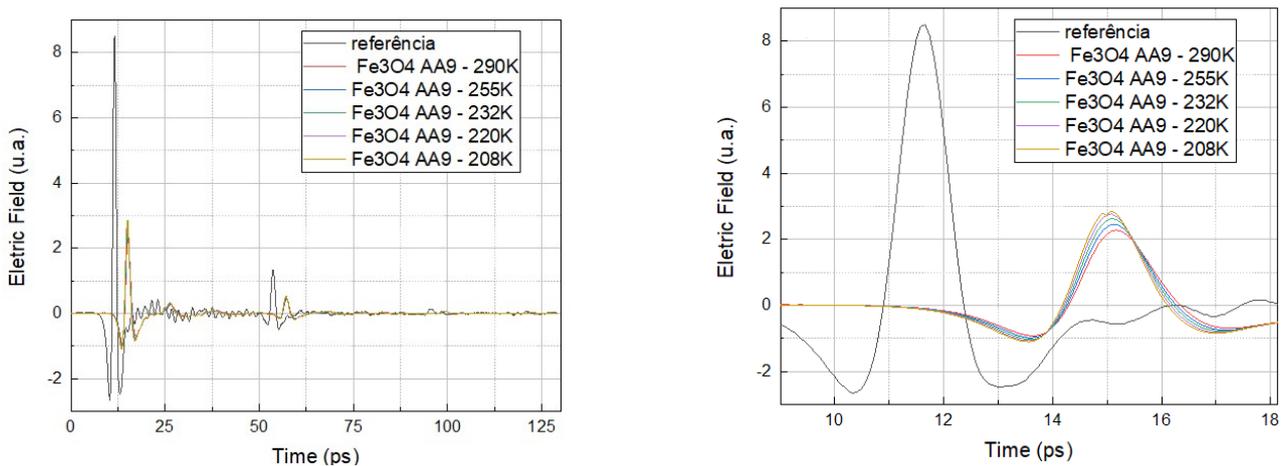
Se observarmos o gráfico da Figura 34 veremos que para uma medida ZFC, o momento magnético muda seu comportamento a partir de 77K. Esta temperatura é conhecida como temperatura de bloqueio, abaixo dela, temos que as nanopartículas se comportam como um

ferromagnético e seu momento aumenta com a temperatura pois as flutuações térmicas não são fortes o suficiente para superar a energia de anisotropia magnética. Porém acima desta temperatura, o comportamento das nanopartículas é como o de um paramagnético. Já para a medida FC, não vemos esse máximo em 77K, pois as nanopartículas estão com sua magnetização alinhada ao campo magnético, retendo assim seu momento magnético ao serem esfriadas.

O fenômeno de super-paramagnetismo é mais forte quanto mais espalhadas as nanopartículas estão umas das outras, logo quando as aproximamos e compactamos na pastilha utilizada para este experimento, vamos ter interações entre elas, enfraquecendo o super-paramagnetismo e deixando apenas o ferrimagnetismo evidente, logo este fenômeno não deve interferir caso detectemos uma ressonância FM ou AFM na magnetita.

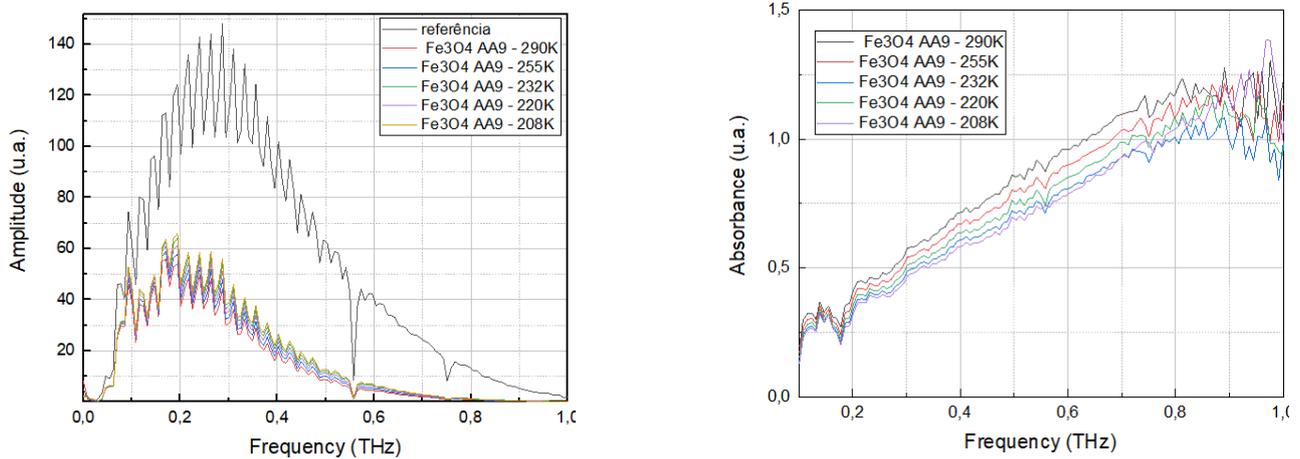
#### 4.4.4 Espectroscopia de Terahertz

Os interferogramas (Fig. 35) e os espectros da magnetita obtidos através de transformada de Fourier (Fig. 36) foram obtidos para temperaturas entre 290K e 208K. O primeiro fenômeno que foi possível notar foi uma diminuição no atraso (índice de refração) e na absorção do pulso de Terahertz com a diminuição da temperatura. Isso ocorre porque quanto maior a temperatura do material, maior a energia disponível para que os elétrons passassem da camada de valência para a de condução, aumentando assim a absorbância e o atraso do pulso na magnetita.



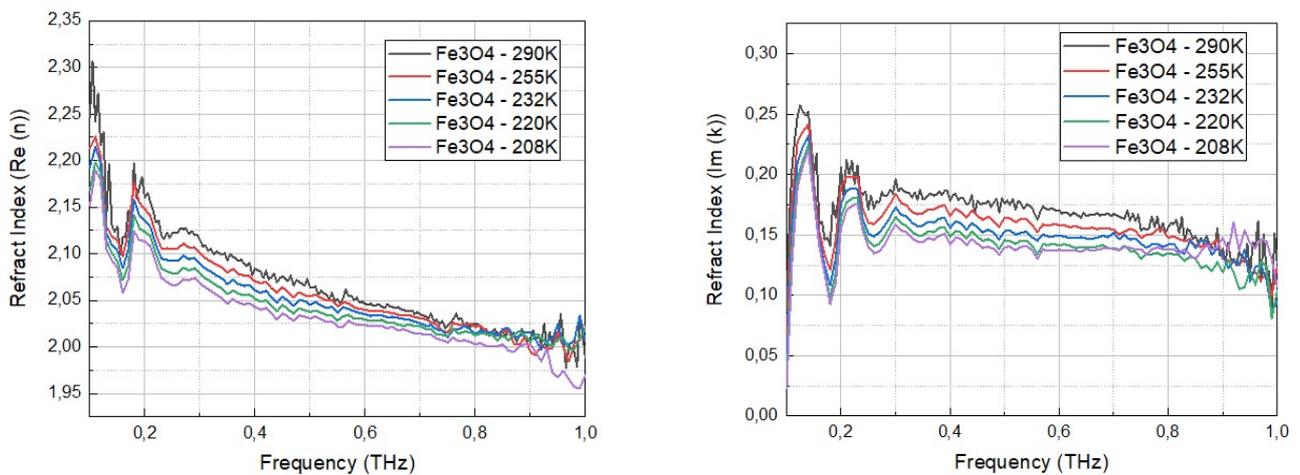
**Figura 35:** Interferograma da magnetita para temperaturas entre 208K e 290K. O aumento do atraso (índice de refração) e absorção com o aumento da temperatura fica evidente ao se observar a amplitude dos pulsos.

Na Fig. 36 é possível ver uma deformidade no espectro, porém o Etalon dificulta sua visualização. Logo o espectro de absorção foi calculado, afim de eliminar este efeito e facilitar a confirmação do declive no espectro da magnetita em 0,18 THz. O Etalon é um fenômeno



**Figura 36:** Espectro e absorção da magnetita para um intervalo de temperatura entre 208K e 290K. É evidente que a absorção aumenta com a temperatura.

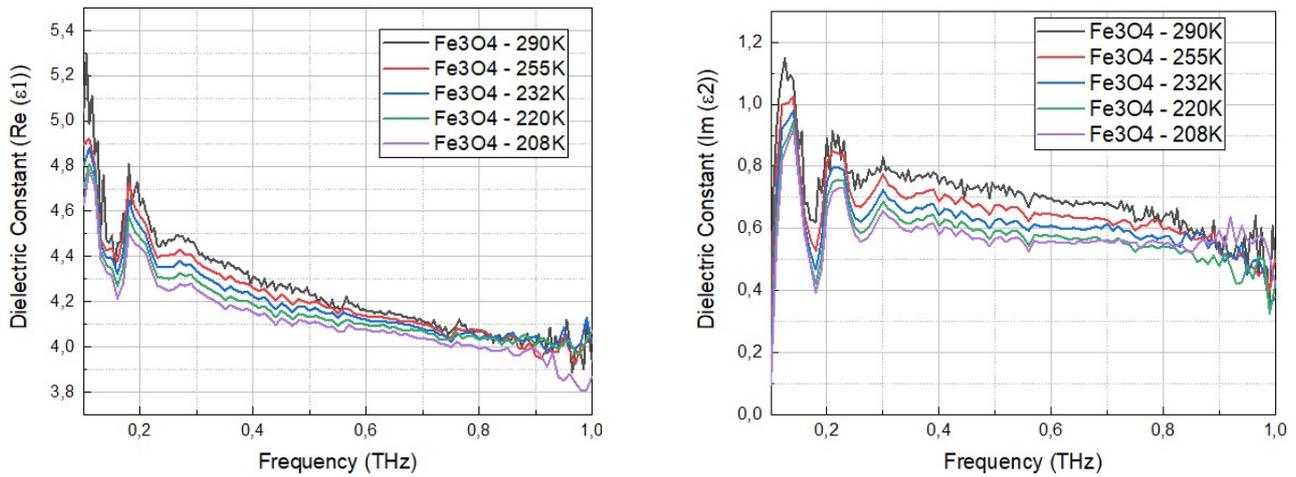
onde ocorrem grandes interferências no espectro ao calcularmos a transformada de Fourier. Ele ocorre pois o pulso de Terahertz sofre uma reflexão entre o interior do criostato e sua janela de quartzo, o que resultou em um pulso secundário atrasado que pode ser visto na Fig. 35 entre 50 ps e 60 ps.



**Figura 37:** Espectro dos índices de refração da magnetita para um intervalo de temperatura entre 208K e 290K.

Ao calcularmos os índices de refração e as constantes dielétricas a partir do nelly (Fig.37 e Fig.38) é possível observar o mesmo "vale" que apareceu no espectro de absorção em 0,18 THz, o que implica que uma ressonância possa ter acontecido. O fato dos gráficos da parte imaginária apresentarem um comportamento que lembra o comportamento de um oscilador harmônico amortecido reforça ainda mais esta hipótese (modelo de Drude-Lorentz). Mais investigações deverão ser feitas para descobrir a origem deste fenômeno.

Há várias hipóteses das possíveis causas para isso. Uma delas é que possa ser uma res-



**Figura 38:** Espectro das constante dielétricas da magnetita para um intervalo de temperatura entre 208K e 290K.

sonância antiferromagnética, pois como a magnetita é ferrimagnética, ela possui spins alinhados paralelamente e antiparalelamente distribuídos de forma desigual, logo há a presença de sítios ferromagnéticos e antiferromagnéticos. Para confirmarmos isso, uma medida deverá ser feita em uma temperatura acima da  $T_C$  da magnetita, pois nesta temperatura ela perde seu ordenamento ferrimagnético e se torna paramagnética. Caso o declive desapareça então podemos atrelar ele a uma ressonância AFM, e se for esse o caso, a magnetita possa ser um bom candidato para tecnologia de spintrônica para manipulação de spin a partir de óptica ultra-rápida.

Uma outra possível causa é que isso é uma propriedade causada pela amostra estar em formato de nano partículas, logo um "bulk" de magnetita deverá ser sintetizado e medido. Com isso será possível verificar se a anomalia no espectro foi causada pelo formato das partículas ou pelo material.

E por fim a hipótese final seria que a anomalia é causada por um fônon na estrutura cristalina da magnetita. Logo, deveremos esfriar ela até a temperatura de 125K, onde nela ocorre uma transição estrutural chamada de transição de Verwey [32]. Se a anomalia for mesmo causada por um fônon, uma vez que sua estrutura cristalina for alterada, ela não deverá ocorrer na mesma frequência.

Infelizmente não foi possível abaixar ainda mais a temperatura para adquirirmos uma variedade de dados maior e obtermos um melhor entendimento das propriedades do material em função da temperatura.

## 5 Conclusões

Neste trabalho caracterizamos a série SGFO ( $Sm_xGd_{1-x}FeO_3$ ) utilizando difratometria de raios-X, caracterização magnética e espectroscopia de Terahertz. Foi possível caracterizar suas estruturas cristalinas, propriedades magnéticas, ópticas e dielétricas (para frequências de 0,1 THz à 1 THz) em temperatura ambiente. Embora tenha havido a formação de fases de impureza nas ortoferritas, elas foram levadas em consideração ao verificarmos pelas intensidades dos picos nos difratogramas de raio-X e com isso reajustamos os valores medidos afim de termos uma maior precisão.

Um possível motivo do porque não detectamos as ressonâncias foram que, primeiro elas só aparecem quando o eixo perpendicular ao plano basal "c" dos cristais é paralelo ao eixo de propagação do feixe de Terahertz e com isso perpendicular a componente magnética do pulso; como estamos trabalhando com pó (micro-cristais) deste material, o eixo não é definido, logo apenas uma componente do pulso de THz interage com a amostra e com isso temos um sinal gerado pela ressonância muito pequeno para ser detectado. Uma solução para isso, seria aumentarmos o sinal da ressonância sintetizando um monocristal com orientação 001 (eixo c de uma amostra de simetria ortorrômbica) a partir das amostras que estão em nossa posse (o fato da ressonância AFM ter sido detectada em um monocristal de alfa-hematita orientado ao seu eixo c reforça ainda mais esta hipótese) ou diminuindo a temperatura das amostras. Outra solução seria aumentar a relação sinal/ruído do espectrômetro, permitindo a detecção de sinais mais fracos.

A partir das medidas MxH, foi possível observar qual das amostras possuiriam melhor aplicação para spintrônica. As amostras que apresentam maior concentração do íon  $Sm^{3+}$ , possuíam um maior momento magnético residual, porém uma coerção praticamente nula, o que seria ruim caso fossem utilizados para armazenamento de dados, porém isso os tornam extremamente desejável para memórias de acesso rápido, enquanto que nas amostras com maior concentração de  $Gd^{3+}$  ocorre exatamente o oposto (baixo momento magnético residual e alta coerção) o tornando um bom candidato para armazenamento de informação.

A amostra de alfa-hematita cumpriu o seu propósito de amostra padrão e nos mostrou que nosso espectrômetro consegue detectar ressonâncias magnéticas de alta frequência em um monocristal em temperatura ambiente. Esse cristal já foi estudado e caracterizado apenas por

espectroscopia no domínio da frequência, logo ao caracterizarmos ele no domínio do tempo, informações como índice de refração e constante dielétrica foram obtidas, o que é de bastante importância uma vez que poucos materiais tiveram suas propriedades caracterizadas no regime de sub-Terahertz, uma vez que é uma região pouco explorada.

Foi comprovado que realmente há uma ressonância nas nanopartículas de magnetita, só nos resta agora verificarmos sua origem (nanopartículas, fônons ou ressonância AFM) e com isso encontrarmos uma possível aplicação na tecnologia de spintrônica.

Por fim, concluímos que ainda há bastante trabalho a ser feito sobre o estudo destes materiais, já temos hipóteses dos próximos passos a serem realizados para a continuação deste estudo.

## 6 Bibliografia

- [1] Kirill Grishunin, Thomas Huisman, Guanqiao Li, Elena Mishina, Theo Rasing, Alexey V. Kimel Kailing Zhang, Zuanming Jin, Shixun Cao, Wei Ren, Guo-Hong Ma and Rostislav V. Mikhaylovskiy - Terahertz Magnon-Polaritons in TmFeO<sub>3</sub> - ACS Photonics 2018 5 (4), 1375-1380 DOI: 10.1021/acsp Photonics.7b01402
- [2] Azam Ali Khan, Anju Ahlawat, Pratik Deshmukh, Dani Dileep, Rashmi Singh, A.K. Karnal, S. Satapathy - Effect of Sm doping on structure, dielectric and magnetic properties of GdFeO<sub>3</sub> - Ceramics International Volume 46, Issue 12, 15 August 2020, Pages 19682-19690
- [3] Shin G. Chou, Paul E. Stutzman, Shuangzhen Wang, Edward J. Garboczi, William F. Egelhoff, and David F. Plusquellic - "High-Resolution Terahertz Optical Absorption Study of the Antiferromagnetic Resonance Transition in Hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) - Journal of Physical Chemistry 2012 - 116, 16161 - 16166
- [4] A. Hirohata, et al. (2014). Electrical detection of the spin resonance in a single magnetite nanoparticle. Nature Nanotechnology, 9(6), 675-679.
- [5] Szostak, Rodrigo - "Células solares híbridas baseadas em perovskitas" - Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química - 2016
- [6] M. Shang, C. Zhang, T. Zhang, L. Yuan, L. Ge, H. Yuan, S. Feng, The multiferroic perovskite YFeO<sub>3</sub>, Applied Physics Letters 102, 062903 (2013)
- [7] A. Singh, I. Choudhary, S. Mehta, S. Dahiya, C.S. Walia, K.K. Raina, R. Chatterjee, Optimal multiferroic properties and enhanced magnetoelectric coupling in SmFeO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> solid solutions, Journal of Applied Physics 107, 084106 (2010)
- [8] Y.-Q. Song, W.-P. Zhou, Y. Fang, Y.-T. Yang, L.-Y. Wang, D.-H. Wang, Y.-W. Du, Multiferroic properties in terbium orthoferrite, Chinese Physics B 23, 077505 (2014)

- [9] H. Yokota, T. Nozue, S. Nakamura, H. Hojo, M. Fukunaga, P.-E. Janolin, J.-M. Kiat, A. Fuwa, Ferroelectricity and weak ferromagnetism of hexagonal  $\text{ErFeO}_3$  thin films, *Physical Review B* 92, 054101 (2015)
- [10] S. Cao, H. Zhao, B. Kang, J. Zhang, W. Ren, Temperature induced spin switching in  $\text{SmFeO}_3$  single crystal, *Scientific Reports* 4, 5960 (2014)
- [11] F. Pomiro, R.D. Sánchez, G. Cuello, A. Maignan, C. Martin, R.E. Carbonio, Spin reorientation, magnetization reversal, and negative thermal expansion observed in  $\text{RFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  perovskites ( $\text{R} = \text{Lu}, \text{Yb}, \text{Tm}$ ), *Physical Review B* 94, 134402 (2016)
- [12] Warshi M.K., Mishra V., Sagdeo A., Mishra V., Kumar R., Sagdeo P.R. - Structural, optical and electronic properties of  $\text{RFeO}_3$  - *Ceramics International* Volume 44, Issue 7, Pages 8344-8349, May 2018
- [13] Keita Yamaguchi, Takayuki Kurihara, Yasuo Minami, Makoto Nakajima and Tohru Suemoto - Terahertz Time-Domain Observation of Spin Reorientation in Orthoferrite  $\text{ErFeO}_3$  through Magnetic Free Induction Decay - *PHYSICAL REVIEW LETTERS* 29 MARCH 2013 DOI: 10.1103/PhysRevLett.110.137204
- [14] Xiaojian Fu<sup>1</sup>, Xinxi Zeng, Dongyang Wang, Hao Chi Zhang, Jianguang Han and Tie Jun Cui - Ultralow temperature terahertz magnetic thermodynamics of perovskite-like  $\text{SmFeO}_3$  ceramic - *Scientific reports* 1st October, 2015, DOI: 10.1038/srep14777
- [15] José Carlos Botelho Monteiro - ESTUDO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E MAGNETOCALÓRICAS EM COMPOSTOS  $\text{RZn}$  ( $\text{R} = \text{Tb}, \text{Gd}, \text{Ho}$  e  $\text{Er}$ ) - Dissertação de Mestrado - UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS Instituto de Física Gleb Wataghin, Campinas, 2011
- [16] HUND, F. Zur Deutung verwickelter Spektren, insbesondere der Elements Scandium bis Nickel. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*. 1925, Vol. 33, 1, pp. 345-371.
- [17] Spaldin, Nicola A. (2011). *Magnetic materials : fundamentals and applications* (2nd ed.). Cambridge: Cambridge University Press.

- [18] A. Pimenov, S. Tachos, T. Rudolf, A. Loidl, D. Schrupp, M. Sing, R. Claessen, and V. A. M. Brabers - "Terahertz conductivity at the Verwey transition in magnetite- Phys. Rev. B 72, 035131 – Published 29 July 2005
- [19] HUND, F. Zur Deutung verwickelter Spektren. II. Zeitschrift für Physik A: Hadrons and Nuclei.
- [20] T. Moriya - "Anisotropic Superexchange Interaction and Weak Ferromagnetism- Physical Review (1960). doi:10.1103/PhysRev.120.91
- [21] I. Dzyaloshinskii - "A thermodynamic theory of "weak" ferromagnetism of antiferromagnetics- Journal of Physics and Chemistry of Solids. (1958). doi:10.1016/0022-3697(58)90076-3
- [22] Yun-Shiki Lee - Principles of Terahertz Science and Technology - Springer; 2009<sup>a</sup> edição (2 dezembro 2008)
- [23] Xiaojian Fu, Xiaoqing Xi, Ke Bi, and Ji Zhou - Temperature-dependent terahertz magnetic dipole radiation from antiferromagnetic GdFeO<sub>3</sub> ceramics - Applied Physics Letters 103, 211108 (2013); doi: 10.1063/1.4832355
- [24] B. Gerand, G. Nowogrocki, J. Guenot, M. Figlarz - Preparative methods in Solid State Chemistry - Academic press.
- [25] Yun Ku Jung, Jae Il Kim, and Jin-Kyu Lee - Thermal Decomposition Mechanism of Single-Molecule Precursors Forming Metal Sulfide Nanoparticles - Journal of the American Chemical Society 2010 132 (1), 178-184 DOI: 10.1021/ja905353a
- [26] Uriel Tayvah, Jacob A. Spies, Jens Neu, and Charles A. Schmuttenmaer - Nelly: A User-Friendly and Open-Source Implementation of Tree-Based Complex Refractive Index Analysis for Terahertz Spectroscopy - Analytical Chemistry 2021 93 (32), 11243-11250 DOI: 10.1021/acs.analchem.1c02132
- [27] H. B. de Carvalho - SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS MAGNÉTICOS DILUÍDOS NANOESTRUTURADOS PREPARADOS POR MOAGEM MECÂNICA - Thesis for: Master Advisor - UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS – UNIFAL-MG - June 2014

- [28] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, eighth ed., Wiley, 2004, ISBN 9780471415268.
- [29] [https://www.tydexoptics.com/products/thz\\_optics/thz\\_materials/](https://www.tydexoptics.com/products/thz_optics/thz_materials/)
- [30] Zhou, R., Jin, Z., Li, G., Ma, G., Cheng, Z. and Wang, X. (2012). Terahertz magnetic field induced coherent spin precession in YFeO<sub>3</sub>. Applied Physics Letters, 100 (6), 061102-1-061102-4.
- [31] KNOBEL, M. Partículas Finas: Superparamagnetismo e Magnetoresistência Gigante. Revista Brasileira de Ensino de Física, v. 22, no 3, Setembro, 2000.
- [32] Nakamura, M., and Hamada, N. (2012). Effect of temperature on the Verwey transition of magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles. Journal of Applied Physics, 111(7), 07A718.